



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS - UFAM
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO - PROPESP
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM
Mestrado Acadêmico

THIAGO MONTEIRO MAQUINÉ

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITO HÍBRIDO COM PROPRIEDADES
VIRUCIDAS E ANTIBACTERIANAS À BASE DE POLIETILENO DE ALTA
DENSIDADE (PEAD) REFORÇADO COM FIBRA VEGETAL PIRIQUITEIRA
(*Cochlospermum orinocense*) ADITIVADO COM NANOPARTÍCULAS DE COBRE
(NPCu)

MANAUS
2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS - UFAM
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO - PROPESP
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM
Mestrado Acadêmico

THIAGO MONTEIRO MAQUINÉ

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITO HÍBRIDO COM PROPRIEDADES
VIRUCIDAS E ANTIBACTERIANAS À BASE DE POLIETILENO DE ALTA
DENSIDADE (PEAD) REFORÇADO COM FIBRA VEGETAL PIRIQUITEIRA
(*Cochlospermum orinocense*) ADITIVADO COM NANOPARTÍCULAS DE COBRE
(NPCu)

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais
da Universidade Federal do
Amazonas, sob a orientação do prof.
Dr. José Costa de Macêdo Neto
como requisito para obtenção do
título de Mestre em Ciência e
Engenharia de Materiais.

MANAUS
2022

Ficha Catalográfica

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

M297d Maquiné, Thiago Monteiro
Desenvolvimento de nanocompósito híbrido com propriedades virucidas e antibacterianas à base de polietileno de alta densidade (PEAD) reforçado com fibra vegetal piriquiteira (*Cochlospermum orinocense*) aditivado com nanopartículas de cobre (NPCu) / Thiago Monteiro Maquiné . 2022
149 f.: il. color; 31 cm.

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

1. Nanocompósito híbrido. 2. Nanopartícula de cobre. 3. Polietileno. 4. Fibra vegetal (*cochlospermum orinocense*). 5. Virucida. I. Macêdo Neto, José Costa de. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITO HÍBRIDO COM PROPRIEDADES
VIRUCIDAS E ANTIBACTERIANAS À BASE DE POLIETILENO DE ALTA
DENSIDADE (PEAD) REFORÇADO COM FIBRA VEGETAL PIRIQUITEIRA
(*Cochlospermum orinocense*) ADITIVADO COM NANOPARTÍCULAS DE COBRE
(NPCu)

Aprovado em 30 junho de 2022

Projeto de Pesquisa apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas - UFAM, como requisito parcial para obtenção do título de mestrado acadêmico em Ciência e Engenharia de Materiais.

Banca examinadora

José Costa de Macêdo Neto

Prof. Dr. José Costa de Macêdo Neto (Orientador e Presidente)

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM- UFAM)

Roger Hoel Bello

Prof. Dr. Roger Hoel Bello

Universidade do Estado do Amazonas - UEA

Leonardo Zborowski Sobrinho

Prof. Dr. Leonardo Zborowski Sobrinho

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

RESUMO

O desenvolvimento de materiais inovadores capazes de prevenir a transmissão, disseminação e entrada dos patógenos de vírus e bactérias no corpo humano estão atualmente em destaque. As fibras vegetais, em geral, se mostram vantajosas na utilização em compósitos por possuírem baixa massa específica, baixa abrasividade, custo reduzido, serem biodegradáveis e possuírem caráter sustentável, uma vez que sua fonte é renovável. Buscando a otimização das propriedades dos compósitos a incorporação de nanopartículas metálicas torna-se possível a criação de novos nanocompósitos, em destaque os à base de cobre têm sido elogiados por seus efeitos antimicrobianos e virucidas. Neste trabalho, se destaca o desenvolvimento de um nanocompósito híbrido formada pela matriz polimérica polietileno de alta densidade (PEAD), reforço da fibra vegetal piriquiteira (*Cochlospermum orinocense*) e nanopartícula de cobre (NPCu) com o objetivo de realizar a caracterização e a eficiência virucida e bactericida. Primeira etapa da pesquisa foi realizar testes prévios a fim de se determinar os pré-tratamentos químicos adequados para as fibras a serem incorporadas aos compósitos. Para análise e otimização de parâmetros dos compósitos poliméricos (PEAD / Fibra), as variáveis do processo analisadas inicialmente foram associadas à concentração de fibra, tratamento químico de mercerização com NaOH e rotação da extrusora. Foram utilizadas técnicas estatísticas como ferramentas de análise sendo, numa primeira fase, empregado o planejamento fatorial completo, seguido do modelamento e otimização desses parâmetros associado à proposição de regiões de adequação do processo para o conjunto de respostas. Após as duas etapas anteriores foram realizadas o delineamento de misturas para nanocompósito híbrido com os parâmetros à concentração de nanopartículas de cobre (NPCu) e (PEAD / Fibra) otimizada. Para a obtenção dos compósitos poliméricos (PEAD / Fibra) e nanocompósitos híbridos (PEAD / Fibra / NPCu) foram misturadas e homogeneizadas manualmente em recipiente fechado e em seguida despejados em uma extrusora monorosca para formação de fios extrusados e posteriormente injetada. A caracterização estrutural da fibra *in natura* e tratada foi realizada através da técnica de Difração de raios X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Termogravimetria (TG / DTG), a fim de relacionar o comportamento do tratamento de mercerização na fibra. Para os compósitos poliméricos e nanocompósitos híbridos a caracterização estrutural foi realizada pelas técnicas (FTIR), ensaio mecânicos (Tração, Flexão e Resistência ao Impacto). A eficiência virucida e bactericida para os nanocompósitos desenvolvidos foram analisados conforme normativa ISO 18184:2019 e ISO 22196 para superfícies plásticas e não porosas respectivamente. Os resultados do tratamento químico na fibra mostraram que teor próximo 5% de NaOH é o ideal para adesão da superfície da matriz polimérica. No modelamento de superfície de resposta foi possível encontrar o compósito otimizado com 18,63% de fibra, rotação de 60 RPM e 5,76% teor de NaOH, onde foi possível obter as melhores respostas estatisticamente das propriedades mecânicas, que demonstraram resultados superiores da matriz polimérica. O nanocompósito desenvolvido neste trabalho tem potencial virucida de 99,9% em 30min para os vírus Coronavírus murino (MNV-3) e Adenovírus humano (HAdV-2) com modelos virais envelopados e não envelopados respectivamente e com aplicação para fabricação de diversas superfícies virucidas, onde mostraram que as diferentes proporção de fibra, NPCu e PEAD são eficientes aos vírus. Para a eficiência antibactericida os nanocompósitos com concentração de 10% de NPCu obteve inibição de 99,99% da bactéria *Listeria monocytogenes* em 2 horas. O compósito otimizado (PEAD/Fibra) desenvolvido teve potencial virucida de 99,9% para os vírus mencionados, sem adição da nanopartícula de cobre e sugere uma aplicação industrial do produto final.

Palavras chave: Nanocompósito Híbrido, Nanopartícula de Cobre, Polietileno, Fibra Vegetal (*Cochlospermum orinocense*), Virucida.

ABSTRACT

The development of innovative materials capable of preventing the transmission, dissemination and entry of pathogens from viruses and bacteria into the human body are currently in the spotlight. Vegetable fibers, in general, are advantageous for use in composites because they have low density, low abrasiveness, low cost, are biodegradable and have a sustainable character, since their source is renewable. Seeking to optimize the properties of composites, the incorporation of metallic nanoparticles makes it possible to create new nanocomposites, especially those based on copper have been praised for their antimicrobial and virucidal effects. In this work, we highlight the development of a hybrid nanocomposite formed by the polymer matrix high density polyethylene (HDPE), reinforcement of the plant fiber *piriquiteira* (*Cochlospermum orinocense*) and copper nanoparticle (NPCu) in order to carry out the characterization and virucidal efficiency. and bactericidal. The first stage of the research was to carry out preliminary tests in order to determine the appropriate chemical pre-treatments for the fibers to be incorporated into the composites. For analysis and optimization of polymer composites parameters (HDPE / Fiber), the process variables initially analyzed were associated with fiber concentration, chemical treatment of mercerization with NaOH and extruder rotation. Statistical techniques were used as analysis tools and, in a first phase, complete factorial planning was used, followed by the modeling and optimization of these parameters associated with the proposition of regions of suitability of the process for the set of responses. After the two previous steps, the design of mixtures for hybrid nanocomposite was carried out with the parameters to the concentration of copper nanoparticles (NPCu) and (HDPE / Fiber) optimized. To obtain the polymer composites (HDPE / Fiber) and hybrid nanocomposites (HDPE / Fiber / NPCu) they were mixed and homogenized manually in a closed container and then poured into a single-screw extruder to form extruded wires and subsequently injected. The structural characterization of the *in natura* and treated fiber was performed using the X-ray Diffraction (XRD) technique, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Thermogravimetry (TG / DTG), the in order to relate the behavior of the mercerization treatment on the fiber. For the polymeric composites and hybrid nanocomposites, the structural characterization was performed using the techniques (FTIR), mechanical tests (Traction, Flexion and Impact Resistance). The virucidal and bactericidal efficiency for the developed nanocomposites were analyzed according to ISO 18184:2019 and ISO 22196 for plastic and non-porous surfaces respectively. The results of the chemical treatment on the fiber showed that a content close to 5% of NaOH is ideal for adhesion to the surface of the polymer matrix. In the response surface modeling it was possible to find the optimized composite with 18.63% fiber, 60 RPM rotation and 5.76% NaOH content, where it was possible to obtain the best statistically responses of the mechanical properties, which showed superior results of the polymer matrix. The nanocomposite developed in this work has a virucidal potential of 99.9% in 30min for the murine coronavirus (MNV-3) and human adenovirus (HAdV-2) viruses with enveloped and non-enveloped viral models respectively and with application for the manufacture of several virucidal surfaces, where they showed that the different proportions of fiber, NPCu and HDPE are efficient against viruses. For the antibacterial efficiency, the nanocomposites with a concentration of 10% of NPCu obtained 99.99% inhibition of the bacterium *Listeria monocytogenes* in 2 hours. The optimized composite (HDPE/Fiber) developed had a virucidal potential of 99.9% for the mentioned viruses, without the addition of the copper nanoparticle and suggests an industrial application of the final product.

Key-words: Hybrid Nanocomposite, Copper Nanoparticle, Polyethylene, Vegetable Fiber (*Cochlospermum orinocense*), Virucidal.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fases de um material compósito.....	20
Figura 2. Diferentes tipos de cargas em compósitos.....	21
Figura 3. Estrutura da fibra vegetal.....	23
Figura 4. (a) A árvore em seu ambiente natural, (b) Haste florida, (c) Sementes, (d) Frutos.....	25
Figura 5. Número global de publicações científicas entre os anos de 2017 a 2022 obtidas do banco de dados “Web of Science” utilizando os termos “polyethylene, lignocellulosic fibers”. Pesquisa realizada em 07 de julho de 2022.....	26
Figura 6. Extrusora monorosca: (a) Esquema geral. (b) Processo de extrusão.....	30
Figura 7. Número global de publicações científicas entre os anos de 2017 a 2022 obtidas do banco de dados “Web of Science” utilizando os termos “polymeric nanocomposite”. Pesquisa realizada em 07 de julho de 2022.....	32
Figura 8. Número global de publicações científicas entre os anos de 2017 a 2022 obtidas do banco de dados “Web of Science” utilizando os termos “Copper Nanoparticle”. Pesquisa realizada em 07 de julho de 2022.....	34
Figura 9. Categorias de publicações científicas entre os anos de 2017 a 2022 obtidas do banco de dados “Web of Science” utilizando os termos “Copper Nanoparticle”. Pesquisa realizada em 07 de julho de 2022.....	34
Figura 10. Efeito da concentração de nanopartículas de cobre na matriz de polipropileno no tempo necessário para eliminar 50% de Escherichia.....	36
Figura 11. Número global de publicações científicas entre os anos de 2017 a 2022 obtidas do banco de dados “Web of Science” utilizando os termos “Antibacterial surface material”. Pesquisa realizada em 07 de julho de 2022.....	38
Figura 12. Número global de publicações científicas entre os anos de 2017 a 2022 obtidas do banco de dados “Web of Science” utilizando os termos “bactericide, copper”. Pesquisa realizada em 07 de julho de 2022.....	39
Figura 13. Processo de efeitos e mecanismos de atividade bactericida da NPCu.....	39
Figura 14. Estrutura do SARS-Cov-2M: membrana lipídica; S: espícula de contato do vírus com receptores celulares; E: envoltório glicoproteico; RNA+: material genético viral; N: capsídeo proteico.....	42
Figura 15. Número global de publicações científicas entre os anos de 2018 a 2022 obtidas do banco de dados “Web of Science” utilizando os termos “COVID-19”. Pesquisa realizada em 07 de julho de 2022.....	43
Figura 16. Ilustração dos possíveis modos de transmissão do coronavírus de uma pessoa infectada para uma pessoa saudável.....	43
Figura 17. Principais fatores que afetam a sobrevivência do coronavírus na superfície.....	45
Figura 18. Número global de publicações científicas entre os anos de 2017 a 2022 obtidas do banco de dados “Web of Science” utilizando o termo “antiviral surface material”. Pesquisa realizada em 07 de julho de 2022.....	46

Figura 19. Inativação coronavírus humano HCoV-229E.....	47
Figura 20. Inativação SARS-Cov-2 e SARS-CoV-1 em varias superfícies.....	48
Figura 21. Viabilidade de SARS-Cov-1 e SARS-CoV-2 em várias superfícies.....	48
Figura 22. Efeito virucida SARS-Cov-2 em superfícies de aço e cobre.....	49
Figura 23. Número global de publicações científicas entre os anos de 2017 a 2022 obtidas do banco de dados “Web of Science” utilizando os termos “antiviral material, copper”. Pesquisa realizada em 07 de julho de 2022.....	50
Figura 24. Inativação de coronavírus por nanopartículas de cobre.....	51
Figura 25. Exposição a superfícies de cobre resulta em mudanças morfológicas nas partículas de coronavírus humano visível na microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	52
Figura 26. Fluxograma: Processamento da fibra.....	55
Figura 27. Fluxograma do procedimento experimental: Preparação dos compósitos por delineamento fatorial completo.....	55
Figura 28. Fluxograma do procedimento experimental: Preparação dos compósitos otimizados.....	56
Figura 29. Fluxograma do procedimento experimental: Preparação dos Nanocompósitos por delineamento de misturas.....	56
Figura 30. (a) A árvore em seu ambiente natural, (b) A coleta da fibra da árvore.....	58
Figura 31. (a) Seleção da fibra, (b) Redução da fibra em corte artesã, (c) Fibra reduzida no processo liquidificador, (d) Fibra processada no moinho de facas.....	59
Figura 32. (a) Solução NaOH (2%,5%,10%) m/v e 10g de fibra para 500ml de solução NaOH, (b) Agitação magnética no período de 1h a 50°C, (c) Lavagem da fibra com água destilada, (d) Processo de filtragem da fibra, (e) Medida do pH antes (básico) e após a lavagem (neutro), (f) Fibra tratada após secagem de 24h na estufa.....	60
Figura 33. (a) Extrusora Monorosca, (b) Extrusado em forma de fios, (c) Material Granulado, (d) Injetora, (e) Molde para Injeção Plástica, (f) Corpo de Prova.....	61
Figura 34. Corpo de prova de tração Tipo IV ASTM D 638-14.....	69
Figura 35. Corpo de prova de flexão ASTM D 790 – 2007.....	70
Figura 36. Esquema do ensaio de flexão mostrando o vão utilizado para o ensaio: 51 mm.....	70
Figura 37. Corpo de prova de resistência ao impacto ASTM D 256-04.....	71
Figura 38. (a) Fibra <i>in natura</i> , (b) Fibra NaOH 2%; (c) Fibra NaOH 5%; (d) Fibra NaOH 10%.....	73
Figura 39. Espectros de infravermelho obtido para a fibra <i>in natura</i> (<i>Cochlospermum Orinocense</i>), Tratada NaOH 2% (m/v), Tratada NaOH 5% (m/v), Tratada NaOH 10%.....	75
Figura 40. Difratograma da fibra <i>in natura</i> periquiteira (<i>Cochlospermum orinocense</i>).....	77
Figura 41. Micrografia (a) 90x; (b) 600x da fibra de Piriquiteira (<i>Cochlospermum orinocense</i>) <i>in natura</i>	78
Figura 42. Micrografia (a) 90x; (b) 600x da fibra de Piriquiteira (<i>Cochlospermum orinocense</i>) com tratamento NaOH 2% (m/v).....	78

Figura 43. Micrografia (a) 90x; (b) 600x da fibra de Piriquiteira (<i>Cochlospermum orinocense</i>) com tratamento NaOH 5% (m/v).....	79
Figura 44. Micrografia (a) 90x; (b) 600x da fibra de Piriquiteira (<i>Cochlospermum orinocense</i>) com tratamento NaOH 10% (m/v).....	80
Figura 45. (a) Corpo de prova da fibra <i>in Natura</i> ; (b) Tensão à Tração x Deformação da fibra <i>in Natura</i>	81
Figura 46. Comportamento Térmico da fibra <i>in Natura</i> (<i>Cochlospermum orinocense</i>).....	82
Figura 47. Processo de fabricação dos compósitos Delianamento Fatorial Completo.....	83
Figura 48. Gráfico de Pareto dos Efeitos padronizados para resposta σ_T	86
Figura 49. Gráfico de Efeitos principais para resposta σ_T – Médias Ajustadas.....	87
Figura 50. Gráfico de Interação para resposta σ_T – Médias ajustadas.....	87
Figura 51. Gráfico de Pareto dos Efeitos padronizados para resposta E_T	88
Figura 52. Gráfico de Efeitos principais para resposta E_T – Médias Ajustadas.....	89
Figura 53. Gráfico de Interação para resposta E_T – Médias ajustadas.....	89
Figura 54. Gráfico de Pareto dos Efeitos padronizados para resposta ε_T	90
Figura 55. Gráfico de Efeitos principais para resposta ε_T – Médias ajustadas.....	91
Figura 56. Gráfico de Interação para resposta ε_T – Médias ajustadas.....	91
Figura 57. Gráfico de Pareto dos Efeitos padronizados para resposta σ_F	92
Figura 58. Gráfico de Efeitos principais para resposta σ_F – Médias ajustadas.....	93
Figura 59. Gráfico de Interação para resposta σ_F – Médias ajustadas.....	93
Figura 60. Gráfico de Pareto dos Efeitos padronizados para resposta E_F	94
Figura 61. Gráfico de Efeitos principais para resposta E_F – Médias ajustadas.....	95
Figura 62. Gráfico de Interação para resposta E_F – Médias ajustadas.....	95
Figura 63. Gráfico de Pareto dos Efeitos padronizados para resposta R_1	96
Figura 64. Gráfico de Efeitos principais para resposta R_1 – Médias ajustadas.....	97
Figura 65. Gráfico de Interação para resposta R_1 – Médias ajustadas.....	97
Figura 66. Efeitos dos Parâmetros Principais para resposta σ_T – Médias ajustadas.....	102
Figura 67. Superfície de resposta Fibra (%) *Teor NaOH para Tensão Máxima em Tração σ_T	103
Figura 68. Gráfico de contorno da interação Fibra (%) *Teor NaOH para Tensão Máxima em Tração σ_T	103
Figura 69. Efeitos dos Parâmetros Principais para resposta E_T – Médias ajustadas.....	104
Figura 70. Superfície de resposta Fibra (%) *Teor NaOH para Módulo de Elasticidade em Tração E_T	105
Figura 71. Gráfico de contorno da interação Fibra (%) *Teor NaOH para Módulo de Elasticidade em Tração E_T	105
Figura 72. Efeitos dos Parâmetros Principais para resposta ε_T – Médias ajustadas.....	106
Figura 73. Superfície de resposta Fibra (%) *Teor NaOH para Deformação Máxima em Tração ε_T	107
Figura 74. Gráfico de contorno da interação Fibra (%) *Teor NaOH para Deformação em Tração ε_T	107
Figura 75. Efeitos dos Parâmetros Principais para resposta σ_F – Médias ajustadas.....	108

Figura 76. Superfície de resposta Fibra (%) *Teor NaOH para Tensão Máxima em Flexão σ_F	109
Figura 77. Gráfico de contorno da interação Fibra (%) *Teor NaOH para Tensão em Flexão σ_F	109
Figura 78. Efeitos dos Parâmetros Principais para resposta E_F – Médias ajustadas.....	110
Figura 79. Superfície de resposta Fibra (%) *Teor NaOH para Módulo de Elasticidade em Flexão E_F ..	111
Figura 80. Gráfico de contorno da interação Fibra (%) *Teor NaOH para Módulo de Elasticidade em Flexão E_F	111
Figura 81. Efeitos dos Parâmetros Principais para resposta R_I – Médias ajustadas.....	112
Figura 82. Superfície de resposta Fibra (%) *Teor NaOH para Resistência de Impacto R_I	113
Figura 83. Gráfico de contorno da interação Fibra (%) *Teor NaOH para Resistência de Impacto R_I	113
Figura 84. Tensão em Tração σ_T em função (a) concentração de fibra (%); (b) concentração de teor de NaOH.....	114
Figura 85. Módulo de Elasticidade em Tração E_T em função (a) concentração de fibra (%); (b) concentração de teor de NaOH.....	114
Figura 86. Deformação na ruptura em Tração ϵ_T em função (a) concentração de fibra (%); (b) concentração de teor de NaOH.....	115
Figura 87. Tensão à Flexão σ_F em função (a) concentração de fibra (%); (b) concentração de teor de NaOH.....	116
Figura 88. Módulo de Elasticidade à Flexão E_F em função (a) concentração de fibra (%); (b) concentração de teor de NaOH.....	117
Figura 89. Resistencia ao Impacto R_I em função (a) concentração de fibra (%); (b) concentração de teor de NaOH.....	117
Figura 90. Macro aspecto da Ruptura dos corpos de prova.	118
Figura 91. Ensaio Mecanico de Flexão – (a) Matriz de PEAD; (b) Compósito de PEAD/FIBRA.....	118
Figura 92. Ensaio Mecanico de Tração –Compósito de Otimizado.....	121
Figura 93. Ensaio Mecanico de Flexão – Compósito de Otimizado.....	121
Figura 94. Espectros de infravermelho obtido para PEAD e Compósitos.....	122
Figura 95. Processo de fabricação dos Nanocompósitos Delianamento de misturas.....	123
Figura 96. Micrografia por MET (500nm) da NPCu e das amostras virucida CP01N e CP02N.....	125
Figura 97. Amostras para eficiência virucida para os compósitos (PEAD/Fibra).....	127
Figura 98. (a) Monocamada de linhagem celular sem efeito citopático; (b) Monocamada após sofrer efeito citopático, indicando replicação do vírus.....	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais fontes de fibras vegetais.....	23
Tabela 2. Propriedades da fibra do coco sobre tratamento alcalino.....	28
Tabela 3. Propriedades do compósito e fibra de coco sobre tratamento NaOH.....	28
Tabela 4. Nanocompósitos de cobre e polímero e seus efeitos antimicrobianos.....	36
Tabela 5. Principais aplicações de nanocompósitos poliméricos – NPCu.....	38
Tabela 6. Tempo de persistência de várias espécies de bactérias em superfície de cobre.....	41
Tabela 7. Persistência de SARS-CoV-2 em superfícies diferentes.....	44
Tabela 8. Propriedades Típicas do PEAD.....	57
Tabela 9. Planejamento fatorial completo experimental – Compósito (PEAD / FIBRA).....	62
Tabela 10. Metodologia da Superfície de Resposta (RSM) – Box – Behnken.....	63
Tabela 11. Experimento de Misturas - Nanocompósito Híbrido PEAD / FIBRA / NPCu.....	65
Tabela 12. Caracterização química das fibras de Piriquiteira <i>in natura</i> e tratadas (em % m/m).....	74
Tabela 13. Índice de cristalinidade calculado para as fibras pelo método de Segal et al. [188].....	77
Tabela 14. Propriedades mecânicas à tração da fibra <i>in natura</i>	81
Tabela 15. Respostas Obtidas - Planejamento fatorial completo experimental.....	84
Tabela 16. Análise significância das respostas analisadas.....	85
Tabela 17. Metodologia da Superfície de Resposta (RSM) – Box – Behnken.....	98
Tabela 18. Modelos Matemáticos Completos.....	99
Tabela 19. Significância dos coeficientes dos modelos completos.....	100
Tabela 20. Adequação do modelo completo.....	100
Tabela 21. Modelos Matemáticos Reduzidos.....	101
Tabela 22. Adequação do Modelo Matemático Reduzido.....	101
Tabela 23. Faixas de respostas pré-estabelecidas.....	119
Tabela 24. Solução Global Final.....	120
Tabela 25. Resultado final da combinação ótima de parâmetros.....	120
Tabela 26. Resultado de confirmação dos parâmetros otimizado.....	120
Tabela 27. Resultado de eficiência virucida – Nanocompósito (PEAD/FIBRA/NPCu).....	124
Tabela 28. Resultado de eficiência virucida – Nanocompósito (PEAD/NPCu).....	126
Tabela 29. Resultado de eficiência virucida – Compósito (PEAD/FIBRA).....	127
Tabela 30. Resultado de eficiência antibactericida – Tempo de incubação (1h e 2h).....	128

LISTA DE ABREVIACÕES

CPF – Corpo de prova fatorial completo
CPO – Corpo de prova otimizado
CPN – Corpo de prova nanocompósito
d - Espessura do corpo de prova
DRX- Difração de raios X
DTG – Termogravimetria derivada
FTIR- Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
HAdV - Adenovírus humano
 I_1 - Intensidade do pico cristalino
 I_2 - Intensidade do pico amorfo
 I_c - Índice de cristalinidade
L - Espaçamento entre os suportes
MEV-Microscopia Eletrônica de Varredura
MNV - Coronavírus murino
NaOH – Hidróxido de Sódio
NPCu - Nanopartícula de cobre
NR – Não reagente
OMS - Organização Mundial da Saúde
 P_a - Peso da amostra
 P_{as} - Peso da amostra seca
PEAD – Polietileno de alta densidade
 r - Deformação máxima permitida
R - Velocidade de ensaio
RPM – Rotação por minutos
ROS - Espécies reativas de oxigênio
TEM - Microscopia Eletrônica de Transmissão
TG – Termogravimetria

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	19
2.1. Objetivo Geral.....	19
2.2. Objetivos Específicos.....	19
3. REFERENCIAL TEÓRICO	20
3.1. Materiais Compósitos.....	20
3.2. Matriz Polimérica Termoplástica.....	21
3.2.1 Polietileno.....	22
3.3. Fibras Lignocelulósicas.....	22
3.3.1 Piriquiteira (<i>Cochlospermum orinocense</i>).....	24
3.4. Propriedades dos compósitos poliméricos reforçados com fibra vegetal.....	25
3.5. Interfaces fibra/matriz polimérica.....	27
3.6. Tratamento para modificação superficial das fibras vegetais.....	28
3.7. Extrusão de compósitos.....	30
3.8. Nanocompósitos.....	31
3.9. Nanopartícula de cobre (NPCu).....	32
3.10. Nanocompósitos com propriedade bactericida aditivado por NPCu.....	34
3.10.1 Mecanismos de atividade antibacteriana aditivado por NPCu.....	39
3.11. Nanocompósitos com propriedade virucida aditivado por NPCu.....	41
3.11.1 SARS-CoV-2.....	43
3.11.2 Permanência do vírus SARS-CoV-2 em superfícies.....	46
3.11.3 Ação virucida em superfícies de cobre.....	50
3.11.4 Mecanismos de atividade virucida aditivado por NPCu.....	52
3.12. Delineamento de Experimento.....	52
3.12.1 Estimativa do erro experimental.....	53
3.12.2 Teste de significância dos efeitos.....	53
3.12.3 Metodologia da Superfície de Resposta.....	53
3.12.4 Otimização das respostas.....	54
4. MATERIAIS E MÉTODOS	55
4.1. Materiais.....	57
4.1.1 Fibra Natural Periquiteira (<i>Cochlospermum orinocence</i>).....	57
4.1.2 Polietileno de alta densidade (PEAD).....	57

4.1.3 Nanopartícula de cobre (NPCu).....	57
4.1.4 Reagentes.....	57
4.2 Métodos.....	58
4.2.1 Coleta da fibra.....	58
4.2.2 Preparação da fibra para utilização nos compósitos.....	58
4.2.3 Tratamento químico de mercerização (NaOH) da fibra.....	59
4.2.4 Processamento dos compósitos de PEAD reforçado com fibra de Piriquiteira.....	60
4.2.5 Formulação dos compósitos de PEAD reforçado com fibra de Piriquiteira.....	61
4.2.6 Modelamento e otimização do processo dos compósitos (PEAD / FIBRA).....	63
4.2.7 Preparação dos nanocompósitos (PEAD / FIBRA / NPCu).....	64
4.3 Caracterização da Fibra Natural Periquiteira (Cochlospermum orinocence).....	65
4.3.1 Caracterização Química – Composicional.....	66
4.3.2 Teste de tração nas fibras naturais.....	67
4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	67
4.3.4 Termogravimetria (TG) / Termogravimetria derivada (DTG).....	67
4.3.5 Transformada de Fourier no Infravermelho (FTIR).....	68
4.3.6 Cristalinidade (DRX).....	68
4.3.7 Teor de umidade.....	68
4.4 Caracterização dos compósitos (PEAD / FIBRA).....	69
4.4.1 Ensaio de Resistência à Tração.....	69
4.4.2 Ensaio de Resistência à Flexão em três pontos.....	69
4.4.3 Ensaio de Resistência ao Impacto Izod.....	71
4.4.4 Transformada de Fourier no Infravermelho (FTIR).....	71
4.5 Eficiência dos Nanocompósitos Híbridos (PEAD / FIBRA / NPCu).....	71
4.5.1 Análises Virucidas dos Nanocompósitos Híbridos (PEAD / FIBRA / NPCu).....	72
4.5.2 Análises Bactericidas dos Nanocompósitos Híbridos (PEAD / FIBRA / NPCu).....	72
4.6 Análises Estatísticas dos Dados.....	72
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
5.1 Estudo de seleção dos pré-tratamentos químicos das fibras.....	73
5.1.1 Caracterização Química das Fibras.....	73
5.1.2 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	75
5.1.3 Avaliação da cristalinidade das fibras por DRX.....	76
5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	77
5.1.5 Caracterização Mecânica da Fibra <i>in Natura</i>	81
5.1.6 Termogravimetria (TG/DTG) – Fibra <i>in Natura</i>	81
5.2 Processamento dos Compósitos.....	82
5.2.1 Caracterização Mecânica – Delineamento Fatorial Completo.....	83

5.2.1.1	Caracterização Mecânica – Tensão em Tração σ_T	83
5.2.1.2	Caracterização Mecânica – Módulo de Elasticidade em tração E_T	85
5.2.1.3	Caracterização Mecânica – Deformação em tração ε_T	88
5.2.1.4	Caracterização Mecânica – Tensão em flexão σ_F	90
5.2.1.5	Caracterização Mecânica – Módulo de Elasticidade em Flexão E_F	92
5.2.1.6	Caracterização Mecânica – Resistência de Impacto R_I	95
5.3	Modelamento e Otimização.....	98
5.3.1	Efeitos dos parâmetros de entrada.....	101
5.3.1.1	Efeitos dos parâmetros na Tensão em Tração σ_T (MPa).....	102
5.3.1.2	Efeitos dos parâmetros no Módulo de Elasticidade em Tração E_T (MPa).....	104
5.3.1.3	Efeitos dos parâmetros na Deformação em Tração ε_T (%).....	106
5.3.1.4	Efeitos dos parâmetros na Tensão Máxima em Flexão σ_F (MPa).....	108
5.3.1.5	Efeitos dos parâmetros no Módulo de Elasticidade em Flexão E_F (MPa).....	110
5.3.1.6	Efeitos dos parâmetros na Resistência de Impacto R_I (J/m).....	112
5.3.2	- Otimização geral do processo.....	119
5.3.3	- Confirmação dos resultados obtidos.....	120
5.4	Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) – Compósitos (PEAD/FIBRA).....	122
5.5	Processamento dos Nanocompósitos PEAD/FIBRA/NPCu.....	123
5.5.1	Resultados de eficiência virucida dos Nanocompósitos PEAD/FIBRA/NPCu.....	123
5.5.2	Resultados de eficiência antibacteriana dos Nanocompósitos PEAD/FIBRA/NPCu.....	128
6.	CONCLUSÃO	131
	REFERENCIAS	134

1. INTRODUÇÃO

Dentro da área da engenharia, um ramo cada vez mais importante é o de desenvolvimento de novos materiais. Dentro dessa classe, a necessidade de obter materiais para aplicações cada vez mais específicas dá destaque aos materiais compósitos poliméricos, quando resulta na combinação de dois ou mais materiais distintos. A otimização das propriedades, das técnicas de processamento, do custo de produção, são os desafios que tem motivado inúmeros estudos nas últimas décadas. É neste contexto que a utilização de modificadores naturais em compósitos termoplásticos, como as fibras vegetais, se encaixa [1].

Em razão da grande variedade de espécies disponíveis na biodiversidade nacional, o Brasil possui um grande potencial de fontes de recursos renováveis. Diversas fibras naturais são produzidas em todo país, com diferentes propriedades químicas, físicas e mecânicas, dentre as fibras vegetais mais utilizadas são a de sisal, juta, coco, castanha e bananeira. As principais vantagens das fibras naturais são: materiais de fontes renováveis são menos abrasivas que fibras sintéticas, materiais biodegradáveis, baixa densidade e baixo custo quando comparadas com materiais similares nessa mesma área de aplicação [2,3]. A utilização de fibras vegetais em compósitos poliméricos termoplásticos atende uma nova demanda mundial em busca por tecnologias “verdes” e materiais provenientes de fontes renováveis que possibilitem a utilização de produtos com menor impacto ambiental [4]. As fibras naturais podem também ser denominadas fibras lignocelulósicas quando se leva em consideração que as fibras são compostas, majoritariamente, por celulose e lignina [5]. Entre as diversas fibras vegetais existentes, as fibras da piriquiteira (*Cochlospermum Orinocense*) ainda pouco estudada, porém, têm potencial para serem utilizadas como reforço em polímeros, especialmente em aplicações em que as condições de uso são menos mecanicamente necessárias.

Nesse contexto, a utilização de compósito polimérico termoplástico reforçado com fibras vegetais mostrar-se uma opção viável para substituição de compósitos com fibras sintéticas reduzindo a utilização de materiais oriundo da indústria petroquímica, geradores de impactos ambientais negativos e riscos à saúde. O preço das fibras sintéticas, a crise energética e a necessidade de aplicar recursos renováveis e não poluentes tem levado pesquisadores a optarem pelo uso de fibras vegetais em substituição as fibras convencionais. Compósitos poliméricos termoplásticos reforçados com fibras vegetais se tornaram uma alternativa aos compósitos poliméricos reforçados com fibra de vidro, por exemplo, desde a década de 90 [6].

Contudo pesquisas realizadas com compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais têm obtido destaque, produzindo uma combinação de alto desempenho e versatilidade a custos favoráveis e são materiais já empregados em diversos tipos de indústrias (civil, aeroespacial, automobilística, bioengenharia e entre outras), destacando-se o uso da matriz

polimérica polietileno de alta densidade (PEAD) que têm como característica à alta massa molecular, à cadeia longa com baixa polaridade, moléculas na fase cristalina e inerte. No caso da indústria automobilística, estes podem ser encontrados tanto no interior quanto exterior de automóveis. Na parte interior está nos painéis laterais (portas) quanto nos frontais, na fabricação das almofadas de assentos, nos encostos e revestimentos e podem ser utilizado para o isolamento termo acústico. Para a parte exterior, os compósitos possuem muita aplicabilidade nas peças flexíveis, como para choques e saias laterais [7].

Buscando a otimização das propriedades dos compósitos poliméricos reforçados com fibra vegetal, com a incorporação de nanopartículas metálicas torna-se possível a criação de novos nanomateriais, em destaque os nanomateriais à base de cobre têm sido elogiados por seus efeitos antimicrobianos e virucidas. Especificamente, foi demonstrado que a nanopartícula de cobre (NPCu) inativa bactérias, o vírus influenza e também apresenta um grande potencial para prevenção da SARS-CoV-2 [8].

A síndrome respiratória aguda grave (SARS-CoV-2) é causada por um coronavírus com RNA como material genético e tem potencial para infectar seres humanos e animais. Este vírus nanométrico é responsável pelo COVID-19, que foi afirmado como pandemia pela Organização Mundial da Saúde (OMS) [9]. Com base nas estatísticas recebidas da OMS até 07 de julho de 2022, globalmente, 550.218.992 milhões de casos positivos para COVID-19 foram notificados, nos quais 6.343.783 milhões de pessoas morreram [10]. Esse cenário evidencia que, apesar das pandemias e epidemias anteriores na história mundial, as atuais medidas mundiais para conter surtos de vírus ainda são insuficientes. Portanto, essa perspectiva reforça a necessidade de abordagens para o desenvolvimento de materiais virucidas.

Um dos principais problemas dos vírus é sua capacidade de permanecer ativos nas superfícies. Dessa forma, superfícies contaminadas como maçanetas, puxadores de banheiros, mesas e utensílios usados em restaurantes ao toque podem facilitar a transferência viral de indivíduos doentes para saudáveis. A estabilidade da superfície varia de acordo com o vírus, mas de acordo com um estudo recente, o SARS-CoV-2 pode permanecer ativo em plástico, aço inoxidável e papelão por 3,8 - 5,8 - 6,5 horas, respectivamente, a uma temperatura de 21–23 ° C com 40% de umidade [11]. As superfícies contaminadas causam rápida disseminação de infecções virais, na verdade, com base na frequência de seu uso, uma maçaneta comum contaminada pode infectar até mais de 14 pessoas, o que é ainda mais fascinante de notar é que os dedos contaminados com vírus podem, conseqüentemente, transmitir ou transferir o vírus para até sete superfícies virgens/limpas [12].

Diante desse cenário, as nanopartículas de cobre (NPCu) são usadas para inativar os vírus de DNA e RNA com envelope e sem envelope [13]. Vários estudos investigaram os efeitos inibitórios de NPCu contra vírus [14-16]. Warnes e Keevil demonstraram que as superfícies de cobre e liga podem levar à rápida inativação do norovírus murino [17]. Em outro

estudo, Warnes também demonstrou que o cobre poderia interromper a integridade do capsídeo do norovírus, posteriormente permitindo que íons de cobre entrassem no vírus e acessassem o genoma viral [18]. Fujimori et al. avaliaram a capacidade antiviral de nanopartículas de iodeto de cobre (CuI) contra o vírus da influenza H1N1 [15]. No estudo de Shionoiri et al., propriedades antivirais de nanopartículas de CuI contra calicivírus felino [16]. Seus resultados indicaram uma potência antiviral significativa contra o calicivírus felino. Uma equipe de pesquisadores da Universidade de Massachusetts propõe a máscara à base de cobre [19] porque, o cobre é bem conhecido por ter alta eficiência para matar patógenos respiratórios, incluindo coronavírus. Numerosos estudos demonstraram a potencial atividade antimicrobiana NPCu contra uma ampla gama de bactérias Gram-positivas e Gram-negativas, como *Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis*, *Klebsiella pneumoniae*, *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus* e *Salmonella choleraesuis* [20-25]. A maioria desses estudos sugeriu que a geração de espécies reativas de oxigênio (ROS), oxidação de proteínas, peroxidação de lipídios e degradação de DNA em bactérias são os principais mecanismos de ação antibacteriana dos NPCu [26].

Um estudo recente relatou que quando o SARS-CoV-2 e o SARS-CoV-1 na forma de aerossol foram expostos a superfícies metálicas de cobre, a inativação viral completa foi observada após 4-8 h de exposição, respectivamente [27]. No estudo de Mohsen Hosseini et al. relataram a fabricação de um revestimento de óxido cúprico (CuO) que reduz a infecção de SARS-Cov-2, a infecciosidade no filme de (CuO) é reduzida em média de 99,9% em 60 min [28]. O SARS-CoV-2 foi inativado em 99,9% em 1 h quando exposto a superfícies com revestimento com Cu₂O e poliuretano (PU) [29], enquanto a eficácia de inativação de 99,8% e 99,9% foi observada para superfícies sólidas revestidas com CuO em 30 min e 1 h de exposição, respectivamente [30]. Outro estudo revelam que a máscara de três camadas incorporada ao CuS pode ser altamente eficaz na inativação do SARS-CoV-2 em um curto período de tempo de exposição [31]. Estudo recente examinou a inativação do SARS-CoV-2 por polímeros conjugados sintéticos e oligômeros e resultou que na ativação de luz dos materiais nos comprimentos de onda dá origem a uma inativação moderada a muito forte do vírus [32].

Diante dos estudos mencionados acima, podemos afirmar que o uso do cobre como substância virucida e bactericida e sua aplicação na fabricação de superfície de proteção contra (SARS-CoV-2) e bactérias (Gram negativa e Gram positiva) é uma iniciativa inovadora.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Desenvolver nanocompósitos híbridos otimizado com propriedades virucidas (SARS-CoV-2) e bactericida (*Listeria monocytogenes*) à base de polietileno de alta densidade (PEAD) com reforço da fibra vegetal de piriquiteira (*Cochlospermum Orinocense*) aditivado com nanopartículas de cobre (NPCu).

2.2. Objetivos Específicos

- Realizar a coleta da fibra de piriquiteira (*Cochlospermum Orinocense*) na região do Paraná do Ramos no município de Parintins, Amazonas, Brasil e caracterizar a fibra *in natura* e com diferentes concentração do tratamento de mercerização (NaOH) por termogravimetria (TG / DTG), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difratogramas de raios X (DRX), ensaio mecânico de tração, composição química e teor de umidade.
- Avaliar comparativamente diferentes formulações obtidas pelo delineamento de fatorial completo dos compósitos poliméricos a base de polietileno de alta densidade (PEAD) com reforço da fibra vegetal piriquiteira (*Cochlospermum Orinocense*) tratadas com solução alcalina NaOH por análise FTIR, análise mecânica (ensaio de tração, ensaio de flexão e resistência ao impacto) com intuito de encontrar a região estatisticamente otimizada do compósito.
- Produzir as diferentes formulações obtidas pelo delineamento de misturas dos nanocompósitos híbridos (PEAD / FIBRA / NPCu) aditivado por nanopartículas de cobre (NPCu).
- Verificar *in vitro* a efetividade virucida (SARS-CoV-2) usando Coronavírus murino (MHV-3) e Adenovírus humano (HAdV-2) como modelos virais envelopados e não envelopados dos nanocompósitos híbridos desenvolvidos conforme normativa ISO 21702:2019 para superfícies plásticas e não porosas.
- Verificar *in vitro* a efetividade bactericida (*Listeria monocytogenes*) dos nanocompósitos híbridos desenvolvidos conforme normativa ISO 22196.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Materiais Compósitos

Os compósitos podem ser definidos como sistemas constituídos pela combinação de dois ou mais componentes de diferentes características, que precisam estar em escala de microestrutura ou macroestrutura, em sua essência, insolúveis entre si, no qual se obtém um material de engenharia com melhores propriedades em comparação com os materiais precursores [33]. Este é constituído de uma fase contínua, denominada matriz e uma fase descontínua, comumente chamada de reforço, conforme mostra a figura 1.

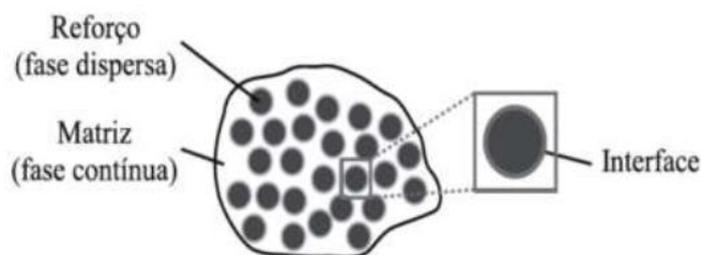


Figura 1. Fases de um material compósito [33]

A matriz é um material homogêneo e contínuo, o qual mantém a conformação básica do compósito. A matriz tem como finalidade transferir para o reforço as tensões de carregamento aplicado ao material e protegê-las contra ações externas. O reforço, ou fase dispersa, possui a função de resistência mecânica, rigidez e a absorção das cargas mecânicas aplicadas ao compósito. Essas propriedades dos compósitos estão associadas aos seus componentes, como: concentração, geometria do filamento (forma ou tamanho), interface e adesão entre fibra e a matriz. Os polímeros aplicados como matrizes são macromoléculas formadas por unidades de repetições, chamadas de meros, ligadas por ligações covalentes, comumente conhecidas como resinas são divididas em termorrígida, termoplástica e elastômeros [34].

Os compósitos podem ser classificados de acordo com a morfologia das cargas como sendo na forma de partículas, de fibras curtas, longas ou contínuas, e de laminados [35]. A Figura 2 ilustra as diferentes classificações em relação aos tipos de cargas em compósitos [36].

Os compósitos com cargas na forma de partículas são aqueles que os constituintes da fase dispersa têm razão de aspecto L/D (comprimento/diâmetro) menor que três. Em geral, estas cargas não têm orientação e podem se apresentar na forma de partículas e flocos (aglomerados de partículas) [37]. Os compósitos com cargas na forma de fibras são aqueles que os constituintes da fase dispersa têm razão de aspecto L/D (comprimento/diâmetro) maior que três, podendo ser ainda classificados como de fibras curtas (< 3 cm), de fibras longas (> 3 cm), ou

ainda de fibras contínuas, quando se estendem ao longo de toda a dimensão do produto. Estas cargas podem apresentar ou não orientação e serem regulares ou irregulares em relação à morfologia [38].

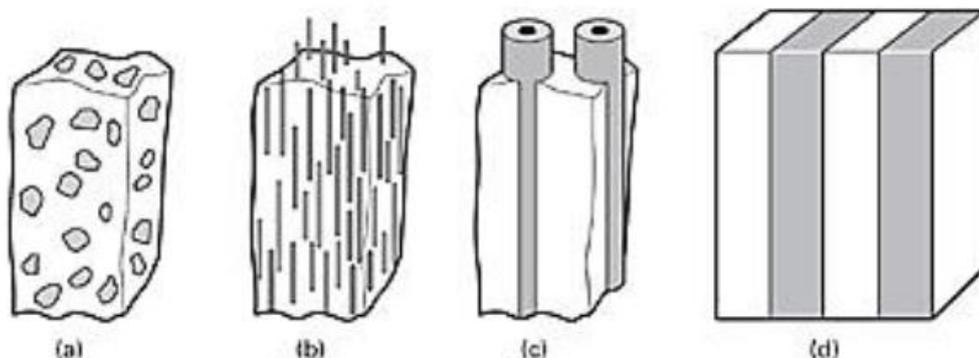


Figura 2. Diferentes tipos de cargas em compósitos [35]. a) Particulados. b) Fibras curtas. c) Fibras contínuas. d) Laminados.

Os materiais compósitos em geral envolvem principalmente as propriedades da matriz, das cargas e da interface entre elas (interface carga/matriz). Tanto as matrizes como as cargas podem envolver diferentes classes de materiais como metais, polímeros, cerâmicas ou até mesmo outros compósitos, em diferentes composições e morfologias [39].

Os reforços fibrosos utilizados na matriz compósita polimérica são classificados em duas categorias fibras naturais e sintéticas: Fibras naturais apresentam características naturais de origem vegetal, mineral, animal como, por exemplo, fibras de madeira, bambu, sementes, fibras de frutas, fibras de folha, fibras de seda e as fibras sintéticas são polímeros artificiais moldados em forma de fios, produzidos a partir de resinas derivadas do petróleo, as mais comuns e utilizadas em compósitos são as fibras de vidro, aramida e fibra de carbono [40].

Em materiais compósitos, o principal conceito que expressa a relação entre suas propriedades é a Regra das Misturas. Esse conceito estabelece que as propriedades de um compósito sejam intermediárias entre as propriedades dos componentes constituintes (cargas e matriz) e fornecendo diferentes equações para estabelecimento de limites teóricos superiores e inferiores para valores de propriedades como densidade, módulo de elasticidade, tensões (escoamento, máxima, ruptura) de tração e flexão, e muitas outras [41].

3.2. Matriz Polimérica Termoplástica

Matrizes poliméricas termoplásticas são fabricadas usando resinas de alto peso molecular. As resinas termoplásticas após a fusão por calor podem fluir através do reforço durante o processamento sem reticulação. Os termoplásticos podem ser processados repetidamente pelo aquecimento à temperatura de processamento e reciclados diretamente em

novos formatos estruturais, uma vez que os termoplásticos não se reticulam durante o processamento [42,43]. Compósitos poliméricos termoplásticos oferecem melhor alongamento e tenacidade à fratura, menos tempo de processamento, a possibilidade de produção rápida, limpa e automatizada e vida útil infinita em comparação aos compósitos termofixos [44,45].

3.2.1. Polietileno

A matriz polimérica termoplástica mais amplamente utilizada disponível hoje é o polietileno (PE) produzido pelas reações de polimerização [46]. É um termoplástico semelhante à cera com uma densidade menor que a da água e amolece a cerca de 80 ° C – 130 ° C. A resistência à tração é moderada, mas é um material resistente. Normalmente, as resinas de PE são translúcidas ou opacas, mas podem ser transparentes no caso de filmes finos [47]. Existem muitos tipos de polietileno, todos mantendo a mesma espinha dorsal de carbonos ligados covalentemente com hidrogênios ligados. As variações são consequência principalmente de ramificações que modificam a natureza do material. Essas características influenciam diretamente a densidade, cristalinidade, as propriedades e suas aplicações [48].

O polietileno vem sendo amplamente utilizado na produção de sacolas, filme para embalagem alimentar, utensílios domésticos, brinquedos e outros inúmeros produtos. O etileno é uma matéria-prima proveniente do petróleo ou do álcool de cana de açúcar [49]. O maior volume de plásticos produzidos no mundo é o polietileno, que possui ponto de fusão relativamente baixo e pode ser produzido em ampla variedade de viscosidade [50]. Neste trabalho será empregado o polietileno de alta densidade (PEAD).

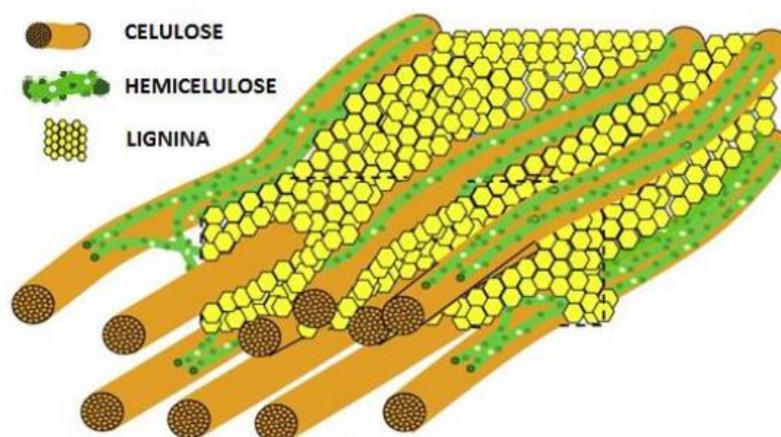
3.3. Fibras Lignocelulósicas

As fibras vegetais ou fibras lignocelulósicas estão recebendo mais atenção como reforços para compósitos poliméricos devido às suas vantagens de baixo peso, baixo custo e meio ambiente (renovável, reciclável e biodegradável). As aplicações de fibras vegetais incluem as indústrias automotivas e de construção. Fibras vegetais podem ser retiradas de diferentes partes das plantas: folhas (sisal, curauá, piaçava), fruto (algodão, coco), semente (algodão), caule (juta, linho), tronco (fibras da madeira) e raiz (zacatão), conforme mostra tabela 1. As fibras provenientes das folhas e caule são mais utilizadas no reforço em compósitos poliméricos [51,52].

Tabela 1. Principais fontes de fibras vegetais [51]

Parte da Planta	Espécie
Caule	• Linho
	• Juta
	• Cânhamo
	• Kenaf
	• Bagaço de Cana
Folhas	• Sisal
	• Piaçava
	• Curauá
	• Bananeira
	• Abacaxi
Sementes	• Algodão
	• Kapok
Frutos	• Coco
	• Pina

As propriedades mecânicas das fibras vegetais são influenciadas pela composição química, ângulo microfibrilar, grau de polimerização, morfologia da superfície da fibra e defeitos [53]. As fibras são constituídas estruturalmente por uma parede formada pelas microfibrilas originando uma espiral ao longo do seu eixo, possuindo um lúmen ao centro, o que aumenta a capacidade de absorção de água. Em resumo (ver figura 3), as fibras são constituídas por microfibrilas de celulose, unidas por uma matriz de lignina e hemicelulose [54].

**Figura 3.** Estrutura da fibra vegetal [54]

A celulose é o principal componente estrutural das plantas e é o polímero natural mais abundante na crosta terrestre. Esta substância basicamente forma o esqueleto da parede celular e determina sua arquitetura. Sua fórmula empírica é $(C_6H_{10}O_5)_n$ e pode ser classificada como

sendo um homopolissacarídeo, ou seja, um polímero que contém exclusivamente um único tipo de sacarídeo, o β -D-glucose [55].

Hemiceluloses são polímeros polissacarídeos complexos, com baixo grau de polimerização, constituídos por diferentes sacarídeos e ácidos. O termo hemiceluloses designa uma classe de vários polímeros presentes principalmente em vegetais fibrosos. Em geral são estruturas ramificadas e amorfas, que se encontram associadas à lignina e à celulose, agindo como função estrutural, formando uma matriz principalmente com as microfibrilas de celulose [55].

As ligninas são uma classe de heteropolímeros amorfos, de configuração aleatória, irregulares, tridimensionais, de natureza aromática, complexos, de alta massa molar e com alto grau de polimerização (maior que 10.000). Tem sua constituição variada entre espécies, tecidos e até mesmo entre indivíduos de uma mesma espécie. Formam ligações químicas somente com as hemiceluloses e não se ligam as celulosas [55]. As ligninas ainda possuem um caráter fenólico, permitindo que atuem como fungicida, protegendo as celulosas e as hemiceluloses [56].

Outras duas substâncias importantes são as pectinas e as glicoproteínas. As pectinas desempenham, dentre outras funções, a de cimentação intercelular e as glicoproteínas atuam principalmente nos mecanismos de transporte de substâncias nas células [56].

3.3.1 Piriquiteira (*Cochlospermum orinocense*)

A fibra com nome popular (Periquiteira, Algodão de árvore, Envira-Branca, Buxixão) da família (*Bixaceae*) e espécie (*Cochlospermum orinocense*) tem como característica de uma árvore de médio porte (12 a 28 m de altura), fuste cilíndrico reto pode ter (40 a 75 cm) e não ramificado por até metade da altura da árvore, com casca de cor esbranquiçada, com fissuras verticais, desprendimento de fibras, com 60 cm de catafilos-CAT [189].

A madeira é de textura grossa, granulação direta, insípido, mas ligeiramente perfumado quando fresco, leve em peso, suave, com baixa resistência ao apodrecimento e ao ataque de insetos comedores de madeira, cresce melhor em uma posição ensolarada, uma árvore de crescimento rápido [190].

O habitat é a floresta Amazônica, alcance na América do Sul - Brasil, Peru, Colômbia, Venezuela, Guianas, principalmente nas áreas mais abertas de crescimento secundários avançados, em áreas de terras altas não sujeitas a inundações periódicas. Áreas de planície e terras altas, geralmente em argilas secas em altitudes de até 450 metros no Peru [190]. Tendo como distribuição geográfica no Brasil nos estados de RR, AP, PA, AM, AC, RO, MA e MT [189].

Aplicações em usos comestíveis e medicinal não existem nenhum conhecimento. Outros usos é a fibra obtida da casca interna é usada para amarrar e cordame [190]. Esta planta (ver figura 4) foi depositada no INPA em que o número de depósito 268735.

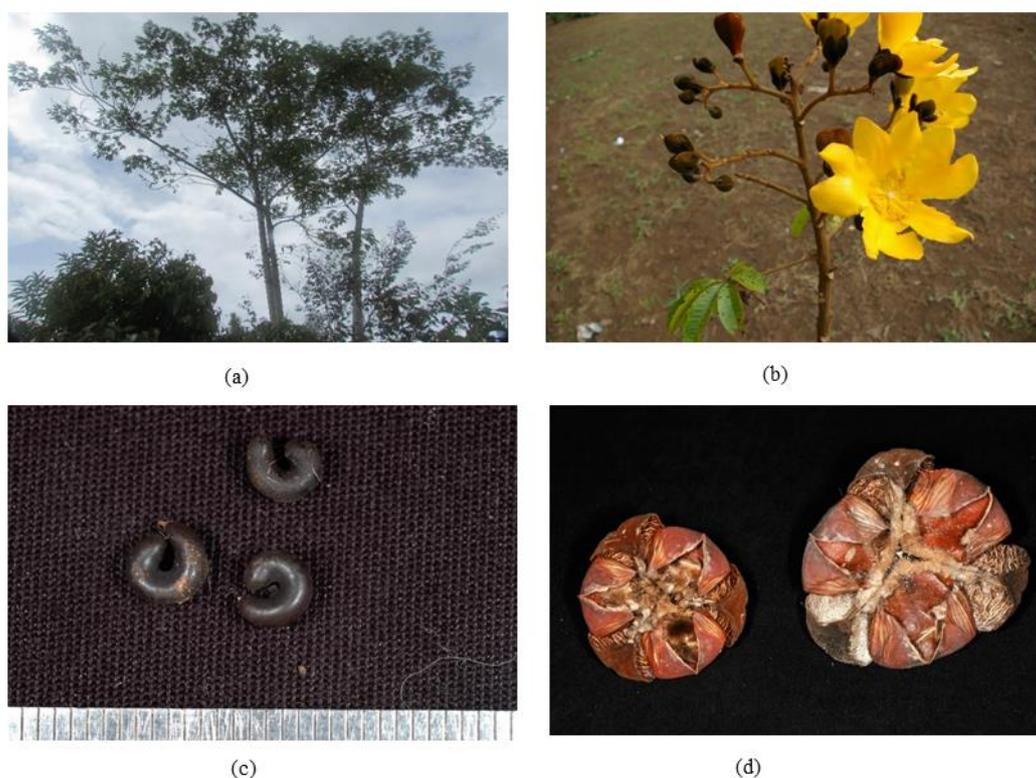


Figura 4. (a) A árvore em seu ambiente natural, (b) Haste florida, (c) Sementes, (d) Frutos [190].

3.4 Propriedades de compósitos poliméricos reforçados com fibra vegetal

As propriedades mecânicas são uma das principais preocupações dos compósitos termoplásticos reforçados com fibra natural. As propriedades mecânicas dependem principalmente das propriedades da fibra, propriedades da matriz, proporção da fibra e da matriz no compósito, adesão à matriz da fibra, geometria e orientação da fibra no compósito. A adesão da fibra e da matriz desempenha um papel vital nas propriedades mecânicas dos compósitos. Resistência à tração, flexão e impacto estão entre as propriedades mecânicas significativamente importantes para tais compósitos [57].

Os testes de tração são cruciais para determinar a resistência à tração, módulo, alongamento no escoamento e ruptura dos materiais testados. Esses parâmetros auxiliam na avaliação da adequação de um material para aplicações específicas [58]. A adição de fibras geralmente melhora as propriedades das matrizes poliméricas devido ao efeito de reforço das fibras, portanto, o impacto do conteúdo de fibra nas propriedades de tração do composto está ganhando um interesse significativo dos pesquisadores [59]. Parâmetros de processo, como

temperatura de aquecimento, pressão de compressão e tempo de cura são os principais parâmetros durante a fabricação de compósitos termoplásticos usando a técnica de moldagem por compressão, extrusão e injeção plástica devem ser otimizados para atingir melhores propriedades de tração [60]. A orientação da fibra, sequência de empilhamento, ondulação das fibras e temperatura do molde são os fatores significativos que controlam o comportamento flexural dos compósitos [61]. A magnitude da carga da fibra também afeta as propriedades de flexão dos laminados [62]. A adição de cargas melhorou a resistência à flexão e o módulo, dependendo da adesão entre as cargas e as matrizes [63]. A capacidade do material de absorver energia sob uma carga repentina de várias velocidades é conhecida como resistência ao impacto do material. Os materiais compósitos estão sujeitos a diferentes tipos de solicitação de impacto durante sua vida útil. Portanto, o comportamento dos compósitos sob várias cargas precisa ser percebido [64].

Inúmeros trabalhos sobre propriedades de compósitos reforçados por fibras naturais têm sido feito nos últimos anos. Figura 5 mostra o número de artigos publicados (87) para materiais poliméricos com matriz de polietileno reforçado com fibras lignocelulósicas entre os anos de 2017 a 2022 usando o mecanismo de busca “Web of Science” utilizando os termos “polyethylene, lignocellulosic fibers”.

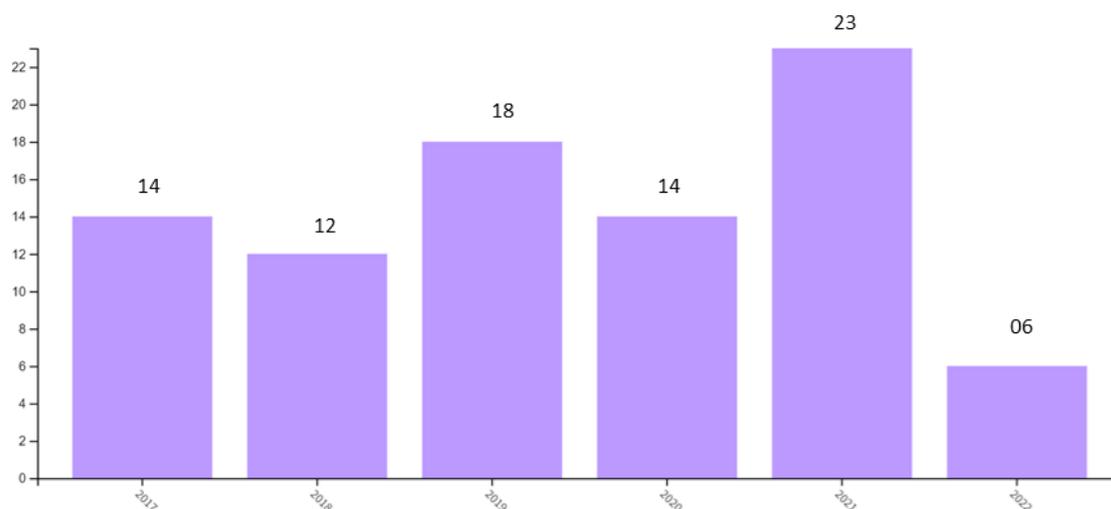


Figura 5. Número global de publicações científicas entre os anos de 2017 a 2022 obtidas do banco de dados “Web of Science” utilizando os termos “polyethylene, lignocellulosic fibers”. Pesquisa realizada em 07 de julho de 2022.

As características térmicas do compósito polimérico reforçado com fibra são altamente influenciadas pelas características da fibra natural. Análise termogravimétrica (TGA), termogravimetria derivada (DTG) e calorimetria de varredura diferencial (DSC) são alguns métodos de teste notáveis para avaliar o comportamento térmico. A degradação térmica é categorizada com base em cinco características principais, ou seja, perda de peso do composto,

decomposição da composição da fibra, como hemicelulose, celulose e lignina e despolimerização [65].

3.5 Interfaces fibra/matriz polimérica termoplástica

A interface fibra /matriz é um fator importante levado em consideração em materiais compósito, principalmente a respeito das propriedades mecânicas dos materiais compósitos, pois transmite os esforços do carregamento da matriz para o material de reforço. No entanto, a interface fibra /matriz é geralmente fraca devido à incompatibilidade entre a fibra hidrofílica e a matriz hidrofóbica, levando à descolagem precoce da fibra no carregamento. Consequentemente, as fibras descoladas não são capazes de suportar a carga e isso levaria à falha prematura dos compósitos. Portanto, é importante compreender os parâmetros que influenciam as características interfaciais de fibra natural / polímero, a fim de explorar as oportunidades de melhorar o desempenho geral dos compósitos [66]. Os mecanismos de adesão entre os constituintes de um compósito são basicamente os seguintes [67]:

- a) **Interdifusão** - para que haja adesão, segundo esta teoria, os parâmetros de solubilidade dos dois componentes devem ser próximos. Isto ocorre porque se formam entrelaçamentos e ligações secundárias entre as moléculas interfaciais das duas superfícies adjacentes em completa molhabilidade, resultado da difusão de segmentos de cadeia ou cadeias terminais presentes nas duas superfícies. Portanto, a adesão em sistemas poliméricos vai depender da semelhança de polaridade, peso molecular, ramificações e temperatura.
- b) **Atração eletrostática** - teoria aplicável a sistemas com componentes polares. O mecanismo de adesão na interface se dá inicialmente por forças de atração eletrostática. A difusão entre as fases ocorre com o tempo sob ação da temperatura.
- c) **Ligação química** - é a forma mais eficiente de adesão em compósitos. Ocorre geralmente com a aplicação de agentes de acoplamento na superfície da carga, que serve como ponte entre o polímero e a fibra. Estes materiais devem conter uma parte de sua estrutura que interage com a superfície da fibra e outra deve conter grupos orgânicos semelhantes às cadeias da matriz polimérica. A resistência mecânica da interface depende do número e tipo de ligações químicas presentes.
- d) **Adesão mecânica** - Considerado o mecanismo mais comum, resultado do preenchimento completo da fibra pelo polímero, preenchendo todas as cavidades presentes e outras irregularidades. A resistência desta ligação normalmente é baixa, a menos que haja uma maior rugosidade da superfície promovendo adesão acentuada naqueles pontos.

- e) **Adsorção e molhamento** - O molhamento efetivo da carga pelo polímero remove o ar e cobre toda sua superfície, dependendo das tensões superficiais das fibras. Logo, para ocorrer esse mecanismo faz-se necessário que a superfície da fibra esteja isenta de água. O estado conformacional das macromoléculas (alterando a temperatura vítrea) e a cristalização dos polímeros serão influenciados pela adsorção e molhamento da carga pelo polímero.

3.6 Tratamento para modificação superficial das fibras vegetais

Visando o aumento de compatibilidade entres os componentes são utilizados métodos físicos e químicos para modificação da superfície da fibra ou de suas características superficiais [68,69]. Um dos tratamentos mais empregados para tratamento das fibras lignocelulósicas é a mercerização, consistindo na modificação com solução alcalina em concentrações e tempos variados. O tratamento alcalino diminui o grau de agregação das fibras agindo nos grupos hidroxilas (-OH) ocasionando maior aumento da rugosidade superficial, extração de lignina e principalmente da hemicelulose [70].

Um estudo realizado por Gu et al. [71] demonstrou que a realização de um tratamento alcalino, à base de hidróxido de sódio (NaOH), garante melhorias em propriedades como resistência a tração nas fibras do coco, além de ajudar na adesão da fibra sobre a matriz polimérica de PEAD. As Tabelas 2 e 3 demonstram os resultados obtidos através desses experimentos.

Tabela 2. Propriedades da fibra do coco sobre tratamento alcalino [71]

Concentração NaOH no tratamento da fibra de coco	Resistência à Tração (cN)	Alongamento Ruptura (%)
Fibra <i>in natura</i>	560,1	10,5
NaOH 2%	531,9	19,4
NaOH 4%	496,0	17,2
NaOH 6%	488,3	16,4
NaOH 8%	475,4	15,5
NaOH 10%	442,3	17,6

Tabela 3. Propriedades do compósito e fibra de coco sobre tratamento NaOH [71]

Concentração NaOH no tratamento da fibra de coco	Resistência à Tração (MPa)	Alongamento Ruptura (%)
Fibra <i>in natura</i>	602,8	14,5
NaOH 2%	729,3	17,3
NaOH 4%	726,1	17,5
NaOH 6%	738,9	18,2
NaOH 8%	734,4	18,9
NaOH 10%	680,0	18,6

Outro estudo realizado por Srinivasababu et al. [72] comparou as propriedades mecânicas do compósito polimérico termoplástico de palmito/poliéster tratado com NaOH e não tratado. Experimentos mostraram que os compósitos tratados melhoraram as propriedades mecânicas. O compósito palmito/poliéster tratado por mecerização obteve propriedades mecânicas superiores do que o poliéster puro.

Um estudo de Yousif et al. [73] investigaram as propriedades flexurais e interfaciais de compósitos de kenaf/polipropileno usando tratamento com solução de 6% (m/v) de NaOH. Os experimentos mostraram que os compósitos de fibra tratada mostraram uma melhora na resistência à flexão e também melhorou a interface fibra/matriz.

Uma pesquisa realizada por Huang et al. [74] o compósito de bambu/polietileno com tratamento alcalino NaOH. Constataram que a resistência à flexão do compósito com tratamento foi de 182,29 MPa quando comparada com a não tratada que foi de 141,30 MPa.

No estudo de Miranda et al. [75], modificaram o bagaço da fibra de piaçava com tratamento alcalino com soluções de 4% e 10% de NaOH (m/v) para aplicação da fibra como reforço em matrizes poliméricas. Constataram a remoção de impurezas superficiais e remoção parcial da lignina e hemicelulose, ocasionando maior flexibilidade da fibra e melhoria na adesão fibra-matriz em razão da maior separação dos feixes de fibrilas em decorrência da retirada de extrativos, lignina e hemicelulose.

Alzebedeh et al. [76] relataram no estudo a comparação do comprimento da fibra e o tratamento químico que desempenham um papel importante nos resultados da resistência à flexão. Os resultados mostraram que a fibra de comprimento curto e com alta concentração de NaOH melhoram as propriedades flexurais.

Várias pesquisas mostram que o tratamento de mercerização afeta a resistência ao impacto. No estudo por Elanchezhian et al. [77] relataram que a resistência ao impacto do compósito de fibra é um fator que influencia a ligação fibra/matriz. Nesta pesquisa, a resistência ao impacto aumentou com o aumento na carga de fibra, fato ocorrido devido à adesão favorável entre a fibra e a matriz.

No estudo de Sarikaya et al. [78] investigaram vários compósitos de epóxi reforçados com fibras vegetais e eles relataram que a absorção de energia de impacto dos compósitos depende em grande parte da ligação de hidrogênio da fibra. O tipo de fibra e seu comportamento de ligação foram cruciais para uma maior resistência de impacto.

Na pesquisa de Reddy et al. [79] observaram um aumento linear na resistência ao impacto do compósito polimérico ao aumentar a porcentagem de peso do reforço de fibra vegetal.

No estudo de Prasad et al. [80] variou a espessura de 2 mm a 6 mm de fibra de coco com a matriz polimérica de poliéster. Estudaram a resistência ao impacto dos compósitos e

constaram que os compósitos poliéster/coco com fibra de 6 mm absorvem mais energia de impacto do que outros compósitos com fibra de 2mm.

3.7 Extrusão de compósitos

A extrusão é um processo contínuo que envolve o transporte, plastificação e mistura de um ou mais materiais poliméricos. A extrusão é o tipo de processamento mais empregado nas indústrias de transformação de polímeros por ser um processo contínuo e de larga escala, além de ser um método de baixo impacto ambiental, uma vez que não usa solvente e nem gera resíduos. O processamento por extrusão permite que se faça a incorporação de aditivos, cargas e pigmentos em polímeros assim como a reciclagem dos mesmos.

Durante o processo de extrusão, os polímeros são normalmente submetidos a um severo tratamento térmico, à alta pressão e sob forte cisalhamento e alongação esses fatores favorecem boa mistura dos componentes em extrusoras monorosca. As condições de processamento tais como temperaturas das zonas de aquecimento e velocidade de rotação da rosca, devem ser pré-determinadas, pois essas variáveis influenciarão diretamente nas propriedades físico-químicas do material extrudado, podemos observar na figura 6 o esquema básico dos parâmetros de processo [81].

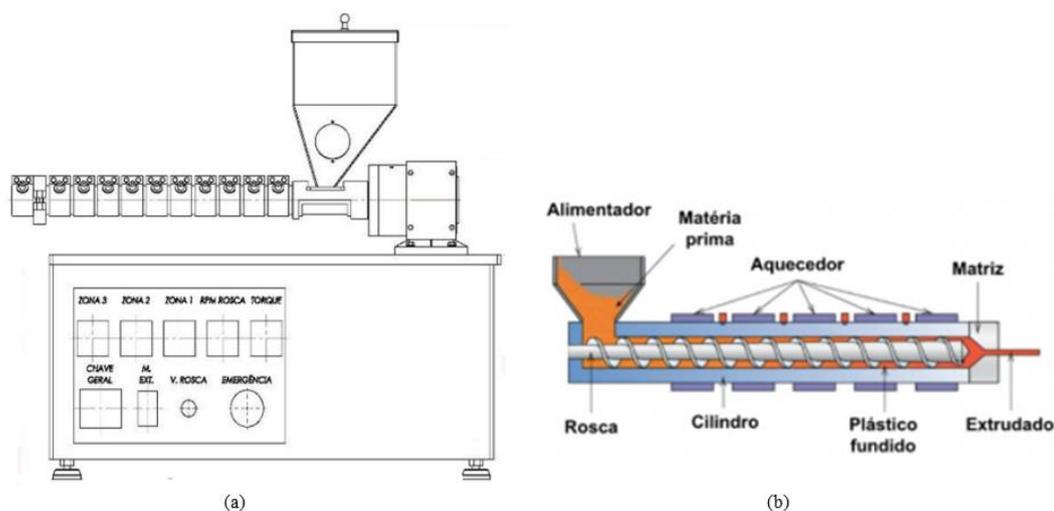


Figura 6. Extrusora monorosca: (a) Esquema geral. (b) Processo de extrusão. [81]

O processo de extrusão para o processamento de compósitos possibilita a produção de grandes volumes de material, com ciclo de processamento mais curto e com maior confiabilidade na reprodução das peças. No entanto, em se tratando de compósitos com fibras, a extrusão provoca a quebra e orientação das fibras, bem como em alguns casos podem levar à degradação do material, caso haja excessivo aquecimento viscoso. O dano das fibrilas de celulose durante o processo deve ser evitado a fim de preservar o seu grau de polimerização e

elevada razão de aspecto [82]. Essas características interferem drasticamente nas propriedades mecânicas do produto final e deve ser levado em conta na escolha do método de processamento adequado para esses materiais.

3.8 Nanocompósitos

Os nanocompósitos são materiais híbridos em que pelo menos um de seus componentes apresenta dimensões nanométricas, em uma das dimensões. O interesse pelos nanocompósitos tem crescido acentuadamente, uma vez que estes compostos tendem a apresentar melhores propriedades quando comparados com os compósitos convencionais. A melhora nas propriedades do material ocorre devido ao fato de que as interações na interface entre matriz/reforço tendem a aumentar em escala nanométrica e isto faz com que haja um aumento nas propriedades do material [83]. Os nanocompósitos podem ser classificados de acordo com sua matriz, sendo nanocompósitos de matriz metálica, nanocompósitos de matriz cerâmica e nanocompósitos de matriz polimérica [84].

As principais diferenças entre compósitos poliméricos e nanocompósitos poliméricos baseiam-se essencialmente nas características dos materiais de reforço dispersos na matriz polimérica. Para além das dimensões das partículas de reforço, no caso de compósitos poliméricos, estes materiais são incluídos numa vasta gama de proporções, reforço ou funcionais. Por sua vez, nos nanocompósitos poliméricos, a matriz polimérica é reforçada apenas com uma pequena quantidade de compostos nanométricos, em geral $\leq 5\%$ em massa, que têm propriedades mecânicas muito superiores às dos usados em compósitos poliméricos. Uma das razões para estas melhorias consiste na elevada área específica das partículas a nano-escala, favorecendo desta forma as interações essencialmente nas superfícies de contato entre os materiais de reforço e a matriz polimérica [85].

Nanomateriais, em especial nanopartículas de metais, possuem diferentes e únicas propriedades, incluindo o comportamento físico-químico, elétrico, ótico e principalmente biológico, quando comparado ao metal sólido [86].

Independente do surgimento dos nanocompósitos e as vantagens trazidas por esse tipo de material, não se deve considerar os materiais compósitos como ultrapassados, pois ainda possuem um grande papel na sociedade, com utilização em diversas aplicações tecnológicas. Inúmeros trabalhos sobre nanocompósitos têm sido feitos nos últimos anos. Figura 7 mostra o número de artigos publicados (3.563) entre os anos de 2017 a 2022 usando o mecanismo de busca “Web of Science” utilizando os termos “polymeric nanocomposite”.

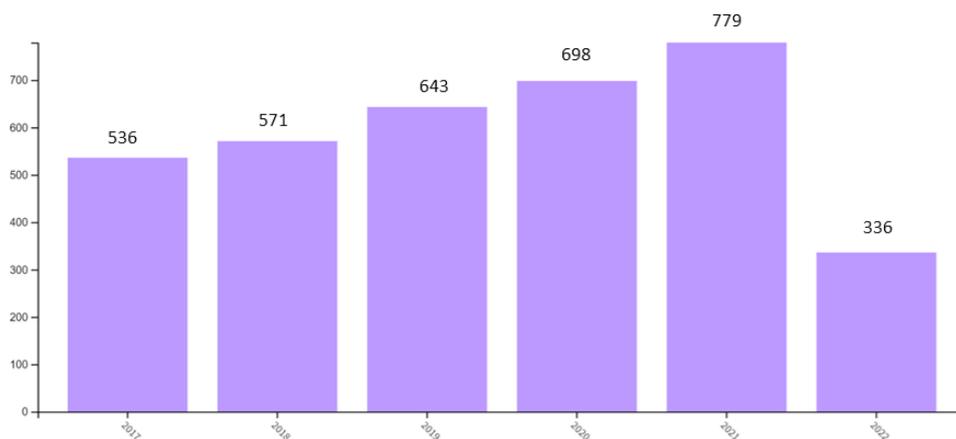


Figura 7. Número global de publicações científicas entre os anos de 2017 a 2022 obtidas do banco de dados “Web of Science” utilizando os termos “polymeric nanocomposite”. Pesquisa realizada em 07 de julho de 2022.

3.9 Nanopartícula de cobre (NPCu)

Pequenas partículas contendo algumas centenas de átomos e tamanho medido em nanounidades é chamado de nanopartículas (NPs). Essas partículas podem ser originadas naturalmente ou projetadas pelo homem. Nos últimos anos, os avanços da nanotecnologia geraram oportunidades únicas no campo dos programas de desenvolvimento de medicamentos. Nanopartículas de menos de 100 nanômetros (nm) têm atraído um interesse significativo e mostraram aplicações potenciais em diagnósticos médicos, medicamentos e terapêutica [87, 88].

Estes são sintetizados por vários métodos, como fiação, pirólise a laser, condensação molecular, síntese biológica, moagem mecânica, corrosão química, pulverização catódica e eletro explosão [89]. NPs encontram suas aplicações em vários campos diversos, como engenharia, medicina, biotecnologia e farmacologia [90].

À medida que as partículas são reduzidas de um micrômetro para um nanômetro, as propriedades resultantes podem mudar dramaticamente. Por exemplo, condutividade elétrica, dureza, área de superfície ativa, reatividade química e atividade biológica são todas conhecidas por estarem alteradas. Foi sugerido que a eficácia bactericida das nanopartículas metálicas se deve ao seu tamanho e à alta relação superfície-volume. Tais características devem permitir que eles interajam intimamente com as membranas bacterianas, ao invés de o efeito ser apenas devido à liberação de íons metálicos [91]. Em teoria, as nanopartículas de metal podem ser combinadas com polímeros ou revestidas em superfícies, que podem ter uma variedade de aplicações antimicrobianas potenciais.

O cobre tem sido usado como agente antimicrobiano há centenas de anos. No antigo Egito (2000 aC), o cobre era usado para esterilizar água e feridas. Durante o Império Romano,

os utensílios de cozinha de cobre eram usados para prevenir a propagação de doenças. Os primeiros fenícios pregaram cobre tiras para cascos de navio para inibir a incrustação e, assim, aumentar a velocidade e manobras. Na Secondworldwar, os soldados japoneses colocam peças de cobre em suas garrafas de água para prevenir a disenteria [92]. Na década de 1880, misturas de sulfato de cobre e água foram usadas nos EUA e na França como fungicidas [93].

O cobre e seus compostos são reconhecidos há séculos como agentes potentes contra diferentes patógenos [94]. A agência de proteção ambiental dos EUA (EPA) introduziu oficialmente o cobre e suas ligas como o primeiro antimicrobiano metálico eficaz agente em 2008 [95]. Além disso, compostos à base de cobre têm atraído muito interesse porque são baratos, fáceis de produzir e prontamente disponíveis [96].

O potencial antibacteriano do cobre e do latão contra agentes patógenos comuns em água, como *Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis*, *Salmonella* e *Vibrio cholerae*, tem sido bem documentado [97]. Uma das aplicações mais recentes inclui o uso do cobre em superfícies frequentemente tocadas, como maçanetas e alças de latão, onde suas propriedades antimicrobianas reduzem a transferência de bactérias e doenças [98].

O cobre é um metal que encontra aplicação em catálise [99] para várias transformações químicas [100], na impressão de circuitos eletrônicos [101], como substância antimicrobiana [102], e em muitos outros campos [103].

As nanopartículas de cobre (NPCu) recebem muita atenção por causa de suas múltiplas aplicações [104]. NPCu possuem várias propriedades e têm diversas aplicações. As aplicações gerais incluem biomédica (antimicrobiano, anti-incrustante, antifúngico, antibióticos, antioxidantes, administração de drogas e anticâncer), indústrias têxteis, materiais de sensoriamento térmico e condutores, sensores de gás, catalítico, síntese de compósitos nanométricos inorgânicos-orgânicos, magneto materiais resistentes, supercondutor de alta temperatura, remediação ambiental, etc. [105,106,107].

A síntese de NPCu tem atraído um maior interesse por parte dos pesquisadores, em relação à síntese de outras nanopartículas, devido as suas propriedades e principalmente ao custo reduzido, se comparado às de prata e de ouro [108].

Inúmeros trabalhos sobre as propriedades da nanopartículas de cobre têm sido feito nos últimos anos. Figura 8 e 9 mostram os números de artigo publicado (4.006) e as categorias entre os anos de 2017 a 2022 usando o mecanismo de busca “Web of Science” utilizando o termo “Copper Nanoparticle”

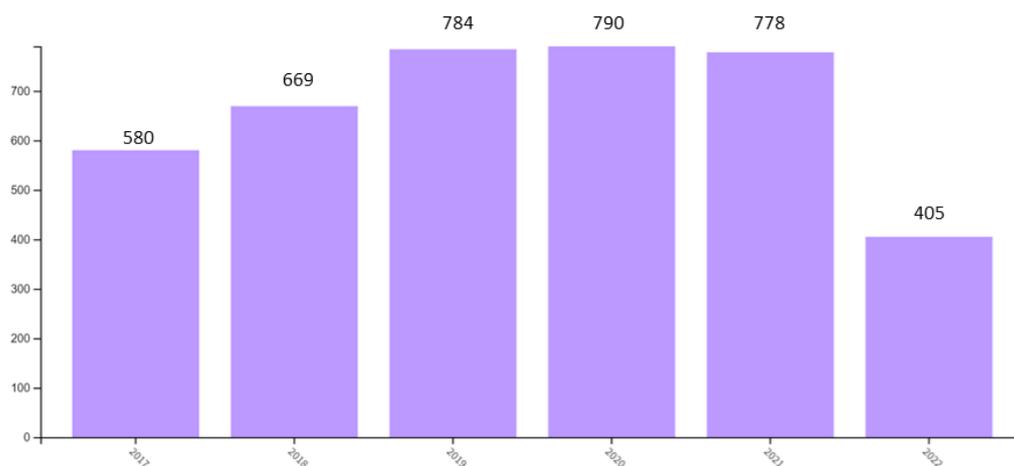


Figura 8. Número global de publicações científicas entre os anos de 2017 a 2022 obtidas do banco de dados “Web of Science” utilizando os termos “Copper Nanoparticle”. Pesquisa realizada em 07 de julho de 2022.



Figura 9. Categorias de publicações científicas entre os anos de 2017 a 2022 obtidas do banco de dados “Web of Science” utilizando os termos “Copper Nanoparticle”. Pesquisa realizada em 07 de julho de 2022.

3.10 Nanocompósitos com propriedade bactericida aditivado por NPCu

Nanocompósitos com propriedades antibacterianas pode ser obtido pela incorporação de nanopartículas com atividade antibacteriana conhecida, ou através da melhoria das propriedades antibacterianas que a matriz polimérica já tem. Neste último caso, a matriz polimérica aumenta a capacidade biocida tem sido associado a um efeito sinérgico dos dois componentes presentes no composto. Portanto, o polímero não fornece apenas uma matriz de suporte para nanopartículas, mas também pode melhorar o desempenho antibacteriano e ampliar as possíveis aplicações deste material para responder a vários requisitos no campo biomédico, tratamento de

água e indústria alimentar, entre outros [109]. Vários estudos têm demonstrado que o cobre em nanoescala apresenta um amplo espectro de atividade microbiana, inibindo o crescimento de bactérias.

Jeziórska et al. [110] preparam sílica esférica contendo nanopartículas de cobre imobilizado em polietileno de alta densidade (PEAD) por mistura de fusão e injeção moldagem. Eles avaliaram a atividade antibacteriana de nanocompósitos contra *E. coli*, *S. aureus*, *S. typhimurium*, *P. fluorescens* e *B. cepacia* e encontraram bons níveis de atividade contra essas bactérias devido à redução significativa de ATP (50-90%) para nanocompósitos com maior teor de cobre.

Bikiaris et al. [111] também estudaram a atividade antibacteriana de nanocompósitos de cobre e PEAD. Nanocompósitos de PEAD contendo nano fibras de cobre preparadas por mistura de fusão exibiu boa atividade antibacteriana contra *E. coli*, *P. fluorescens* e *S. aureus*. O efeito antibacteriano aumentou notavelmente com os nanocompósitos com 2,5 e 5% em peso de nano fibras de cobre após 24 h de incubação.

Estudo com o Polietileno de Baixa densidade (PEBD) e nanopartículas de cobre foram usado para preparar um nanocompósito de NPCu / PEBD por mistura de fusão e extrusão por fusão. A taxa antibacteriana para este nanocompósito é cerca de 96% contra *S. aureus*, que é atribuído à liberação de cobre em bactérias [112].

Atividades antibacterianas de nanopartículas de cobre incorporadas em matrizes de polietileno foram avaliadas por Tamayo et al. [113] contra *L. monocytogenes*, mostrou que outros efeitos antibacterianos podem ocorrer, as nanopartículas podem ser liberadas da matriz polimérica e subsequentemente penetrar nas bactérias. A imagem TEM revelam a presença de nanopartículas de cobre em bactérias *L. monocytogenes* e a ruptura das paredes celulares associadas a um mecanismo bacteriolítico.

Zhang et al. [114] eles trabalharam produzindo uma superfície de polietileno antibacteriana, em combinação com uma concentração de nanopartículas de cobre em torno de 11%. Os resultados do estudo permitiram concluir uma alta eficácia deste nanocompósito, eliminando 96,2% e 86,1% das bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*, respectivamente.

Outras matrizes poliméricas também são usadas como no estudo de Kamrupi et al. [115] estudaram os efeitos antibacterianos do nanocompósitos de cobre com a matriz polimérica de poliestireno contra quatro tipos de cepas bacterianas (*Pseudomonas fluorescens* BS3, *Bacillus circulens* BP2, *Escherichia coli* DHS e *Staphylococcus aureus*), estabelecendo que as amostras com 0,5%, 1,0% e 1,5% de nanopartículas de cobre apresentou efeito inibitório contra todas as cepas, sendo a ultima delas a que apresentou maior grau de inibição contra as 4 cepas bacterianas. Por outro lado, as amostras sem nanopartículas de cobre não mostraram qualquer atividade antibacteriana. Sheikh et al. [116] que analisaram os efeitos antibacterianos deste

nanocompósitos para *E. coli* e *B. subtilis*, não observando zonas de inibição para poliuretano puro, enquanto para (PU/NPCu) com concentração com 5%, 7% e 10% de nanopartículas de cobre, apresentaram zonas claras de inibição.

O trabalho realizado por Palza et al. [117] que trabalharam com compostos de polipropileno, incorporando diferentes quantidades de nanopartículas de cobre. Com esses nanocompósitos, eles concluíram que, ao adicionar 1% v/v de nanopartículas de cobre ao composto puro, foi possível eliminar em quatro horas mais de 99% das bactérias na superfície dos nanocompósitos produzidos. Foram analisados também compostos com concentrações de nanopartículas superiores a 10% v/v e com resultado obteve 99% das bactérias eliminadas em duas horas. Os resultados mencionados acima são mostrados na figura 10.

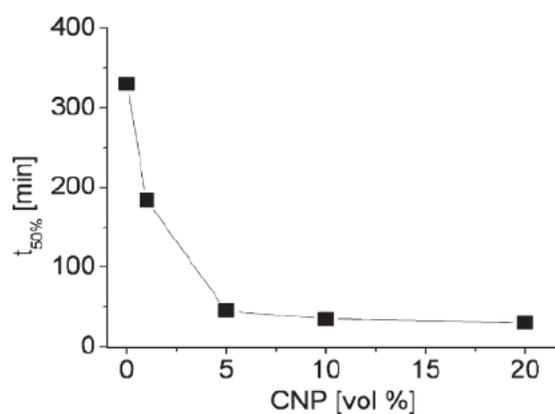


Figura 10. Efeito da concentração de nanopartículas de cobre na matriz de polipropileno no tempo necessário para eliminar 50% de *Escherichia coli* [117]

Existem vários artigos sobre o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos de cobre, que estão resumidos na Tabela 4. Entre as matrizes poliméricas mais comumente usadas são polímeros naturais, tais como celulose, quitosano e poliolefinas como polietileno e polipropileno. As propriedades e resultados mais importantes relacionados ao desenvolvimento de nanocompósitos de cobre são descritos abaixo.

Tabela 4. Nanocompósitos de cobre e polímero e seus efeitos antimicrobianos.

Matriz Polimérica	Tamanho NPCu (nm)	Microrganismos	Efeito
Celulose	25-60	<i>S. aureus</i> , <i>E. coli</i>	Após 1 h, ambas as bactérias estavam mortas [118].
Quitosana	20-30	<i>E. coli</i> , <i>Salmonella paratyphi</i> , <i>Bacillus</i>	Observado maior atividade antibacteriana contra bactéria Gram negativo [119].

Resina de epóxi	10-20	K. pneumoniae, S. aureus	Nanocompósitos com 3% em peso de NPCu exibem zonas de inibição [120].
Polietileno de alta densidade (PEAD)	200-400	E. coli, P. fluorescens BS3, S. aureus	Efeito antibacteriano significativo para o nanocompósitos contendo 2,5–5% em peso [121].
Polietileno de alta densidade (PEAD)	7,5-8,0	E. coli, S. aureus, S. typhimurium, P. fluorescens, B. cepacia	Efeitos bactericidas e bacteriostáticos [110].
Polietileno Baixa densidade (PEBD)	20-50	S. aureus	Taxa bactericida de 96% do nanocompósito [122].
Nylon	85	S. aureus	Exibem zonas de inibição [123].
Polipropileno	5	E. coli	Após 4 h 99,9% de bactérias eliminadas [124].
Polipropileno	10	S. aureus, P. aeruginosa	Nanocompósitos com 5% vol. NPCu, reduziu a concentração de S. aureus em 99,8% após 60 min [125].

O grande número de polímeros usados para preparar nanocompósitos à base de cobre gera materiais com várias características que podem ser usado em um campo amplo de aplicações. A propriedade antibacteriana do cobre com base em nanocompósitos sugere aplicação em medicina, dispositivos de manufatura, a indústria têxtil, embalagens de alimentos e descontaminação de água. A Tabela 5 apresenta algumas das principais aplicações.

Tabela 5. Principais aplicações de nanocompósitos poliméricos - NPCu

Matriz Polimérica	Microrganismos	Aplicação
Celulose	<i>S. cerevisiae</i>	Embalagem de alimentos [126]
Polietileno (PEAD)	<i>E. coli</i>	Dispositivos médicos [113]
Polietileno (PEAD)	<i>E. coli</i>	Embalagem de alimentos [111]
Resina de epóxi	<i>S. aureus</i> , <i>C. albicans</i>	Biomaterial antimicrobiano implantável [127]
Polipropileno	<i>S. aureus</i>	Dispositivos médicos [128]
Quitossana	<i>E. coli</i>	Aplicação farmacêutica e biomédica [129]

Inúmeros trabalhos sobre material de superfície antibacteriana têm sido feito nos últimos anos. Figura 11 mostra os números de artigo publicado (9.968) entre os anos de 2017 a 2022 usando o mecanismo de busca “Web of Science” utilizando o termo “Antibacterial surface material”. Podemos observar a tendência para materiais com superfícies antibacterianas siga um crescimento exponencial em função dos anos.

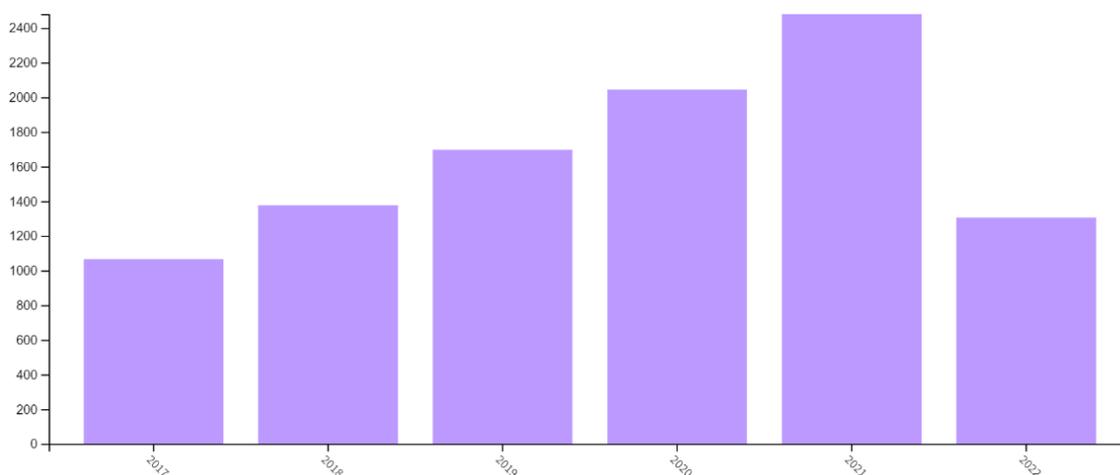


Figura 11. Número global de publicações científicas entre os anos de 2017 a 2022 obtidas do banco de dados “Web of Science” utilizando os termos “Antibacterial surface materiais”. Pesquisa realizada em 07 de julho de 2022.

Inúmeros trabalhos sobre material de superfície antibacteriana aditivado com cobre têm sido feito nos últimos anos. Figura 12 mostra os números de artigo publicado (141) entre os anos de 2017 a 2022 usando o mecanismo de busca “Web of Science” utilizando o termo “bactericide, copper”.

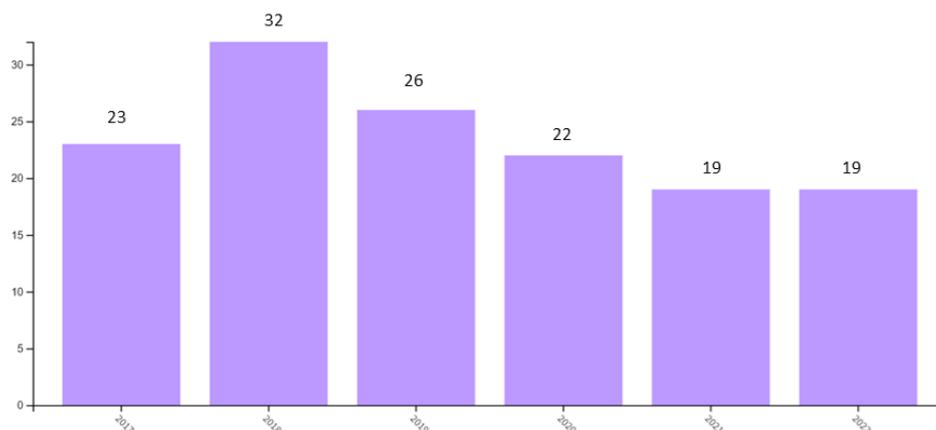


Figura 12. Número global de publicações científicas entre os anos de 2017 a 2022 obtidas do banco de dados “Web of Science” utilizando os termos “bactericide, copper”. Pesquisa realizada em 07 de julho de 2022.

3.10.1 Mecanismos de atividade antibacteriana aditivado por NPCu

Uma serie de efeitos e mecanismos, resumidamente mostrados na Figura 13, foi proposta para elucidar as propriedades antimicrobianas do cobre. **(A)** O cobre se dissolve na superfície e causa danos às células. **(B)** A membrana celular se rompe devido ao cobre e a outros fenômenos de estresse, levando à perda do potencial de membrana e do conteúdo citoplasmático. **(C)** Os íons de cobre induzem a geração de espécies reativas de oxigênio (ROS), que causam mais danos às células. **(D)** O DNA genômica e plasmídeo se degradam [130].

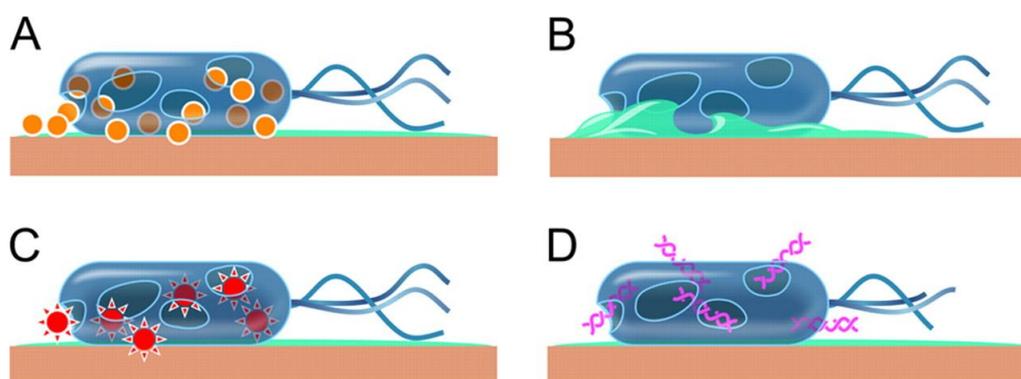


Figura 13. Processo de efeitos e mecanismos de atividade bactericida da NPCu [130]

Os estudos publicados até o momento mostraram que os efeitos antibacterianos observados em nanocompósitos de polímero de cobre são:

Efeitos antibacterianos pela geração de espécies reativas de oxigênio (ROS): ROS (por exemplo, ânions superóxido, radical hidroxila e peróxido de hidrogênio) são produzidos após a

exposição à nanomateriais, como óxidos de metal. Essas ROS podem induzir a peroxidação dos fosfolipídios poli-insaturados nas células bacterianas para danificar o DNA e, posteriormente, morte celular [131,132].

Efeitos antimicrobianos por dano físico: as membranas da parede celular bacteriana podem ser danificadas ao interagir com bordas afiadas do material nanoestruturado [133].

Efeitos antimicrobianos por ligação: Os materiais de ligação na parede celular bacteriana podem causar perda de integridade da membrana celular e refluxo de materiais citoplasmáticos [134].

Efeitos antimicrobianos pela liberação de íons metálicos: Os íons metálicos liberados dos nanomateriais para o meio de cultura podem inibir a produção de ATP e a replicação do DNA para destruir as células [135].

Segundo estudos os mecanismos de ação inibitória das nanopartículas podem estar relacionados com a perda da capacidade de replicação do DNA da bactéria e a inativação das proteínas celulares. Acredita-se também na ação das nanopartículas na atividade da desidrogenase da cadeia respiratória das bactérias. As espécies reativas de oxigênio (ROS) são produtos naturais do metabolismo de organismos respiradores. Enquanto níveis pequenos podem ser controlados pelas defesas antioxidantes das células, um excesso da produção de ROS pode conduzir a um estresse oxidativo. A adição de radicais livres pode atacar lipídios da membrana e ocasionar uma quebra desta, prejudicando a função mitocondrial ou ocasionando danos ao DNA [136].

Grandes quantidades de ROS (mais provavelmente ânions superóxido) são produzidas diretamente nos locais de defeitos da superfície em CuO nano cristalino. Applerot et al. [137] propôs que as ações combinadas da forte aderência de partículas CuO para a membrana celular bacteriana, juntamente com a geração de ROS na superfície da partícula, causa um aumento na permeabilidade celular, levando a um transporte descontrolado de partículas de CuO através do citoplasma membrana e, finalmente, à morte celular. Este modo de operação predominantemente aumenta no caso de partículas de CuO em pequena escala nanométrica dada a sua maior relação superfície-volume, resultando na formação de mais ROS por unidade de peso e uma maior probabilidade de penetração celular.

Outro estudo demonstrou que as propriedades antibacterianas de nanopartículas de cobre estão associadas à liberação de Cu^{+2} , são diretamente relacionados ao tamanho. Foi observado que a liberação de íons de nanopartículas (diâmetros em torno de 10 nm) incorporado na matriz de polipropileno aumenta exibindo rapidamente um máximo agudo durante o primeiro dia, enquanto isso, em microcompósitos (diâmetros em torno de 45 μ m), a taxa de liberação aumenta, liberando íons lentamente. O comportamento antibacteriano dos nanocompósitos contendo 5 v / v% de cobre é capaz de reduzir a concentração de *S. aureus* em 99,8% após 60 min, enquanto os microcompósitos mostraram menor atividade ao mesmo tempo [125].

Portanto, o tamanho das NPCu acabou sendo um importante fator contribuinte para a atividade antimicrobiana do cobre [138]. Descobriu-se que pequenos CuO-NPs ($4,8 \pm 1,6$ nm) têm atividade antibacteriana significativamente melhor do que partículas maiores ($7,8 \pm 2,3$ nm) [24] e também confirmaram esses resultados os autores Applerot *et al.* destacaram que as partículas menores possuem uma melhor atividade antimicrobiana devido à sua maior capacidade de penetrar nas células [139]. No entanto, seu tamanho nano também é responsável por sua citotoxicidade e genotoxicidade e deve ser levado em consideração ao considerar seu uso [140].

Uma série de estudos já tratou da cinética da morte por contato após a exposição de bactérias a superfícies de cobre e ligas de cobre. Tabela 6 resume as espécies testadas e o tempo de persistência na superfície. No entanto, alguns princípios gerais parecem claros: maior teor de cobre nas ligas, maior temperatura e maior umidade relativa aumentaram a eficácia da morte por contato.

Tabela 6. Tempo de persistência de várias espécies de bactérias em superfície de cobre

Espécie de Bactéria	Tempo de Persistência da Bactéria
<i>Salmonella enterica</i>	4 horas [141]
<i>Campylobacter jejuni</i>	8 horas [141]
<i>Escherichia coli O157</i>	65 min [142]
<i>Listeria monocytogenes</i> Scott A	60 min [143]
<i>Mycobacterium tuberculosis</i>	5 – 15 dias [144]
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	180 min [144]
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> PAO1	120 min [145]
<i>Pseudomonas oleovorans</i> DSM 1045	1 min [146]
<i>Penicillium crysogenum</i>	24 horas [147]

3.11 Nanocompósitos com propriedade virucida aditivado por NPCu

3.11.1 SARS-CoV-2

O SARS-CoV-2 é um vírus de ácido ribonucleico (RNA), cujo material genético é representado por uma única molécula de RNA positivo (RNA+). Todo o seu genoma contém menos de 30.000 nucleotídeos, cada um deles formado por uma molécula de açúcar (ribose), um ácido fosfórico e uma base nitrogenada. Por ser um vírus RNA, as bases nitrogenadas são adenina, citosina, guanina e uracila. Aproximadamente 29 diferentes proteínas virais são identificadas; entre elas, as mais relevantes são a glicoproteína de pico, reconhecida como proteína S, e a proteína N, do nucleocapsídeo viral (ver fig. 14). A glicoproteína de pico permite

a entrada do vírus na célula hospedeira pela ligação ao receptor celular e à fusão da membrana. A proteína do nucleocapsídeo, por sua vez, regula o processo de replicação viral [148].

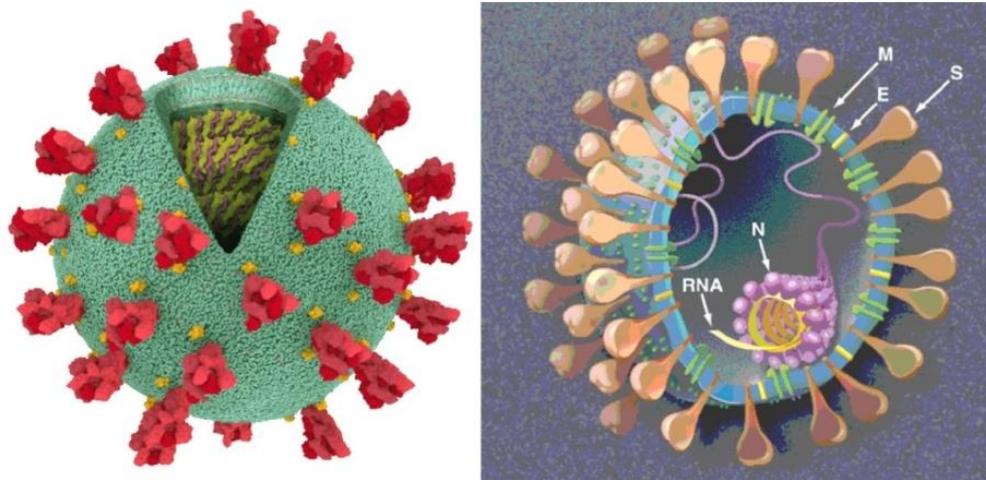


Figura 14. Estrutura do SARS-Cov-2M: membrana lipídica; S: espícula de contato do vírus com receptores celulares; E: envoltório glicoproteico; RNA+: material genético viral; N: capsídeo proteico [149].

A síndrome respiratória aguda grave (SARS-CoV-2) é um coronavírus com RNA como material genético e tem potencial para infectar seres humanos e animais. Este vírus nanométrico é responsável pelo COVID-19, que foi afirmado como pandemia pela Organização Mundial da Saúde (OMS) [9]. Com base nas estatísticas recebidas da OMS até 14 de abril de 2021, globalmente, 137.541.598 milhões de casos positivos para COVID-19 foram notificados, nos quais 2.960.777 milhões de pessoas morreram [10]. Esse cenário evidencia que, apesar das pandemias e epidemias anteriores na história mundial, as atuais medidas mundiais para conter surtos de vírus ainda são insuficientes. Portanto, essa perspectiva reforça a necessidade de abordagens para o desenvolvimento de materiais antivirais.

Inúmeros trabalhos sobre SARS-CoV-2 têm sido feitos nos últimos anos. Figura 15 mostra os números de artigo publicado entre os anos de 2018 a 2022 usando o mecanismo de busca “Web of Science” utilizando o termo “COVID-19”. Podemos observar um grande aumento de publicações de artigos entres os anos de 2020 a 2022, onde o número de publicações em 2021 ficou em torno de 151.275 mil e até o mês de julho de 2022 foram publicados 294.836 mil artigos referentes ao assunto COVID-19.

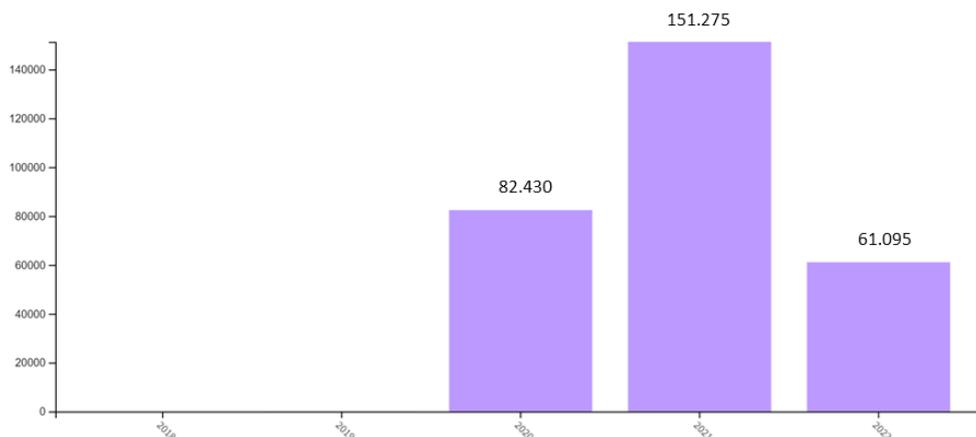


Figura 15. Número global de publicações científicas entre os anos de 2018 a 2022 obtidas do banco de dados “Web of Science” utilizando os termos “COVID-19”. Pesquisa realizada em 07 de julho de 2022.

3.11.2 Permanência do vírus SARS-CoV-2 em superfícies

Um dos principais problemas dos vírus é sua capacidade de permanecer ativos nas superfícies. Dessa forma, superfícies contaminadas como maçanetas, puxadores de banheiros, mesas e utensílios usados em restaurantes e telas sensíveis ao toque podem facilitar a transferência viral de indivíduos doentes para saudáveis. Os vírus podem viver em muitas superfícies fora do corpo humano e de persistir em ambientes de superfícies como metal, vidro ou plástico durante dias [150]. Embora a transmissão de pessoa a pessoa (através das gotículas emitidas pelas pessoas infectadas pelo ato de: respirar, falar, tossir ou espirrar) tem sido referida como a principal forma de propagação do vírus, porém também tem sido postulada uma forma indireta de infecção a partir de superfícies contaminadas. Isto ocorre quando um indivíduo infectado contamina uma superfície.

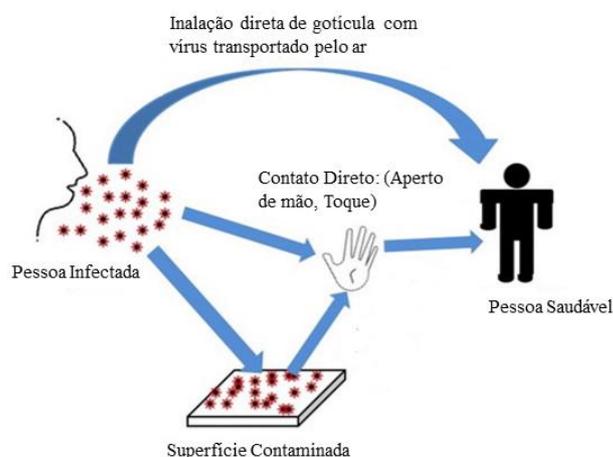


Figura 16. Ilustração dos possíveis modos de transmissão do coronavírus de uma pessoa infectada para uma pessoa saudável [167]

Um indivíduo não infectado que toca a superfície contaminada transferirá vírus para suas mãos. Então, tocando o nariz, os olhos ou a boca, ele levará vírus em suas mucosas, causando assim a auto inoculação, figura 16 mostra resumidamente o processo de contaminação. Portanto, pode-se dizer que o SARS-CoV-2 se espalha através de gotículas respiratórias, mas também através de superfícies contaminadas [151].

Estudos recentes mostraram que o SARS-CoV-2 pode sobreviver de horas a dias em uma multiplicidade de superfícies artificiais como metal, vidro ou plástico (ver Tabela 7). Kampf et al. [152] afirmam que os coronavírus podem persistir por até 9 dias à temperatura ambiente, e que os coronavírus veterinários podem persistir por até 28 dias. É digno de nota que o aumento da temperatura para 30° C ou mais pode diminuir a sobrevivência do coronavírus, mesmo que não haja correlação estabelecida entre as variações em temperatura e a propagação do coronavírus [153]. O tempo de vida do vírus em uma superfície depende de muitos fatores, incluindo a temperatura, umidade, luz UV e ventilação da sala e o tipo de superfície [154]. Assim, a sobrevivência do coronavírus na superfície depende da combinação particular de uma infinidade de fatores, por exemplo, o tipo de superfície, condições ambientais, produto químico / desinfetante presente na superfície, bem como fatores biológicos, como tipo de vírus e outros microrganismos na superfície. Isto denota que as pessoas podem contrair o vírus e ficar infectadas ao tocar um objeto infectado (ver figura 17). Van Doremalen et al. [155] investigaram a sobrevivência do SARS-CoV-2 no ar e em superfícies: eles simularam como o vírus poderia ser espalhado por pessoas infectadas em superfícies comuns em cenários domésticos ou hospitalares, tossindo, espirrando ou tocando/manipulando objetos. Eles também exploraram quanto tempo o vírus permaneceu infeccioso nestas superfícies. Eles testaram a vitalidade viral no plástico, aço inoxidável, cobre e papelão. Eles também simularam uma suspensão em aerossol com o vírus, criando uma névoa de gotículas minúsculas: dessa forma, foi possível determinar se o vírus poderia permanecer em o ar e por quanto tempo. Sob estas condições experimentais, o SARS-CoV-2 mostrou estar ativo e infeccioso em superfícies de plástico e aço inoxidável de 2 a 3 dias, em papelão por até 24 h, e em cobre por 4 h (ver tab.5)

Tabela 7. Persistência de SARS-CoV-2 em superfícies diferentes [155]

Material	Vírus	Persistência do Coronavírus
Madeira	SARS-CoV-2	4-5 dias
Vidro	SARS-CoV-2	≤ 4 dias
Plástico	SARS-CoV-2	≥ 5 dias
Papel	SARS-CoV-2	4-5 dias
Roupas	SARS-CoV-2	2-4 dias
Aço	SARS-CoV-2	3-5 dias
Cobre	SARS-CoV-2	≤ 4 horas

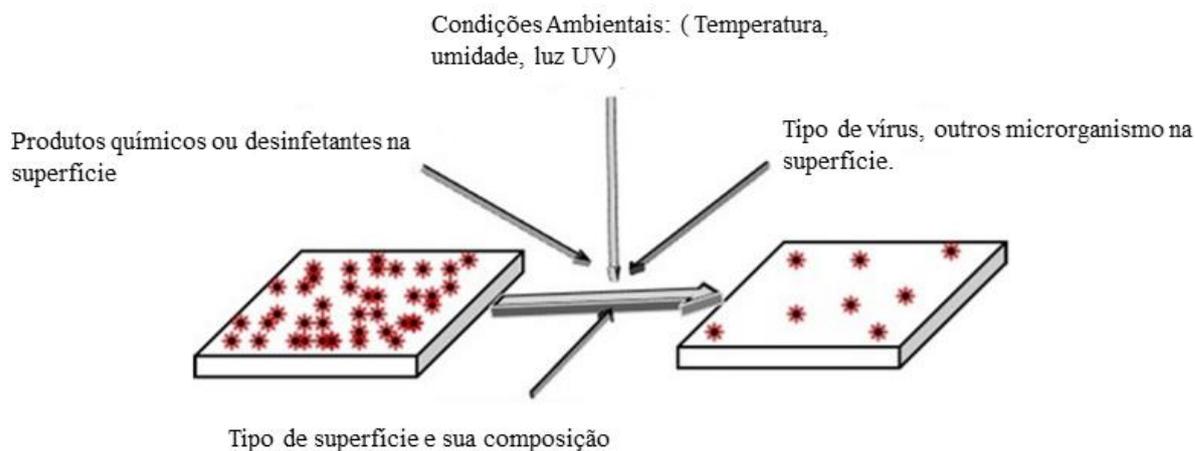


Figura 17. Principais fatores que afetam a sobrevivência do coronavírus na superfície [156]

As estratégias destinadas a mitigar a disseminação viral geralmente procuram desativar os vírus ao pousar nas superfícies [157]. As superfícies antivirais existentes têm uso limitado na prática clínica, embora a pesquisa em andamento apoiando diferentes revestimentos de biomateriais já exista há décadas [158]. Biomateriais têm sido usados para inativação de vírus e têm grande potencial para ajudar a combater a propagação do SARS - CoV - 2 e futuros surtos virais [159]. De fato, a reformulação de materiais antivirais como revestimentos de superfície virucidas pode atenuar a contaminação de superfícies e minimizar a propagação de doenças [160]. Além disso, revestimentos de biomateriais antivirais podem ser aplicados a equipamentos de proteção individuais (EPI) convencionais para permitir usos múltiplos [161].

Muitos produtos de origem natural têm sido usados para prevenir a transmissão de vírus, a celulose tem sido usada em produtos cárneos e como revestimento de cera em frutas e vegetais [162]. Os revestimentos antivirais foram aprovados para uso em alimentos e embalagens para prevenir a propagação de norovírus humanos e vírus da hepatite A, entre outros [163]. Esses revestimentos são frequentemente feitos de polissacarídeos, celulose, amido, pectina, alginato, lipídeos ou outros polímeros naturais e são geralmente denominados seguros para ingestão [164].

Inúmeros trabalhos sobre material de superfície virucida têm sido feito nos últimos anos. Figura 18 mostra os números de artigo publicado (436) entre os anos de 2017 a 2022 usando o mecanismo de busca “Web of Science” utilizando o termo “antiviral surface material”. Podemos observar um grande aumento de publicações de artigos entres os anos de 2020 a 2021, onde o número de publicações em 2020 ficou em torno de 90 e 159 respectivamente e até o mês de julho de 2022 foram publicados 84 artigos referentes ao assunto material de superfície virucida. Esse grande aumento de publicação é devido a atual situação pandêmica mundial e a tendência é a criação de novos materiais para controlar a pandemia.

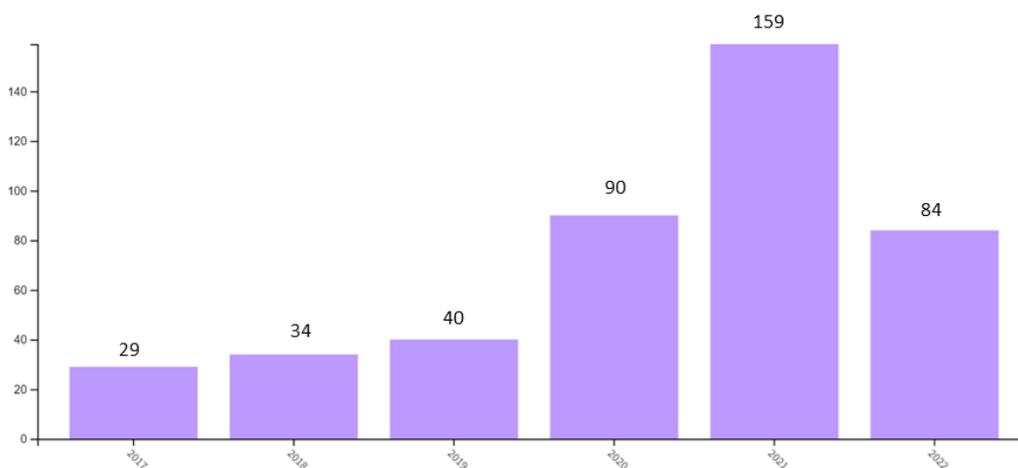


Figura 18. Número global de publicações científicas entre os anos de 2017 a 2022 obtidas do banco de dados “Web of Science” utilizando o termo “antiviral surface material”. Pesquisa realizada em 07 de junho de 2022.

Diante do cenário exposto, os estudos nos últimos anos se concentraram em duas vias: combinar as vantagens de dois ou mais materiais para melhorar suas atividades bactericidas e virucida para revestimentos híbridos [165] e incorporar agentes biocidas em uma variedade de materiais, como fibras de algodão, látex, vidro e aço inoxidável [166], uma vez que os vírus, incluindo o próprio SARS-CoV-2, podem sobreviver e permanecer infecciosos por dias inanimados superfícies e objetos dependendo do tipo de superfície e das condições ambientais, (por exemplo, temperatura e umidade) [167].

3.11.3 Ação virucida em superfícies de cobre

As habilidades virucidas do cobre têm se mostrado eficazes para a desativação do vírus influenza A por meio de um aumento na difusão do íon cobre através da membrana lipídica do vírus [168]. A incorporação de Cu (II) mantido por zeólitas em tecidos de algodão aumentou significativamente a inativação do vírus do subtipo H5 da influenza aviária [169]. A ligação de íons de cobre catiônicos em têxteis, látex e outros produtos poliméricos durante a fabricação demonstrou propriedades de inativação de vírus para o HIV-1 [170]. Vários estudos investigaram os efeitos inibitórios de NPCu contra vírus [14-16]. Warnes e Keevil demonstraram que as superfícies de cobre e liga podem levar à rápida inativação do norovírus murino [17]. Em outro estudo, Warnes também demonstrou que o cobre poderia interromper a integridade do capsídeo do norovírus, posteriormente permitindo que íons de cobre entrassem no vírus e acessassem o genoma viral [18]. Fujimori et al. avaliaram a capacidade antiviral de nanopartículas de iodeto de cobre (CuI) contra o vírus da influenza H1N1 [15]. No estudo de Shionoiri et al., propriedades antivirais de nanopartículas de CuI contra calicivírus felino

[16]. Seus resultados indicaram uma potência antiviral significativa contra o calicivírus felino. Uma equipe de pesquisadores da Universidade de Massachusetts propõe a máscara à base de cobre [19] porque, o cobre é bem conhecido por ter alta eficiência para matar patógenos respiratórios, incluindo coronavírus.

Warnes et al. [171] investigaram a eficácia de uma gama de ligas de cobre para inativar o uso de Coronavírus 229E (HuCoV-229E). Uma rápida inativação do coronavírus humano ocorre em latão e superfícies de níquel e cobre à temperatura ambiente (21° C): liberação de íons de cobre e geração de reativos as espécies de oxigênio (ROS) estão envolvidas na inativação da HuCoV-229E em cobre e liga de cobre nas superfícies. O efeito final é a fragmentação do genoma viral, assegurando que a inativação seja irreversível. Foi efetivamente reduzido com uma redução de $-\log_{10} (N_t / N_0)$ de 4 em relação à concentração de vírus inicial. Isso ocorreu em menos de 50 min em latão e 120 min em ligas de cobre-níquel com mais de 70% de cobre. A inativação foi mais rápida em ligas contendo 70% de cobre ou mais. Além disso, o níquel bem como aço inoxidável foi relativamente ineficaz (ver Figura 19).

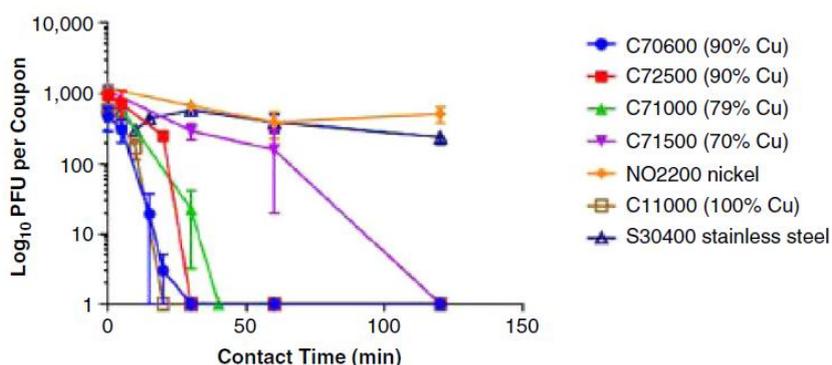


Figura 19. Inativação coronavírus humano HCoV-229E [171]

Um estudo recente relatou que quando o SARS-CoV-2 e o SARS-CoV-1 na forma de aerossol foram expostos a superfícies metálicas de cobre, a inativação viral completa foi observada após 4-8 h de exposição, respectivamente [27]. A estabilidade do vírus variava com a natureza da superfície. Superfícies eram expostas a um inoculo de 50 μ L (105 TCID₅₀ / mL) a 40 ° C e 40% RH com o vírus COVID-19. As meias vidas dos dois vírus SARS-CoV-2 e SARS-CoV-1 foram semelhantes no cobre foi de aproximadamente 0,74 horas. No papelão, a meia vida do SARS-CoV-2 era maior do que a do SARS-CoV-1. A viabilidade mais longa de ambos os vírus foi em aço inoxidável e plástico, a meia vida média estimada do SARS-CoV-2 foi de aproximadamente 5,6 horas em aço inoxidável e 6,8 horas em plástico conforme mostra figuras 20 e 21.

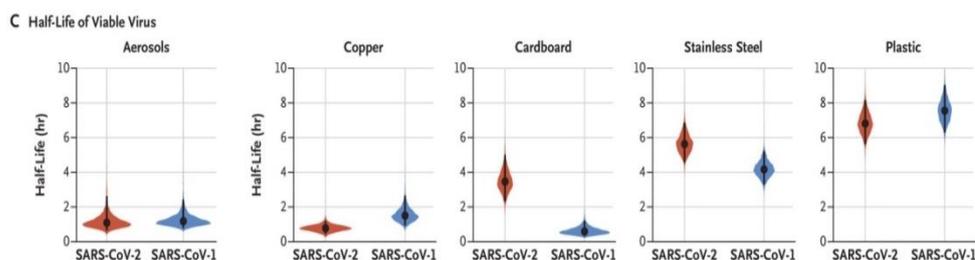


Figura 20. Inativação SARS-Cov-2 e SARS-CoV-1 em varias superfícies [27]

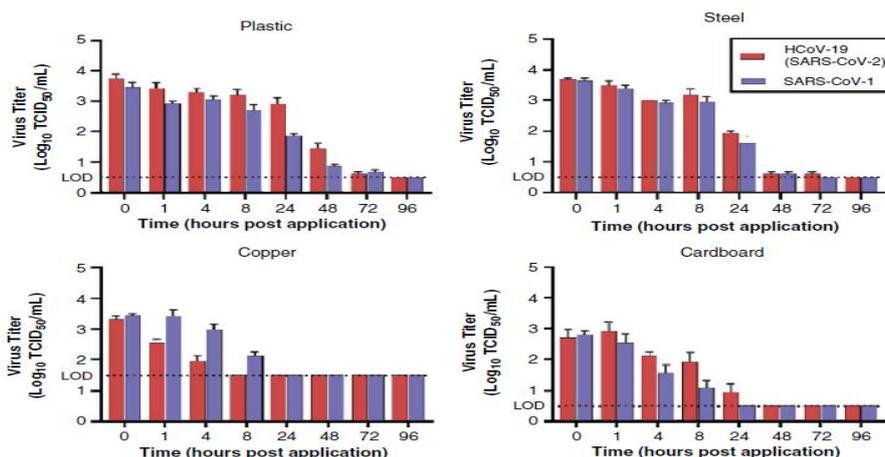


Figura 21. Viabilidade de SARS-Cov-1 e SARS-CoV-2 em várias superfícies [27]

No estudo de Mohsen Hosseini et al. relataram a fabricação de um revestimento de óxido cúprico (CuO) que reduz a infecção de SARS-Cov-2, a infecciosidade no filme de (CuO) é reduzida em média de 99,9% em 60 min [28].

O SARS-CoV-2 foi inativado em 99,9% em 1 h quando exposto a superfícies com revestimento com Cu_2O e poliuretano (PU). O revestimento retém sua potência após múltiplas exposições ao vírus seguidas de lavagem com etanol 70% em água ou após imersão em água por 13 dias. O revestimento mantém sua integridade mecânica após ser cortado com uma lâmina de barbear [29].

Outro estudo revelam que a máscara de três camadas incorporada ao CuS pode ser altamente eficaz na inativação do SARS-CoV-2 em um curto período de tempo de exposição [31]. Estudo recente examinou a inativação do SARS-CoV-2 por polímeros conjugados sintéticos e oligômeros e resultou que na ativação de luz dos materiais nos comprimentos de onda dá origem a uma inativação moderada a muito forte do vírus [32].

Hutasoit et al. [172] apresentam os resultados da atividade virucida do vírus SARSCoV-2 quando expostos a três superfícies metálicas diferentes. A partir dos resultados, é evidente que as amostras de teste revestidos de cobre demonstram uma redução substancial nos valores de titulação, em outras palavras, a capacidade de ativação do vírus COVID-19. Após 2 horas tempo de incubação, 96% do vírus foi inativado quando exposto ao revestimento cobre (N), enquanto

92% de inativação de vírus foram alcançadas no revestimento de cobre (A). Quando o vírus teve uma exposição prolongada de até 5 horas a essas superfícies, uma eficiência de inativação de 99,2% e 97,9% para os revestimentos de cobre (N) e (A) respectivamente, conforme figura 22.

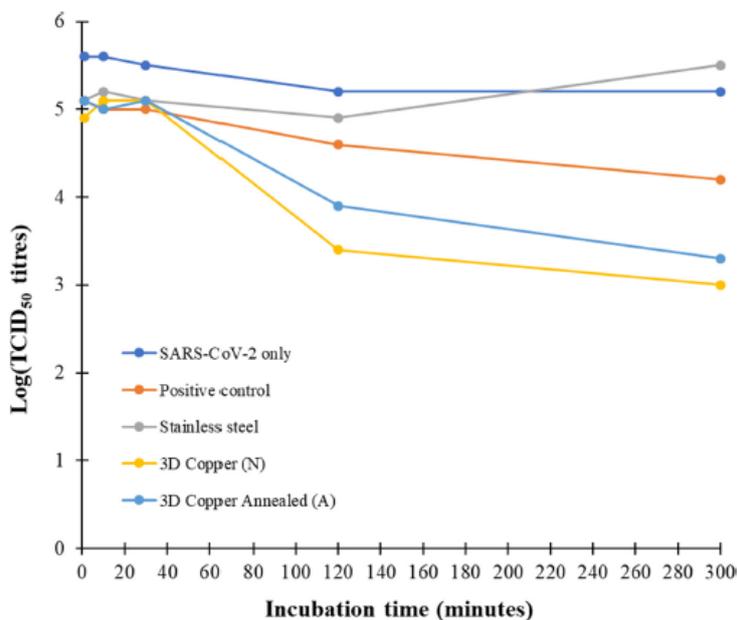


Figura 22. Efeito virucida SARS-Cov-2 em superfícies de aço e cobre [172]

Investigações recentes encontraram maneiras novas e eficazes de diminuir o risco de transmissão de vários vírus respiratórios da família Coronaviridae e influenza, como o uso de cobre. O cobre tem sido usado em ambientes clínicos para reduzir o risco de contaminação bacteriana e viral, complementando os protocolos tradicionais. Além disso, a adição de nanopartículas de cobre a matrizes de polímero também pode produzir materiais antimicrobianos altamente eficazes [173].

Além disso, nanocompósitos de cobre podem ser usados como filtros, máscaras faciais, roupas e dispositivos hospitalares de uso comum para reduzir vírus e incubação bacteriana. Algumas aplicações de produtos de cobre foram testadas com resultados conclusivos, descrevendo as potentes propriedades antivirais do cobre, reduzindo a propagação de doenças ao limitar a contaminação ambiental e infecções subsequentes [174].

Inúmeros trabalhos sobre material virucida e cobre têm sido feitos nos últimos anos. Figura 23 mostra os números de artigos publicados (103) entre os anos de 2017 a 2021 usando o mecanismo de busca “Web of Science” utilizando o termo “antiviral material, copper”.

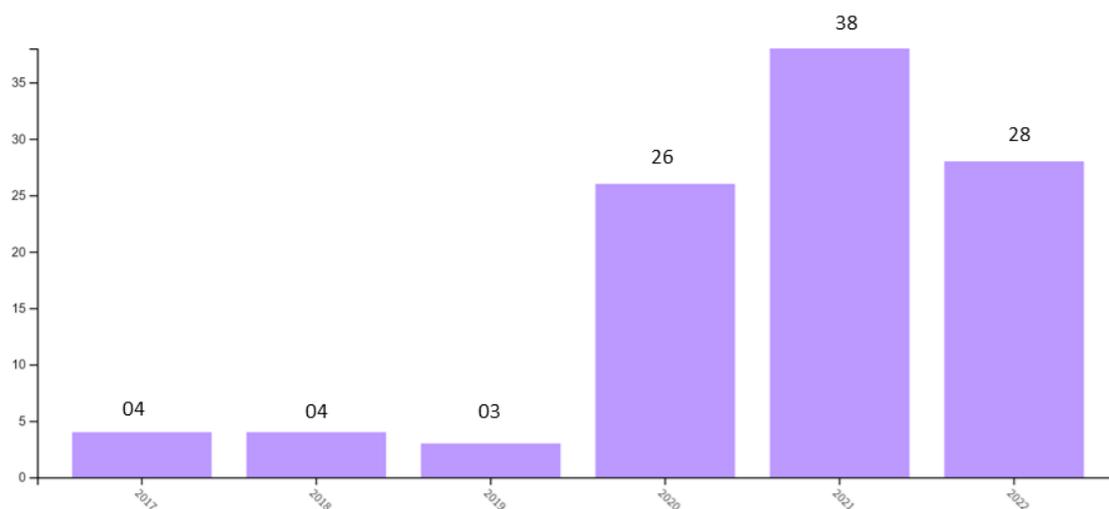


Figura 23. Número global de publicações científicas entre os anos de 2017 a 2022 obtidas do banco de dados “Web of Science” utilizando os termos “antiviral material, copper”. Pesquisa realizada em 07 de julho de 2022.

3.11.4 Mecanismos de atividade virucida aditivado por NPCu

Conforme proposto pelo grupo Fujimori, basicamente existem dois mecanismos possíveis envolvidos na desativação de vírus e bactérias em superfícies de cobre [15]. O primeiro mecanismo explica a destruição de vírus ou bactérias devido à liberação de espécies reativas de oxigênio (ROS), ou seja, radicais hidroxilas das superfícies de cobre. Essas reações são descritas nas seguintes Equações (1) - (3):



(Haber – Weissreaction)



(Fenton reação)

Assim, é explicado que esses radicais hidroxila gerados causa danos em vírus e bactérias por meio de suas fortes atividades de oxidação [15].

O segundo mecanismo sugere a inativação por íons de cobre relatada por Warnes et al. [160]. Segundo eles, esses íons de cobre, ou seja, Cu (I) e Cu (II) reagem aos compostos lipídicos (L) do vírus e causam peroxidação lipídica, seguindo as Equações (4) e (5) a seguir. Assim, eles demolem o genoma viral e destroem permanentemente a morfologia do vírus [160]. Os detalhes do processo incluem uma quebra do envelope, ou seja, a membrana celular do vírus e danos mediados por difusão e / ou destruição das pontas superficiais.



O grupo Warnes [171] fez extensos estudos sobre coronavírus e concluiu que a formação de íons cobre (ou seja, o segundo mecanismo) tem uma grande influência na desativação do coronavírus em comparação com a formação de radicais hidroxilas (ou seja, o primeiro mecanismo).

Outros estudos relatam que a inativação de bactérias e vírus em metais cobre ocorre por um processo eletroquímico em que cátions de cobre são produzidos durante a corrosão aquosa [175,176]. A eficácia antimicrobiana e virucida dependem de íons de cobre (ou seja, Cu^+ e Cu^{+2}) em solução distinta do sequestro de cobre na camada de óxido formado sobre a superfície da liga ou liberado, para formar um composto geralmente com uma espécie orgânica no ambiente, em que o orgânico é ligado ao íon cobre com algumas espécies moleculares em solução [177]. Portanto, os íons de cobre devem ser liberados da liga e estar presentes no mesmo local e no mesmo ambiente que as bactérias ou vírus, em oposição a apenas a presença de uma superfície de cobre, por se o mecanismo de liberação no ar úmido ocorre pelo processo eletroquímico de corrosão metálica. No entanto, os mecanismos de destruição de vírus e bactérias na superfície do cobre ainda são discutíveis, bem como obscuros e, portanto; precisariam de mais investigações no futuro.

A Figura 24 mostra uma representação da inativação do vírus extraída do conhecimento dos efeitos de nanopartículas de cobre [178] e ligas de cobre sobre a integridade do capsídeo viral e RNA.

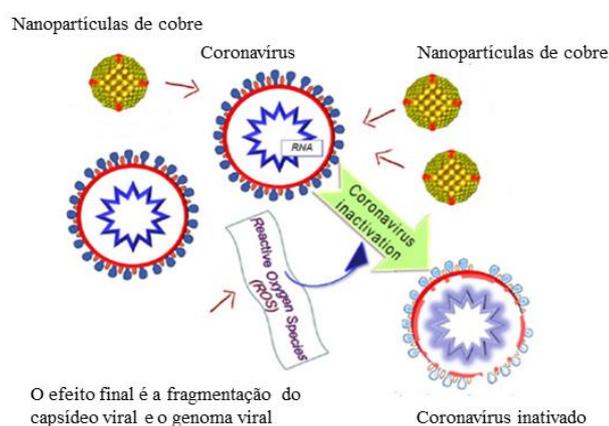


Figura 24. Inativação de coronavírus por nanopartículas de cobre [178]

A exposição a superfícies de cobre resulta em mudanças morfológicas nas partículas de coronavírus humano visível na microscopia eletrônica de transmissão (TEM) (ver figura 24) [171]. A exposição a superfícies de cobre resulta em alterações morfológicas para o coronavírus humano. O HUCoV-229E purificado foi aplicado às superfícies de metal e, em seguida, removido, e uma preparação corada negativamente foi observada usando microscopia eletrônica de transmissão. (A) Os vírus intactos eram visíveis após a exposição ao aço inoxidável por 10 min. (B) No entanto, após a exposição ao cobre por 10 min, muitas partículas de vírus pareciam estar se desintegrando (indicado por uma estrela), embora alguns vírus intactos ainda estivessem presentes (seta). (C) Após uma exposição de 30 minutos ao cobre, danos adicionais ocorreram e os vírus pareceram encolhidos (indicado por uma estrela), com danos às pontas da superfície (seta), conforme figura 25.

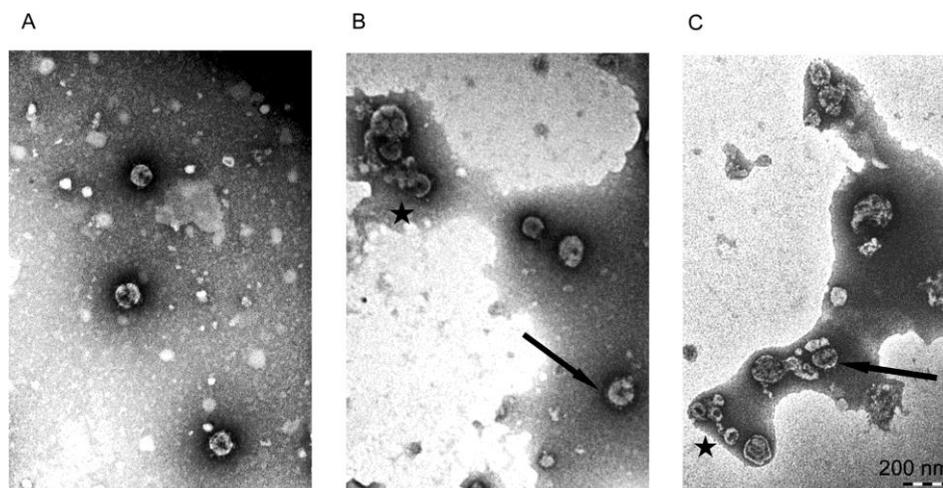


Figura 25. Exposição a superfícies de cobre resulta em mudanças morfológicas nas partículas de coronavírus humano visível na microscopia eletrônica de transmissão (TEM) [171]

3.12 Delineamento de Experimento

No ambiente industrial, em especial no desenvolvimento de novos produtos e processos, é necessária, em determinadas ocasiões, a obtenção de informações a respeito do comportamento de um determinado fenômeno de forma empírica. Devido a isso, a importância de se fazer uso de métodos científicos se tornou imprescindível. Assim, muitas vezes torna-se necessário planejar detalhadamente a realização de um determinado experimento de forma a obter um maior número de informações a seu respeito. Além de minimizar custos operacionais, tal atitude dará a garantia de que os resultados obtidos conterão dados relevantes para a solução a ser almejada. Desta maneira, podem ser desenvolvidos produtos com melhores características, ocorrer redução tanto do tempo de desenvolvimento quanto da sensibilidade desses produtos frente às variações de condições ambientais, além de aumentar a produtividade de processos.

Tendo isto em vista, o Projeto e Análise de Experimentos vêm como resposta a esse tipo de situação, propondo uma técnica que visa particularmente dois grandes objetivos: a maior precisão estatística na análise das respostas com o menor custo operacional possível.

Para que um Projeto de Experimentos seja bem sucedido, algumas etapas devem ser seguidas. São elas: Conhecimento e exposição do problema; Escolha dos parâmetros e níveis; Seleção da(s) resposta(s); Escolha do projeto de experimentos; Realização do experimento; Análise dos resultados e Conclusões e recomendações [179].

3.12.1 Estimativa do erro experimental

Para a determinação do erro experimental existem diversas técnicas estatísticas. Para experimentos que utilizam a replicagem, normalmente por possuírem pequenos números de parâmetros ou mesmo facilidade em se coletar os dados, existem técnicas específicas para o cálculo desses erros.

O erro experimental pode ser facilmente verificado através da replicagem dos pontos centrais, que são também utilizados para verificar a linearidade dos resultados obtidos.

3.12.2 Teste de significância dos efeitos

Em se tratando de análise de significância dos parâmetros, esta pode ser realizada baseada no Pvalue de cada parâmetro estudado. Utilizando um nível de significância de 5%, quando se tem o Pvalue menor que 0,05, pode-se dizer que este parâmetro é significativo, ou seja, exerce influência no processo. O Pvalue é gerado pelo software Minitab.

Quando se estudam muitas variáveis ao mesmo tempo, juntamente com mais de uma resposta, a análise de qual parâmetro é mais influente fica um pouco confusa, pois um parâmetro é o mais significativo para uma resposta, porém não é tão significativo para outra. Essa dificuldade pode ser resolvida através de um recurso interno do Minitab, que faz uma análise de significância de cada fator nas respostas de interesse, obtendo assim uma conclusão mais segura. Este recurso, a análise estatística multivariada, ajuda a entender a base da estrutura de dados e/ou formar um número menor de variáveis não correlacionadas, como por exemplo, para evitar a multicolinearidade na regressão.

3.12.3 Metodologia da Superfície de Resposta

A Metodologia da Superfície de Resposta (RSM – Response Surface Methodology) foi introduzida por Box na década de 50 e tem obtido grande sucesso na sua utilização em diversos

processos industriais [180]. Esta ferramenta permite avaliar como as respostas são afetadas quando as variáveis de entrada são ajustadas fora da região de interesse, saber quais variáveis de entrada quando combinadas afetam a resposta e também saber quais valores destas variáveis terão a resposta desejada (maximizada ou minimizada) e qual a superfície de resposta mais próxima deste ótimo.

Esta técnica matemática e estatística é utilizada para a análise e modelamento de problemas onde a resposta de interesse é influenciada por vários parâmetros e o objetivo é otimizar esta resposta. Para isto são geralmente utilizados polinômios de primeira e segunda ordem.

Através da análise de variância, pode-se analisar estatisticamente se o modelo matemático é adequado ou não, e também a significância dos coeficientes. A adequação é determinada através do teste de hipótese, ou seja, da distribuição de F em um determinado nível de significância, geralmente utilizado 5%. O valor do Pvalue mostra a probabilidade de erro ao aceitar a hipótese.

O software Minitab permite obter os valores de R^2 , que indicam qual a porcentagem é efetivamente explicada pelo modelo matemático. Após obter os modelos completos, pode-se analisar a necessidade ou não de obter um modelo reduzido. Isto é feito através da análise dos Pvalue da regressão, ou seja, se o valor do Pvalue da regressão for menor que 0,05, podemos dizer que o modelo é adequado e não é necessário obter o modelo reduzido. Caso o Pvalue seja maior que 0,05, o modelo não é significativo e então há a necessidade de obter o modelo reduzido através da eliminação de fatores e interações não significativas de cada resposta.

3.12.4 Otimização das respostas

Para a otimização de respostas, um recurso utilizado é o “*Response Optimizer*”. Através dele podem-se simular várias combinações de parâmetros e suas respectivas respostas como também, obter a combinação ideal de parâmetros que resulta numa condição satisfatória geral. Para isso, se define uma faixa aceitável para cada resposta e seus respectivos pesos e importância, através da qual será realizada a análise e finalmente processados os resultados.

Este recurso também possibilita simular várias combinações de parâmetros e suas respectivas respostas, podendo assim, obter um resultado combinado satisfatório a uma aplicação específica. Pode-se trabalhar com uma combinação não ideal, porém, que seja mais viável do ponto de vista produtivo e financeiro, e ainda sim se obter resultados satisfatórios. O interessante dessa ferramenta é que se pode prever o resultado final de cada combinação, sem perda de tempo e dinheiro.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nas Figuras 26, 27, 28 e 29 podem ser observados os fluxogramas que apresentam um esquema do procedimento experimental desta pesquisa.

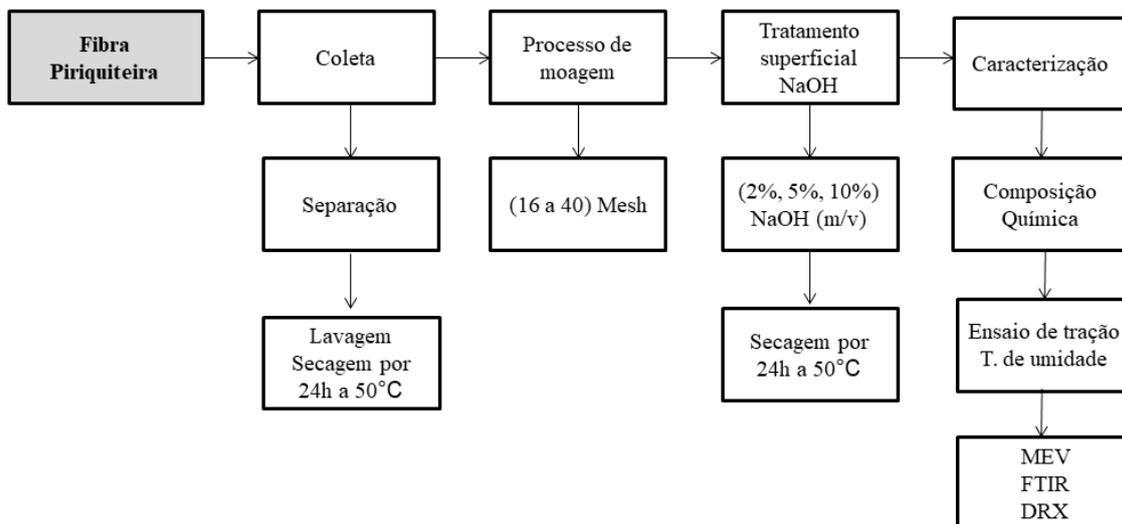


Figura 26. Fluxograma: Processamento da fibra.

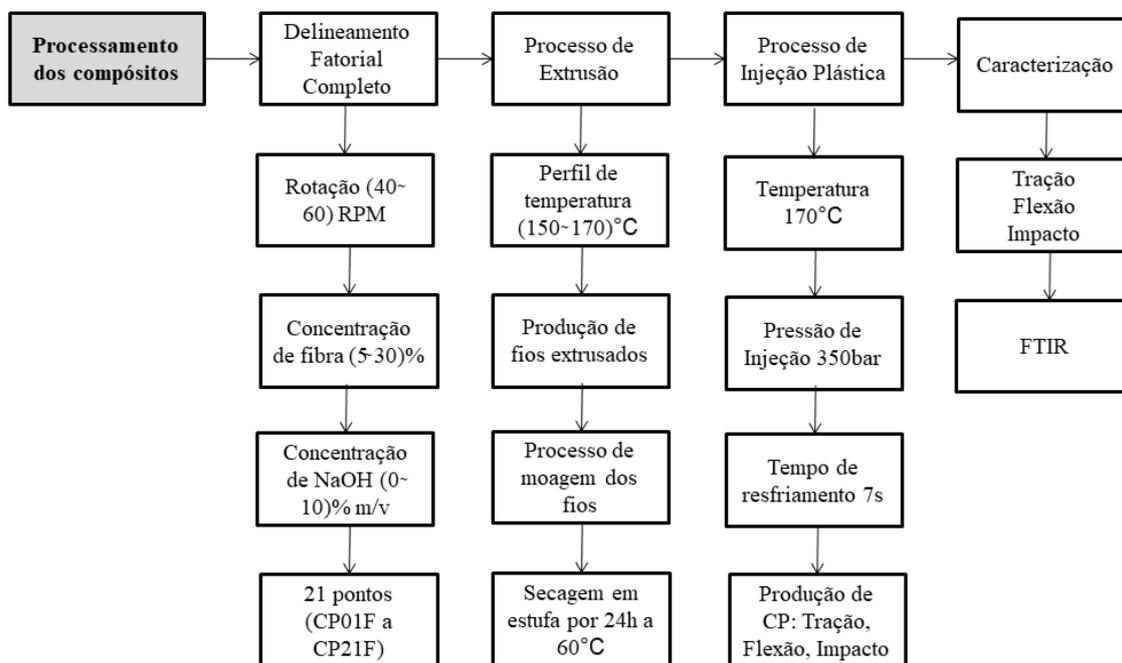


Figura 27. Fluxograma do procedimento experimental: Preparação dos compósitos por delineamento fatorial completo.

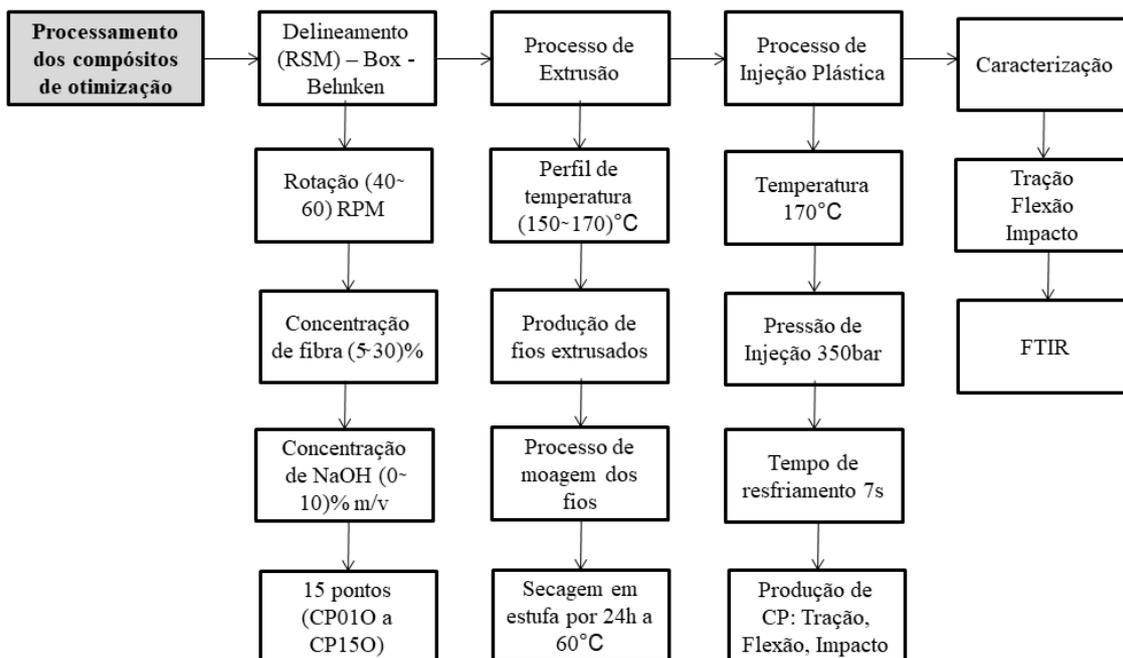


Figura 28. Fluxograma do procedimento experimental: Preparação dos compósitos otimizados.

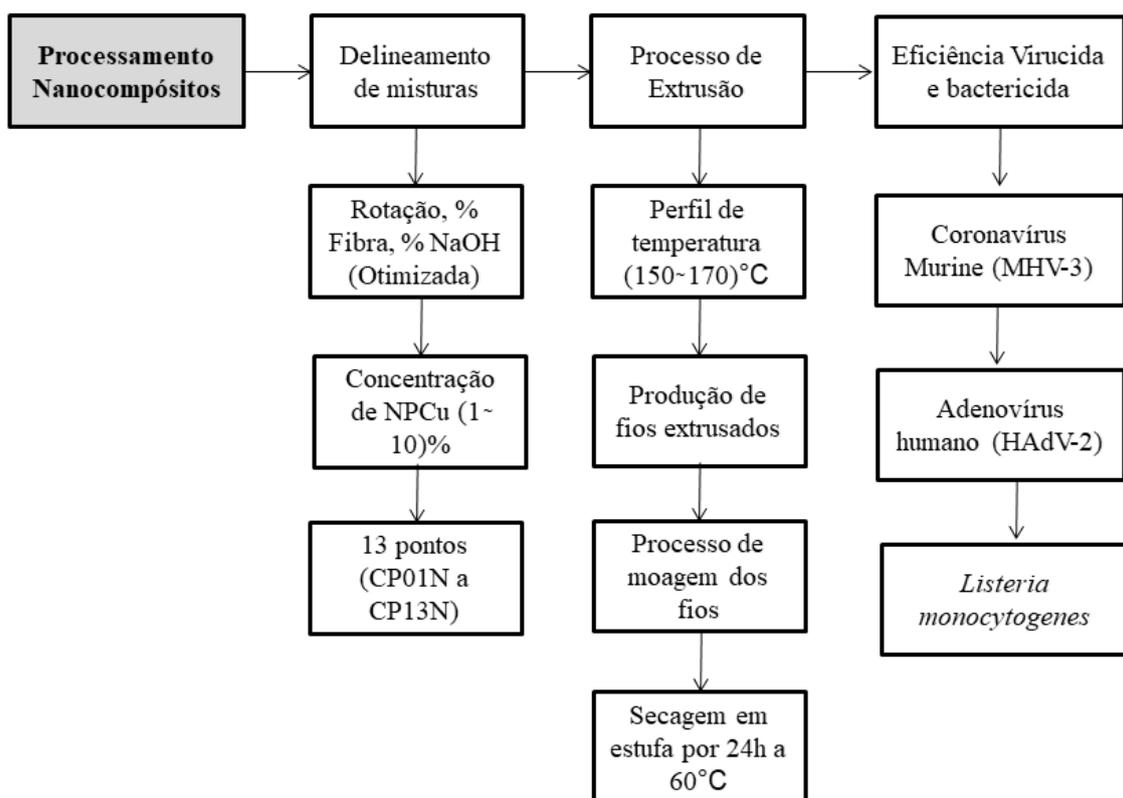


Figura 29. Fluxograma do procedimento experimental: Preparação dos Nanocompósitos por delineamento de misturas.

4.1 Materiais

4.1.1 Fibra Natural Piriquiteira (*Cochlospermum orinocence*)

Neste trabalho utilizou-se a fibra Piriquiteira (*Cochlospermum orinocence*): Árvore de médio porte, com casca de cor esbranquiçada, com fissuras verticais, desprendimento de fibras, com 60 cm de catafilos-CAT. Esta planta foi depositada no Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA) em que o número de depósito é 268735.

4.1.2 Polietileno de alta densidade (PEAD)

Para a realização deste trabalho foi utilizado o polietileno de alta densidade (PEAD) tipo (IG58) (Braskem S.A, Brasil) trata-se de uma resina que apresenta fluidez elevada, associando boa rigidez e resistência ao impacto. As informações sobre as propriedades da resina virgem foram adaptadas das informações retiradas do informativo técnico disponível no site da própria Braskem S.A [181] e são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8. Propriedades Típicas do PEAD [181]

PROPRIEDADE	MÉTODO	VALORES	UNIDADES
Índice de fluidez (190°C/2,16kg)	ASTM D 1238	50	g/10 min
Densidade	ASTM D 792	0,956	g/cm ³
Resistência à tração na ruptura	ASTM D 638	22	MPa
Módulo de Flexão Secante 1%	ASTM D 790	1150	MPa
Dureza Shore D	ASTM D 2240	63	-
Resistência ao impacto Izod	ASTM D 256	25	J/m

4.1.3 Nanopartícula de cobre (NPCu)

Nanopartícula de cobre (NPCu) de fabricação (Hongwunematerial, pureza 99,9%, China), produto (Copper nano Powder), tamanho da partícula (100nm) e cor (Dork Brown).

4.1.4 Reagentes

Hidróxido de Sódio (NaOH) P.A-ACS (Micro pérolas) (Dinâmica Química, pureza 98%, Brasil), lote 110398. Ácido sulfúrico (Biotec, pureza 95%, Brasil). Brometo de cetiltirmetilamônio (CTAB) (Biotec, pureza 98%, Brasil). Acetona octan-2-ol (Biotec, pureza 99,5%, Brasil).

4.2 Métodos

A seguir estão descritos os métodos e técnicas utilizadas neste trabalho para obtenção e caracterização dos compósitos desenvolvidos com diferentes teores de fibra Periquiteira (*Cochlospermum orinocense*), os nanocompósitos híbridos com diferentes teores de nanopartícula de cobre (NPCu) e as preparações da fibra.

4.2.1 Coleta da fibra

A fibra foi coletada na Região do Paraná do Ramos no município de Parintins, Amazonas, Brasil, onde a localização (2°46'85" S, 56°43'03" W) foi obtida por um GPS (Garmin, 650, EUA). A fibra foi retirada na região inferior do caule a partir de, aproximadamente, 0,5m do solo até 2,0m. As fibras foram retiradas apenas da metade do diâmetro do caule da planta para que a planta não morra e que também se regenere com o tempo. As Figuras 30 a e b mostram a árvore e a coleta da fibra natural.



(a)



(b)

Figura 30. (a) A árvore em seu ambiente natural, (b) A coleta da fibra da árvore (Autor, 2021)

4.2.2 Preparação da fibra para utilização nos compósitos

Para este tratamento foi utilizado uma metodologia baseada em observações empíricas e na literatura [182]. Após a coleta, as fibras foram secas ao ar. Em seguida as fibras foram imersas em água por cinco dias à temperatura ambiente até a sua saturação (para facilitar o manuseio) e, posteriormente, foram lavadas mais cinco vezes, manualmente. Em sequência, as fibras foram secas em estufa a 50°C por 24 horas. As cascas e impurezas obtidas do preparo foram descartadas.

Após o processo de lavagem das fibras seguimos para segunda etapa: Primeiramente foi realizada uma seleção das fibras com aproximadamente 2.000 mm de comprimento (Figura 31a) e em seguida se deu o início ao processo de corte artesanal muito utilizado pelos ribeirinhos do estado do Amazonas com objetivo em reduzir as dimensões das fibras, que no final do processo tivemos as dimensões aproximadas em 45 mm comprimento x 15 mm largura x 1,5 mm espessura (Figura 31b). Próxima etapa foi reduzir mais as fibras no processador liquidificador (Mondial-500w, Mondial, Brasil) com intuito de facilitar a etapa de moagem (Figura 31c). Etapa seguinte é o processo de moagem realizada no equipamento Macro Moinho de Facas – Tipo Willey (MA340, Marconi, Brasil) para obtenção de dimensões aproximadamente de 16 a 40 mesh (Figura 31d).



Figura 31. (a) Seleção da fibra, (b) Redução da fibra em corte artesã, (c) Fibra reduzida no processo liquidificador, (d) Fibra processada no moinho de facas (Autor, 2021).

4.2.3 Tratamento químico de mercerização (NaOH) da fibra

O tratamento químico utilizado neste trabalho para modificar a região interfacial da fibra, a fim de obter uma maior interação matriz/fibra, será a mercerização. Serão preparadas soluções de NaOH (Dinâmica Química, pureza 98%, Brasil) nas concentrações 2% (m/v), 5% (m/v) e 10% (m/v). As fibras serão imersas na solução por um período de 1 hora em agitação magnética no equipamento de (752A, Fisatom, Brasil) e com temperatura de 50° C. Serão posteriormente lavadas com água destilada até obter pH neutro (entre 6-7), e sequencialmente, secas na estufa de secagem microprocessada com circulação de ar (0317M-72, Quimis, Brasil) durante 24 horas em temperatura média de 50 °C por período de 24 horas. Figura 32 os principais passos do processo de mercerização NaOH na fibra.

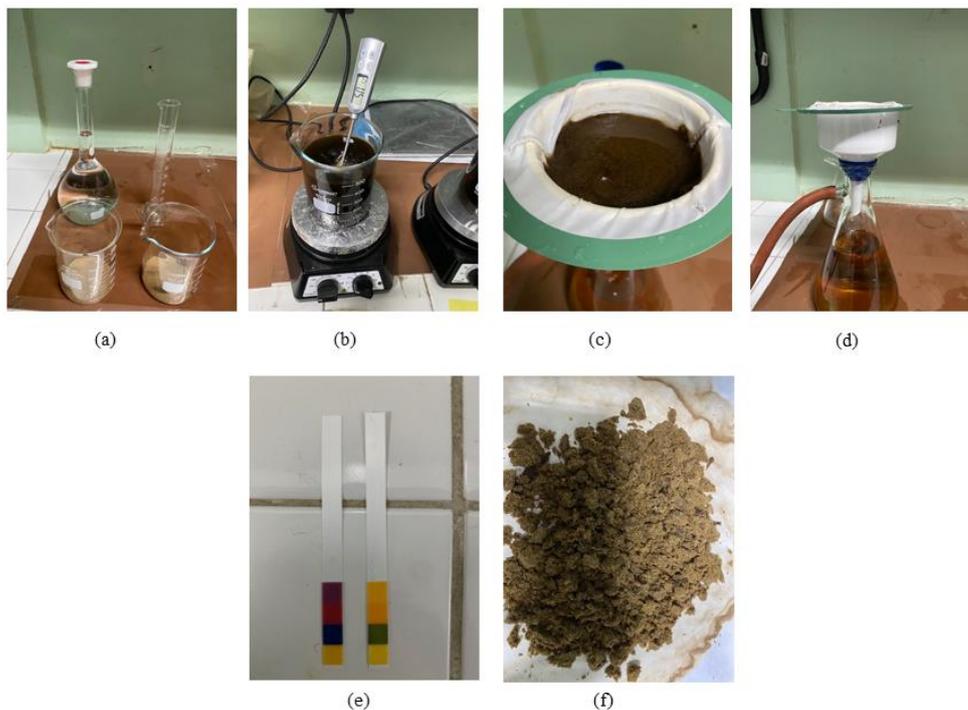


Figura 32. (a) Solução NaOH (2%,5%,10%) m/v e 10g de fibra para 500ml de solução NaOH, (b) Agitação magnética no período de 1h a 50°C, (c) Lavagem da fibra com água destilada, (d) Processo de filtragem da fibra, (e) Medida do pH antes (básico) e após a lavagem (neutro), (f) Fibra tratada após secagem de 24h na estufa (Autor, 2021).

4.2.4 Processamento dos compósitos de PEAD reforçado com fibra de Piriquiteira

Inicialmente, antes do processamento, as fibras de Periquiteira (*Cochlospermum orinocense*) sem tratamento (*in natura*) e com tratamento (2%, 5% e 10%) NaOH m/v foram secos em estufa de secagem microprocessada com circulação de ar (0317M-72, Quimis, Brasil) durante 24 horas em temperatura média de 50 °C por período de 24 horas para eliminação de toda umidade que pode prejudicar o processamento dos compósitos. A matriz polimérica (PEAD) foi seca em estufa de secagem durante 2 horas em temperatura média de 70°C com o mesmo objetivo de eliminar toda umidade.

Para a obtenção dos compósitos poliméricos (PEAD / FIBRA) foram misturadas e homogeneizadas manualmente em um saco fechado. Foi utilizada uma extrusora monorosca (AX 16:26, AX Plástico, Brasil) com a temperatura da zona 1 de 150°C, temperatura da zona 2 de 160°C e temperatura da zona 3 de 170°C. O (PEAD / FIBRA) foi extrudado na forma de um fio que logo em seguida foi mergulhado em um banho contendo água em circulação com temperatura de 31 ± 1 °C medida por um termômetro digital tipo haste (Incoterm, Brasil). A matriz polimérica e as fibras foram adicionadas manualmente, sem ajuda de dosador e sem pré-

mistura. Os compósitos resultantes foram moídos em granulador de marca (AX Plástico, Brasil) de modelo 00316. O material foi armazenado em local seco e protegido de umidade.

Os compósitos extrusados foram secos por 24 h a 60 °C para eliminação da umidade que pode prejudicar a injeção dos corpos de prova (CP). Os compósitos foram moldados por injeção em injetora de marca (HTF60W-II, Haitian, China) com os seguintes parâmetros: perfil de temperatura desde a alimentação até o bico de injeção de 170, 160, 150, 140 e 130 °C, pressão de injeção de 60 bar, pressão de recalque de 40 bar, velocidade de injeção 50 cm.s⁻¹, tempo de resfriamento de 20 s, temperatura do molde metálico de 20 °C. Foram produzidos corpos de prova de tração tipo I, flexão e impacto Izod para cada família de compósito, todos em conformidade com as normas ASTM D638, D790 e D256, respectivamente [183 – 185]. Figura 33 mostra os passos de produção dos compósitos.

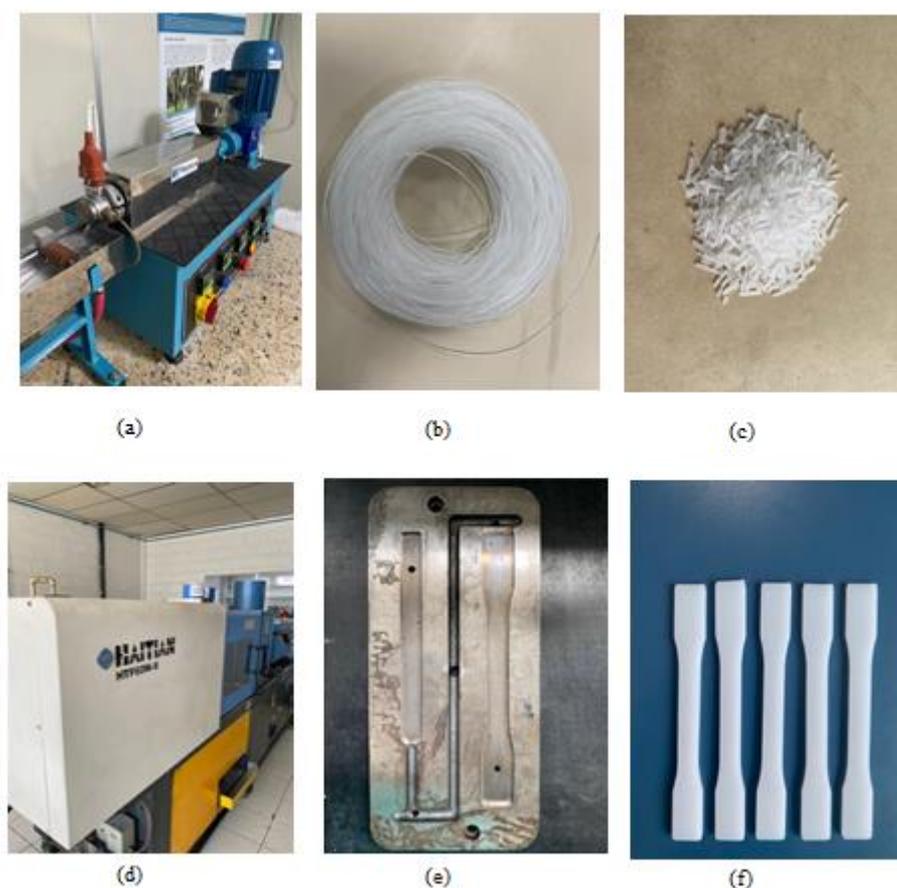


Figura 33. (a) Extrusora Monorosca, (b) Extrusado em forma de fios, (c) Material Granulado, (d) Injetora, (e) Molde para Injeção Plástica, (f) Corpo de Prova (Autor, 2021).

4.2.5 Formulação dos compósitos de PEAD reforçado com fibra de Piriquiteira

Os compósitos poliméricos (PEAD/FIBRA) foram formulados através do delineamento fatorial completo, utilizando o programa estatístico Minitab19 versão licenciado

UEA. As condições experimentais foram definidas de acordo com um delineamento fatorial completo experimental 2^3 experimentos, somados a uma replicagem e mais cinco pontos centrais, totalizando 21 compósitos, conforme mostra a tabela 10. É importante lembrar que nesta fase tem-se um experimento com resolução V, reforçando a confiabilidade dos resultados.

Os parâmetros estabelecidos foram: 01. Rotação da extrusora de (40 a 60) RPM, 02. Concentração de fibra de (5 a 30 %) m/m, 03. Concentração de NaOH de (0 a 10 %) m/v. Os experimentos seguindo a metodologia para projetos experimentais são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Planejamento fatorial completo experimental – Compósito (PEAD / FIBRA)

Parâmetros do Delineamento Fatorial Completo				PEAD (%)
Amostra	Fibra (%)	Rotação (RPM)	T. NaOH (%)	
CP01F	5	40	0	95
CP02F	30	40	0	70
CP03F	5	60	0	95
CP04F	30	60	0	70
CP05F	5	40	10	95
CP06F	30	40	10	70
CP07F	5	60	10	95
CP08F	30	60	10	70
CP09F	5	40	0	95
CP10F	30	40	0	70
CP11F	5	60	0	95
CP12F	30	60	0	70
CP13F	5	40	10	95
CP14F	30	40	10	70
CP15F	5	60	10	95
CP16F	30	60	10	70
CP17F	17,5	50	5	82,5
CP18F	17,5	50	5	82,5
CP19F	17,5	50	5	82,5
CP20F	17,5	50	5	82,5
CP21F	17,5	50	5	82,5

Rotação da Extrusora (40-60) RPM

Concentração de Fibra Periquiteira (5-30 %) m/m

T. NaOH - Tratamento Químico NaOH (0-10 %) m/v

PEAD – Polietileno de alta densidade

Amostra controle – PEAD Puro 100%

CPF – Corpo de Prova Fatorial Completo

Através desta etapa do delineamento de fatorial completo, pode-se saber se a região trabalhada foi à região de ótimo ou não, sendo este, o resultado mais relevante desta fase, com o objetivo de estudar os efeitos conjuntos do teor de fibra, rotação da extrusora e do tratamento alcalino NaOH no desempenho mecânico do material (tensão máxima em tração, módulo de elasticidade em tração, deformação, tensão máxima em flexão, módulo de elasticidade em flexão e resistência ao impacto).

Após o processamento dos dados, foram feitas as análises de significância dos fatores individuais e suas interações, bem como a dos pontos centrais. Essa análise será baseada nos valores de Pvalue, através dos quais foi possível a verificação da proximidade ou não da região de ótimo. Utilizando um nível de significância de 5%, quando se tem o Pvalue menor que 0,05, pode-se dizer que este parâmetro é significativo, ou seja, exerce influência no processo. O Pvalue é gerado pelo software Minitab.

4.2.6 Modelamento e otimização do processo dos compósitos (PEAD / FIBRA)

Após a verificação, estar ou não na região de ótimo, através do valor do Pvalue dos pontos centrais de cada parâmetro analisado do planejamento fatorial completo, partiu-se então, para a realização do modelamento e otimização do processo. Para isso foi utilizada a Metodologia da Superfície de Resposta (RSM), através do método de Box – Behnken, utilizando o programa estatístico Minitab19 versão licenciado UEA. Os parâmetros estabelecidos foram: 01. Rotação da extrusora de (40 a 60) RPM, 02. Concentração de fibra de (5 a 30 %) m/v, 03. Concentração de NaOH de (0 a 10 %) v/v. Os experimentos seguindo a metodologia para projetos experimentais são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Metodologia da Superfície de Resposta (RSM) – Box - Behnken

Parâmetros do Delineamento (RSM) – Box-Behnken				PEAD (%)
Amostra	Fibra (%)	Rotação (RPM)	T. NaOH (%)	
CP01O	5	40	5	95
CP02O	30	40	5	70
CP03O	5	60	5	95
CP04O	30	60	5	70
CP05O	5	50	0	95
CP06O	30	50	0	70
CP07O	5	50	10	95
CP08O	30	50	10	70
CP09O	17,5	40	0	82,5
CP10O	17,5	60	0	82,5
CP11O	17,5	40	10	82,5

CP120	17,5	60	10	82,5
CP130	17,5	50	5	82,5
CP140	17,5	50	5	82,5
CP150	17,5	50	5	82,5

Rotação da extrusora (40-60) RPM

Concentração de Fibra Periquiteira (5-30 %) m/m

T. NaOH - Tratamento Químico NaOH (0-10 %) m/v

PEAD – Polietileno de alta densidade

Amostra controle – PEAD Puro 100%

CPO – Corpo de Prova Otimizado

Para a obtenção dos compósitos poliméricos (PEAD / FIBRA) para Metodologia da Superfície de Resposta (RSM) – Box – Behnken, foram utilizados os mesmos parâmetros de extrusão (zonas de temperatura), homogeneização manual e injeção plástica descrita na sessão 4.2.4.

Essa metodologia vai gerar um modelo para cada resposta analisada (tensão máxima em tração, módulo de elasticidade em tração, deformação, tensão máxima em flexão, módulo de elasticidade em flexão e resistência ao impacto), onde cada uma delas foi analisada separadamente em função de seus parâmetros e as interações destes. A Metodologia da Superfície de Resposta também possibilitará encontrar uma região na qual todas as respostas analisadas anteriormente foram compatíveis com as faixas pré-determinadas, ou seja, uma região onde várias combinações diferentes de parâmetros, resultaram num conjunto de respostas adequado, de acordo com valores desejados, estabelecidos previamente. Em seguida, pode-se realizar a confirmação e validação dos resultados obtidos no modelamento gerado, para a verificação da confiabilidade da ferramenta utilizada.

4.2.7 Preparação dos Nanocompósitos (PEAD / FIBRA / NPCu)

Após a verificação do compósito polimérico ideal (PEAD / FIBRA) otimizado no item 4.2.6, partiu-se então, para preparação dos nanocompósitos (PEAD / FIBRA / NPCu).

Os nanocompósitos híbridos (PEAD / FIBRA / NPCu) foram formulados através do delineamento de misturas Simplex Lattice, utilizando o programa estatístico Minitab19 versão licenciado UEA. As condições experimentais foram definidas: 1. (PEAD / FIBRA) otimizada; 2. Rotação da extrusora otimizada; 3. Tratamento químico NaOH otimizada; 4. Nanopartícula de cobre (1 – 10) %; 5. Grau de Malhas (4) graus; 6. Experimento com ponto central; 7. Experimento com pontos axiais; 8. Uma replica. Totalizando 13 pontos de experimentos conforme tabela 11.

Tabela 11. Experimento de Misturas - Nanocompósito Híbrido PEAD / FIBRA / NPCu.

Amostra	Parâmetros do Delineamento de Misturas		
	PEAD (%)	Fibra (%)	NPCu (%)
CP01N	94,00	5,00	1,00
CP02N	85,00	5,00	10,00
CP03N	69,00	30,00	1,00
CP04N	60,00	30,00	10,00
CP05N	89,50	5,00	5,50
CP06N	81,50	17,50	1,00
CP07N	64,50	30,00	5,50
CP08N	72,50	17,50	10,00
CP09N	77,00	17,50	5,50
CP10N	85,50	11,25	7,75
CP11N	81,00	11,25	7,25
CP12N	73,00	23,75	3,25
CP13N	68,50	23,75	7,75
CPCONTROLE	90,00	10,00	0,00
	Rotação da extrusora (Otimizado) RPM Tratamento Químico NaOH (Otimizado) m/v PEAD – (Otimizado - 0 -100) % FIBRA In Natural (5 -30) % NPCu - (1 -10) % CPN – Corpo de Prova Nanocompósito		

Para a obtenção dos nanocompósitos híbrido (PEAD / FIBRA / NPCu) utilizou o delineamento de misturas Simplex Lattice (tabela 11) e foram utilizados os mesmos parâmetros de extrusão (zonas de temperaturas), homogeneização manual e injeção plástica descrita na sessão 4.2.4.

Essa metodologia de misturas vai gerar um modelo para cada resposta analisada (eficiência virucida e bactericida), onde cada uma delas será analisada separadamente em função de seus parâmetros e as interações destes e também possibilitará encontrar uma região otimizada da composição ideal de (PEAD / FIBRA / NPCu) versus a melhor eficiência virucida e bactericida.

4.3 Caracterização da Fibra Natural Piriquiteira (*Cochlospermum orinocence*)

A seguir estão descritos as técnicas de caracterização química, mecânica, térmicas e MEV da fibra in natura e da fibra com os tratamento de mercerização alcalina NaOH. A fim de se determinar os pré-tratamentos químicos adequados para as fibras a serem incorporadas aos

compósitos, testes prévios foram feitos realizando uma varredura de concentrações de soluções alcalinas de forma a se selecionar uma solução alcalina que gerassem o melhor balanço risco-benefício para as características desejadas às fibras. Ter corroboração na influência do tratamento na resposta obtida no delineamento.

4.3.1 Caracterização Química – Composicional

Reagentes e soluções: Utilizaram-se as seguintes soluções com ácido sulfúrico (Biotec, pureza 95%, Brasil) nas concentrações de 0.5 M H₂SO₄ (27.19 mL de H₂SO₄ concentrado para 1L de água destilada) e H₂SO₄ 72% (720 mL de H₂SO₄ concentrado para 280 mL de água destilada). Em seguida foi preparada uma solução de Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) (Biotec, pureza 98%, Brasil) e ácido sulfúrico (50g de CTAB em 5L de 0.5 M H₂SO₄). Acetona octan-2-ol (Biotec, pureza 99,5%, Brasil). O procedimento foi realizado seguinte as seguintes etapas:

- (a) Foi pesado 1.0 g de material vegetal (peso 1) em um enlenmeyer de 250 mL.
- (b) Foram adicionados 100 mL da solução de CTAB e algumas gotas de octan-2-ol como agente antiespumante.
- (c) Foi adicionado em um vidro de relógio sobre cada frasco e levados para aquecer em chapa quente por 1 h (temperatura aproximadamente 80-90 °C).
- (d) Foi filtrado o extrato ainda quente em um funil sob leve sucção utilizando um cadinho synter n° 2 com porosidade do cadinho de 16-40 micrômetros devidamente preignitado a 550 ° C e pesado após esfriar em dissecador – peso 2).
- (e) Lavar o resíduo três vezes com 50 mL de água destilada a aproximadamente 95-100 ° C e em seguida com acetona até que a acetona saia cristalina.
- (f) Impor sucção até que a amostra esteja seca e depois seca-la em estufa a 105 ° C por 2 h, esfriar em dissecador e pesar (peso 3). O ADF (Fibra em Detergente Ácido) foi obtido utilizando a expressão $\% ADF = ((\text{peso } 3 - \text{peso } 2) \times 100) / \text{peso } 1$.
- (g) Foi adicionado uma solução de H₂SO₄ 72% (fria) até a metade do funil e homogeneizar com um bastão de vidro. Após drenar naturalmente novamente foi adicionada a mesma quantidade de H₂SO₄ 72% e foi homogeneizado novamente.
- (h) Esperou-se 3 horas e foi filtrado o ácido sob sucção, adicionando água bem quente até estar livre de ácido.
- (i) Foi levado com acetona homogeneizando com bastão de vidro impondo uma sucção até que a amostra estivesse seca e em seguida foi secada novamente em estufa a 105 ° C por 2 h. Em seguida então a amostra foi resfriada em dissecador e pesada (peso 4).
- (j) O funil foi ignitado com a amostra a 550 ° C por duas horas em seguida foi resfriado em dissecador e pesado (peso 5). As quantidades de lignina e celulose foram calculadas da

seguinte forma: % Lignina = ((peso 4 – peso 5) x 100) / peso 1. % Celulose = ((peso 3 – peso 4) x 100) / peso 1 [186].

4.3.2 Teste de tração nas fibras naturais

Antes de ser utilizadas como carga em compósitos foi feito o teste de tração na fibra natural. Para a realização do ensaio de tração foi utilizado uma máquina de ensaios universal de ensaios mecânicos (5982, Instron, USA) com célula de carga 1 kN, resolução de 0,0001 kN, classe de precisão da célula de 0,5 (ISO 7500-1), classe de precisão da velocidade tipo “A” (ASTM 2658) e classe de precisão do deslocamento tipo “A” (ASTM E2309). Adotou-se velocidade de ensaio em 5,0 mm/min e utilizando o software Bluehill 3, versão 3.66.4160 para coleta dos dados.

Preparação do corpo de prova: as fibras com 10,0 cm de comprimento foram cortadas com dimensões de 3,0 mm de largura. Para uma melhor fixação no equipamento de teste de tração as fibras foram coladas nas extremidades de um papel (gramatura 180g/m²) com dimensões de 80,0 x 25,0 mm. Utilizando um estilete foi feito um corte no centro deste papel com dimensões 20,0 x 20,0 mm e as laterais do papel foram cortadas para não interferir no ensaio [187]. Foram realizados teste de tração em cinco corpos de prova.

4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a obtenção das imagens foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (Jeol-IT500 HR, Jeol, Japão). Para a obtenção das imagens as amostras vindas do ensaio de desgaste foram levadas ao metalizador de alto vácuo (DII-29010SCTR Smart coater, Jeol, Japão) por cinco minutos em que recebeu uma camada metálica de uma liga de ouro e platina para tornar a amostra mais condutora e obter uma melhor imagem no MEV. Possibilitando visualizar a estrutura e morfologia das fibras, buscando avaliar o efeito dos tratamentos na superfície das fibras quanto à rugosidade, desfibrilação e etc.

4.3.4 Termogravimetria (TG) / Termogravimetria derivada (DTG)

As análises de TG/DTG foram utilizadas para avaliar: estabilidade e decomposição térmica das fibras sem tratamento. As curvas de TGA/DTG foram obtidas com faixa de temperatura de 25 °C a 700 °C, conduzidas sob atmosfera de nitrogênio (fluxo de 30 ml.min⁻¹), com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. O ensaio foi realizado no analisador térmico simultâneo SDT Q 600, da marca *TA Instruments*, do Laboratório de Materiais Amazônicos e Compósitos – LaMAC da Faculdade de Tecnologia da UFAM.

4.3.5 Transformada de Fourier no Infravermelho (FTIR)

Para observação das modificações dos grupos funcionais antes e após os tratamentos químicos NaOH nas fibras, foi utilizado um equipamento de espectrofotômetro na faixa do infravermelho (IRAffinity - 1S, Shimadzu, Japão). As medidas foram efetuadas na faixa de 4000-400 cm^{-1} e resolução nominal de 4 cm^{-1} . Os dados foram obtidos utilizando o software IRsolution. A medição do espectro de infravermelho das amostras foi obtida pelo método reflexão total atenuada (ATR) utilizando um acessório (MIRacle-10, Shimadzu, Japão) acoplado ao equipamento.

4.3.6 Cristalinidade (DRX)

Os difratogramas de raios X das fibras puras e tratadas foram obtidos em um difratômetro de raios X (Shimadzu, XRD6000), operando a 40 kV/ 40 mA, conduzidos à temperatura ambiente e com ângulos 2θ entre 5 e 60°, com velocidade de varredura de 1° min^{-1} .

O índice de cristalinidade foi obtido pelo método de Segal et al. [188], que contabiliza a diferença entre as intensidades do pico cristalino ($2\theta = 22,5^\circ$) e o halo amorfo ($2\theta = 18^\circ$), conforme descrito na Equação 6 a seguir. Utilizando-se o software ORIGINPRO 2018, foram estimados os índices de cristalinidade com base nas intensidades sob os picos cristalinos e amorfo após a correção da linha de base.

$$I_c(\%) = \left(\frac{I_1 - I_2}{I_1} \right) \times 100 \quad (6)$$

I_1 é a intensidade do pico cristalino, I_2 é a intensidade do pico amorfo e $\%I_c$ é o índice de cristalinidade calculado.

4.3.7 Teor de umidade

Para a determinação do teor de umidade da fibra, 1 grama (g) de fibra foi pesada em um frasco pesa-filtro previamente tarado, a seguir a amostra será seca por 24 horas a 80°C e pesada até massa constante. O teor de umidade será determinado de acordo com a equação 7.

$$Umidade = \frac{P_a - P_{as}}{P_a} \times 100 \quad (7)$$

Onde: Umidade = teor de umidade da fibra; P_a = peso da amostra (g); P_{as} = peso da amostra seca (g).

4.4 Caracterização dos compósitos (PEAD / FIBRA)

A seguir estão descritos as técnicas de caracterização mecânica dos compósitos (PEAD / FIBRA), caracterização térmicas (TG/DTG) e grupos funcionais FTIR, conforme delineamento das tabelas 9 e 10.

4.4.1 Ensaio de Resistência à Tração

Os ensaios mecânicos de resistência à tração dos compósitos poliméricos PEAD / FIBRA foram executados conforme a norma ASTM D 638-14 [183] e as dimensões dos corpos de prova estão de acordo com o tipo I (ver figura 34). Para a realização do ensaio de tração foi utilizado uma máquina de ensaios universal de ensaios mecânicos (5982, Instron, USA) com célula de carga 150 kN, resolução de 0,0001 kN. Adotou-se velocidade de ensaio em 5,0 mm/min e utilizando o software Bluehill 3, versão 3.66.4160 para coleta dos dados. Foram utilizados os corpos de prova conforme formulação do delineamento mostrado nas tabelas 9 e 10 obtendo as propriedades, sob tração, de módulo elástico, de resistência à tração e alongação na ruptura.

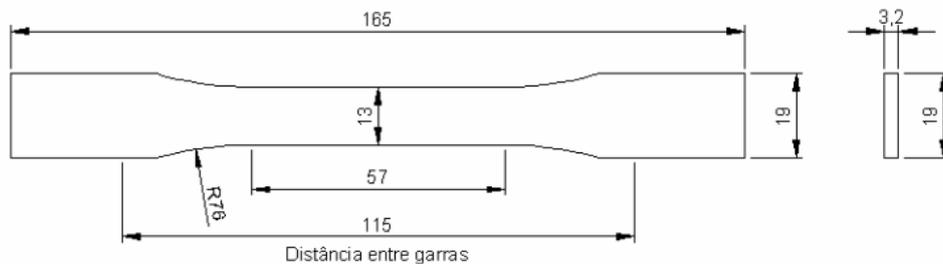


Figura 34. Corpo de prova de tração Tipo I ASTM D 638-14 [172] (dimensões em mm)

4.4.2 Ensaio de Resistência à Flexão em três pontos

Para os ensaios de flexão em três pontos foram utilizados os corpos de prova dos compósitos poliméricos PEAD/FIBRA conforme formulação do delineamento mostrado nas tabelas 9 e 10, de dimensões 115,0 x 12,7 x 3,2 mm (ver figura 35), à temperatura ambiente ($22 \pm 3^\circ\text{C}$), conforme norma ASTM D 790 (2007) [184].



Figura 35. Corpo de prova de flexão ASTM D 790 – 2007 [173] (dimensões em mm)

Para a realização do ensaio de flexão em três pontos foi utilizado uma máquina de ensaios universal de ensaios mecânicos (5982, Instron, USA) com célula de carga 150 kN, resolução de 0,0001 kN e utilizando o software Bluehill 3, versão 3.66.4160 para coleta dos dados. Foi utilizada a razão $L/d = 16$, onde (L) corresponde ao espaçamento entre os suportes e (d) espessura do corpo de prova. O espaçamento entre os suportes (L) calculado foi de 51 mm. A velocidade do ensaio é determinada pela Equação 8 a seguir, descrita na norma ASTM D790 [173]:

$$R = \frac{Z \times L^2}{6 \times d} \quad (8)$$

Em que R é a velocidade de ensaio ($\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$), Z é uma constante que vale $0,01 \text{ min}^{-1}$. Para matriz polimérica (PEAD) e para os compósitos obtidos a velocidade de ensaio foi de $1,38 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

O deslocamento máximo é determinada pela equação 9, admitindo a deformação máxima permitida de $r = 5\%$. Para matriz polimérica (PEAD) e para os compósitos obtidos o deslocamento máximo foi de $6,77 \text{ mm}$.

$$D = \frac{r \times L^2}{6 \times d} \quad (9)$$

A seguir, na Figura 36 é apresentado um esquema do ensaio de flexão. Foram obtidas as seguintes informações: módulo de elasticidade em flexão e tensão máxima à flexão.

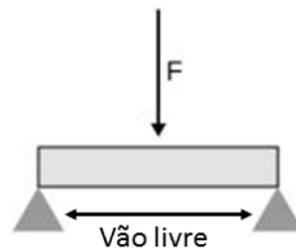


Figura 36. Esquema do ensaio de flexão mostrando o vão utilizado para o ensaio: 51 mm

4.4.3 Ensaio de Resistência ao Impacto Izod

Para o teste de impacto Izod utilizou-se uma máquina de ensaio de impacto por pêndulo em plásticos (IT504, Tinius Olsen, USA). Para a execução do entalhe nos corpos de prova, utilizou-se a fresa entalhadora motorizada para usinagem em amostras para teste de impacto do tipo Izod/Charpy (Notchvis, CEAST, USA). O ensaio de impacto foi realizado de acordo com o procedimento da ASTM D 256-04 [185] com dimensões conforme mostra a figura 37. Foram utilizados os corpos de prova conforme formulação do delineamento mostrado nas tabelas 9 e 10.

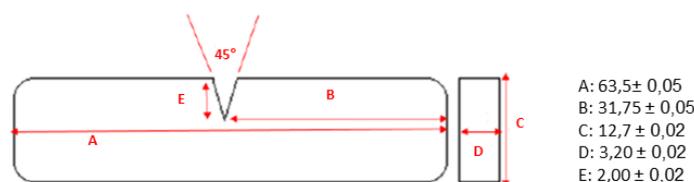


Figura 37. Corpo de prova de resistência ao impacto ASTM D 256-04 [174] (dimensões em mm)

4.4.4 Transformada de Fourier no Infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção no infravermelho dos compósitos (PEAD / FIBRA) foram obtidos em um equipamento de espectrofotômetro na faixa do infravermelho (IRAffinity - 1S, Shimadzu, Japão). As medidas foram efetuadas na faixa de 4000-400 cm^{-1} e resolução nominal de 4 cm^{-1} . Os dados foram obtidos utilizando o software IRsolution. A medição do espectro de infravermelho das amostras foi obtida pelo método reflexão total atenuada (ATR) utilizando um acessório (MIRacle-10, Shimadzu, Japão) acoplado ao equipamento.

4.5 Eficiência dos Nanocompósitos Híbridos (PEAD / FIBRA / NPCu)

As eficiências virucidas e bactericidas dos nanocompósitos híbridos conforme delineamento de mistura da tabela 11 será analisada de acordo com as técnicas normativa ISO 18184:2019 e 22196 respectivamente.

4.5.1 Análises Virucidas dos Nanocompósitos Híbridos (PEAD / FIBRA / NPCu)

As análises virucidas foram realizadas no Laboratório de Virologia Aplicada – MIP – UFSC, usado Coronavírus murino (MHV-3) (Linhagem - L929 – ATCC CCL-1 CCL-1-Fibroblasto de rato – permissiva ao MHV-3) e Adenovírus humano (HAdV-2) (Linhagem - A549 – ATCC- CCL-185 – Carcinoma de pulmão humano – permissiva ao HAdV-2) com modelos virais envelopados e não envelopados respectivamente. Os testes seguirão a normativa ISO 18184:2019 pra superfícies plásticas e não porosas. Serão analisadas réplicas e duplicatas

de todas as possibilidades conforme delineamento de misturas da tabela 11 e amostras com melhores resultados do modelo de superfície de resposta da tabela 10.

4.5.2 Análises Bactericidas dos Nanocompósitos Híbridos (PEAD / FIBRA / NPCu)

As análises bactericidas foram realizadas no Laboratório de bacteriologia clínica – LABAC – Universidade Federal de Uberlândia. O teste antimicrobiano utilizado foi baseado no padrão internacional para superfícies plásticas (ISO 22196). A capacidade antibacteriana foi avaliada contra *L. monocytogenes* (ISP 6508). As bactérias foram cultivadas no caldo de cultura de Mueller Hinton a 37 °C por 16 h. A cultura resultante foi então transferida para um meio frasco e padronizado para 10⁶ CFU/ml medindo a densidade óptica a 600 nm. Uma gota desta solução foi depositada na superfície dos nanocompósitos, de dimensões 1 × 1 cm², e então incubadas por 1 e 2 h. As amostras foram lavadas com 10 ml de uma solução contendo 0,88 % em peso de NaCl e 1 % em peso de Tween 80. Isso foi realizado para arrastar as bactérias incubadas na superfície do nanocompósito. Posteriormente, 40 µl da solução com bactérias arrastadas foram transferidos para um meio nutriente, ágar Mueller Hinton, e incubado por 16 h a 37 °C. Após a incubação, as colônias foram contadas. Os experimentos foram repetidos 2 vezes.

4.6 Análises Estatísticas dos Dados

Os dados quantitativos foram submetidos à análise de variância a 5% de significância seguida de análise de regressão ou teste de Tukey para comparação de médias, quando necessário. Modelos de regressão quadráticos foram ajustados para as propriedades mecânicas do material a partir dos dados gerados no delineamento de mistura. A importância dos componentes do modelo foi avaliada por análise de variância e apenas os efeitos significativos foram mantidos. O nível de significância adotado foi de 5%. Os modelos finais foram utilizados para construir as superfícies de resposta empregadas na interpretação dos resultados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estudo de seleção dos pré-tratamentos químicos das fibras

A fim de se determinar os pré-tratamentos químicos adequados para as fibras de Piriquiteira (*Cochlospermum orinocense*) a serem incorporadas aos compósitos, testes prévios foram feitos realizando uma varredura de concentrações de soluções alcalinas de forma a se selecionar uma solução alcalina que gerassem o melhor balanço risco-benefício para as características desejadas às fibras, e assim, corroborar com resultados do delineamento estatístico dos compósitos.

5.1.1 Caracterização Química das Fibras

Nesta etapa do trabalho quatro diferentes tipos de fibras foram caracterizados: fibra *in natura* (Figura 38 a), fibra tratada na concentração (NaOH 2%) m/v (Figura 38 b), fibra tratada na concentração (NaOH 5%) m/v (Figura 38 c) fibra tratada na concentração (NaOH 10%) m/v (Figura 38 d). Notou-se um escurecimento das fibras com a realização dos tratamentos, o que se deve, possivelmente, à remoção de parte da lignina, deixando a lignina residual mais exposta à oxidação.

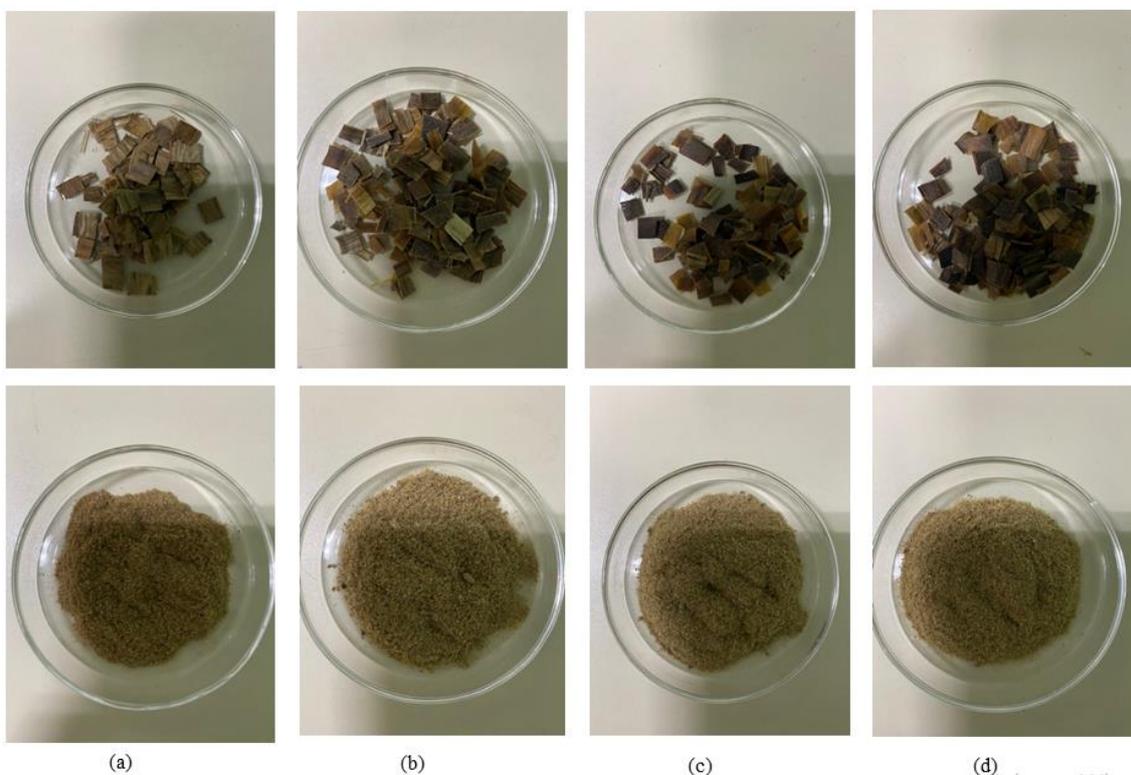


Figura 38. (a) Fibra *in natura*, (b) Fibra NaOH 2%; (c) Fibra NaOH 5%; (d) Fibra NaOH 10%

A fibra de Piriquiteira (*Cochlospermum orinocense*) é composta basicamente por três elementos: celulose, hemicelulose e lignina. Esses três componentes são uns dos principais fatores que atuarão como reforço mecânico para o compósito polimérico. Dentre esses três componentes, a celulose aparece como a mais abundante na fibra de Piriquiteira, fato desejável, pois a celulose é que promoverá o maior reforço mecânico para a matriz polimérica.

A caracterização química feita no estudo abrangeu os seguintes componentes: teores de celulose, lignina e umidade. Os resultados apresentam os valores médios e respectivos desvios padrão da caracterização química (Tabela 12) evidenciam elevados teores de celulose nas fibras, sendo que houve um aumento gradual ao longo das modificações. O tratamento alcalino NaOH 10% m/v foi o que se mostrou mais satisfatório, com um incremento 7,66%.

Os teores de lignina nas fibras foram reduzidos com os tratamentos feitos. Esta redução também ficou mais evidente na fibra tratada NaOH 10% m/v. As reduções nas quantidades de lignina, respectivamente, na fibra NaOH 2% m/v foram de 16,12%, NaOH 5% m/v foram de 16,79% e NaOH 10% m/v foram de 24,43% em comparação com a fibra *in natura*. Segundo Bledzki e Gassan [191], o processo de mercerização retira parte da lignina e reduz o grau de agregação das fibras.

A absorção de água na parede celular destes materiais deve-se aos grupos hidroxila que interagem com a água por meio de ligações de hidrogênio. A umidade intumescce a parede celular da fibra celulósica, até sua saturação, e então passa a ocupar os espaços livres entre os feixes de fibras [192]. O teor de umidade encontrado nas fibras vegetais em geral está entre 5 e 10 % [193]. Segundo Symington et al [194], a remoção da lignina e hemicelulose auxilia na redução nas propriedades higroscópicas das fibras. No ensaio de umidade realizado houve leve aumento de 9,27 % para 11,27 % da fibra *in natura* para tratada NaOH 2% m/v, respectivamente e para os tratamentos NaOH 5% e NaOH 10% m/v os valores ficaram em 10,23% e 10,20% respectivamente. Esse efeito já foi observado em trabalhos apresentados na literatura [195], estando associado à extração da lignina e hemicelulose tornando as hidroxilas da celulose mais expostas a ação da absorção da água [196].

Tabela 12. Caracterização química das fibras de Piriquiteira *in natura* e tratadas (em % m/m).

Fibra	Celulose	Lignina	Teor de Umidade
<i>In Natura</i>	60,15±0,014	12,03±0,325	9,27±0,153
NaOH 2%	62,18±0,018	10,09±0,234	11,27±0,153
NaOH 5%	62,69±0,035	10,01±0,1860	10,23±0,058
NaOH 10%	64,76±0,012	9,09±0,2648	10,20±0,100

Assim, conclui-se previamente que as modificações realizadas nas fibras mostraram-se eficientes e os resultados obtidos são favoráveis à obtenção de compósitos com uma melhor interação matriz-reforço, uma vez que, elevados teores de celulose facilitam o entrelaçamento das fibras com a matriz polimérica.

5.1.2 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica muito frequentemente utilizada para caracterizar fibras lignocelulosicas através de algumas bandas características de seus constituintes [197]. A parede celular das fibras é composta principalmente por celulose. A celulose apresenta estrutura química linear com grau de polimerização (n) da ordem de 3000.

A estrutura química dos componentes da fibra de piriquiteira (*Cochlospermum Orinocense*) *in natura* e tratadas (2%, 5% e 10%) (m/v) foi analisada utilizando a técnica FTIR-ATR, sendo as principais bandas de absorção mostradas na Figura 39, onde são observadas as bandas características das fibras vegetais compostas por celulose, hemicelulose e lignina.

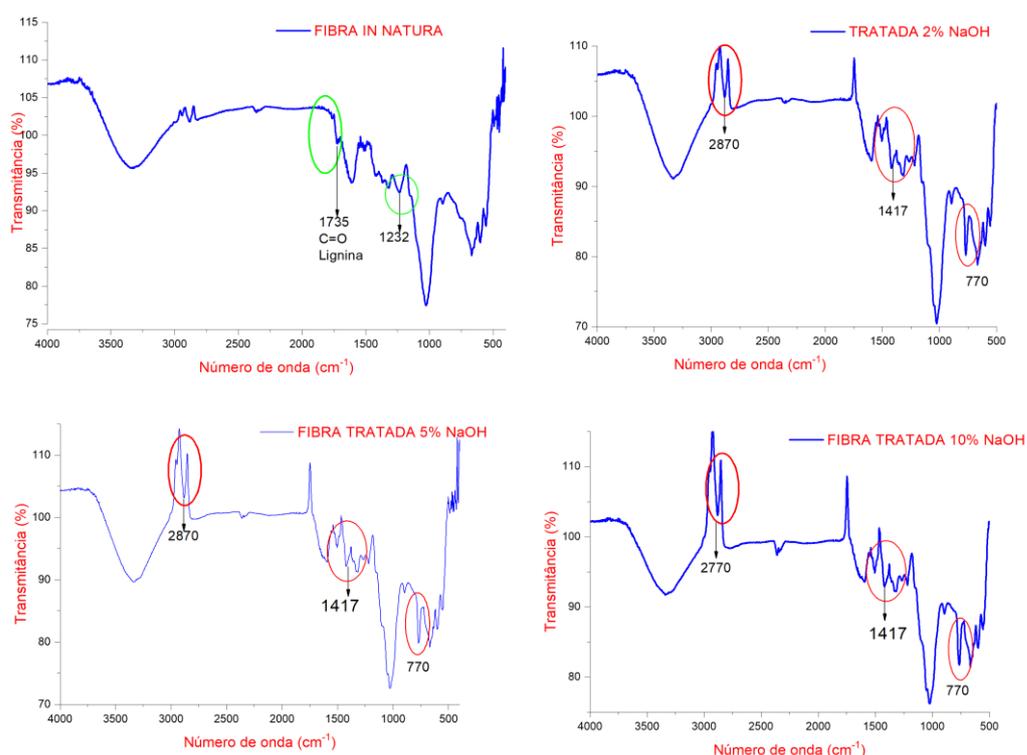


Figura 39. Espectros de infravermelho obtido para a fibra *in natura* (*Cochlospermum Orinocense*) (a), Tratada NaOH 2% (m/v) (b), Tratada NaOH 5% (m/v) (c), (d) Tratada NaOH 10% (m/v).

Em todas as amostras há a presença de bandas da região entre $3300-3500\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento das ligações OH (hidroxilas) podendo estar relacionada à celulose, lignina, hemicelulose e água [198,199]. Na curva de FTIR da amostra *in natura* há presença da banda de 1736 cm^{-1} referente ao estiramento de ligação C=O do ácido carboxílico da lignina ou do grupo éster da hemicelulose [199, 200]. Há também a presença da banda de 1232 cm^{-1} referente à deformação ou curvatura das ligações C-H, C-O e C-O-C de muitos grupos presentes na lignina [198]. O desaparecimento dessas bandas após o tratamento indica remoção parcial ou quase total de lignina e hemicelulose promovida por ele. Nas fibras tratadas houve o aparecimento das bandas em 2870 e 1417 cm^{-1} correspondente à flexão simétrica da ligação CH_2 encontrada na celulose [201]. O aparecimento dessas bandas corrobora ainda mais a eficiência na remoção de componentes amorfos tais como lignina e hemicelulose.

5.1.3 Avaliação da cristalinidade das fibras por DRX

O índice de cristalinidade de um material está diretamente ligado às suas propriedades mecânicas, a quantidade de celulose que se encontra em estado cristalino, e é um dos fatores importantes para determinar as propriedades mecânicas dos materiais ligno-celulósicos. A partir desse valor pode se inferir se o material é mais ou menos denso, uma vez que quanto mais cristalino é o material, menos espaço vazio terá. [202]. No caso das fibras naturais vegetais, o componente que confere o caráter cristalino ao material é a celulose. Ela apresenta-se de forma organizada e em longas cadeias, com ligações intermoleculares fortes (ligação de hidrogênio entre as macromoléculas de celulose). Por ser uma estrutura cristalina altamente organizada e fortemente ligada, a celulose confere rigidez e ao mesmo tempo flexibilidade à estrutura da planta [203]. Logo, a maior quantidade de celulose no material tende a revelar um elevado índice de cristalinidade para o material.

A Figura 40 apresenta o difratograma da fibra *in natura* periquiteira (*Cochlospermum orinocense*), fibra com tratamento NaOH 2%, fibra com tratamento NaOH 5% e fibra com tratamento NaOH 10%, com o pico principal em $22,5^\circ$ correspondente ao plano (002) de difração da celulose nativa, o segundo pico mais alargado em $18,0^\circ$ que corresponde aos planos (101) e um terceiro pico em $34,5^\circ$ que corresponde ao plano (040). Esses picos correspondem aos planos cristalográficos da celulose tipo 1 [204].

O difratograma (Figura 40) obtido para a fibra *in natura* e tratadas NaOH apresentaram comportamentos típicos de estruturas semicristalinas. Neles estão evidenciados dois picos principais bem definidos referentes às fases amorfa e cristalina dos materiais. O pico de menor intensidade (I_2) é referente à fase amorfa e se encontra próximo de $2\theta=18^\circ$, já, o pico mais elevado (I_1) está relacionado à fração cristalina e está próximo de $2\theta=22,5^\circ$.

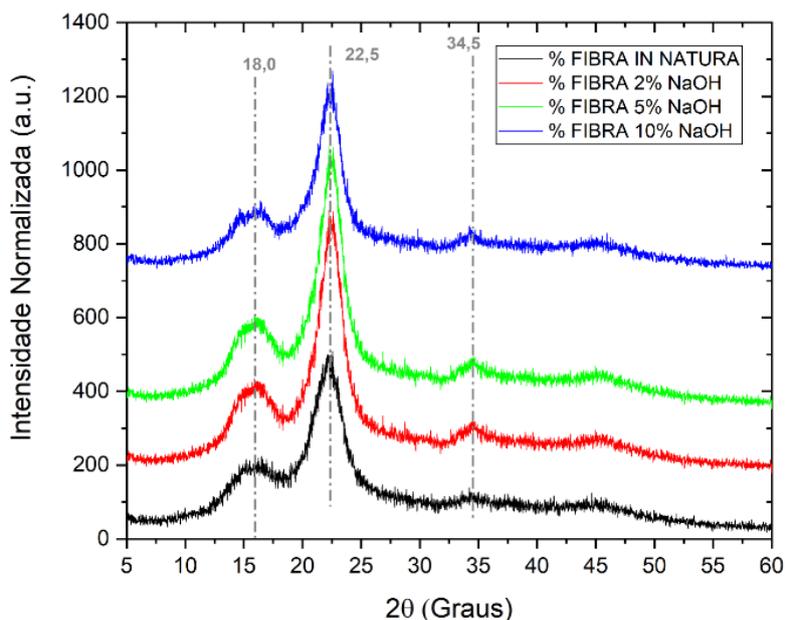


Figura 40. Difratograma da fibra *in natura* periquiteira (*Cochlospermum orinocense*) e tratamentos NaOH (2, 5 e 10)%

As análises de DRX das fibras *in natura* e tratada foram comparadas quanto ao índice de cristalinidade, por meio do método desenvolvido por Segal e colaboradores [188] e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 13. O índice de cristalinidade foi obtido pela Equação 6.

Tabela 13. Índice de cristalinidade calculado para as fibras pelo método de Segal et al. [188].

Material	I_1	I_2	I_C
Fibra <i>in natura</i>	435,5	221,0	51,54%
Fibra NaOH 2%	672,0	251,0	62,64%
Fibra NaOH 5%	672,0	259,0	64,43%
Fibra NaOH 10%	498,5	175,5	64,79%

5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As fibras de Piriquiteira (*Cochlospermum orinocense*) foram analisadas por MEV, permitindo visualizar características morfológicas da superfície e comparar os efeitos dos diferentes tratamentos químicos aplicados. Cabe salientar que a denominação “fibra” aqui utilizada, a rigor, se refere a um feixe de fibrilas agregadas em uma morfologia fibrosa.

A figura 41 mostra uma superfície de uma fibra Piriquiteira (*Cochlospermum orinocense*) *in natura* representativa, possibilitando visualizar as diversas fibrilas que a

constituem, o que gera certa rugosidade e irregularidade no formato. É possível ainda observar partículas aderidas à superfície, que podem ser tanto espécies inorgânicas, como partículas minerais, quanto orgânicas, como cutículas (ceras foliares).

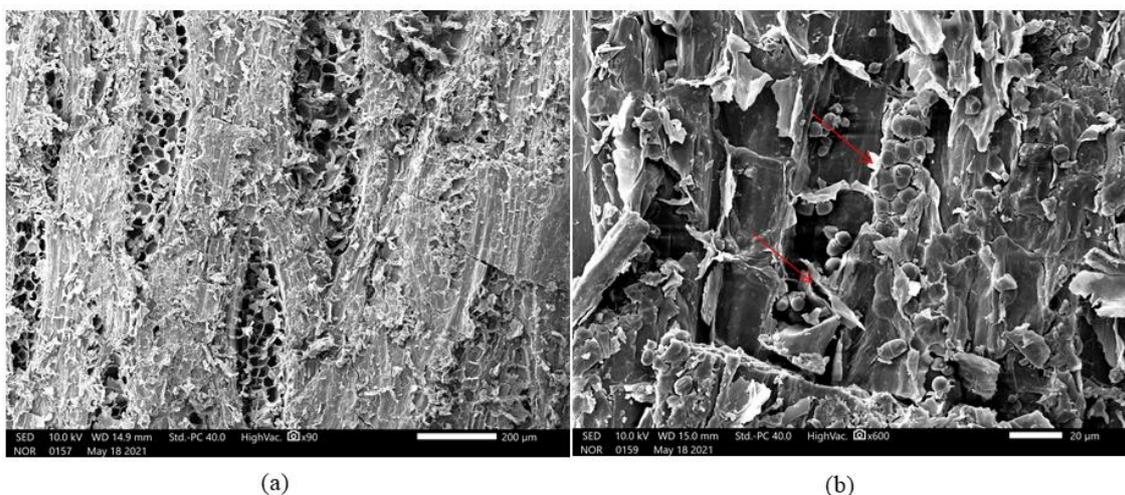


Figura 41. Micrografia (a) 90x; (b) 600x da fibra de Piriquiteira (*Cochlospermum orinocense*) *in natura*.

Podem ser observadas, as camadas de cutículas revestem a fibra com uma cobertura em formato de couraça e as partículas globulares se apresentam como saliências fixadas em cavidades específicas da própria fibra. Essas irregularidades são características naturais externas (cutículas e partículas globulares) que se instalam na superfície das fibras e propiciam uma morfologia irregular. Compostos esses que conferem impermeabilidade das fibras contra a absorção de água externa [205].

A figura 42 mostra as fibras pré-tratadas com soluções de NaOH na concentração (NaOH-2%) m/v.

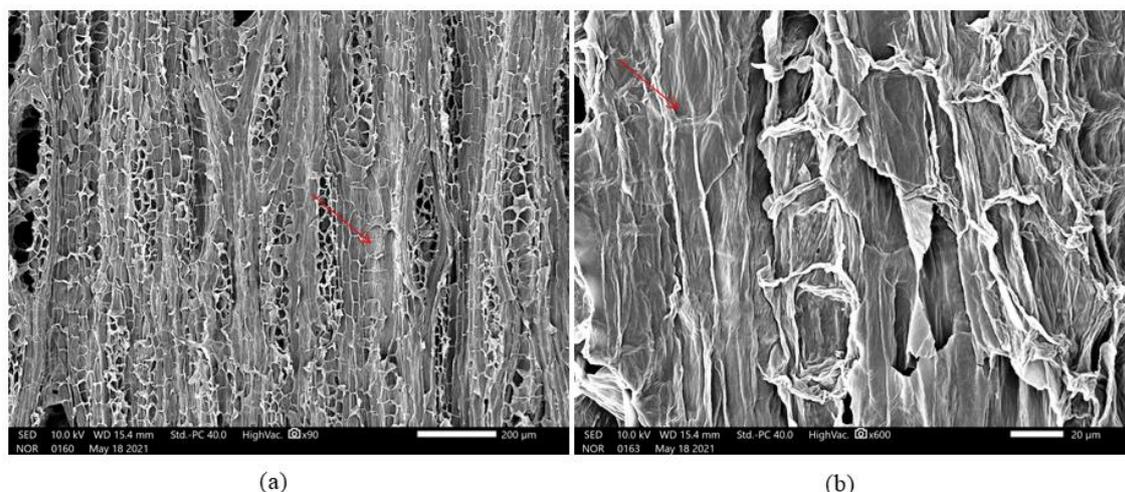


Figura 42. Micrografia (a) 90x; (b) 600x da fibra de Piriquiteira (*Cochlospermum orinocense*) com tratamento NaOH 2% (m/v).

É possível notar o aumento de rugosidade na superfície. Como esperado, o processo de mercerização da fibra ocorre o aumento da rugosidade é consequência da remoção de hemicelulose, boa parte da lignina e revestimentos cerosos das fibras, expondo as fibrilas e seus contornos e, com isso, aumentando a área superficial da fibra. Isso gera um aumento de rugosidade superficial juntamente a uma maior exposição de grupos hidrofílicos da celulose [206]. Uma superfície mais rugosa é benéfica, para uma posterior adesão entre a fibra e uma matriz polimérica, pois ocorre uma melhora na interface entre fibra/matriz [207].

É possível notar também, por MEV, que a degradação superficial da fibra é pequena e não é possível mais distinguir a grande presença da camada de cutícula, das partículas globulares nem das cavidades onde se encontravam as partículas globulares.

O processo de degradação da superfície da fibra, apresentado na Figura 43 a, mostrou-se mais intenso e as microfibras resultaram em uma condição de maior afastamento. Condição em que a degradação mostra que atingiu a estrutura fibrosa separando as microfibras celulósicas muito provavelmente como consequência da reação entre a lignina da fibra de piriquiteira e a solução de NaOH. Este resultado evidencia que uma concentração maior de (NaOH-5%) m/v promove uma degradação também maior da lignina, através da reação de hidrólise básica [208]. É possível notar o aumento de rugosidade na superfície progressivo com o aumento da concentração de solução alcalina e, com isso, aumentando a área superficial da fibra. As micrografias revelam que o ataque químico à superfície da fibra promoveu um início de desfibrilação, aumentando a superfície de contato da fibra.

Houve o aumento da área superficial da fibra, como pode ser visto na Figura 43 b. A morfologia da fibra (NaOH 5%) m/v favorece a boa adesão com a matriz polimérica, pois sua superfície é rugosa e a área de contato bem superior à fibra *in natura*. Ainda, a mercerização não foi agressiva o suficiente para que houvesse quebra das ligações glicosídicas da cadeia celulósica, mostrando novamente que o tratamento foi adequado na remoção dos componentes estruturais não cristalinos.

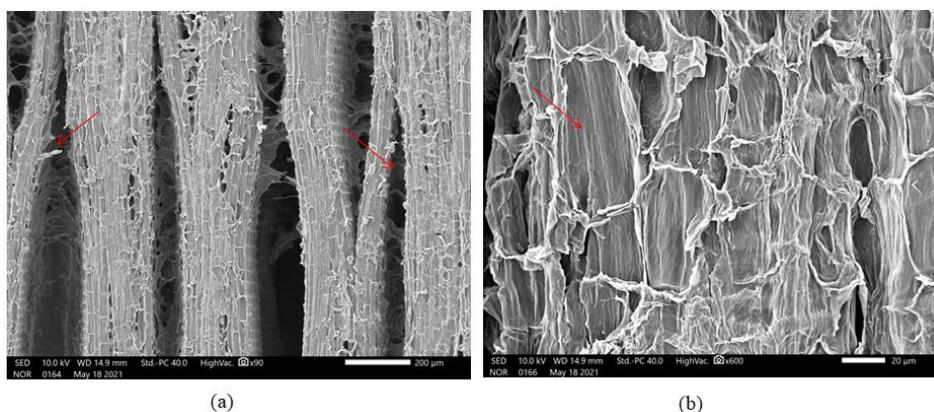


Figura 43. Micrografia (a) 90x; (b) 600x da fibra de Piriquiteira (*Cochlospermum orinocense*) com tratamento NaOH 5% (m/v).

Na Figura 44 se observam a amostra de fibra de piriquiteira colocadas em solução de hidróxido de sódio (NaOH-10%) m/v, nesta condição a fibra, o processo de desfibrilação é mais intenso e ruptura da microfibrila em que os vazios deixados pela lignina são tão pronunciados que as microfibrilas começam a se separar individualmente. Considerando que até 12% da fibra de piriquiteira são compostos por lignina, os danos causados pelos tratamentos com hidróxido de sódio podem ser pouco significativos para as fibras.

Nesse caso, o (NaOH 10%) m/v já promove uma desfibrilação parcial mais intensa, observada através da posição das fibrilas, visto que o NaOH ataca principalmente a lignina e hemicelulose da estrutura, além de parte da celulose cristalina [209], como observado na caracterização química dessa fibra, gerando frações de betacelulose. Dessa forma, a coesão da fibra é comprometida e as fibrilas passam a ser atacadas diretamente pelo (NaOH 10%). Esse é um tratamento mais agressivo que os tratamentos anteriores, logo era esperado que a ação na superfície da fibra fosse maior na fibra. Por um lado é desejável que haja o aumento da área superficial da fibra para o próximo tratamento a ser aplicado, porém a desfibrilação vigorosa pode ser prejudicial, pois a mercerização é um tratamento vigoroso e pode promover o rompimento da fibrila, prejudicando a adesão e reforço no compósito de matriz polimérica.

Observa-se ainda que as fibrilas estejam separadas umas das outras, sinal de que o NaOH foi capaz de solubilizar grande parte da lignina e hemicelulose presentes na superfície, aumentando assim a quantidade de alfacelulose total da fibra, como visto na caracterização lignocelulósica.

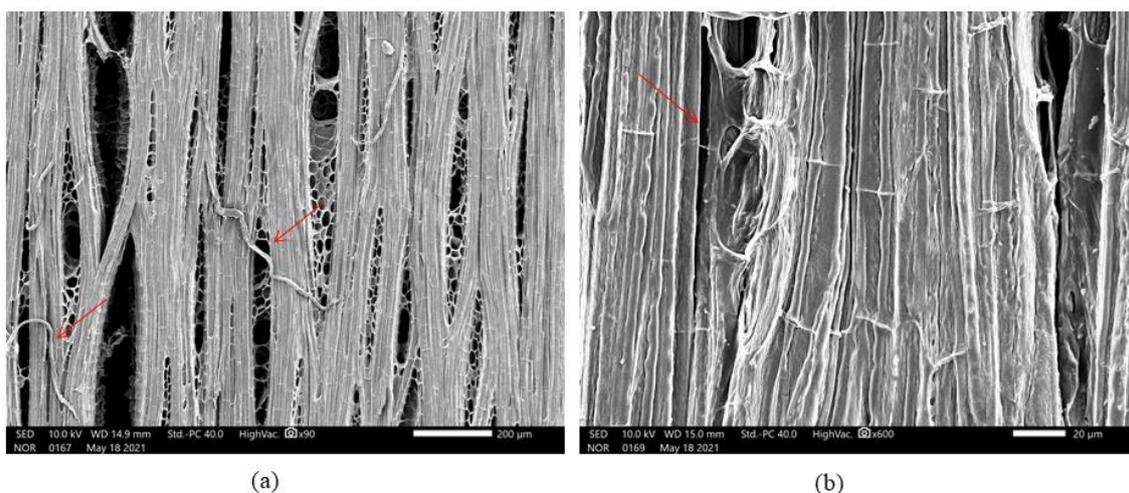


Figura 44. Micrografia (a) 90x; (b) 600x da fibra de Piriquiteira (*Cochlospermum orinocense*) com tratamento NaOH 10% (m/v).

5.1.5 Caracterização Mecânica da Fibra *in Natura*

Os resultados médio obtidos de resistência à tração da fibra de piriqueteira *in natura* ($38,97 \pm 23,91$ MPa) (ver figura 45) e (Tabela 15) está abaixo dos resultados obtidos por algumas fibras vegetais. Contudo as características morfológicas, químicas e físicas contribuem com a utilização da fibra para fabricação de compósitos lignocelulósicos. Pesquisa recente de 2021, Pereira et al., [210] sobre as propriedades mecânicas de fibras naturais, apresentaram as comparações os valores dos módulos de elasticidade das fibras de coco (2,5 GPa) e piaçava (1,07GPa) e a resistência à tração das mesmas 95MPa e 134,58MPa respectivamente, sendo possível observar que os valores são menos significativos, ou seja, o comportamento da fibra piriqueteira é mais eficiente nessas propriedades de tração, as fibras dependem do diâmetro, ângulos, volume, ligações químicas, densidade, falha na estrutura e quantidade de celulose e lignina.



Figura 45. (a) Corpo de prova da fibra *in Natura*; (b) Tensão à Tração x Deformação da fibra *in Natura*

Tabela 14. Propriedades mecânicas à tração da fibra *in natura*

Amostra	Tensão Máxima à Tração [MPa]	Módulo de Elasticidade [GPa]	Deformação à Tração [mm]
Fibra <i>in natura</i>	$38,97 \pm 23,91$	$2,93 \pm 2,21$	$2,39 \pm 1,28$

5.1.6 Termogravimetria (TG/DTG) – Fibra *in Natura*

As fibras naturais já são consideradas como compósitos naturais devido à forma como estão organizadas, onde as fibrilas de celulose atuam como reforço e a lignina com a hemicelulose, por sua vez, se comporta como matriz [211]. A análise térmica foi realizada

para avaliar o comportamento da fibra extraída do caule da árvore (*Cochlospermum orinocense*), realizamos a análise termogravimétrica (TG) e seu derivado termogravimétrico (DTG) conforme mostra figura 46. Observações das análises: O primeiro pico está relacionado há uma leve perda de massa à água, em torno de (100 ° C – 12,2% massa), mesmo que o material esteja in natura, a fibra mostrou-se termicamente estável, e aproximadamente (340 ° C – 42,09% massa) outra perda ocorreu, observado com uma massa mais alta, na qual ocorre a degradação das regiões amorfas da celulose. Enquanto o terceiro pico em aproximadamente (390 ° C – 60,83% massa) está relacionada à degradação da fase cristalina da fibra, tais fenômenos térmicos estão de acordo com a literatura [212].

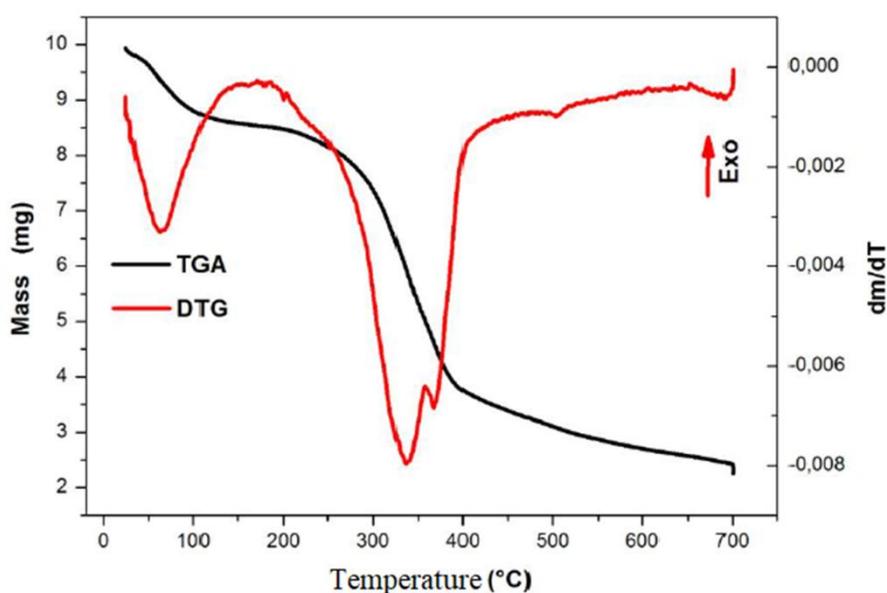


Figura 46. Comportamento Térmico da fibra *in Natura* (*Cochlospermum orinocense*).

5.2 Processamento dos Compósitos Delineamento Fatorial Completo

Depois de tratadas, as fibras lignocelulósicas foram secas para que não houvesse interferência da umidade no processamento dos compósitos. A água, quando presente, pode acelerar o processo de degradação dos materiais, visto que os processamentos (extrusão e injeção), geralmente, são feitos em torno da temperatura de fusão de cada polímero e sob efeito de cisalhamento imposto pela rosca. Além disso, a água pode agir como um agente de separação na interface fibra-matriz, prejudicando a adesão e conseqüentemente acarretando em uma queda das propriedades mecânicas do material, visto que bolhas no material, fibras mal aderidas à matriz e água durante o processamento podem atuar como concentradores de tensão no material final, levando a uma falha no material e a um tempo de vida menor que o normal. Da mesma

forma, o PEAD utilizado para a fabricação dos compósitos foi seco em estufa para garantir que não houvesse umidade aderida em sua superfície ou aprisionada dentro do material.

Com o objetivo de comparar fielmente os materiais, todos os procedimentos realizados com os compósitos foram realizados com o polímero puro (extrusão). Isso se deve ao fato de que sempre após qualquer processamento, há mudança nas propriedades mecânicas do material, por menores que sejam elas interferem ainda interferem e tornam a comparação de resultados entre os compósitos e polímero puro inviável.

Figura 47 mostra o processo de fabricação dos compósitos dos 21 CP's PEAD e fibra *in natura* nas concentrações de 5% a 30%, Teor de NaOH de 0 a 10% e Rotação de 40 a 60 RPM conforme mostrada na tabela 9. Iniciando com a mistura da fibra e PEAD em saco plástico de forma manual e despejado na extrusora para fabricação de fios, em seguida os fios são cortados em granulador e finalizando na moldagem dos corpos de prova no processo de injeção plástica. A coloração dos corpos de prova variou de uma tonalidade marrom claro até um marrom pouco mais escuro, quando observado o compósito com concentração de 30% de fibra.

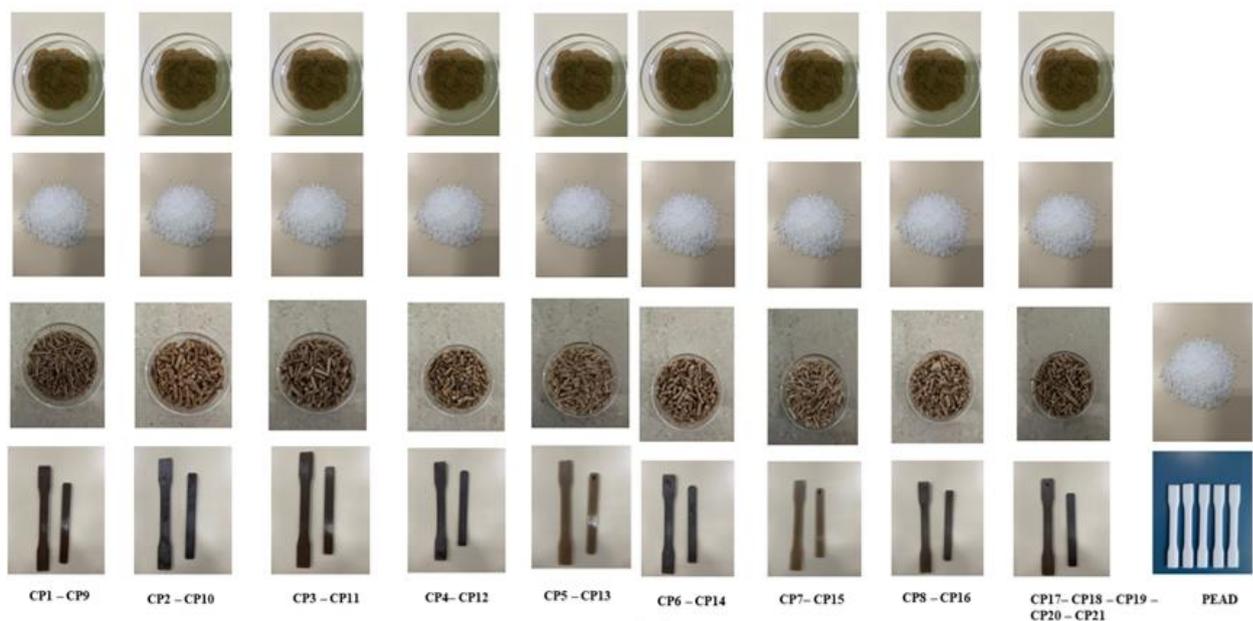


Figura 47. Processo de fabricação dos compósitos Delianamento Fatorial Completo

5.2.1 Caracterização Mecânica – Delineamento Fatorial Completo

Através do fatorial completo foi possível verificar se a região trabalhada estava próxima ou não da região de ótimo, ou seja, se a combinação que seria encontrada seria um ótimo global, ou somente um ótimo local. Para isso, foram realizados 2³ experimentos, com uma replicagem, somados a cinco pontos centrais, que totalizam 21 ensaios. A matriz de experimentos com os respectivos resultados obtidos para as respostas estudadas são mostrados na Tabela 15.

Tabela 15. Respostas Obtidas - Planejamento fatorial completo experimental

Matriz de Experimentos				PEAD	Resposta					
Amostra	FIBRA	RT	T. NaOH		σ_T	E_T	ϵ_T	σ_F	E_F	R_I
CP01F	5	40	0	95	18,85	540	14,56	17,08	560	22,21
CP02F	30	40	0	70	16,76	830	8,79	15,42	870	23,63
CP03F	5	60	0	95	19,02	510	15,60	18,52	510	22,74
CP04F	30	60	0	70	15,87	710	9,33	16,64	820	23,97
CP05F	5	40	10	95	19,93	460	15,05	21,65	860	21,04
CP06F	30	40	10	70	18,52	960	10,37	20,43	1130	22,43
CP07F	5	60	10	95	20,92	440	18,22	20,72	895	21,64
CP08F	30	60	10	70	18,98	940	12,72	20,26	816	22,11
CP09F	5	40	0	95	19,06	470	15,89	19,07	680	22,69
CP10F	30	40	0	70	17,85	940	9,54	16,36	720	23,54
CP11F	5	60	0	95	19,31	450	16,03	18,75	495	22,26
CP12F	30	60	0	70	16,95	650	8,16	15,96	844	23,44
CP13F	5	40	10	95	20,32	460	17,79	23,29	690	21,69
CP14F	30	40	10	70	19,54	960	11,93	22,12	1060	21,24
CP15F	5	60	10	95	20,30	460	16,58	23,11	750	20,43
CP16F	30	60	10	70	19,68	620	12,67	20,94	846	21,78
CP17F	17,4	50	5	82,5	21,02	740	13,60	22,50	970	25,68
CP18F	17,4	50	5	82,5	20,78	710	14,09	21,94	930	24,86
CP19F	17,4	50	5	82,5	20,86	870	12,68	21,39	950	24,54
CP20F	17,4	50	5	82,5	20,69	720	13,82	21,79	1040	26,32
CP21F	17,4	50	5	82,5	21,43	660	13,82	21,07	980	25,61

RT – Rotação da extrusora (40-60) RPM	σ_T – Tensão máxima em tração (MPa)
Fibra Piriquiteira (5-30 %) m/m	E_T – Módulo de Elasticidade em tração (MPa)
T. NaOH - Tratamento Químico NaOH (0-10 %) v/v	ϵ_T – Deformação (%)
PEAD – Polietileno de alta densidade (0-100 %) m/m	σ_F – Tensão máxima em flexão (MPa)
	E_F – Módulo de Elasticidade em flexão (MPa)
	R_I – Resistência de Impacto (J/m)

Após o processamento dos dados, foram feitas as análises de significância dos fatores individuais e suas interações, bem como a dos pontos centrais. Essa análise foi baseada nos valores de Valor-P, através dos quais foi possível a verificação da proximidade ou não da região de ótimo. Estes valores estão relacionados na Tabela 16, onde os valores em negrito indicam os fatores ou interações significativas.

Tabela 16. Análise significância das respostas analisadas

Valor-P	σ_T	E_T	ε_T	σ_F	E_F	R_I
Fibra (%)	0,000	0,000	0,000	0,130	0,000	0,008
Rotação (RPM)	0,916	0,031	0,155	0,063	0,046	0,967
Teor NaOH	0,000	0,570	0,000	0,000	0,000	0,000
Fibra*Rotação	0,192	0,064	0,806	0,062	0,263	0,670
Fibra*Teor NaOH	0,050	0,170	0,101	0,013	0,213	0,420
Rotação*Teor NaOH	0,141	0,819	0,209	0,010	0,329	0,744
Fibra*Rotação*Teor NaOH	0,344	0,954	0,392	0,081	0,005	0,757
Ponto Central (PC)	0,000	0,063	0,556	0,003	0,000	0,000
R ² Ajustado	90,55%	79,30%	90,66%	88,37%	85,32%	87,33%

Observou-se na Tabela 16 que os Valor-P dos pontos centrais (PC) para a tensão máxima em tração, tensão máxima em flexão e módulo de elasticidade em flexão (valores em negrito) são menores que 0,05, indicando que a região trabalhada foi a região de ótimo para essas respostas. No caso do módulo de elasticidade em tração e deformação em tração, o Valor-P apresentou um valor maior que 0,05 mostrando que para esta resposta, a região em questão, não foi a melhor, ou seja, não foi à região de ótimo. Porém, mesmo obtendo uma resposta fora da região de ótimo, este valor ainda foi satisfatório para os propósitos do trabalho. Sendo assim, foi possível passar para a próxima fase, o modelamento e otimização dos experimentos, partindo do princípio que a região utilizada, foi à região de ótimo para praticamente todas as respostas. Este passo foi importante, pois a utilização da técnica de análise baseada na metodologia da superfície de resposta, só se justifica quando se tem a certeza de que a região de trabalho é a correspondente ao ótimo.

5.2.1.1 Caracterização Mecânica – Tensão em Tração σ_T

A Figura 48 apresenta o gráfico de Pareto dos efeitos para os fatores: Fibra (%) (A), rotação (RPM) (B) e Teor NaOH (C), individuais e combinados, mostra os valores absolutos dos efeitos padronizados desde o maior efeito até o menor efeito para resposta tensão máxima em tração (σ_T).

Conforme análise do gráfico, as barras que cruzam a linha de referência (em 2,179), são consideradas estatisticamente significativas. Nesse caso, observa-se que os fatores avaliados apresentam influência significativa no desvio médio para resposta tensão máxima em tração (σ_T) (com 95% de confiança) são: Os fatores individuais Teor NaOH (C), Fibra (%) (A) e fatores de interação (AC) que representa a interação entre a Fibra (%) e Teor NaOH. Portanto, enfatiza-se que as variáveis mais influentes entre os fatores no desvio da tensão máxima em tração (σ_T) são as (C), (A) e (AC).

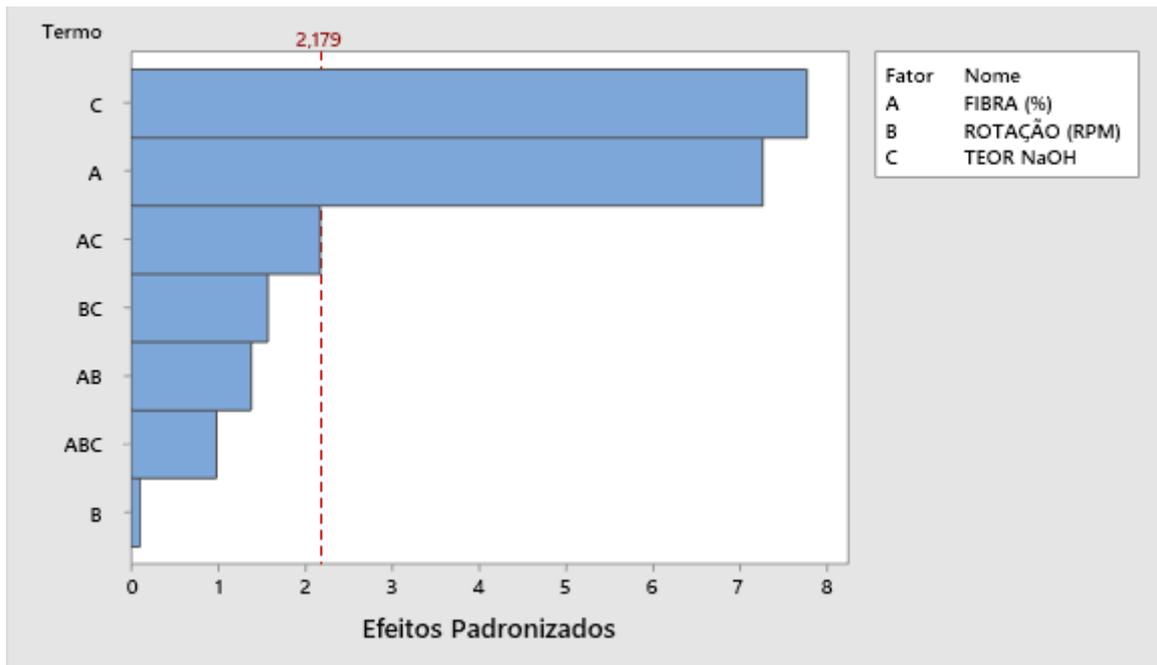


Figura 48. Gráfico de Pareto dos Efeitos padronizados para resposta σ_T

Como o gráfico de Pareto exibe o valor absoluto dos efeitos, é possível determinar quais fatores, ou combinação destes, possui maior influência do desvio médio das tensões máxima em tração (σ_T), no entanto, não é possível determinar de modo específico quais efeitos possuem influência no aumento ou redução. Assim sendo, para apoiar adequadamente as considerações aqui descritas, o gráfico de efeitos principais foi investigado. As avaliações gráficas estabelecidas pela análise dos efeitos principais em torno das médias, caracterizando a influência de cada fator isoladamente no desvio médio para as tensões máxima em tração (σ_T) podem ser feitas a partir da Figura 49, mostraram que aumentando a porcentagem de Fibra (%), temos uma diminuição na resposta de tensão máxima em tração (σ_T), devido ao incremento de fibra no compósito. No fator Teor NaOH tem-se o inverso, aumento na resposta é causada com o aumento de teor NaOH na fibra. Já para Rotação (RPM) não teve influencia significativa na resposta.

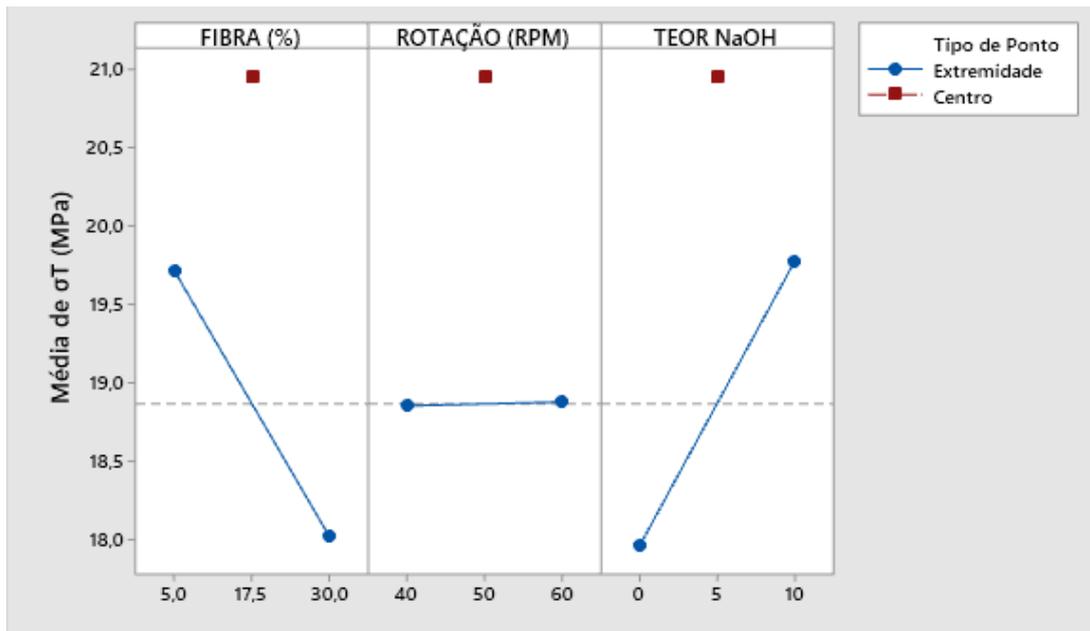


Figura 49. Gráfico de Efeitos principais para resposta σ_T – Médias Ajustadas

A Figura 50 apresenta o gráfico de interação para a resposta σ_T . Linhas não paralelas ocorrem uma interação. Quanto mais não paralelas são as linhas, maior é a força da interação. Na interação fibra (%) versus Teor NaOH é observado uma força de interação maior comparando com as interações Rotação (RPM) versus Teor NaOH e fibra (%) versus Teor NaOH.

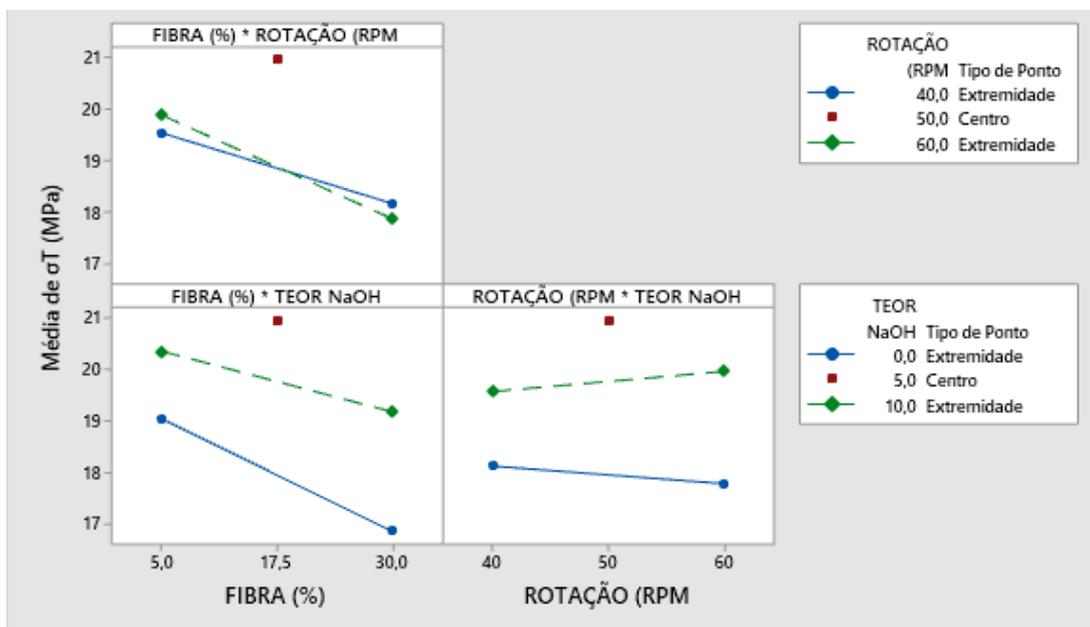


Figura 50. Gráfico de Interação para resposta σ_T – Médias ajustadas

5.2.1.2 Caracterização Mecânica – Módulo de Elasticidade em tração E_T

Conforme figura 51, a análise do gráfico, as barras que cruzam a linha de referência (em 2,179), são consideradas estatisticamente significativas. Nesse caso, observa-se que os fatores avaliados apresentam influência significativa no desvio médio para resposta módulo de elasticidade (E_T) (com 95% de confiança) são: Os fatores individuais que apresentam influencia foram a Fibra (%) (A) e Rotação (RPM) (B), e não houve interação significativa com nenhum dos fatores. Portanto, enfatiza-se que as variáveis mais influentes entre os fatores no desvio do módulo de elasticidade (E_T) são as (A) e (B).

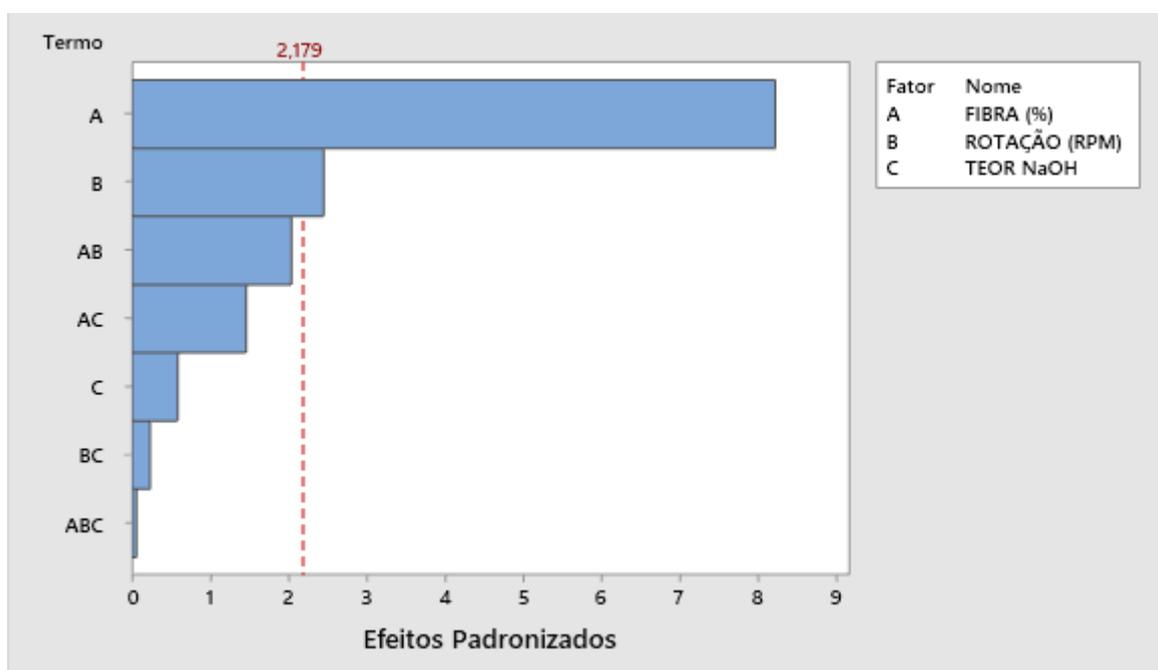


Figura 51. Gráfico de Pareto dos Efeitos padronizados para resposta E_T

Os efeitos dos parâmetros individuais, figura 52 mostraram que aumentando na porcentagem de Fibra (%), temos um aumento na resposta de módulo de elasticidade em tração (E_T), devido ao incremento de fibra no compósito. Já para a Rotação (RPM) tem-se o inverso, aumento na resposta é causado com a diminuição da rotação da extrusora. E por ultimo, o Teor NaOH não teve influencia significativa na resposta de módulo de elasticidade em tração (E_T).

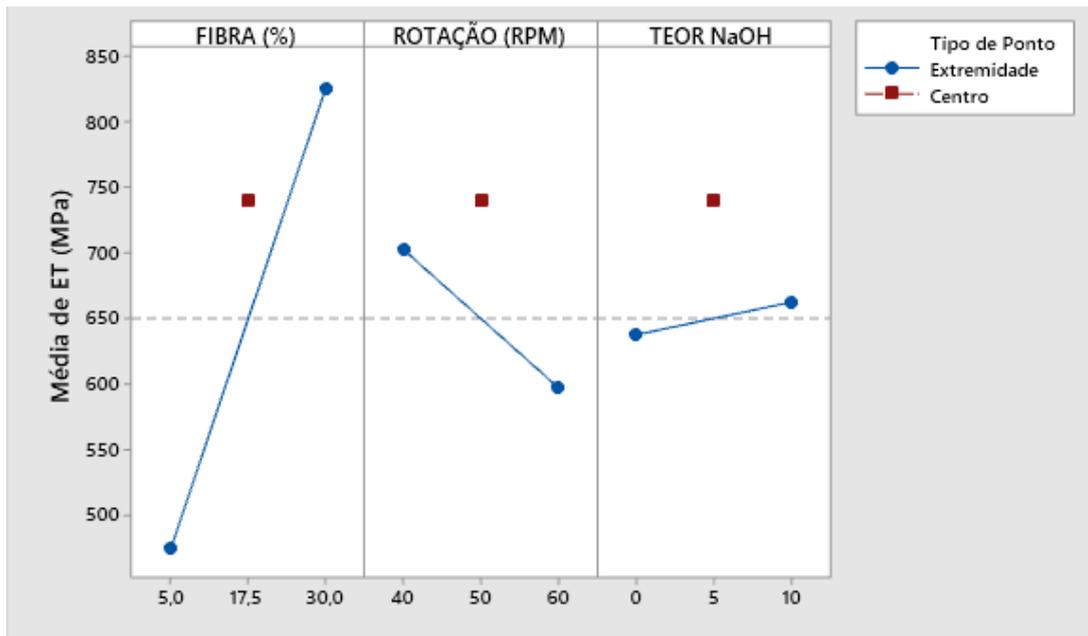


Figura 52. Gráfico de Efeitos principais para resposta E_T – Médias Ajustadas

A Figura 53 apresenta o gráfico de interação para a resposta E_T . Linhas não paralelas ocorrem uma interação. Na interação fibra (%) versus rotação (RPM) é observado uma força de interação e apresenta nenhuma outra interação.

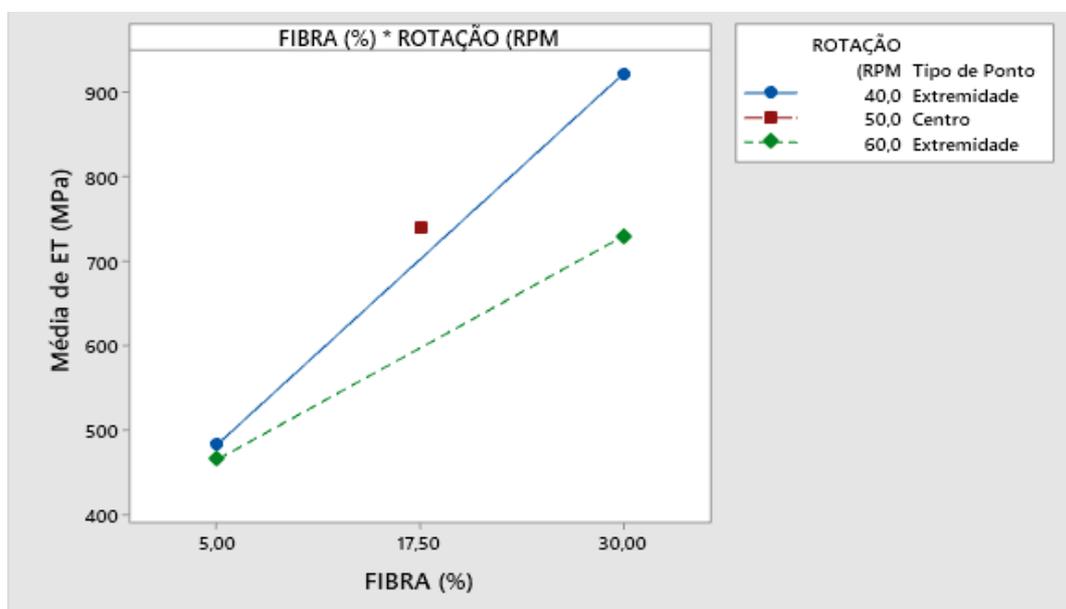


Figura 53. Gráfico de Interação para resposta E_T – Médias ajustadas

5.2.1.3 Caracterização Mecânica – Deformação em tração ε_T

Conforme figura 54, a análise do gráfico, as barras que cruzam a linha de referência (em 2,18), são consideradas estatisticamente significativas. Nesse caso, observa-se que os fatores avaliados apresentam influência significativa no desvio médio para resposta deformação a tração (ε_T) (com 95% de confiança) são: Os fatores individuais que apresentam influencia foram a Fibra (%) (A) e Teor NaOH (C), e não houve interação significativa com nenhum dos fatores. Portanto, enfatiza-se que as variáveis mais influentes entre os fatores no desvio de deformação a tração (ε_T) são as (A) e (C).

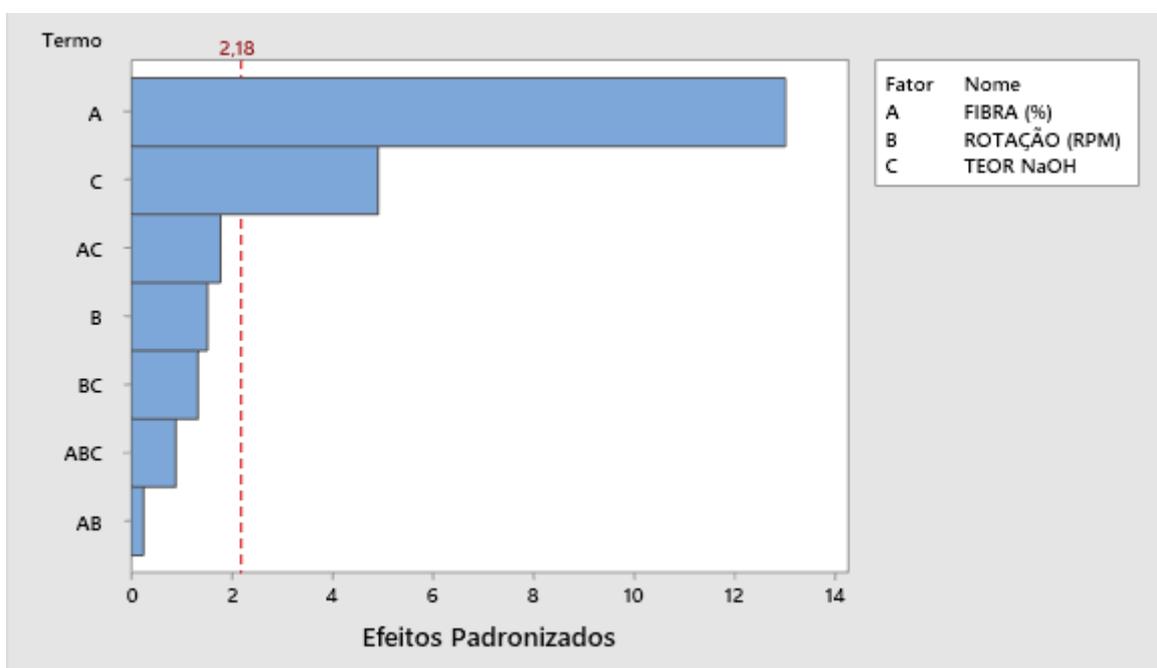


Figura 54. Gráfico de Pareto dos Efeitos padronizados para resposta ε_T

Os efeitos dos parâmetros individuais, figura 55 mostraram que aumentando a porcentagem de Fibra (%), temos uma diminuição na resposta da deformação em tração (ε_T), devido ao incremento de fibra no compósito. No fator Teor NaOH tem-se o inverso, aumento na resposta é causada com o aumento de teor NaOH na fibra. Já para Rotação (RPM) não teve influencia significativa na resposta.

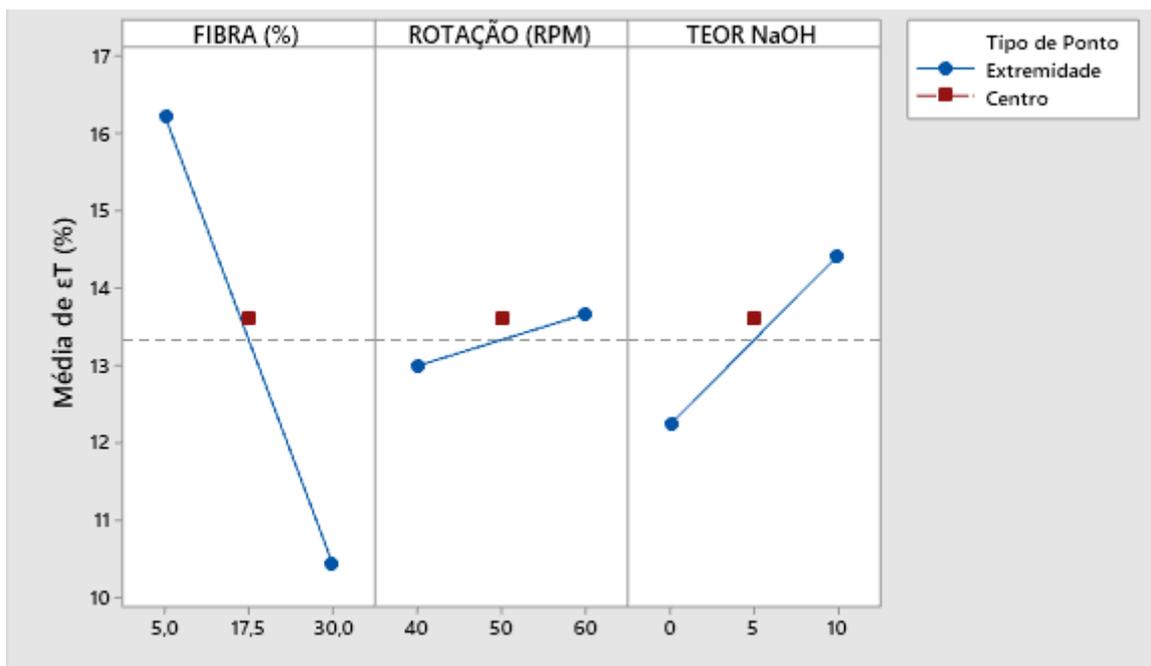


Figura 55. Gráfico de Efeitos principais para resposta ε_T – Médias ajustadas

A Figura 56 apresenta o gráfico de interação para a resposta ε_T . Linhas não paralelas ocorrem uma interação. Quanto mais não paralelas são as linhas, maior é a força da interação. Na interação fibra (%) versus Teor NaOH é observado uma força de interação maior comparando com as interações Rotação (RPM) versus Teor NaOH e fibra (%) versus Rotação (RPM).

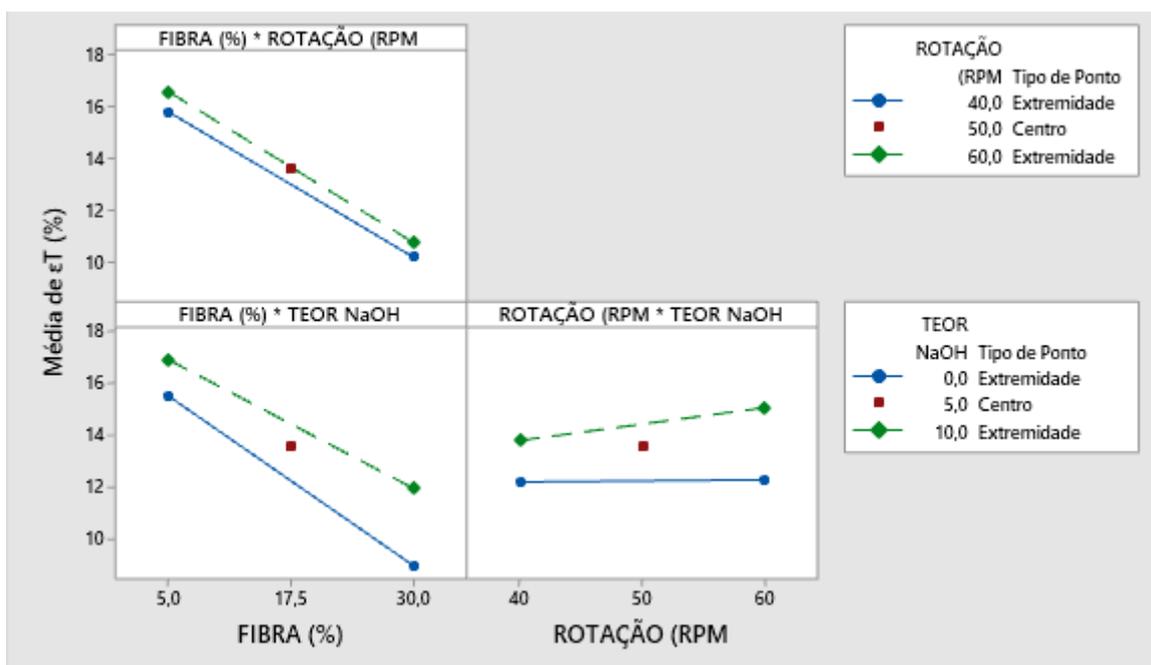


Figura 56. Gráfico de Interação para resposta ε_T – Médias ajustadas

5.2.1.4 Caracterização Mecânica – Tensão em flexão σ_F

Conforme figura 57, a análise do gráfico, as barras que cruzam a linha de referência (em 2,18), são consideradas estatisticamente significativas. Nesse caso, observa-se que os fatores avaliados apresentam influência significativa no desvio médio para resposta tensão em flexão (σ_F) (com 95% de confiança) são: Os fatores individuais que apresentam influencia foram o Teor de NaOH (C) e fatores de interação (BC) que representa a interação entre a Rotação (RPM) e Teor NaOH e (AC) que representa a interação entre a Fibra (%) e Teor NaOH. Portanto, enfatiza-se que as variáveis mais influentes entre os fatores no desvio da tensão em flexão (σ_F) são as (C), (BC) e (AC).

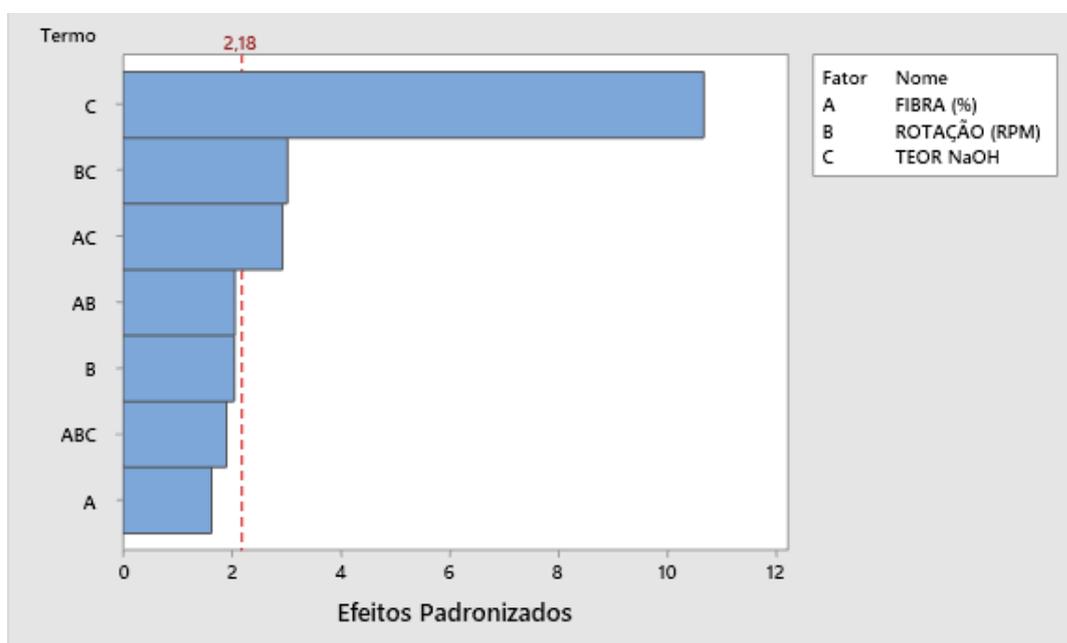


Figura 57. Gráfico de Pareto dos Efeitos padronizados para resposta σ_F

Os efeitos dos parâmetros individuais, figura 58 mostraram que aumentando o Teor NaOH, temos um aumento na resposta de tensão em flexão (σ_F), devido ao incremento de NaOH no compósito. Nos fatores Fibra (%) e Rotação (RPM) não tiveram influencia significativa na resposta.

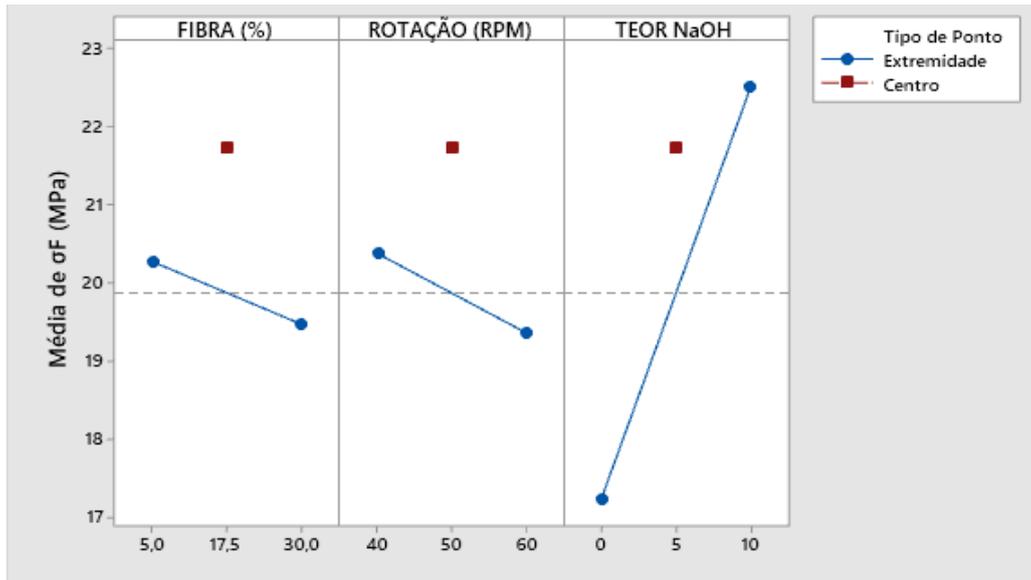


Figura 58. Gráfico de Efeitos principais para resposta σ_F – Médias ajustadas

A Figura 59 apresenta o gráfico de interação para a resposta σ_F . Linhas não paralelas ocorrem uma interação. Quanto mais não paralelas são as linhas, maior é a força da interação. Na interação Rotação (RPM) versus Teor NaOH é observado uma força de interação maior comparando com as interações fibra (%) versus Teor NaOH e Fibra (%) versus Rotação (RPM).

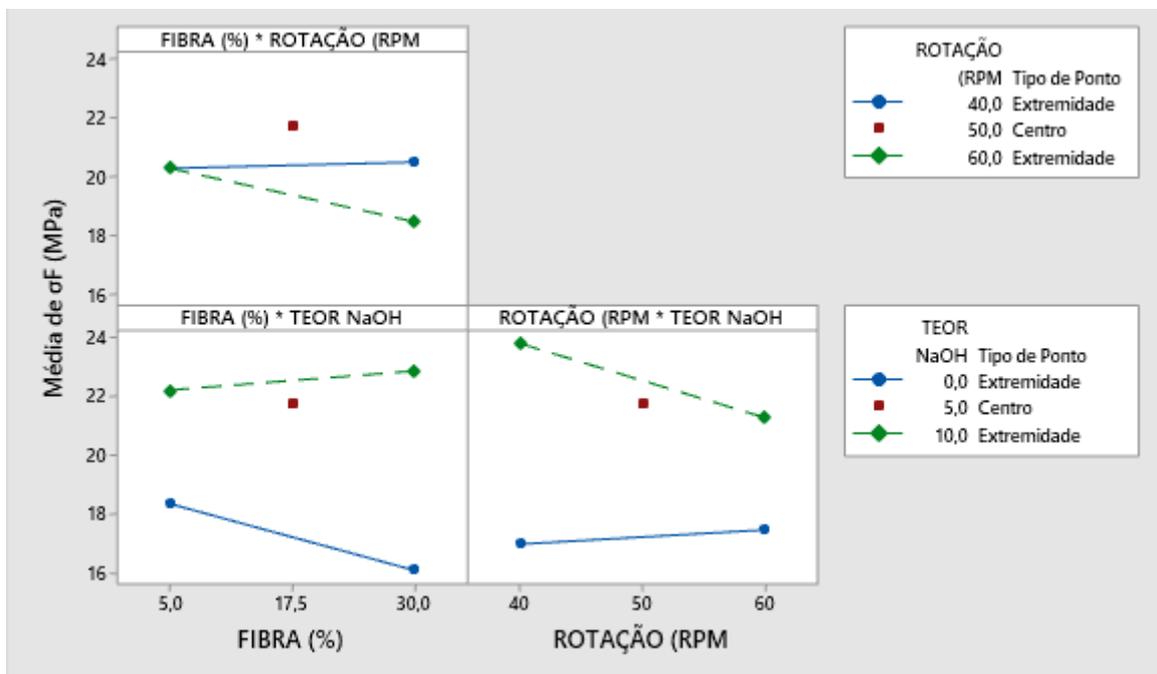


Figura 59. Gráfico de Interação para resposta σ_F – Médias ajustadas

5.2.1.5 Caracterização Mecânica – Módulo de Elasticidade em Flexão E_F

Conforme figura 60, a análise do gráfico, as barras que cruzam a linha de referência (em 2,179), são consideradas estatisticamente significativas. Nesse caso, observa-se que os fatores avaliados apresentam influência significativa no desvio médio para resposta módulo de elasticidade em flexão (E_F) (com 95% de confiança) são: Os fatores individuais que apresentam influencia foram a Fibra (%) (A), Teor de NaOH (C) e Rotação (RPM) (B) e os fatores de interação (ABC) que representa a interação entre a Fibra (%), Rotação (RPM) e Teor NaOH. Portanto, enfatiza-se que as variáveis mais influentes entre os fatores no desvio do módulo de elasticidade em flexão (E_F) são as (A) (C), (B) e (ABC).

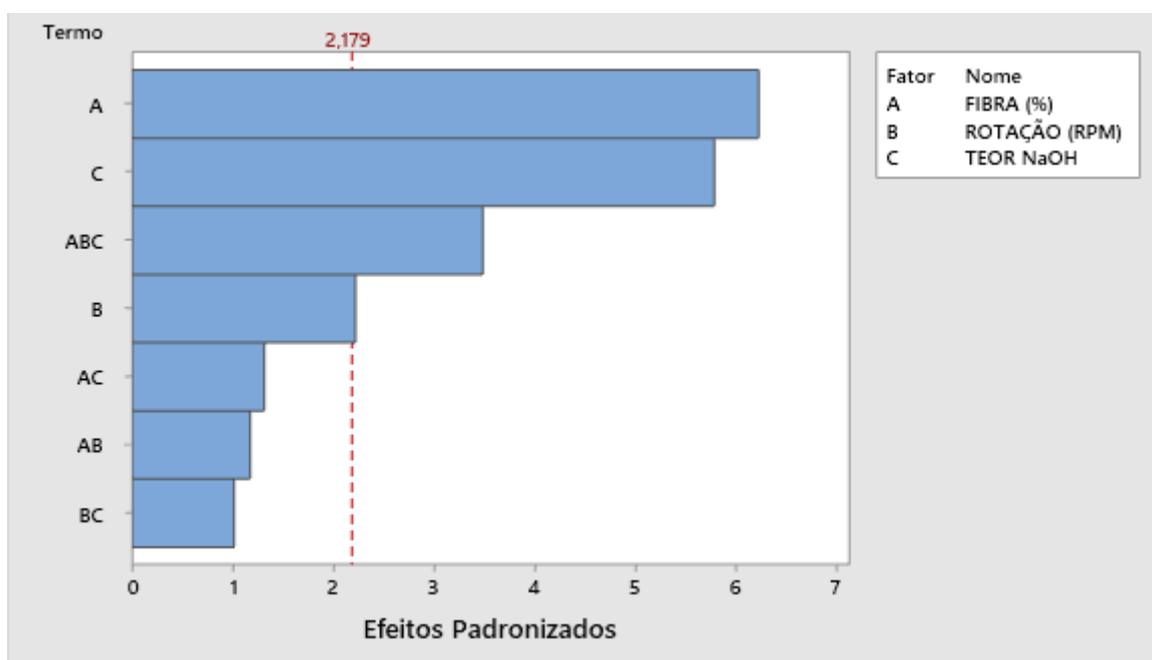


Figura 60. Gráfico de Pareto dos Efeitos padronizados para resposta E_F

Os efeitos dos parâmetros individuais, figura 61 mostraram que aumentando a porcentagem de Fibra (%) e o Teor NaOH, temos um aumento na resposta de módulo de elasticidade em flexão (E_F), devido ao incremento de Fibra (%) e NaOH no compósito. No fator Rotação (RPM) não teve influencia significativa na resposta.

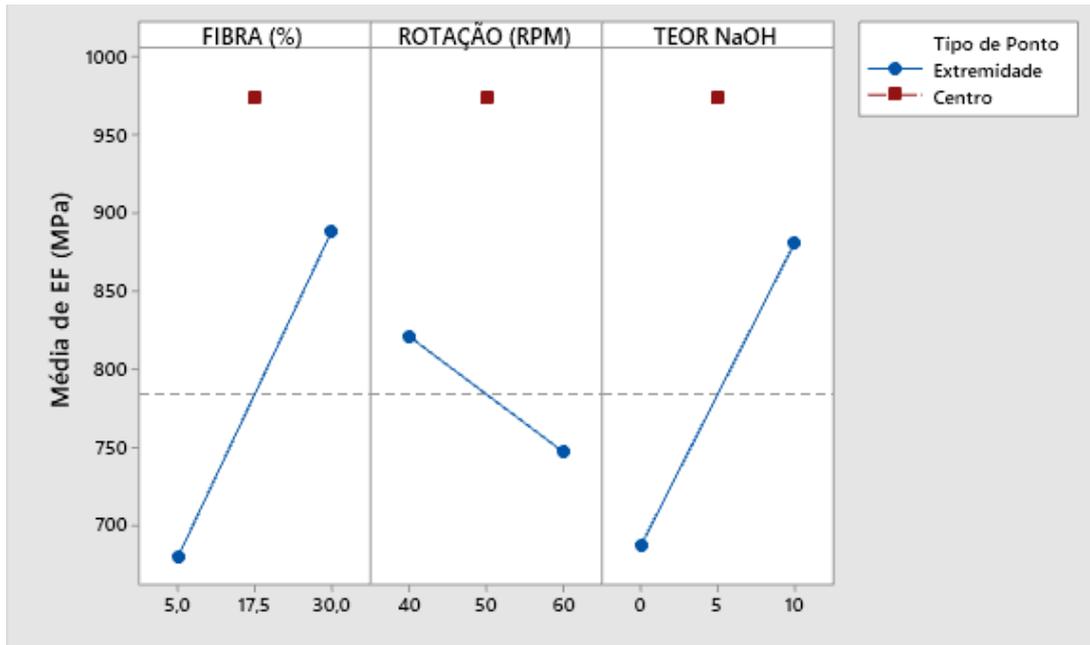


Figura 61. Gráfico de Efeitos principais para resposta E_F – Médias ajustadas

A Figura 62 apresenta o gráfico de interação para a resposta E_F . Linhas não paralelas ocorrem uma interação. Quanto mais não paralelas são as linhas, maior é a força da interação. Na interação fibra (%) versus Teor NaOH é observado uma força de interação maior comparando com as interações fibra (%) versus Rotação (RPM) e Rotação (RPM) versus Teor NaOH.

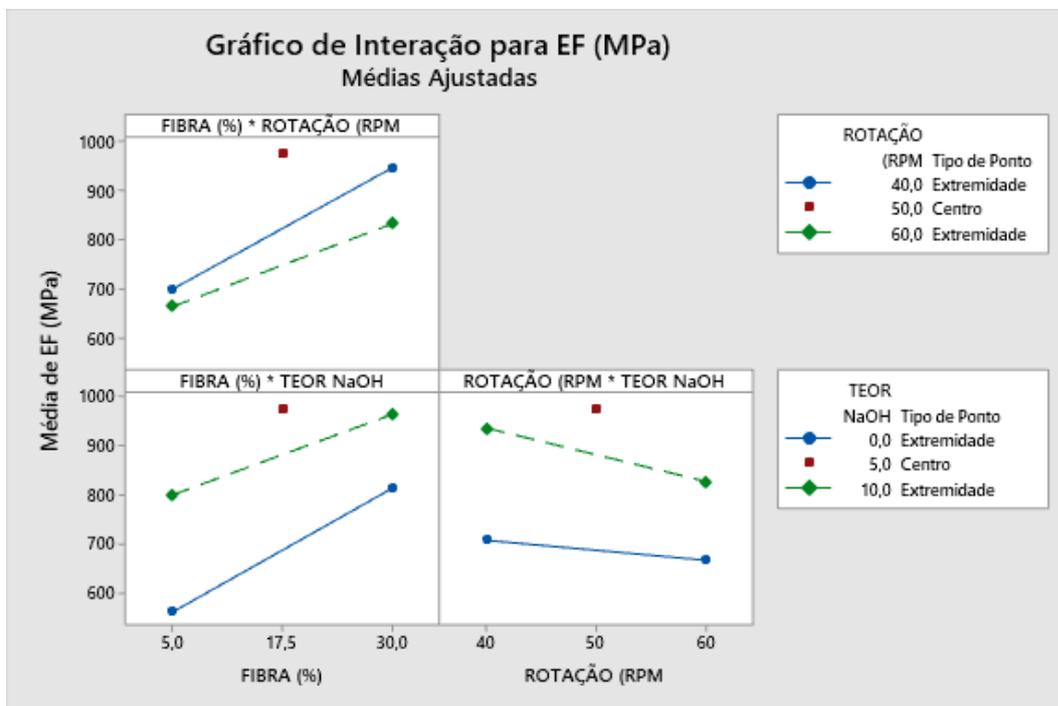


Figura 62. Gráfico de Interação para resposta E_F – Médias ajustadas

5.2.1.6 Caracterização Mecânica – Resistência de Impacto R_I

Conforme figura 63, a análise do gráfico, as barras que cruzam a linha de referência (em 2,179), são consideradas estatisticamente significativas. Nesse caso, observa-se que os fatores avaliados apresentam influência significativa no desvio médio para resposta Resistencia de Impacto (R_I) (com 95% de confiança) são: Os fatores individuais que apresentam influencia foram o Teor de NaOH (C) e Fibra (%) (A). Portanto, enfatiza-se que as variáveis mais influentes entre os fatores no desvio da Resistencia de Impacto (R_I) são as (C) e (A).

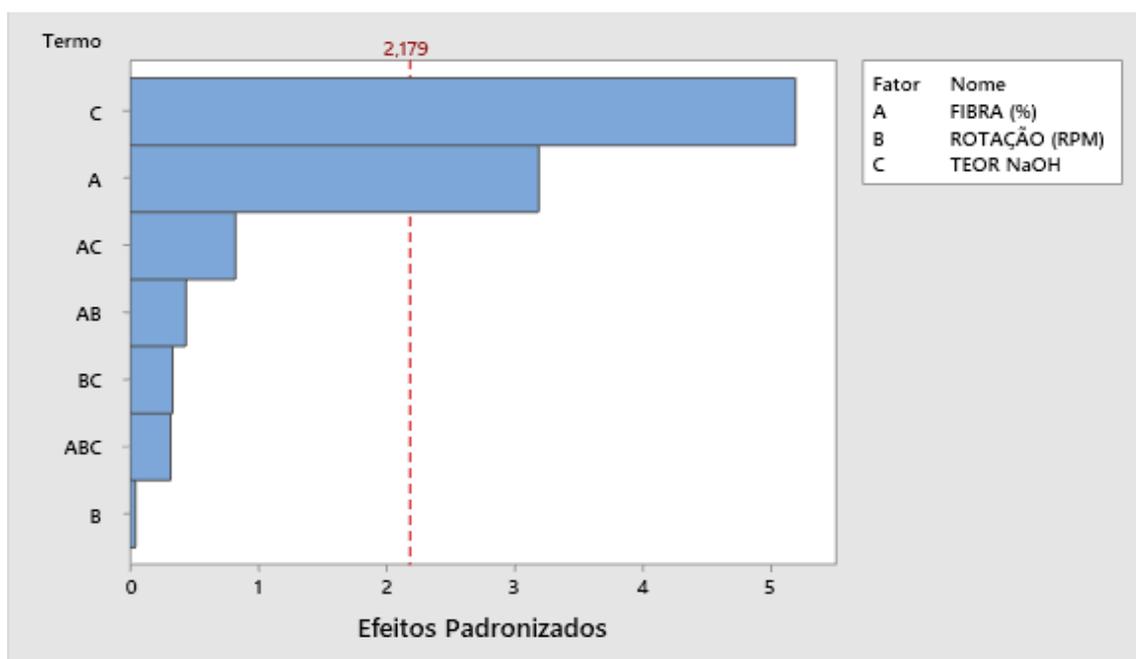


Figura 63. Gráfico de Pareto dos Efeitos padronizados para resposta R_I

Os efeitos dos parâmetros individuais, figura 64 mostraram que aumentando a porcentagem de Fibra (%) e diminuindo Teor NaOH, temos um aumento na resposta da Resistencia de Impacto (R_I), devido ao incremento de Fibra (%) e a diminuição NaOH no compósito. No fator Rotação (RPM) não teve influencia significativa na resposta.

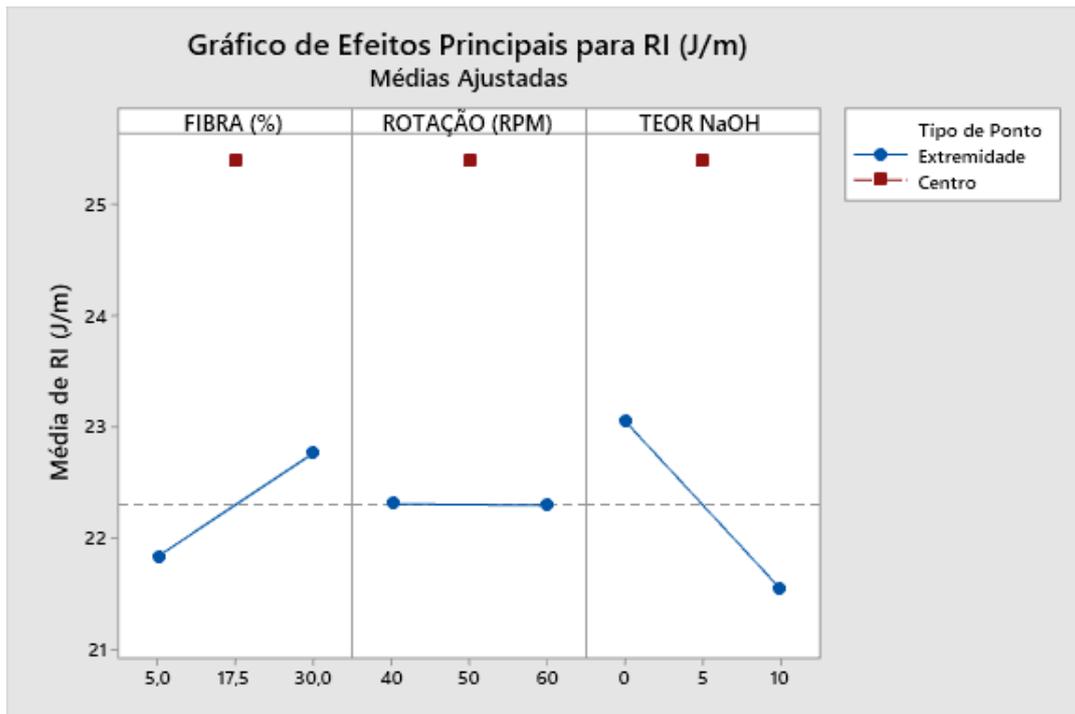


Figura 64. Gráfico de Efeitos principais para resposta R_I – Médias ajustadas

A Figura 65 apresenta o gráfico de interação para a resposta R_I . Linhas não paralelas ocorrem uma interação. Quanto mais não paralelas são as linhas, maior é a força da interação. Na interação fibra (%) versus Teor NaOH é observado uma força de interação maior comparando com as interações fibra (%) versus Rotação (RPM) e Rotação (RPM) versus Teor NaOH.

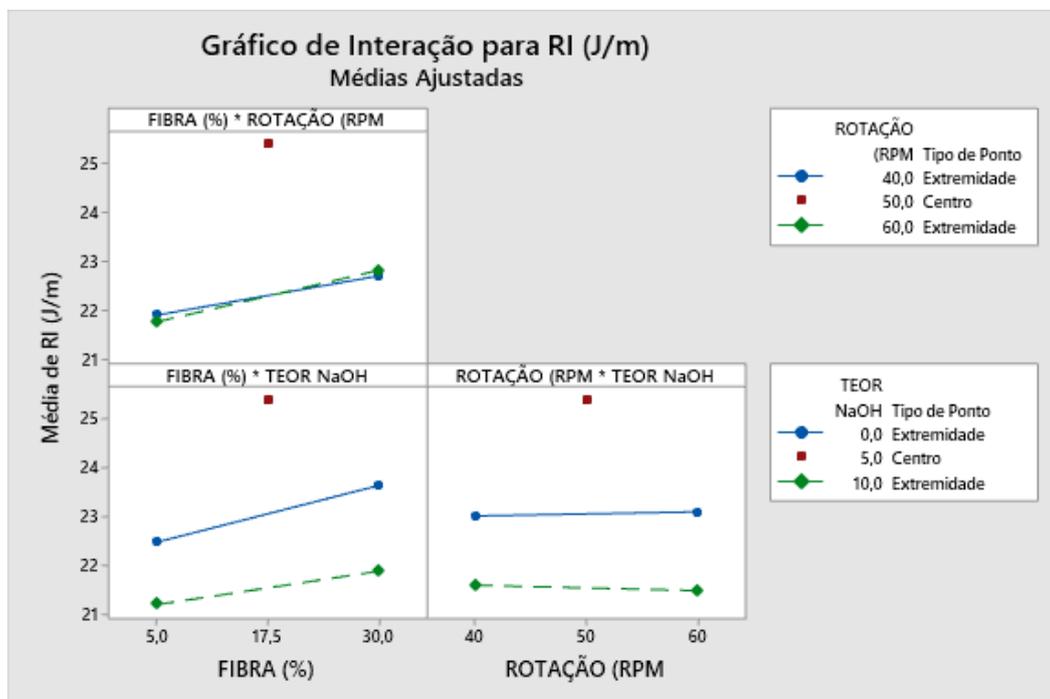


Figura 65. Gráfico de Interação para resposta R_I – Médias ajustadas

5.3 Modelamento e Otimização

Como já foi dito no capítulo anterior, pode-se aproveitar os experimentos realizados no fatorial completo para complementar o experimento da superfície de resposta, facilitando assim a realização dos ensaios. A Tabela 17 mostra a matriz de experimentos e os resultados obtidos dos ensaios da superfície de resposta.

Tabela 17. Metodologia da Superfície de Resposta (RSM) – Box - Behnken

Matriz de Experimentos				PEAD	Resultados obtidos					
Amostra	FIBRA	RT	T. NaOH		σ_T	E_T	ε_T	σ_F	E_F	R_I
CP01O	5	40	5	95	21,87	612	17,67	21,31	944	24,21
CP02O	30	40	5	70	19,31	744	13,54	20,63	1020	25,36
CP03O	5	60	5	95	20,67	601	18,08	20,98	980	24,78
CP04O	30	60	5	70	19,58	690	14,61	20,76	1142	25,66
CP05O	5	50	0	95	18,54	564	14,31	17,81	540	22,67
CP06O	30	50	0	70	17,24	812	9,16	15,93	832	23,43
CP07O	5	50	10	95	20,81	509	16,76	21,07	790	21,32
CP08O	30	50	10	70	19,04	932	12,97	20,64	890	21,89
CP09O	17,5	40	0	82,5	17,69	725	10,07	17,83	770	23,98
CP10O	17,5	60	0	82,5	17,90	780	10,79	18,31	815	24,34
CP11O	17,5	40	10	82,5	19,87	780	11,53	20,44	944	21,32
CP12O	17,5	60	10	82,5	20,16	814	11,91	19,72	995	21,45
CP13O	17,5	50	5	82,5	21,02	740	13,60	22,50	970	25,68
CP14O	17,5	50	5	82,5	20,78	710	14,09	21,94	930	26,32
CP15O	17,5	50	5	82,5	20,86	870	12,68	21,39	950	25,61
RT – Rotação da extrusora (40-60) RPM Fibra Piriquiteira (5-30 %) m/m T. NaOH - Tratamento Químico NaOH (0-10 %) m/v PEAD – Polietileno de alta densidade					σ_T – Tensão máxima em tração (MPa) E_T – Módulo de Elasticidade em tração (GPa) ε_T – Deformação (%) σ_F – Tensão máxima em flexão (MPa) E_F – Módulo de Elasticidade em flexão (GPa) R_I – Resistência de Impacto (J/m)					

Obtidos os resultados do experimento, o próximo passo foi o desenvolvimento dos modelos matemáticos para cada resposta. Para isso, considerou-se que as respostas podem ser expressas em função da Fibra (%), Rotação da extrusora (RPM) e Tratamento químico NaOH.

Em função destes coeficientes, podem-se determinar os modelos matemáticos completos para cada resposta sendo os mesmos apresentados na Tabela 18.

Tabela 18. Modelos Matemáticos Completos

RESPOSTAS	MODELO MATEMÁTICO COMPLETO	R² (Ajustado)
σ_T (MPa)	14,90 – 0,1458Fibra (%) + 0,207Rotação (RPM) + 0,912Teor NaOH – 0,001685Fibra (%)*Fibra (%) – 0,00266Rotação (RPM)*Rotação (RPM) – 0,06863Teor NaOH*Teor NaOH + 0,00294Fibra (%)*Rotação (RPM)	96,38%
E_T (MPa)	-127 + 30,1Fibra (%) + 22,9Rotação (RPM) – 11,9Teor NaOH – 0,538Fibra (%)*Fibra (%) – 0,205Rotação (RPM)*Rotação (RPM) + 0,88Teor NaOH*Teor NaOH – 0,086Fibra (%)*Rotação (RPM) + 0,700Fibra (%)*Teor NaOH – 0,105Rotação (RPM)*Teor NaOH	90,25%
ϵ_T (%)	20,6 – 0,790Fibra (%) - 0,129Rotação (RPM) + 1,222Teor NaOH + 0,01518Fibra (%)*Fibra (%) + 0,00147Rotação (RPM)*Rotação (RPM) – 0,1011Teor NaOH*Teor NaOH + 0,00132Fibra (%)*Rotação (RPM) + 0,00544Fibra (%)*Teor NaOH – 0,00170Rotação (RPM)*Teor NaOH	91,41%
σ_F (MPa)	7,3 + 0,031Fibra (%) + 0,414Rotação (RPM) + 1,483Teor NaOH - 0,00395Fibra (%)*Fibra (%) - 0,00405Rotação (RPM)*Rotação (RPM) – 0,0985Teor NaOH*Teor NaOH + 0,00092Fibra (%)*Rotação (RPM) + 0,00580Fibra (%)*Teor NaOH – 0,00600Rotação (RPM)*Teor NaOH	92,92%
E_F (MPa)	2839 + 6,64Fibra (%) – 94,34Rotação (RPM) + 93,1Teor NaOH - 0,1456Fibra (%)*Fibra (%) + 0,942Rotação (RPM)*Rotação (RPM) – 6,570Teor NaOH*Teor NaOH + 0,172Fibra (%)*Rotação (RPM) - 0,768Fibra (%)*Teor NaOH + 0,050Rotação (RPM)*Teor NaOH	95,44%
R_I (J/m)	15,21 + 0,211Fibra (%) + 0,243Rotação (RPM) + 1,014Teor NaOH - 0,00420Fibra (%)*Fibra (%) – 0,00211Rotação (RPM)*Rotação (RPM) – 0,1154Teor NaOH*Teor NaOH – 0,00054Fibra (%)*Rotação (RPM) – 0,00076Fibra (%)*Teor NaOH – 0,00115Rotação (RPM)*Teor NaOH	91,79%

A probabilidade Valor-P define a significância dos coeficientes de cada modelo para cada resposta. Quanto menor o valor do Valor-P, maior a significância do coeficiente no modelo, como já foi visto anteriormente. Os valores em negrito mostrados na Tabela 19 indicam os parâmetros significativos, lembrando que quando se tem uma interação significativa, mesmo o valor individual não sendo, este deve ser considerado significativo pelo princípio da hierarquia.

Tabela 19. Significância dos coeficientes dos modelos completos

Valor-P	σ_T	E_T	ε_T	σ_F	E_F	R_I
Fibra (%)	0,000	0,019	0,001	0,191	0,001	0,065
Rotação (RPM)	0,588	0,931	0,289	0,844	0,028	0,384
Teor NaOH	0,000	0,582	0,010	0,002	0,001	0,002
Fibra*Fibra	0,112	0,117	0,002	0,174	0,201	0,054
Rotação*Rotação	0,109	0,687	0,729	0,347	0,002	0,457
Teor NaOH*Teor NaOH	0,000	0,668	0,001	0,001	0,000	0,000
Fibra*Rotação*Teor NaOH	0,038	0,825	0,686	0,772	0,207	0,799
Fibra*Teor NaOH	0,412	0,388	0,417	0,378	0,023	0,885
Rotação*Teor NaOH	0,885	0,914	0,834	0,460	0,873	0,829

Análise de ajuste é contrária à análise dos Valor-P , ou seja, não há falta de ajuste para valores maiores que 0,05 ou ainda, não há evidência de que o modelo não explica a variação das respostas. Os ajustes estão relacionados na Tabela 20, onde se observou que para o modelo em questão, não houve falta de ajuste para nenhuma das respostas analisadas e que para o modelo completo em questão, não há necessidade de buscar o modelo reduzido, ou seja, o modelo completo é suficientemente confiável.

Tabela 20. Adequação do modelo completo

RESPOSTAS	FALTA DE AJUSTE	ADEQUAÇÃO
σ_T (MPa)	0,127	SIM
E_T (MPa)	0,461	SIM
ε_T (%)	0,471	SIM
σ_F (MPa)	0,310	SIM
E_F (MPa)	0,260	SIM
R_I	0,339	SIM

Apesar de o modelo completo ser suficientemente confiável, com a finalidade de refiná-lo um pouco mais, foi realizada uma análise dos valores de Valor-P, Tabela 4, e eliminação dos coeficientes com menor significância, construindo assim um modelo mais conciso. A Tabela 21 mostra os novos modelos matemáticos reduzidos, determinados através do software Minitab. Onde se podem observar modelos mais simples, construídos através dos coeficientes mais significativos para cada resposta. Além do melhor ajuste para o modelo reduzido, os valores de R^2 (ajustado) sofreram aumento, aumentando assim a confiabilidade do modelamento.

Tabela 21. Modelos Matemáticos Reduzidos

RESPOSTAS	MODELO MATEMÁTICO COMPLETO	R ² (Ajustado)
σ_T (MPa)	$14,96 - 0,1552\text{Fibra} (\%) + 0,209 \text{ Rotação (RPM)} + 0,8991\text{Teor NaOH} - 0,001685\text{Fibra} (\%)*\text{Fibra}(\%) - 0,00266 \text{ Rotação (RPM)}*\text{Rotação(RPM)} - 0,06863\text{Teor NaOH}*\text{Teor NaOH} + 0,002940 \text{Fibra}(\%)*\text{Rotação(RPM)}$.	96,99%
E_T (MPa)	$-481,4 + 25,84\text{Fibra} (\%) - 8,3 \text{ Teor NaOH} - 0,583\text{Fibra} (\%)*\text{Fibra} (\%) + 0,700\text{Fibra} (\%)*\text{Teor NaOH}$	91,40%
ε_T (%)	$15,81 - 0,6941\text{Fibra} (\%) + 0,0322 \text{ Rotação (RPM)} + 1,237 \text{ Teor NaOH} + 0,01511\text{Fibra} (\%)*\text{Fibra} (\%) - 0,1016\text{Teor NaOH}*\text{Teor NaOH}$	94,13%
σ_F (MPa)	$17,175 + 0,0993\text{Fibra} (\%) + 1,272 \text{ Teor NaOH} - 0,00376\text{Fibra} (\%)*\text{Fibra} (\%) - 0,0973\text{Teor NaOH}*\text{Teor NaOH}$	92,96%
E_F (MPa)	$2827 + 6,64\text{Fibra} (\%) - 94,0\text{Rotação (RPM)} + 95,59\text{Teor NaOH} - 0,1456\text{Fibra} (\%)*\text{Fibra} (\%) + 0,942\text{Rotação (RPM)}*\text{Rotação (RPM)} - 6,570\text{Teor NaOH}*\text{Teor NaOH} + 0,172\text{Fibra} (\%)*\text{Rotação (RPM)} - 0,768\text{Fibra} (\%)*\text{Teor NaOH}$	96,18%
R_I (J/m)	$22,083 + 0,1770\text{Fibra} (\%) + 0,9370 \text{ Teor NaOH} - 0,00410\text{Fibra} (\%)*\text{Fibra} (\%) - 0,11480\text{Teor NaOH}*\text{Teor NaOH}$	94,49%

Os novos valores dos ajustes e dos Valor-P estão relacionados na Tabela 22, onde se observou que para o modelo reduzido, o valor do “*Lack of fit*” (falta de ajuste) aumentou, tornando este modelo ainda mais ajustado. Observou-se também que para todas as respostas, os modelos permaneceram adequados, tendo os valores de Valor-P ainda diminuídos.

Tabela 22. Adequação do Modelo Matemático Reduzido

RESPOSTAS	FALTA DE AJUSTE	Valor-P	ADEQUAÇÃO
σ_T (MPa)	0,176	0,00	SIM
E_T (MPa)	0,770	0,00	SIM
ε_T (%)	0,686	0,00	SIM
σ_F (MPa)	0,454	0,00	SIM
E_F (MPa)	0,329	0,00	SIM
R_I	0,547	0,00	SIM

5.3.1 Efeitos dos parâmetros de entrada

Para a análise dos efeitos individuais, utilizaram-se os modelos matemáticos reduzidos.

5.3.1.1 Efeitos dos parâmetros na Tensão em Tração σ_T (MPa)

Para a Tensão em Tração, o modelo reduzido proposto é:

$$\sigma_T \text{ (MPa)} = 14,96 - 0,1552\text{Fibra (\%)} + 0,209 \text{ Rotação (RPM)} + 0,8991\text{Teor NaOH} - 0,001685\text{Fibra (\%)*Fibra(\%)} - 0,00266 \text{ Rotação (RPM)*Rotação(RPM)} - 0,06863\text{Teor NaOH*Teor NaOH} + 0,002940 \text{Fibra(\%)*Rotação(RPM)}. \quad (10)$$

Através do modelo reduzido, equação (10), verificou-se que a Fibra (%), a Rotação (RPM) e o Teor NaOH, influenciam na tensão em tração, sendo que o Teor NaOH é o mais influente. A interação Fibra (%) *Rotação (RPM) influencia de forma significativa na resposta tensão em tração.

Na Figura 66 tem-se a influência da Fibra (%), Rotação (RPM) e Teor NaOH na resposta de tensão em tração.

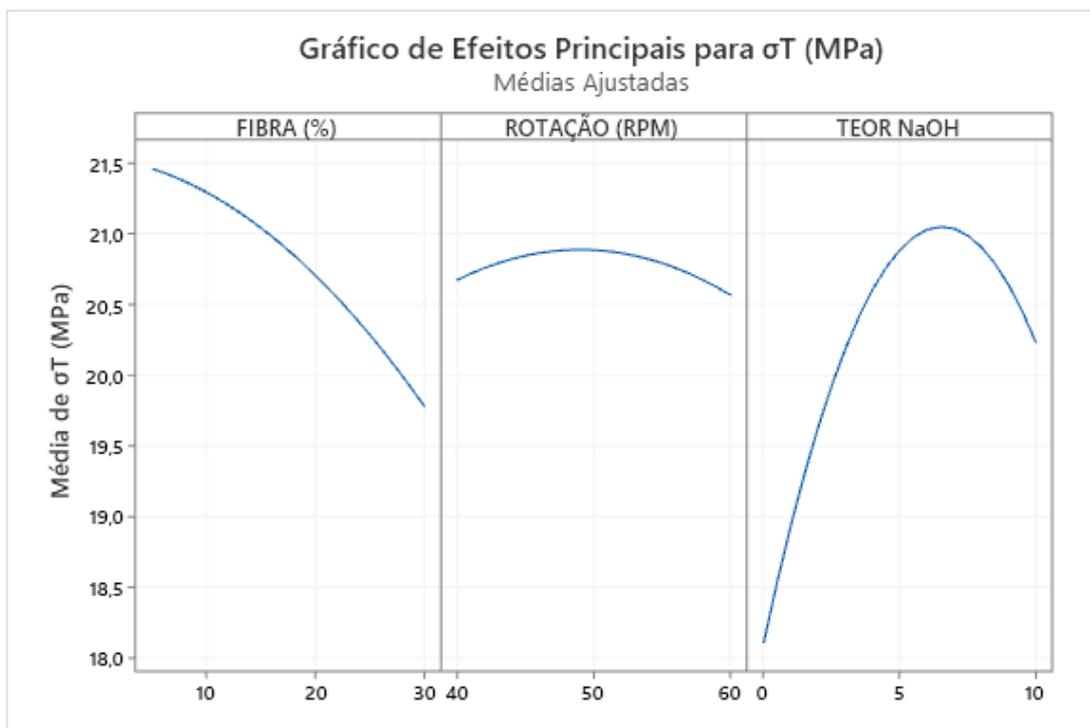


Figura 66. Efeitos dos Parâmetros Principais para resposta σ_T – Médias ajustadas

Observa-se na figura 66 que, o aumento da Fibra (%) até 30% causa uma diminuição da tensão em tração um pouco mais significativa do que para valores abaixo deste. O aumento do Teor de NaOH em até 7% m/v causa um aumento da tensão em tração e a acima deste já ocorre uma diminuição da resposta. Na Rotação (RPM) a tensão em tração permanece relativamente constante.

Nas Figuras 67, pode ser observado a superfície de resposta da interação da Fibra (%) e Teor NaOH, utilizando a Rotação(RPM) da extrusora, o valor médio igual a 60 RPM. Observou-se que para obter uma Tensão máxima em tração, devem-se combinar valores de Fibra (%) mínimos na ordem de 10% m/m associados a valores acima dos centrais na ordem de 7% m/v de Teor NaOH.

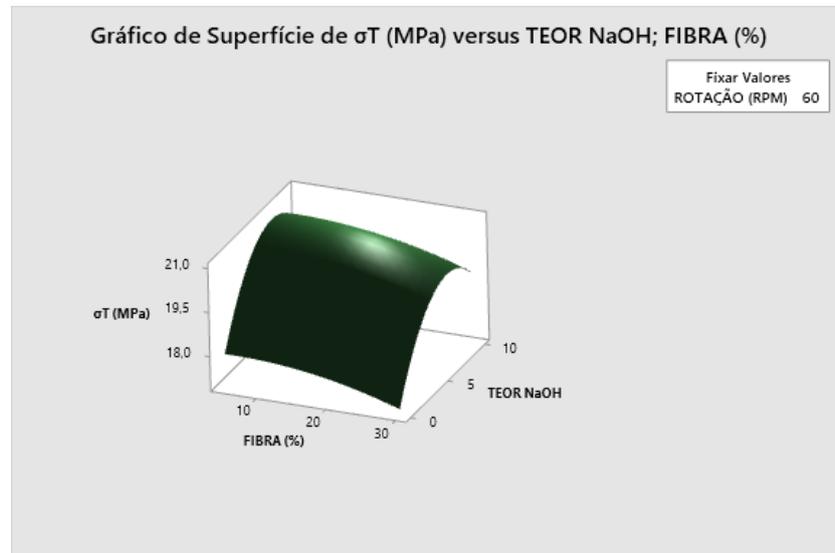


Figura 67. Superfície de resposta Fibra (%) *Teor NaOH para Tensão Máxima em Tração σ_T

Na Figura 68 é apresentada a curva de contorno da resposta (Tensão em Tração) para Fibra (%) versus Teor de NaOH. A maior tensão em tração (> 20,5 MPa) ocorreu em concentrações iniciais de 5% a 20% de fibra (%) e Teor de NaOH na faixa de 5% a 8%, confirmando os dados da Figura 67.

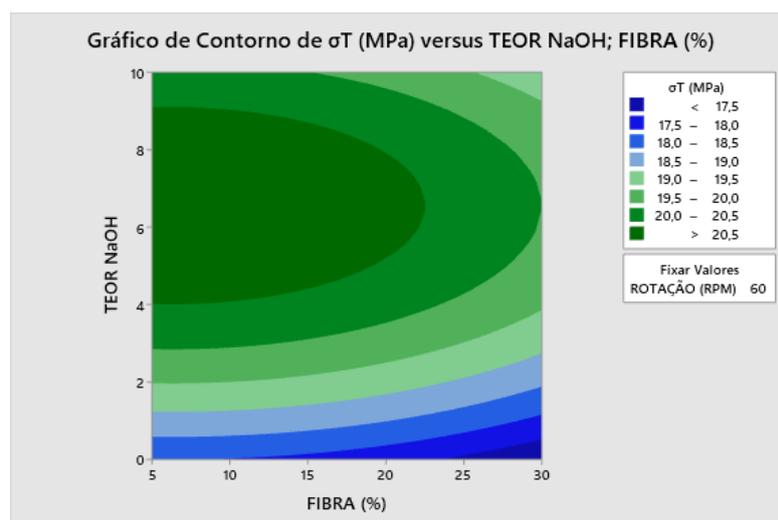


Figura 68. Gráfico de contorno da interação Fibra (%) *Teor NaOH para Tensão Máxima em Tração σ_T

5.3.1.2 Efeitos dos parâmetros no Módulo de Elasticidade em Tração E_T (MPa)

Para o Módulo de Elasticidade em Tração, o modelo reduzido proposto é:

$$E_T \text{ (MPa)} = -481,4 + 25,84\text{Fibra (\%)} - 8,3 \text{ Teor NaOH} - 0,583\text{Fibra (\%)*Fibra (\%)} + 0,700\text{Fibra (\%)*Teor NaOH} \quad (11)$$

Através do modelo reduzido, equação (11), verificou-se que a Fibra (%) e o Teor NaOH, influenciam no Módulo de Elasticidade em Tração, sendo que a fibra(%) é o mais influente. A interação Fibra (%) *Teor NaOH influencia de forma significativa na resposta Módulo de Elasticidade em Tração.

Na Figura 69 tem-se a influência da Fibra (%) e Teor NaOH na resposta do Módulo de Elasticidade em Tração.

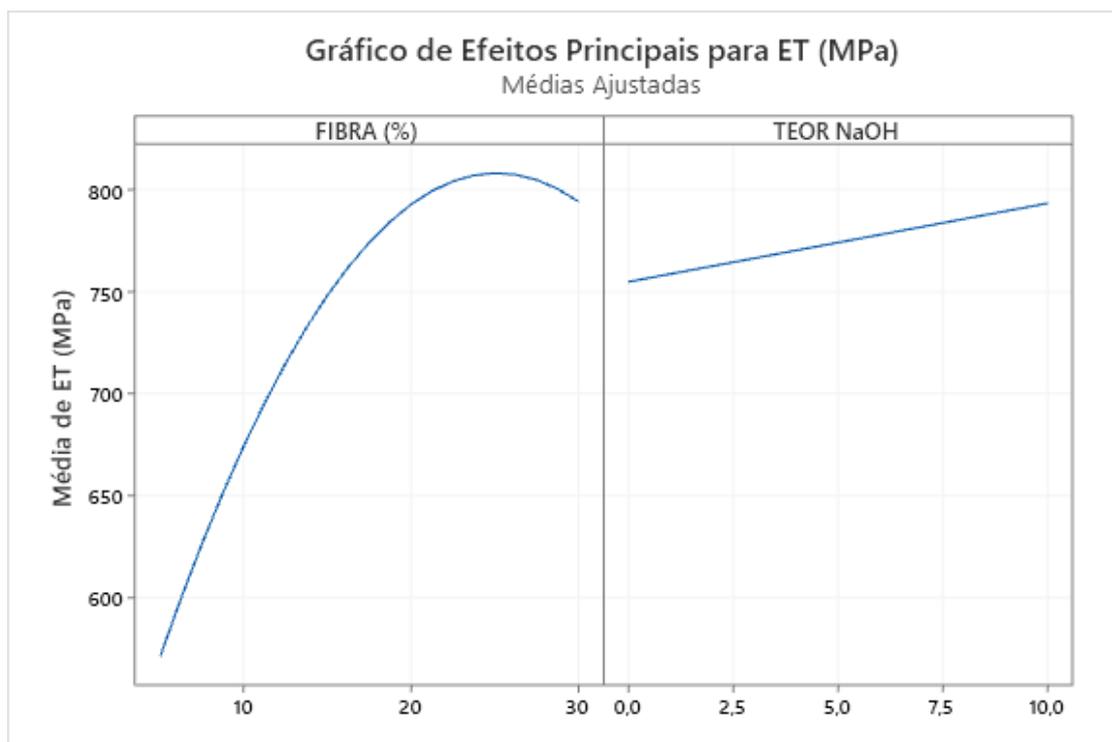


Figura 69. Efeitos dos Parâmetros Principais para resposta E_T – Médias ajustadas

Observa-se na figura 69 que, o aumento da Fibra (%) até 25% causa um aumento do Módulo de Elasticidade em Tração mais significativo do que para valores abaixo deste. O aumento do Teor de NaOH em até 10% m/v causa um aumento do Módulo de Elasticidade em Tração.

Nas Figuras 70, pode ser observado a superfície de resposta da interação da Fibra (%) e Teor NaOH, utilizando a Rotação(RPM) da extrusora, o valor médio igual a 60 RPM. Observou-se que para obter um Módulo de Elasticidade máxima em tração, devem-se combinar valores de Fibra (%) máximos na ordem de 25% m/m associados a valores máximos na ordem de 10% m/v de Teor NaOH.

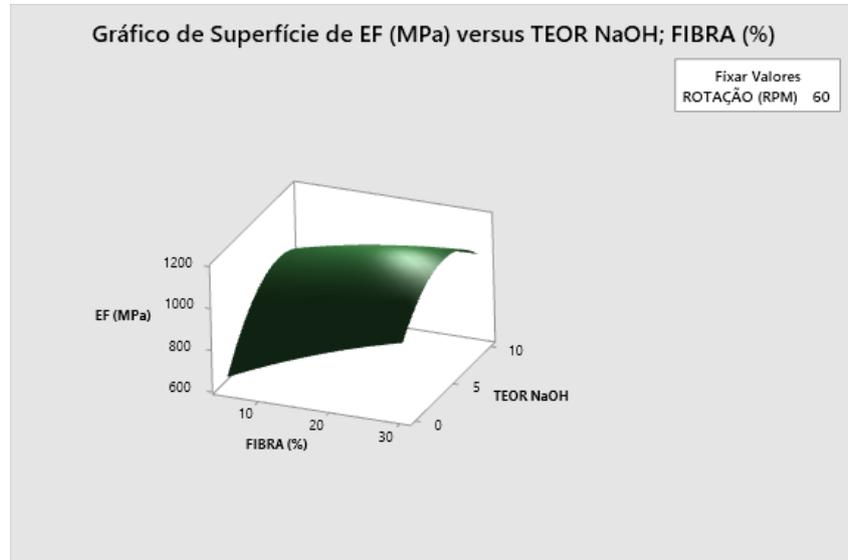


Figura 70. Superfície de resposta Fibra (%) *Teor NaOH para Módulo de Elasticidade em Tração E_T

Na Figura 71 é apresentada a curva de contorno da resposta (Módulo de Elasticidade em Tração) para Fibra (%) versus Teor de NaOH. A maior tensão em tração (> 850 MPa) ocorreu em concentrações iniciais de 25% a 30% de fibra (%) e Teor de NaOH na faixa de 9% a 10%, confirmando os dados da Figura 70.

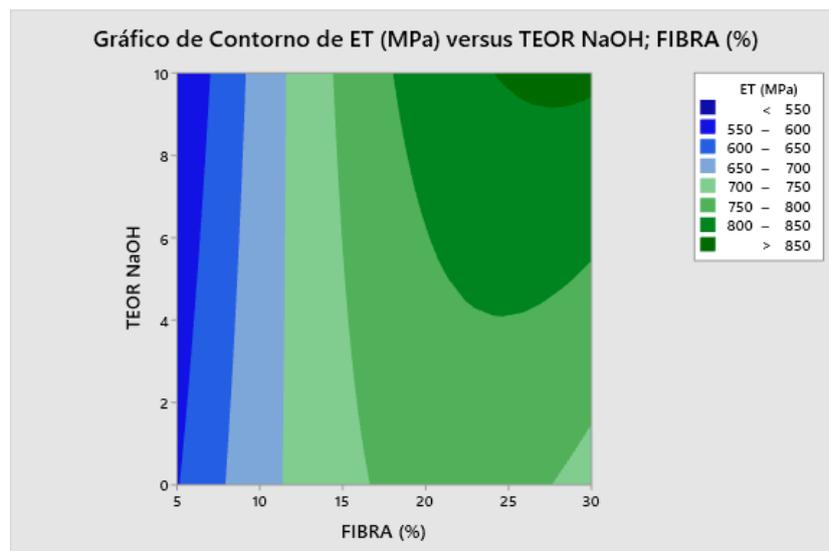


Figura 71. Gráfico de contorno da interação Fibra (%) *Teor NaOH para Módulo de Elasticidade em Tração E_T

5.3.1.3 Efeitos dos parâmetros na Deformação em Tração ϵ_T (%)

Para a Deformação em Tração, o modelo reduzido proposto é:

$$\epsilon_T (\%) = 15,81 - 0,6941\text{Fibra} (\%) + 0,0322 \text{ Rotação (RPM)} + 1,237 \text{ Teor NaOH} + 0,01511\text{Fibra} (\%)*\text{Fibra} (\%) - 0,1016\text{Teor NaOH}*\text{Teor NaOH} \quad (12)$$

Através do modelo reduzido, equação (3), verificou-se que a Fibra (%), a Rotação (RPM) e o Teor NaOH, influenciam na Deformação em tração, sendo que a Fibra (%) é o mais influente.

Na Figura 72 tem-se a influência da Fibra (%), Rotação (RPM) e Teor NaOH na resposta de deformação em tração.

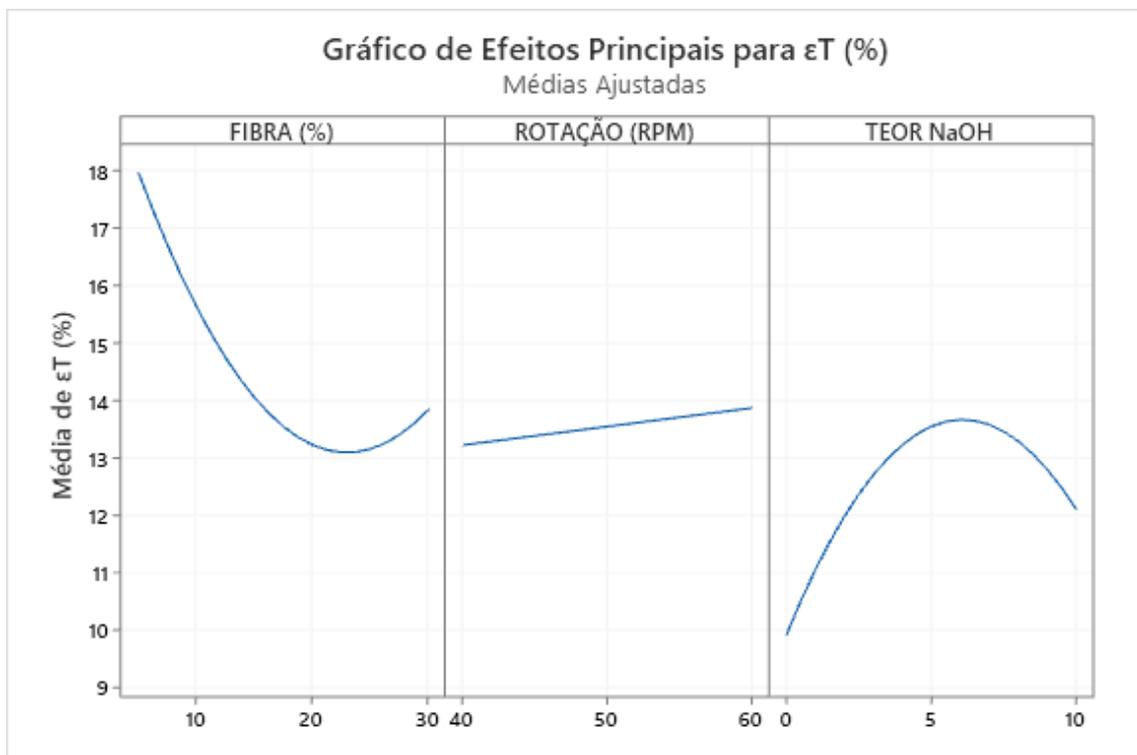


Figura 72. Efeitos dos Parâmetros Principais para resposta ϵ_T – Médias ajustadas

Observa-se na figura 72 que, o aumento da Fibra (%) até 30% causa uma diminuição da Deformação em tração, obtendo melhores respostas para valores abaixo deste. O aumento do Teor de NaOH em até 7% m/v causa um aumento da Deformação em tração e a acima deste já ocorre uma diminuição da resposta. Na Rotação (RPM) a tensão máxima em tração permanece relativamente constante.

Na Figura 73, pode ser observado a superfície de resposta da interação da Fibra (%) e Teor NaOH, utilizando a Rotação(RPM) da extrusora, o valor médio igual a 60 RPM. Observou-se que para obter uma deformação máxima em tração, devem-se combinar valores de

Fibra (%) mínimos na ordem de 5% m/m associados a valores acima dos centrais na ordem de 7% m/v de Teor NaOH.

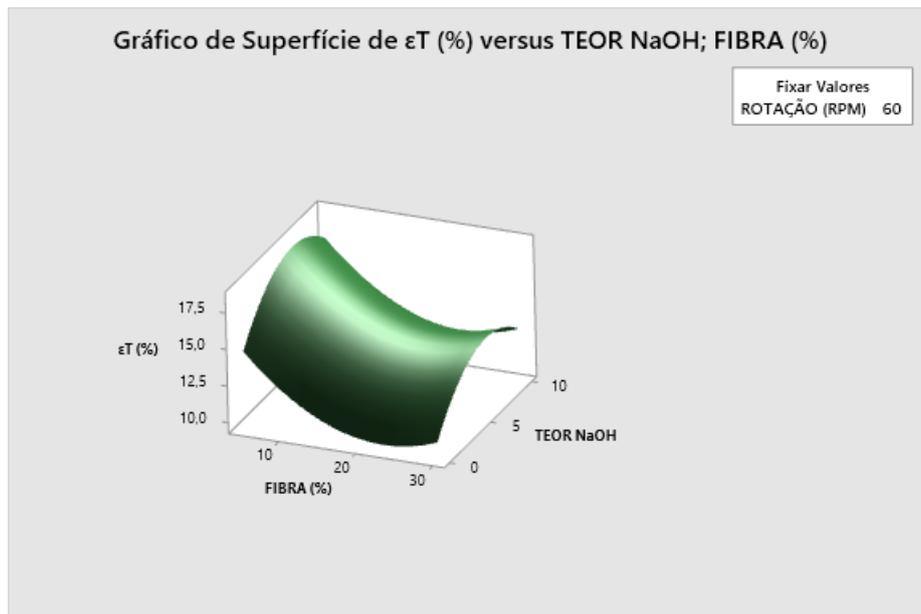


Figura 73. Superfície de resposta Fibra (%) *Teor NaOH para Deformação Máxima em Tração ϵ_T

Na Figura 74 é apresentada a curva de contorno da resposta (Deformação em Tração) para Fibra (%) versus Teor de NaOH. A maior Deformação em tração (> 18 %) ocorreu em concentrações iniciais de 2% a 5% de fibra (%) e Teor de NaOH na faixa de 4% a 8%, confirmando os dados da Figura 73.

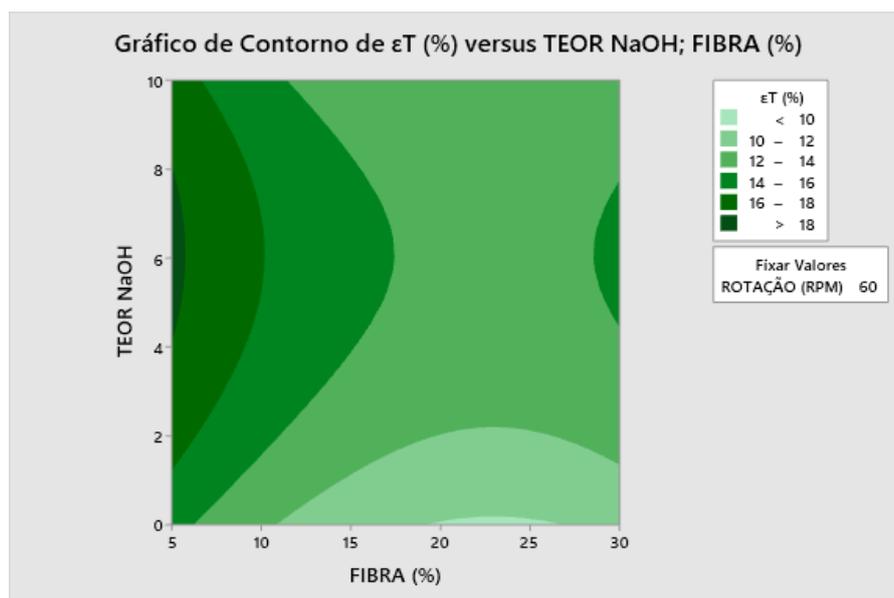


Figura 74. Gráfico de contorno da interação Fibra (%) *Teor NaOH para Deformação em Tração ϵ_T

5.3.1.4 - Efeitos dos parâmetros na Tensão Máxima em Flexão σ_F (MPa)

Para a Tensão em Flexão, o modelo reduzido proposto é:

$$\sigma_F \text{ (MPa)} = 17,175 + 0,0993\text{Fibra (\%)} + 1,272 \text{ Teor NaOH} - 0,00376\text{Fibra (\%)*Fibra (\%)} - 0,0973\text{Teor NaOH*Teor NaOH} \quad (13)$$

Através do modelo reduzido, equação (13), verificou-se que a Fibra (%) e o Teor NaOH, influenciam na Tensão em Flexão, sendo que o Teor NaOH é o mais influente.

Na Figura 75 tem-se a influência da Fibra (%), Rotação (RPM) e Teor NaOH na resposta de Tensão em flexão.

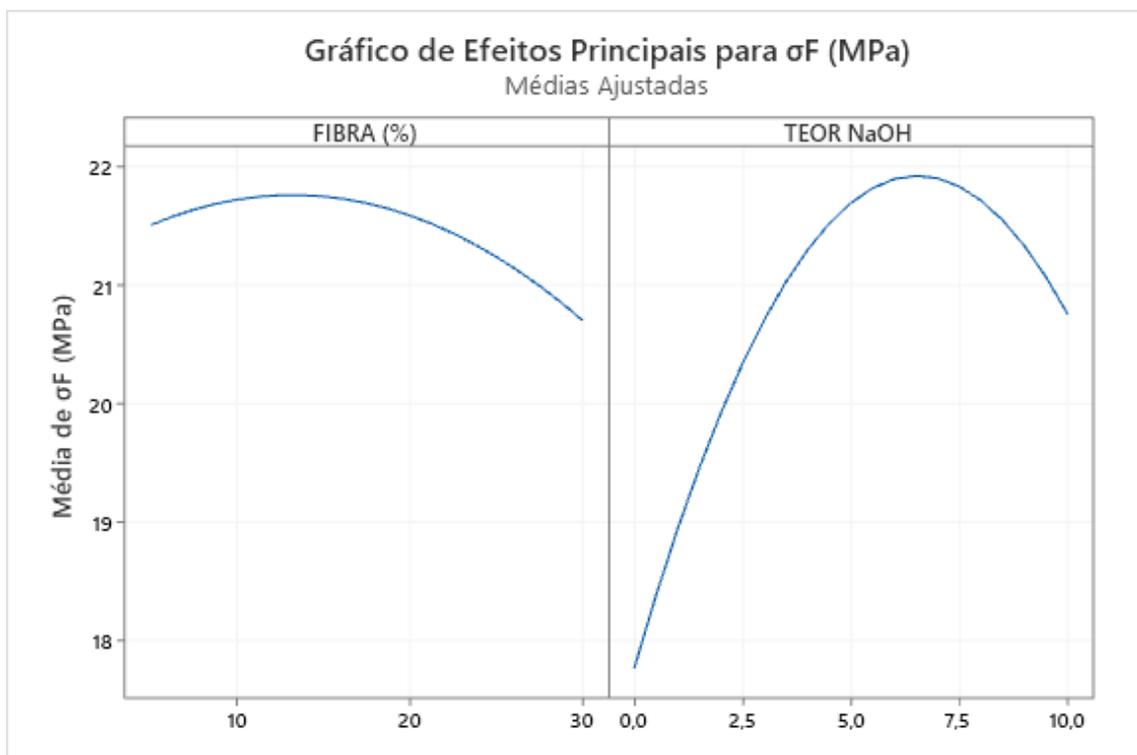


Figura 75. Efeitos dos Parâmetros Principais para resposta σ_F – Médias ajustadas

Observa-se na figura 75 que, o aumento da Fibra (%) até 17,5% causa um aumento da tensão em flexão um pouco mais significativo do que para valores acima deste. O aumento do Teor de NaOH em até 7% m/v causa um aumento da tensão em flexão e a acima deste já ocorre uma diminuição da resposta. Na Rotação (RPM) a tensão máxima em tração permanece relativamente constante.

Na Figura 76, pode ser observado a superfície de resposta da interação da Fibra (%) e Teor NaOH, utilizando a Rotação (RPM) da extrusora, o valor médio igual a 60 RPM. Observou-se que para obter uma Tensão máxima em Flexão, devem-se combinar valores de

Fibra (%) acima dos centrais na ordem de 20% m/m associados a valores acima dos centrais na ordem de 7% m/v de Teor NaOH.

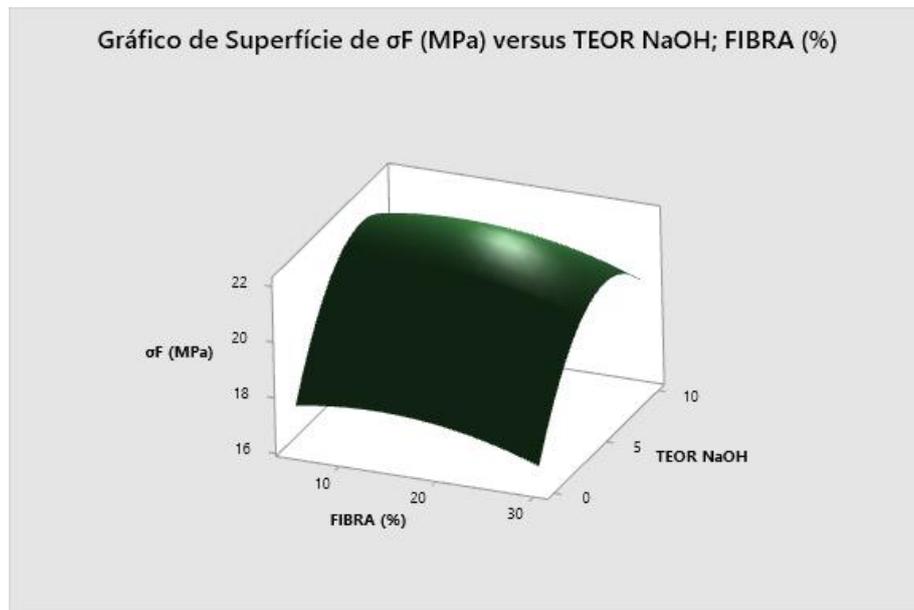


Figura 76. Superfície de resposta Fibra (%) *Teor NaOH para Tensão Máxima em Flexão σ_F

Na Figura 77 é apresentada a curva de contorno da resposta (Tensão em Flexão) para Fibra (%) versus Teor de NaOH. A maior Tensão em Flexão ($> 21,6$ MPa) ocorreu em concentrações iniciais de 5% a 23% de fibra (%) e Teor de NaOH na faixa de 5% a 8%, confirmando os dados da Figura 76.

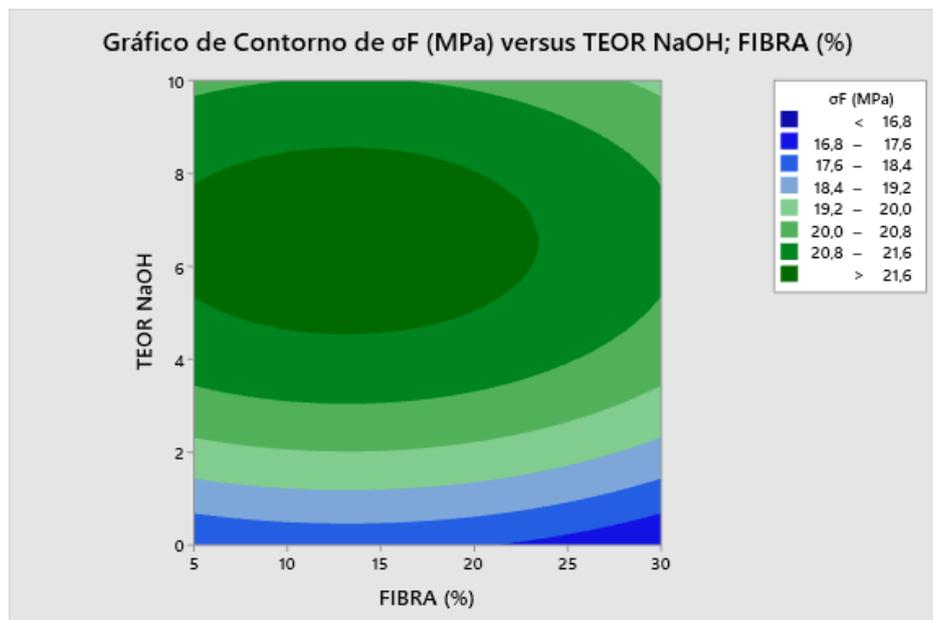


Figura 77. Gráfico de contorno da interação Fibra (%) *Teor NaOH para Tensão em Flexão σ_F

5.3.1.5 Efeitos dos parâmetros no Módulo de Elasticidade em Flexão E_F (MPa)

Para o Módulo de Elasticidade em Flexão, o modelo reduzido proposto é:

$$E_F \text{ (MPa)} = 2827 + 6,64\text{Fibra (\%)} - 94,0\text{Rotação (RPM)} + 95,59\text{Teor NaOH} - 0,1456\text{Fibra (\%)*Fibra (\%)} + 0,942\text{Rotação (RPM)*Rotação (RPM)} - 6,570\text{Teor NaOH*Teor NaOH} + 0,172\text{Fibra (\%)*Rotação (RPM)} - 0,768\text{Fibra (\%)*Teor NaOH} \quad (14)$$

Através do modelo reduzido, equação (14), verificou-se que a Fibra (%), a Rotação (RPM) e o Teor NaOH, influenciam no Módulo de Elasticidade em flexão, sendo que o Teor NaOH é o mais influente. As interações Fibra (%) *Teor NaOH e Fibra (%)*Rotação (RPM) influenciaram de forma significativa na resposta Módulo de Elasticidade em Flexão, sendo que a Fibra (%)*Teor NaOH é o mais influente.

Na Figura 78 tem-se a influência da Fibra (%), Rotação (RPM) e Teor NaOH na resposta de Módulo de Elasticidade em flexão.

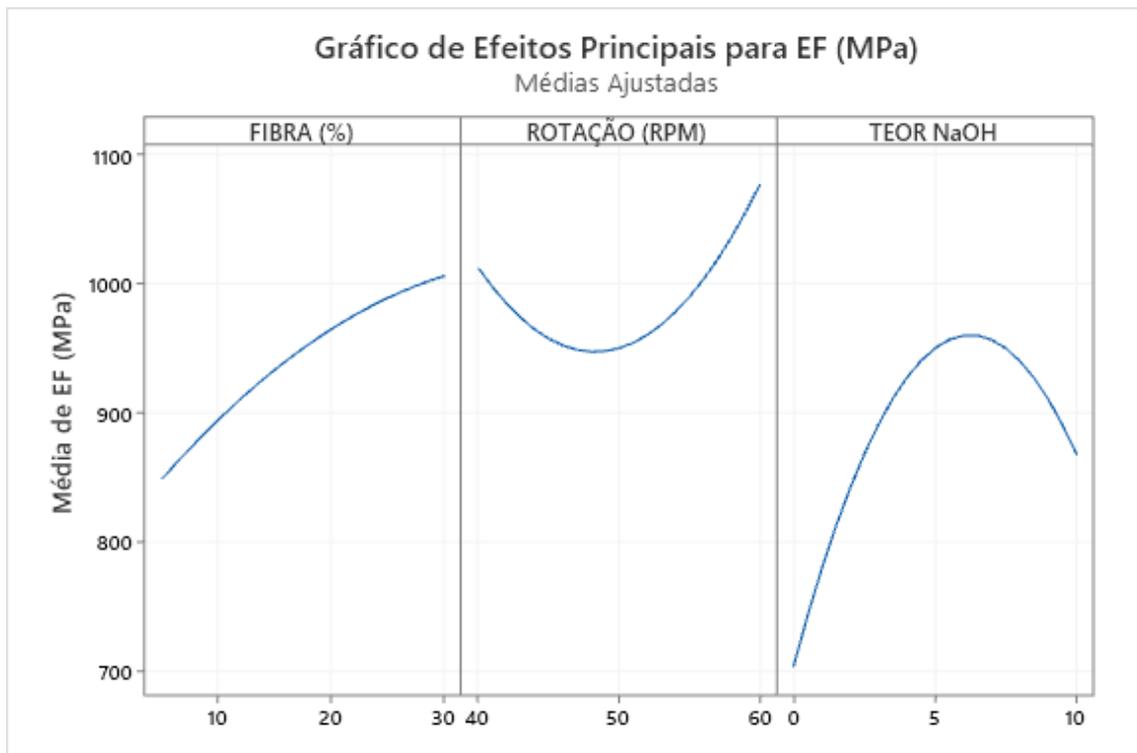


Figura 78. Efeitos dos Parâmetros Principais para resposta E_F – Médias ajustadas

Observa-se na figura 78 que, o aumento da Fibra (%) até 30% causa um aumento do Módulo de Elasticidade em flexão um pouco mais significativo do que para valores abaixo deste. O aumento do Teor de NaOH em até 7% m/v causa um aumento do Módulo de Elasticidade em flexão e a acima deste já ocorre uma diminuição da resposta. Na Rotação

(RPM) causa um aumento na resposta na medida em que ocorre aumento na rotação da extrusora.

Na Figura 79, pode ser observado a superfície de resposta da interação da Fibra (%) e Teor NaOH, utilizando a Rotação(RPM) da extrusora, o valor médio igual a 60 RPM. Observou-se que para obter uma Módulo de Elasticidade máxima em Flexão, devem-se combinar valores de Fibra (%) na ordem de 30% m/m associados a valores acima dos centrais na ordem de 7% m/v de Teor NaOH.

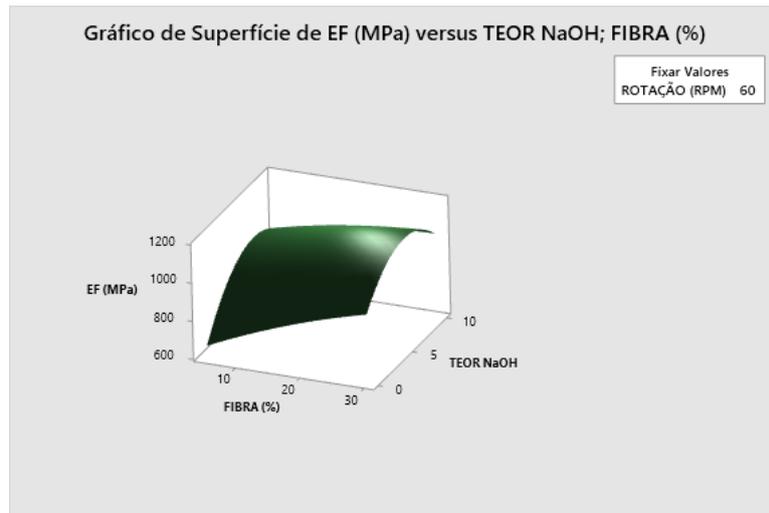


Figura 79. Superfície de resposta Fibra (%) *Teor NaOH para Módulo de Elasticidade em Flexão σ_F

Na Figura 80 é apresentada a curva de contorno da resposta (Tensão em Flexão) para Fibra (%) versus Teor de NaOH. A maior Módulo de elasticidade em Flexão (> 1100 MPa) ocorreu em concentrações iniciais de 20% a 30% de fibra (%) e Teor de NaOH na faixa de 3% a 8%, confirmando os dados da Figura 79.

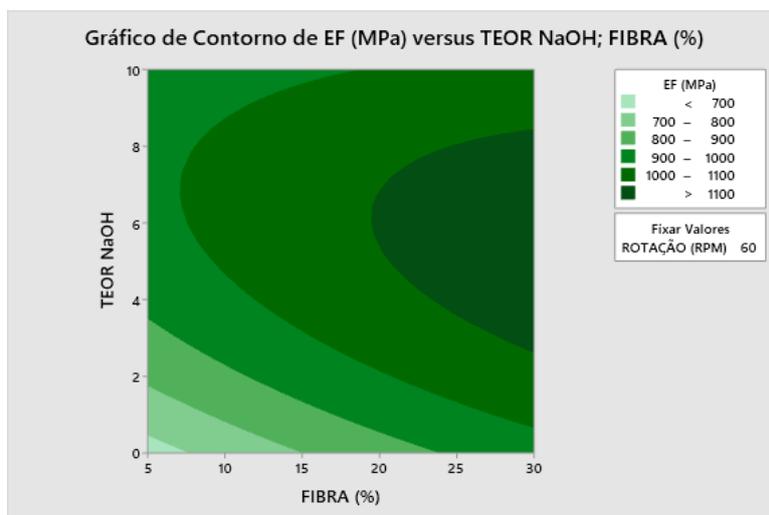


Figura 80. Gráfico de contorno da interação Fibra (%) *Teor NaOH para Módulo de Elasticidade em Flexão σ_F

5.3.1.6 Efeitos dos parâmetros na Resistência de Impacto R_I (J/m)

Para a Resistencia de Impacto, o modelo reduzido proposto é:

$$R_I \text{ (J/m)} = 22,083 + 0,1770\text{Fibra (\%)} + 0,9370 \text{ Teor NaOH} - 0,00410\text{Fibra (\%)*Fibra (\%)} - 0,11480\text{Teor NaOH*Teor NaOH} \quad (15)$$

Através do modelo reduzido, equação (15), verificou-se que a Fibra (%), a Rotação (RPM) e o Teor NaOH, influenciam na Resistencia de Impacto, sendo que o Teor NaOH é o mais influente.

Na Figura 81 tem-se a influência da Fibra (%), Rotação (RPM) e Teor NaOH na resposta de Resistência de Impacto.

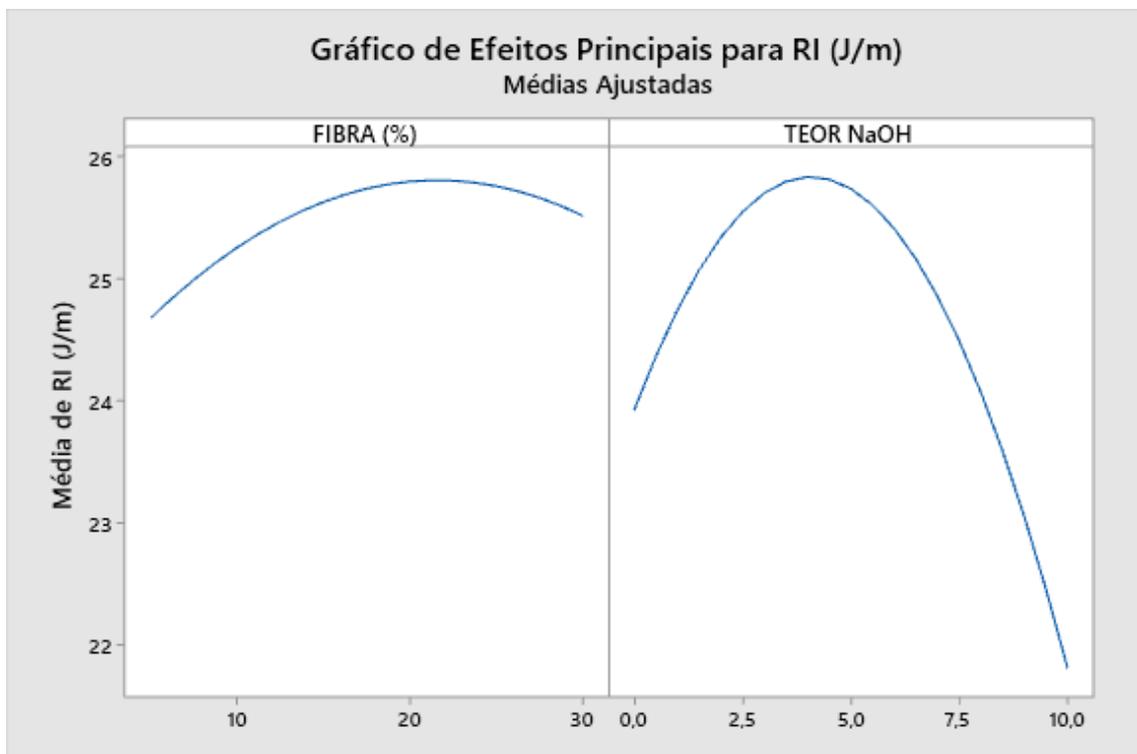


Figura 81. Efeitos dos Parâmetros Principais para resposta R_I – Médias ajustadas

Observa-se na figura 81 que, o aumento da Fibra (%) até 22,5% causa um aumento da Resistência de Impacto um pouco mais significativo do que para valores abaixo deste. O aumento do Teor de NaOH em até 5% m/v causa um aumento da Resistência de Impacto e a acima deste já ocorre uma diminuição da resposta. Na Rotação (RPM) não houve resposta significativa.

Na Figura 82, pode ser observado a superfície de resposta da interação da Fibra (%) e Teor NaOH, utilizando a Rotação(RPM) da extrusora, o valor médio igual a 60 RPM. Observou-se que para obter uma Resistência de Impacto máxima, devem-se combinar valores de Fibra (%) na ordem de 20% m/m associados a valores centrais na ordem de 5% m/v de Teor NaOH.

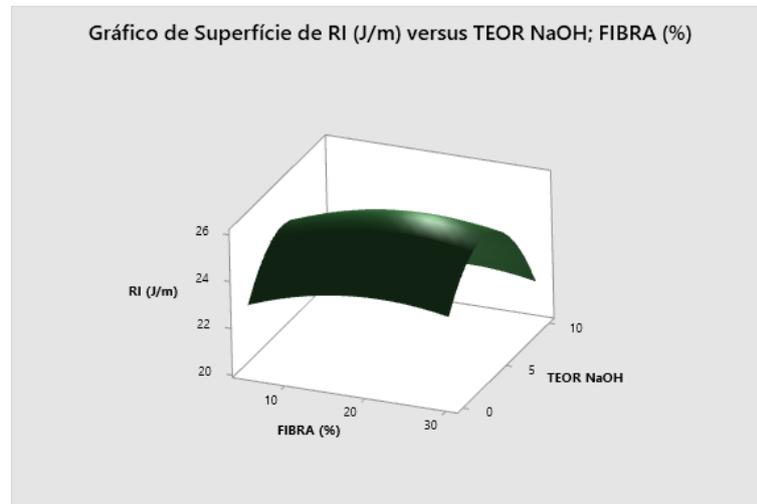


Figura 82. Superfície de resposta Fibra (%) *Teor NaOH para Resistência de Impacto R_I

Na Figura 83 é apresentada a curva de contorno da resposta (Resistência de Impacto) para Fibra (%) versus Teor de NaOH. A maior Resistência de Impacto (> 25 J/m) ocorreu em concentrações iniciais de 10% a 30% de fibra (%) e Teor de NaOH na faixa de 3% a 6%, confirmando os dados da Figura 82.

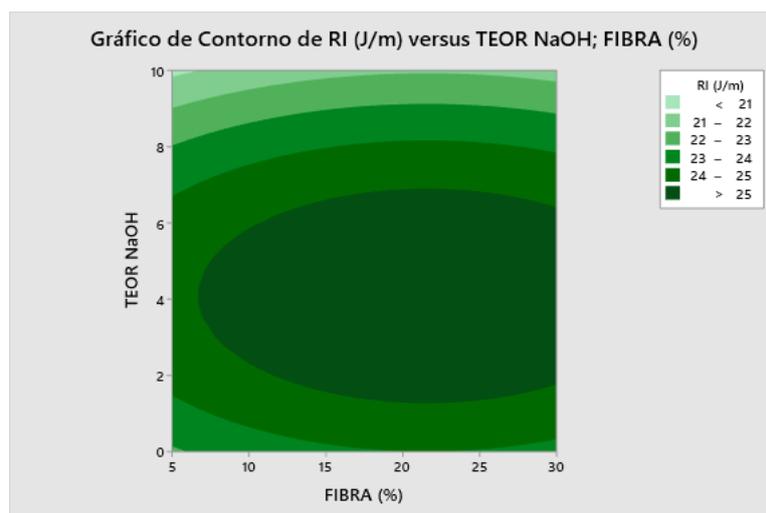


Figura 83. Gráfico de contorno da interação Fibra (%) *Teor NaOH para Resistência de Impacto R_I

A Figura 84 mostra o comportamento da tensão à tração dos compósitos em função da concentração de fibras de piriquiteira (a) e concentração de teor de NaOH (b). É possível observar, que os valores da resistência à tração foram aumentando gradativamente em relação ao aumento da porcentagem de fibras e porcentagem de NaOH, onde a efetividade, ou seja, valores mais altos que a matriz polimérica, acontecem a partir de 17,5% de fibras e 5% de tratamento NaOH.

O fato interessante é que há um aumento das propriedades dos compósitos com fibras de piriquiteira modificadas em relação as não modificadas. Isso acontece, pois a modificação diminui a hidrofiliicidade das fibras, aumenta a rugosidade da superfície das fibras, gerando uma melhor interação entre a fibra e a matriz polimérica [213].

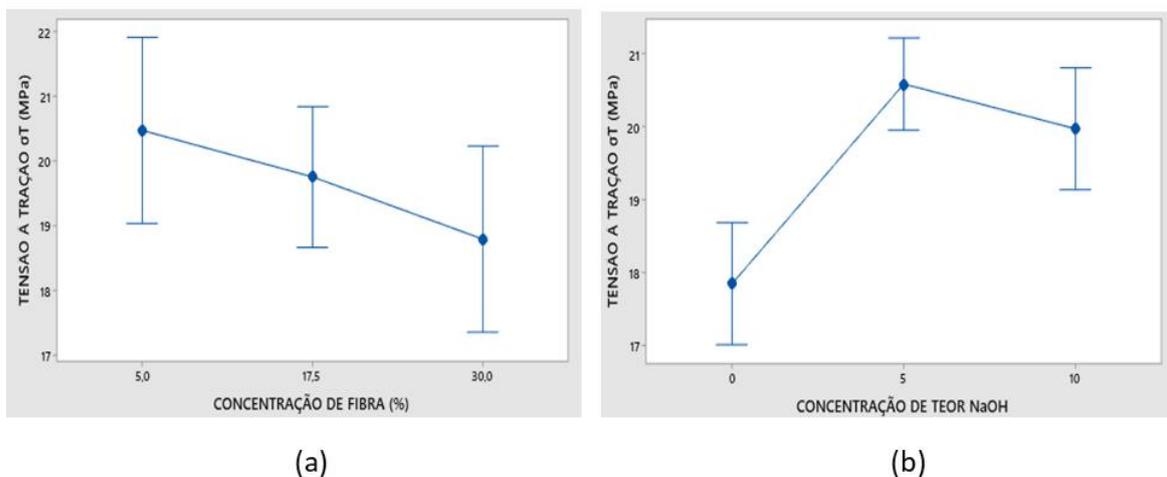


Figura 84. Tensão em Tração σ_T em função (a) concentração de fibra (%); (b) concentração de teor de NaOH.

Já na figura 85, onde são relacionados os valores dos módulos de tração em função da concentração de fibras de piriquiteira (a) e concentração de teor de NaOH (b). É possível observar que os valores aumentam significativamente com o aumento da porcentagem de fibras, isso se dá pelo fato de que a matriz transfere de forma homogênea os esforços aplicados para as fibras, onde o compósito consegue suportar tal esforço por sua maior rigidez [214].

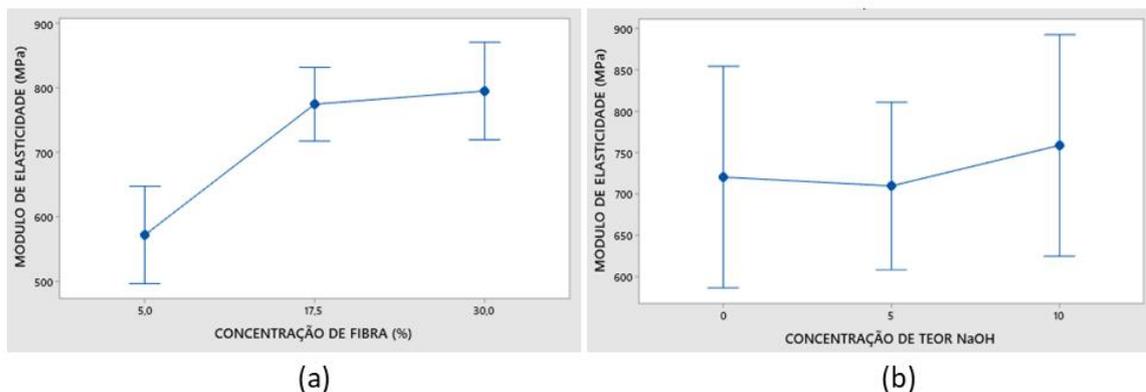


Figura 85. Módulo de Elasticidade em Tração E_T em função (a) concentração de fibra (%); (b) concentração de teor de NaOH.

Outro fator importante a ser discutido é a anisotropia das fibras, ou seja, a direção das mesmas nos compósitos. Quando a força aplicada é paralela ao fluxo de injeção, há um aumento significativo na rigidez do compósito, e consequentemente aumento no módulo de tração, onde tal fenômeno é também discutido por (ARAÚJO, 2019) [215], que em seu trabalho observou uma melhora onde os compósitos foram testados com fibras reforçadas paralelamente a força aplicada.

O mais importante é comparar os resultados após a modificação química das fibras de piriquiteira, onde as propriedades foram melhoradas significativamente, levando a conclusão da hipótese, de que diminuir a hidrofobicidade das fibras, obtém uma melhor interação fibra/matriz, e consequentemente, o aumento das propriedades mecânicas.

A Figura 86 mostra o comportamento de deformação na ruptura à tração dos compósitos em função da concentração de fibras de piriquiteira (a) e concentração de teor de NaOH (b). É possível observar, que os valores de deformação à tração foram diminuindo gradativamente em relação ao aumento da porcentagem de fibras devido à restrição da mobilidade das cadeias poliméricas e consequente aumento da rigidez, reduzindo a capacidade de deformação plástica da matriz [216] e com o aumento porcentagem de NaOH houve um aumento significativo.

Em relação à deformação na ruptura à tração, os compósitos PEAD/FIBRA apresentaram redução da ordem de 95% em relação as matrizes puras de PEAD, ou seja, valores drasticamente inferiores. Os resultados obtidos se devem principalmente ao fato do PEAD ter como característica uma deformação plástica muito elevada que, com a adição da carga, foi perdida. Conforme esperado, é possível que, para este comportamento em específico, as cargas lignocelulósicas tenham atuado como impureza proporcionando, nestes materiais, níveis de ruptura muito inferiores. Apesar disso, os valores encontrados nos compósitos PEAD/FIBRA estão dentro do esperado, e com bons resultados em relação a outros compósitos [217-219].

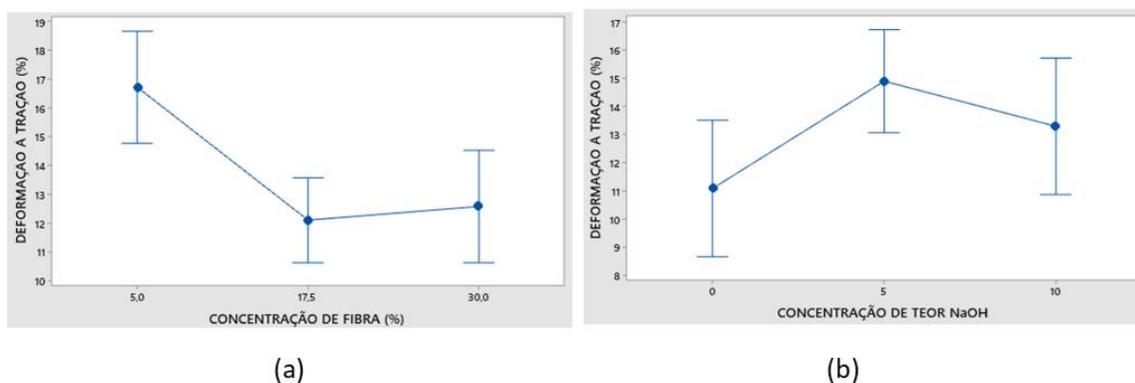


Figura 86. Deformação na ruptura em Tração ϵ_T em função (a) concentração de fibra (%); (b) concentração de teor de NaOH.

A Figura 87 mostra o comportamento da tensão à flexão dos compósitos em função da concentração de fibras de piriquiteira (a) e concentração de teor de NaOH (b). É possível observar, que os valores de resistência à flexão dos compósitos foi crescendo com o aumento da porcentagem de fibras em até 17,5% e concentração de NaOH em até 7%. Esse fato se dá que apesar das fibras serem curtas, se fez eficiente como reforço, onde a fase contínua, a matriz polimérica, distribuiu homogeneamente os esforços para o reforço, as fibras de piriquiteira, aumentando assim a resistência mecânica.

É importante ressaltar também que há um aumento na resistência dos compósitos de fibras modificadas em relação aos compósitos de fibras *in natura*, tal fato acontece, pois o processo de retirada de lignina torna a fibra mais flexível, e também pelo fato da modificação química diminuir a hidrofiliabilidade das fibras melhorando assim a adesão superficial entre fibra/matriz, aumentando a resistência do compósito [220].

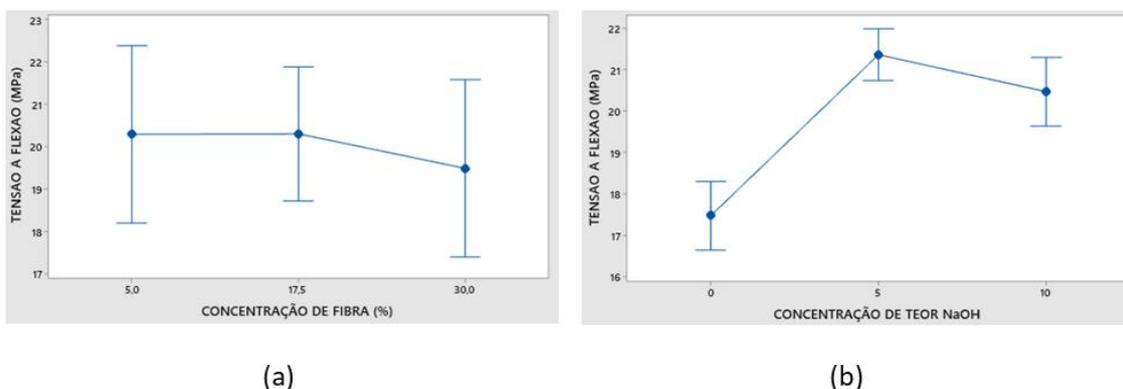


Figura 87. Tensão à Flexão σ_F em função (a) concentração de fibra (%); (b) concentração de teor de NaOH.

A Figura 88 mostra o comportamento do módulo de elasticidade à flexão dos compósitos em função da concentração de fibras de piriquiteira (a) e concentração de teor de NaOH (b). É possível observar, que o módulo de flexão dos compósitos, obteve o mesmo comportamento no que diz respeito ao aumento em relação de fibras. Tal fenômeno acontece pelo fato das fibras se incorporarem na matriz de forma homogênea, e da matriz dividir os esforços homogeneamente com a carga, aumentando assim a rigidez e consequentemente o módulo de flexão [221].

Nos resultados experimentais obtidos no presente trabalho o módulo de flexão para compósitos com 30% em peso de fibras de piriquiteira modificadas com 5% NaOH é aumentado em 27,14% em relação aos compósitos com mesma porcentagem de fibras de Piriquiteira *in natura*.

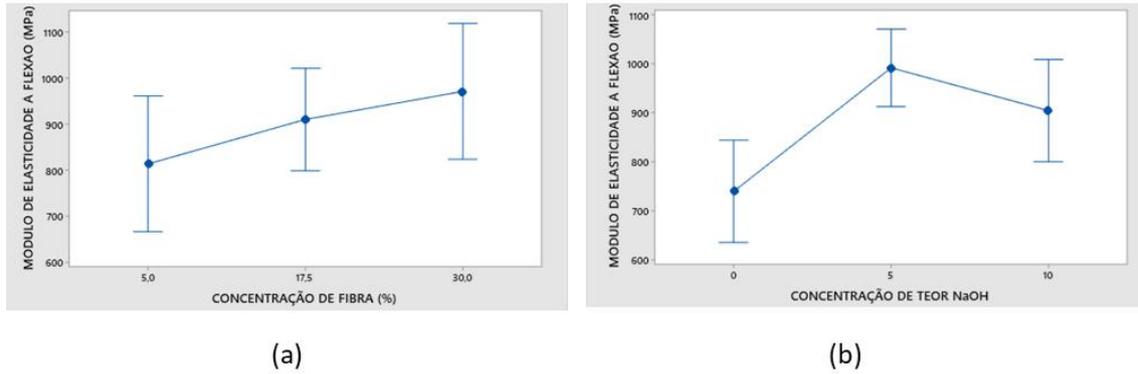


Figura 88. Módulo de Elasticidade à Flexão E_F em função (a) concentração de fibra (%); (b) concentração de teor de NaOH.

A Figura 89 mostra o comportamento da resistência ao impacto dos compósitos em função da concentração de fibras de piriquiteira (a) e concentração de teor de NaOH (b). Observou-se que houve um aumento da absorção de energia pelos compósitos com fibra 5 e 30% m/m é devido a boa inserção e dispersão das fibras na matriz polimérica. De fato demonstraram que uma boa adesão superficial com a matriz PEAD, fazendo com que as fibras recebessem as tensões cisalhantes da matriz, ocasionando assim um aumento da resistência ao impacto. Fatores como defeitos de processamento (bolhas ou vazios), arrancamento de fibras (*pullout*) podem influenciar nos resultados. E o fato que as fibras nesta etapa receberam tratamento de Teor NaOH 5% e acarretam em maiores ganhos em resistência ao impacto, pois não atuam como concentradores de tensão e, conseqüentemente, resultam em uma maior absorção da energia de impacto produzida pelo martelo [222]. Já para o tratamento de Teor NaOH 10% foram obtidos menores ganhos em resistência ao impacto devido a desfibrilação da fibra e conseqüentemente uma baixa adesão superficial com a matriz.

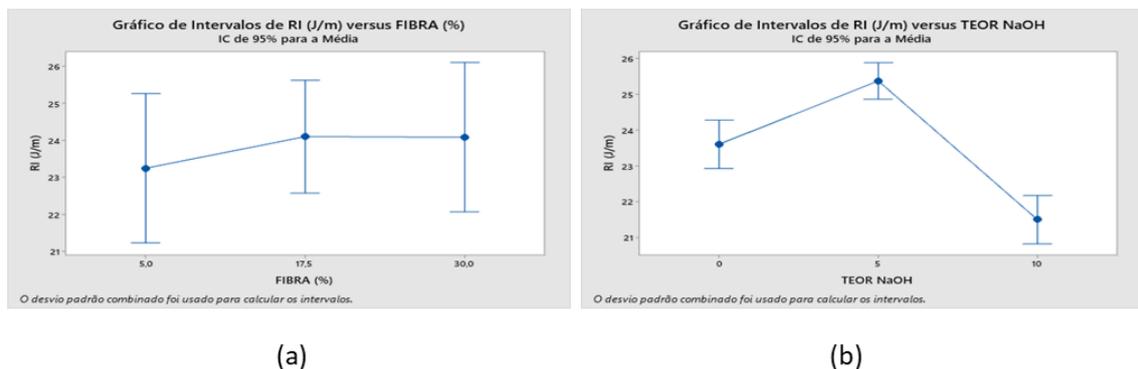


Figura 89. Resistência ao Impacto R_I em função (a) concentração de fibra (%); (b) concentração de teor de NaOH.

A incorporação de fibra tornou o material menos dúctil e mais frágil conforme o aumento do teor de fibras pode visualizar bem essas características mecânicas na figura 90, onde mostra a ruptura dos corpos de prova no ensaio de tração.

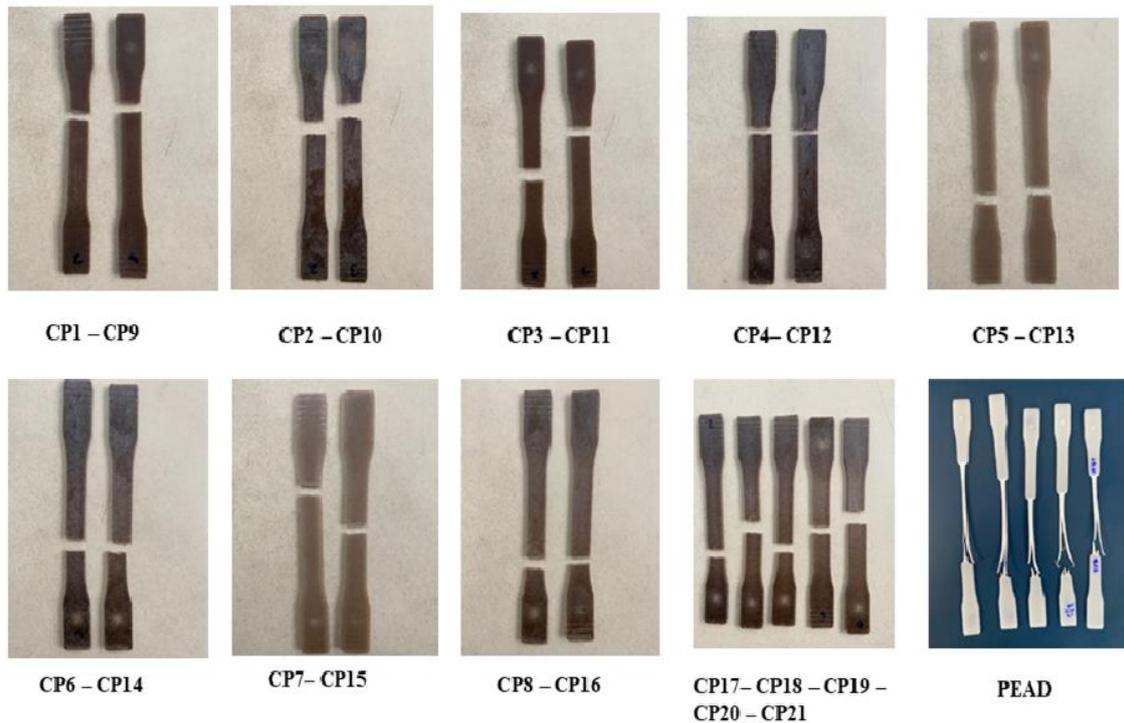


Figura 90. Macro aspecto da Ruptura dos corpos de prova.

Na figura 91, é possível visualizar no ensaio de flexão (a) a matriz de PEAD e (b) compósito de PEAD/FIBRA, ambas não ocorre ruptura no deslocamento máximo.

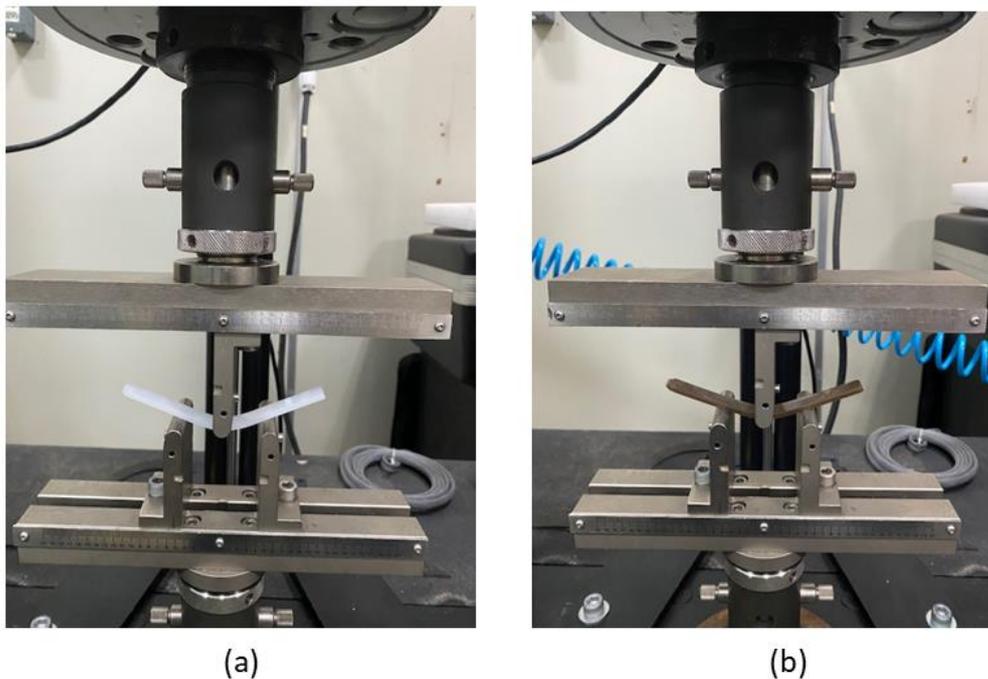


Figura 91. Ensaio Mecânico de Flexão – (a) Matriz de PEAD; (b) Compósito de PEAD/FIBRA.

5.3.2 - Otimização geral do processo

Como pode ser visto no item anterior, tem-se uma combinação de condições operacionais adequada para cada resposta estudada, de acordo com a faixa especificada. Quando o interesse for somente uma resposta, a análise realizada no item anterior pode ser suficiente quando um pouco mais aprofundada. Porém, quando o interesse for otimizar uma resposta sem o prejuízo de outra, a combinação de parâmetros estudada para uma resposta isolada não é o bastante para otimizar o processo, visto que a combinação mais indicada para uma resposta não foi a mesma para todas.

O objetivo desse trabalho foi encontrar, além das condições individuais, condições operacionais adequadas para um conjunto de respostas, ou seja, buscar a melhor condição que atenda a todas as respostas analisadas simultaneamente. Para isso foi utilizada novamente a ferramenta “Response optimizer” do software Minitab. Para gerar a combinação ótima dos parâmetros analisados, estabeleceu-se primeiramente uma faixa desejada para cada resposta, ou seja, uma faixa onde o resultado estava de acordo com critérios pré-estabelecidos, Tabela 23, conforme a necessidade. Ou seja, o “Response Optimizer” forneceu a melhor combinação de parâmetros que aproximou do valor máximo as respostas que se queria maximizar (Tensão em Tração, Módulo de Elasticidade em Tração, Deformação em Tração, Tensão em Flexão, Módulo de Elasticidade em Flexão e Resistência de Impacto). As faixas das respostas pré-estabelecidas utilizadas para esta etapa, estão dispostas na Tabela 23, onde foram considerados pesos iguais e ordem de importância para todas as respostas.

Tabela 23. Faixas de respostas pré-estabelecidas.

RESPOSTAS	MÍNIMO	MÁXIMO
Tensão em Tração (MPa)	17,24	21,87
Módulo em Tração (MPa)	509	932
Deformação em Tração (%)	9,16	18,08
Tensão em Flexão (MPa)	15,93	22,5
Módulo em Flexão (MPa)	540	1142
Resistência de Impacto (J/m)	21,32	26,32

Através das respostas obtidas no experimento e das faixas desejadas dessas respostas, foi encontrada a melhor combinação de parâmetros que satisfaz a todas as condições de maximização e minimização, simultaneamente. Essa combinação pode ser verificada na Tabela 24, onde a Solução Global representa o conjunto de parâmetros em sua forma executável conforme precisão dos equipamentos.

Tabela 24. Solução Global Final.

RESULTADO	DESEJABILIDADE	FIBRA (%)	ROTAÇÃO (RPM)	TEOR NaOH (%)
Solução Global	0,9141	18,63	60	5,76

Essa combinação de parâmetros forneceu um conjunto de respostas otimizado, apresentado e também a matriz de PEAD para efeito de comparação na Tabela 25.

Tabela 25. Resultado final da combinação ótima de parâmetros.

RESPOSTAS	σ_T	E_T	ϵ_T	σ_F	E_F	R_I
RESULTADOS	20,64	787,04	13,81	21,82	1093,46	25,54
Matriz PEAD	19,30±0,71	493,09±38,3	528,53±103,8	17,68±0,22	435,3±38,73	23,50±1,59

5.3.3 - Confirmação dos resultados obtidos

Para confirmação da credibilidade da região operacional encontrada, foram realizados experimentos com combinações de parâmetros pertencentes às regiões da tabela 24, comparando os resultados encontrados com os resultados previstos, simulados no “Response Optimizer” da tabela 25.

Após a realização dos ensaios, o procedimento de teste de ensaios das respostas foi análogo às fases anteriores. Os resultados obtidos nos ensaios de confirmação, resultados esperados através do software utilizado estão dispostos na tabela 26.

Tabela 26. Resultado de confirmação dos parâmetros otimizado.

RESPOSTAS	σ_T	E_T	ϵ_T	σ_F	E_F	R_I
RESULTADOS	19,79±0,19	756±19,6	14,75±1,27	22,94±0,94	1019±113,23	25,32±1,79
SOFTWARE	20,64	787,04	13,81	21,82	1093,46	25,54

Como podem ser observados, os resultados obtidos foram próximos dos resultados simulados através da ferramenta “Response Optimizer” do software Minitab considerando a desejabilidade de 91,41%. Não se obteve valores mais precisos, devido provavelmente à incertezas do sistema de processamento dos compósitos e dos equipamentos utilizados. Através dos testes de confirmação pode-se comprovar a confiabilidade da região encontrada e conseqüentemente a confiabilidade da ferramenta utilizada, bem como dos modelos matemáticos propostos.

Figura 92 mostra os resultados de confirmação do ensaio de tração, que para a resistência máxima à tração foi obtido 95,88% e para o módulo de elasticidade à tração 96,05%

de desejabilidade, e a deformação de ruptura à tração obteve resultados superiores, assim comprova os resultados de confirmação foram próximos da confiabilidade da região de 91,41%.

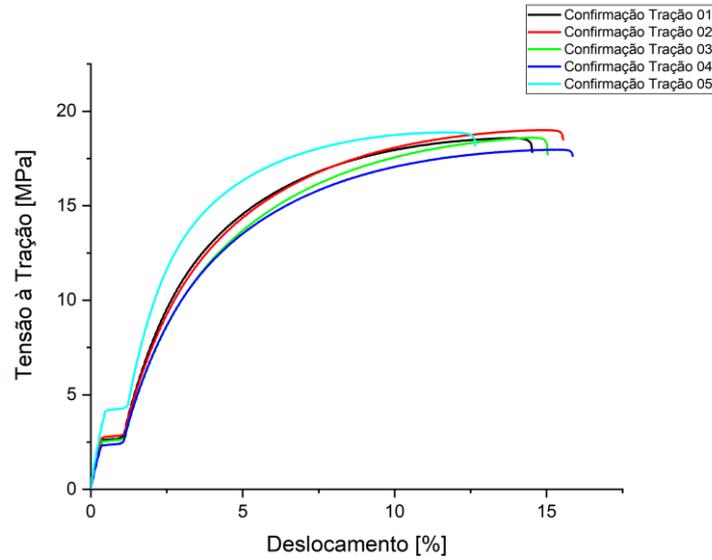


Figura 92. Ensaio Mecânico de Tração –Compósito de Otimizado.

Figura 93 mostra os resultados de confirmação do ensaio de flexão, que para o módulo de elasticidade à flexão foi obtido 93,22% de desejabilidade e para resistência máxima à flexão teve resultados superiores, assim comprova os resultados de comprovação foram próximos da confiabilidade da região de 91,41%.

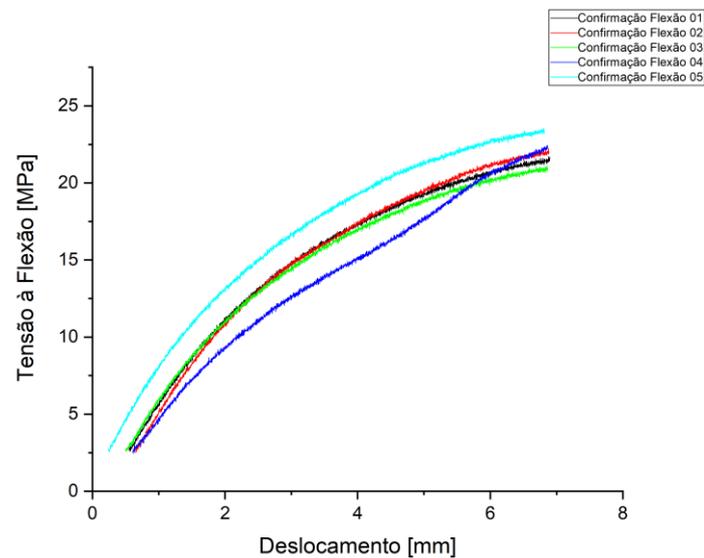


Figura 93. Ensaio Mecânico de Flexão – Compósito de Otimizado.

E por fim, a resistência de impacto foi obtida 95,22% de desejabilidade, assim comprova os resultados de comprovação foram próximos da confiabilidade da região de 91,41%.

5.4 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) – Compósitos (PEAD/FIBRA)

O espectro de infravermelho, Figura 94, apresenta como principais bandas referentes ao PEAD e os principais compósitos obtidos no delineamento. As principais bandas características do PEAD dos grupos C-H: C-H simétrico e assimétrico em 2915 e 2840 cm^{-1} , C-H em 1470 cm^{-1} e em 720 cm^{-1} característica das sequências de grupos $-\text{CH}_2-$, e a banda referente à carbonila proveniente do anidrido maleico: banda C=O em 1730 cm^{-1} . E para os compósitos há a presença de bandas da região entre 3300-3500 cm^{-1} referente ao estiramento das ligações OH (hidroxilas) podendo estar relacionada à celulose, lignina, hemicelulose e água, corroborando com a presença de fibra no compósito, para o compósito com porcentagem de 30% de fibra é possível visualizar uma banda maior na região de 3000 cm^{-1} , comparando com o compósito otimizado 18,63% de fibra, que mostra uma boa dispersão das fibras na matriz de PEAD. São observadas as bandas presente referentes ao PEAD nos compósitos.

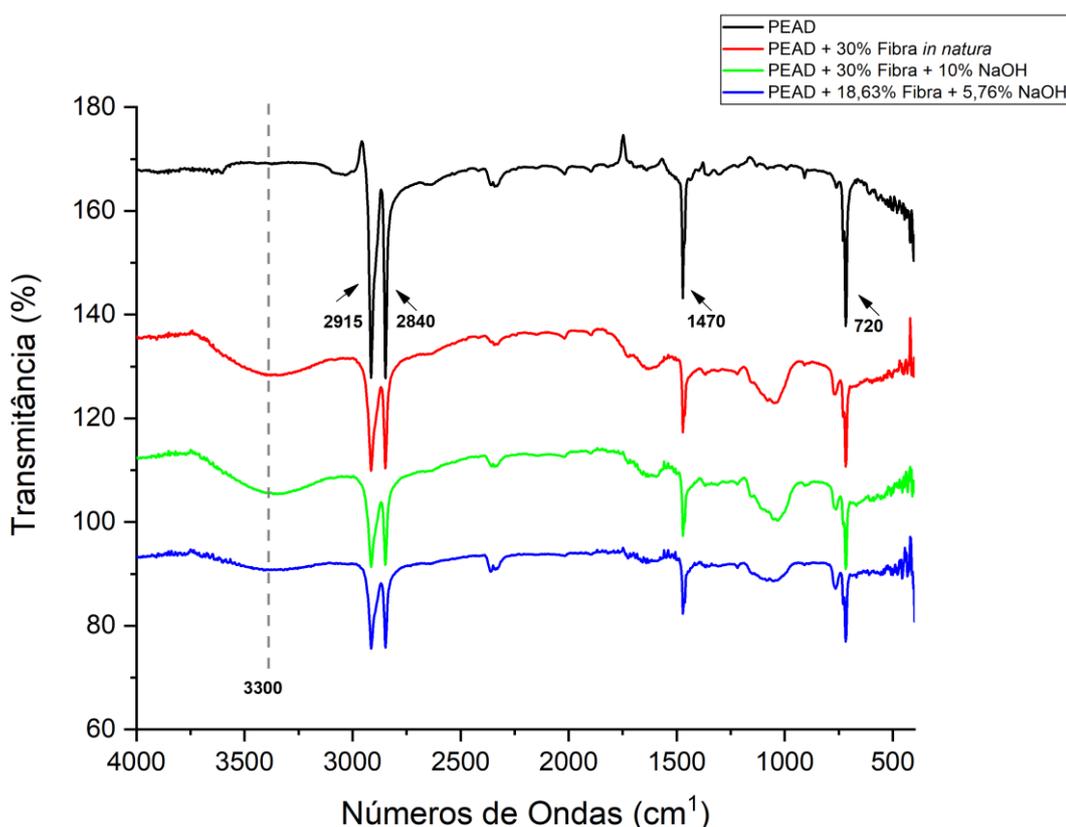


Figura 94. Espectros de infravermelho obtido para PEAD e Compósitos.

5.5 Processamento dos Nanocompósitos PEAD/FIBRA/NPCu

Figura 95 mostra a fabricação dos Nanocompósitos dos 13 CP's PEAD e fibra *in natura* nas concentrações de 5% a 30%, NPCu nas concentrações de 1% a 10%, Teor de NaOH de 0% e Rotação 60 RPM conforme mostrada na tabela 11. Iniciando com a mistura de homogeneização da fibra, PEAD e NPCu de forma manual e despejado na extrusora para fabricação de fios. A coloração dos fios extrusados variou de uma tonalidade preta claro até um preto pouco mais escuro e mais quebradiço, quando observado o compósito com concentração de 10% de NPCu.



Figura 95. Processo de fabricação dos Nanocompósitos Delineamento de misturas.

5.5.1 Resultados de eficiência virucida dos Nanocompósitos PEAD/FIBRA/NPCu

Após tempo adequado de infecção caso os vírus sejam inativados pela amostra em análise, as células não sofrerão processo de replicação e infecção. Caso os vírus tenham se

replicado com sucesso as células apresentarão replicação e evidente efeito citopático, que é a lise (rompimento) da célula. Sendo assim, os vírus são diluídos em cavidades de forma que diminuam sua quantidade numérica em escala logarítmica.

Havendo, portanto, cavidades com 10^2 partículas virais (100) – 10^3 partículas virais (1000) – 10^4 partículas virais (10.000) e 10^5 partículas virais (100.000).

Caso ocorra inibição da atividade do vírus e o tapete celular se apresente intacto e saudável é constatado a inativação de 1 log de vírus, desta forma, indicando a porcentagem de vírus inativados/inibição viral.

Observação importante, para que ocorra inibição se inicia a contagem de logs inibidos, logo, 3 logs representarão 99,9% do total de vírus presente (no experimento realizado foram 5 logs).

Tabela 27 mostra a eficiência virucida dos Nanocompósitos híbridos (PEAD/Fibra/NPCu) realizados através do delineamento de misturas.

Tabela 27. Resultado de eficiência virucida – Nanocompósito (PEAD/FIBRA/NPCu).

Eficiência Virucida		
Amostra	MHV-3	HAdV-2
CP01N	99,00%	99,00%
CP02N	99,00%	99,00%
CP03N	NR	NR
CP04N	99,00%	99,00%
CP05N	NR	NR
CP06N	99,00%	99,00%
CP07N	NR	NR
CP08N	NR	NR
CP09N	NR	NR
CP10N	99,00%	99,00%
CP11N	NR	NR
CP12N	NR	NR
CP13N	NR	NR
CP - Controle	99,00%	99,00%

MHV-3 – Coronavírus Murino
HAdV-2 – Adenovírus Humano
NR – Não Reagente
CP - Controle – 90% PEAD; 10% FIBRA *in natura*

Para análises dos Nanocompósitos desenvolvidos que obtiveram resultados de 99,9% de eficiência de 30 min para coronavírus murino (MHV-3) e Adenovírus Humano (HAdV-2)

temos: **CP01N** com a composição (94% de PEAD; 5% FIBRA *in natura*; 1% NPCu); **CP02N** tem a composição (85% de PEAD; 5% FIBRA *in natura*; 10% NPCu); **CP04N** (60% de PEAD; 30% FIBRA *in natura*; 10% NPCu); **CP06N** (81,50% de PEAD; 17,50% FIBRA *in natura*; 1% NPCu); **CP10N** (85,50% de PEAD; 11,25% FIBRA *in natura*; 3,25% NPCu). É evidente que as concentrações de nanopartículas de cobre NPCu nos nanocompósitos eficientes aos vírus teve variações de 1%, 3,25% e 10%, mostrou que os efeitos virucidas podem ocorrer quando as nanopartículas são liberadas da matriz polimérica e subsequentemente penetrar na estrutura viral. Estudo de L.A Tamayo *et al.* [223] relata que a liberação de íons de cobre vai depender da interação hidrofóbica da matriz polimérica e o nanocompósito possui características polares e também a capacidade de liberação de íons dos nanocompósitos pode estar relacionada à alta suscetibilidade do cobre à oxidação. É então aparente que para a liberação de íons a dispersão de nanopartículas na matriz é importante juntamente com a hidrofilicidade do nanocompósito. Espera-se que uma alta dispersão aumente a área de superfície para liberação de íons.

Que podemos destacar que o compósito PEAD/FIBRA dependendo de suas concentrações e adesão são influenciáveis na liberação de NPCu para estrutura do vírus, as imagens da figura 96 obtidas por MET das NPCu e das amostras virucidas CP01N e CP02N, permite a visualização das características morfológicas esférica da superfície dos nanocompósitos que comprova a presença de NPCu, com diâmetro 80 e 100nm. É possível notar uma boa dispersão entre PEAD, Fibra e NPCu, que permitiu a liberação da NPCu para estrutura do vírus. A formação de aglomerados de nanopartículas é evidente, indicando agregação das nanopartículas na matriz polimérica.

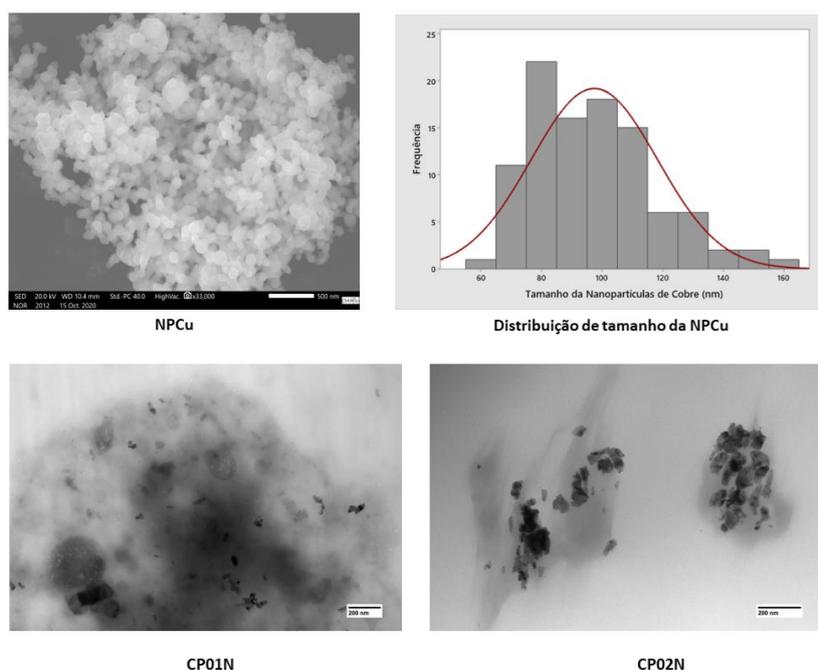


Figura 96. Micrografia por MET (500nm) da NPCu e das amostras virucida CP01N e CP02N.

Estudo de Warnes e Keevil demonstraram que as superfícies de cobre e liga podem levar à rápida inativação do coronavírus murino [17]. Em outro estudo, Warnes também demonstrou que o cobre poderia interromper a integridade do capsídeo do coronavírus murino, posteriormente permitindo que íons de cobre entrassem no vírus e acessassem o genoma viral [18]. De acordo com os resultados obtidos numa pesquisa recente de Roque *et al.* Relata a diminuição da viabilidade/infeciosidade viral Adenovirus humano (HAdV) e Coronavírus murino (MHV) pode ser devido a danos no DNA e RNA respectivamente e a alterações nas proteínas pela concentração de NPCu no nanocompósitos [224]. A preparação de nanocompósitos híbridos a base de nanopartículas de cobre/celulose gerou um grande número de materiais com atividade virucida, como afirma o estudo de Tamayo [225], que demonstra que o uso da fibra na pesquisa influenciou na atividade virucida.

Na tabela 28 mostra um delineamento de mistura para nanocompósito com PEAD/NPCu, para verificar a eficiência virucida para coronavírus murino (MHV-3) e Adenovírus Humano (HAdV-2), sem a incorporação da fibra de piriqueteira. Resultado mostra que apenas o CP2 com as concentrações de 90% de PEAD e 10% de NPCu teve eficiência aos vírus mencionados. Eficiência virucida já era esperada para o uso da matriz polimérica de PEAD. Estudo de Zhang *et al.* [226] trabalharam produzindo uma superfície de polietileno antibacteriana e virucida, em combinação com uma concentração de nanopartículas de cobre em torno de 11% que apresentaram um grande emaranhado de NPCu e contribuiu para liberação de íons de cobre para estrutura do vírus. Os resultados do estudo permitiram concluir uma alta eficácia deste nanocompósito.

Tabela 28. Resultado de eficiência virucida – Nanocompósito (PEAD/NPCu).

	PEAD (%)	NPCu(%)	MHV-3	HAdV-2
CP1	99,0	1,00	NR	NR
CP2	90,0	10,0	99,9%	99,9%
CP3	94,50	5,50	NR	NR
CP4	96,75	3,25	NR	NR
CP5	92,25	7,75	NR	NR
CP-Controle	100	0,00	NR	NR

MHV-3 – Coronavírus Murino

HAdV-2 – Adenovírus Humano

NR – Não Reagente

CP – Controle: 100% PEAD

Tabela 29 mostra os resultados de eficiência virucida aos vírus MHV-3 e HAdV-2 para os principais compósitos de (PEAD/Fibra *in natura*) (CP1 e CP2), compósito otimizado (CP3) apresentado na secção 5.3.2 do modelo otimizado dos compósitos e fibra *in natura* em pó (CP4), figura 97.

Pode-se observar que para os compósitos com concentração de fibra *in natura* 5% e 30% (CP1 e CP2) respectivamente, apresentaram eficiência virucida para ambos dos vírus estudados na pesquisa, que mostra que a fibra possui substâncias hidrofílicas que interage com a matriz polimérica que ocasiona a ruptura da estrutura dos vírus. O compósito otimizado encontrado na pesquisa (CP3) também obteve eficiência virucida, mesmo com a presença de NaOH com compósito, que possivelmente pode ter influencia a efetividade viral. A fibra *in natura* isolada (pó) (CP4) não apresentou atividade virucida para ambos dos vírus, mostrando que a forma de biodistribuição da superfície afeta a inibição do vírus e a interação matriz/fibra.

Tabela 29. Resultado de eficiência virucida – Compósito (PEAD/FIBRA).

	PEAD (%)	Fibra (%)	T. NaOH (%)	MHV-3	HAdV-2
CP1	95,0	5,00	0,00	99,9%	99,9%
CP2	70,0	30,0	0,00	99,9%	99,9%
CP3	81,37	18,63	5,76	99,9%	99,9%
CP4	0,00	100 (Pó)	0,00	NR	NR
CP-Controle	100	0,00	0,00	NR	NR

MHV-3 – Coronavírus Murino

HAdV-2 – Adenovírus Humano

NR – Não Reagente

CP – Controle: 100% PEAD

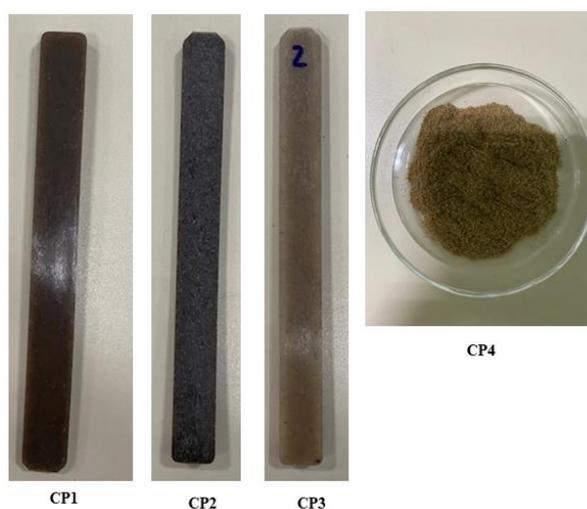


Figura 97. Amostras para eficiência virucida para os compósitos (PEAD/Fibra).

Figura 98 representa o efeito citopático para os nanocompósitos e compósitos da pesquisa, indicando a replicação ou não do vírus.

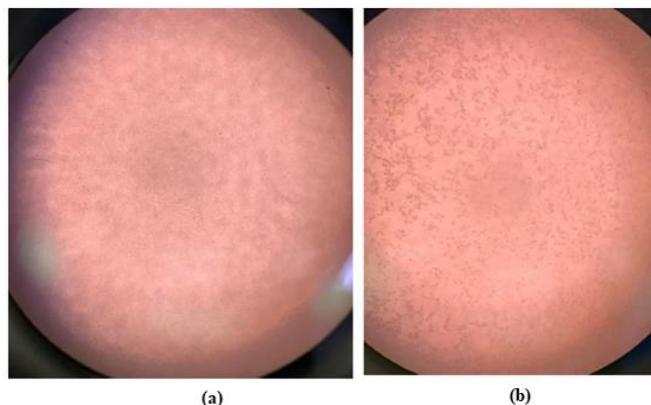


Figura 98. (a) Monocamada de linhagem celular sem efeito citopático; (b) Monocamada após sofrer efeito citopático, indicando replicação do vírus.

5.5.2 Resultados de eficiência antibacteriana dos Nanocompósitos PEAD/FIBRA/NPCu

A *Listeria monocytogenes* é uma bactéria Gram positiva que causa meningite, encefalite, bacteriêmica e gastroenterite febril. A principal via de transmissão é através do consumo de alimentos contaminados.

Sabe-se que o mecanismo antibacteriano dos sistemas polímero/nanopartículas é baseado na liberação de íons das nanopartículas na presença de umidade e oxigênio do ar. As nanopartículas elementares liberam pequenas quantidades de íons que exibem uma atividade biocida contra um amplo espectro de microrganismos.

Tabela 30 apresenta os resultados de viabilidade bacteriana (*Listeria monocytogenes*) com o tempo de incubação de 1h e 2h realizados com os nanocompósitos que apresentaram eficiência virucida.

Tabela 30. Resultado de eficiência antibactericida – Tempo de incubação (1h e 2h).

AMOSTRAS	PEAD (%)	FIBRA (%)	NPCu(%)	<i>L. monocytogenes</i> (1h)	<i>L. monocytogenes</i> (2h)
CP01N	94,0	5,00	1,00	67,30%	92,53%
CP02N	85,0	5,00	10,0	93,12%	99,99%
CP04N	60,0	30,0	10,0	89,46%	99,99%
CP06N	81,5	17,50	1,00	59,48%	91,47%
CP10N	85,5	11,25	3,25	40,54%	97,93%
Controle	90,0	10,0	0,00	0,00%	0,00%

Listeria monocytogenes

As porcentagens de viabilidade bacteriana diminuem com o aumento de NPCu nos nanocompósitos, o tempo de incubação e quantidade de NPCu necessários para inibir 99,99% da população bacteriana são de 2h e 10% respectivamente. Isso é atribuído ao aumento significativo de íons Cu^{2+} liberados dos nanocompósitos CP02N e CP04N são que apresentam as maiores concentração de NPCu. Quando a concentração de nanopartículas foi aumentada na matriz, a liberação de íons metálicos também foi aumentada. O efeito antibacteriano das nanopartículas de cobre aumenta conforme a concentração se eleva provavelmente devido a quantidade maior de radicais livres em contato com a membrana bacteriana ocasionado a ruptura [227].

Do ponto de vista material, podemos afirmar que independente do mecanismo específico, a presença de íons cobre é um elemento chave. Portanto, qualquer material capaz de liberar íons de cobre acima de algum limite apresentará alguma atividade antimicrobiana. Em particular, maior comportamento antimicrobiano será encontrado em materiais com maior liberação de íons. Essa hipótese explica os resultados do cobre metálico e suas ligas mostrando que a atividade antimicrobiana desses materiais aumentou com o tempo [228].

Podemos observar para o tempo de incubação de 1h a viabilidade bacteriana dos nanocompósitos CP02N e CP04N foram de 93,12% e 89,46% de inibição respectivamente, demonstra que a concentração de Fibra (%) influenciou na liberação de íons de cobre para inibir a população bacteriana, já que amostra de controle não apresentou eficiência antibactericida para bactéria estudada. Uma variável relevante que afeta nossa discussão sobre o comportamento antimicrobiano dos nanocompósitos são suas características de superfície. Em nosso caso, qualquer alteração de superfície deve vir da presença de nanopartículas de cobre e fibra, pois os nanocompósitos foram baseados na mesma matriz.

Um estudo de Gunawan *et al.* [229] mostrou que apesar da grande quantidade de cobre presente nos nanocompósitos, sua superfície não apresentou nenhuma evidência relevante de cobre. O sinal associado ao cobre não se alterou significativamente, mostrando que as nanopartículas estavam cobertas por um filme de polímero de várias centenas de nanômetros. Para os nanocompósitos produzidos, todos apresentaram uma eficiência bactericida acima de 91% após incubação por 2 horas, que mostra que mesmo que as nanopartículas estarem possivelmente cobertas por um filme de polímero ou fibra foi constatado uma eficiência relevante de NPCu na bactéria estudada.

Outro estudo de Pandiyarajan *et al.* [230] detalha o efeito bactericida das nanopartículas de cobre tem sido relacionado ao seu pequeno tamanho, elevada relação superfície / volume, permitindo interagir com as membranas microbianas. As nanopartículas de cobre têm sido anexadas com maior facilidade devido a presenças de grupos amina e carboxila na superfície celular de algumas bactérias, principalmente as Gram-positivas, classe de bactéria da pesquisa e a maior afinidade do cobre a esses grupos. A ligação do Cu^{2+} com a parede celular bacteriana

conduz a alterações químicas ocasionando danos e rupturas, facilitando assim a entrada das nanopartículas.

A inativação mais efetiva de *L. monocytogenes* deve ser atribuída a diferenças estruturais e de composição química entre as superfícies celulares de bactérias Gram-positivas [231]. Da mesma forma, em trabalho muito recente, Shankar *et al.* [232] relataram uma forte atividade antibacteriana contra *L. monocytogenes* de nanopartículas de Cu (10% em peso) incorporadas em filmes compostos à base de polímero.

A combinação da nanopartícula de cobre com celulose mostrou uma atividade antimicrobiana eficaz. Foi observado que o nanocompósito apresentou potencial antibacteriano contra organismos nosocomiais. A estrutura química e a morfologia do nanocompósito proporcionaram uma grande eficácia para atuar como potente agente antibacteriano. O compósito de celulose mostrou um potencial antibacteriano efetivo junto com o nanocompósito [233].

6. CONCLUSÃO

Com bases nos resultados das propriedades química, térmicas, mecânicas e morfológicas foi possível inferir o efeito do tratamento de mercerização NaOH causou na fibra de Piriquiteira *in natura*.

- Na caracterização química é evidenciado o aumento de teores de celulose nas fibras, sendo que houve um aumento gradual ao longo das modificações química. O tratamento alcalino NaOH 10% m/v foi o que se mostrou mais satisfatório, com um incremento 7,66%. Enquanto os teores de lignina nas fibras foram reduzidos com os tratamentos feitos, esta redução também ficou mais evidente na fibra tratada NaOH 10% m/v, mas essas primeiras análises não indica que seja a melhor opção de tratamento químico.
- Na espectroscopia de infravermelho foi evidenciado o desaparecimento bandas amorfas após o tratamento que indica remoção parcial ou quase total de lignina.
- As análises de DRX destaca-se o aumento o índice de cristalinidade da fibra com aumento do tratamento químico NaOH.
- Para a Microscopia eletrônica de varredura (MEV) é possível notar o aumento de rugosidade na superfície, como esperado, no processo de mercerização da fibra. No caso o tratamento NaOH 10% promove uma desfibrilação parcial mais intensa e como consequência prejudicando a adesão e reforço no compósito de matriz polimérica. No tratamento NaOH 5% foi possível identificar uma melhor rugosidade na superfície e uma menor agressão da fibra.
- Os resultados médios obtidos de resistência à tração da fibra mostram que o comportamento é eficiente. Para a propriedade térmica a fibra mostrou-se termicamente estável.
- Com base dos resultados geral foi possível identificar que o tratamento de mercerização com 5% de NaOH seja o ideal para uma melhor adesão na matriz polimérica estudada.

De acordo com os resultados apresentados para os delineamentos para o desenvolvimento dos compósitos, pode se concluir que:

- Para o delineamento de fatorial completo os parâmetros que mais influenciam nos compósitos são a concentração de fibra (%) e teor de NaOH respectivamente. A rotação da extrusora é o parâmetro que tem menor influência no resultado final dos compósitos.
- O modelamento matemático otimizado proposto para as respostas analisadas em função dos parâmetros mais significativos permitem um melhor controle do processo, como

também a obtenção de melhorias para o mesmo. A região operacional encontrada, validada pelos ensaios de confirmação, é de grande utilidade no ambiente industrial, pois fornece resultados convenientes para várias combinações de fatores, que são fixados de acordo com as necessidades requeridas.

- O compósito otimizado encontrado e confirmado pelos os ensaios obteve os parâmetros de 18,63% de concentração de fibra, 81,37% de concentração de PEAD, rotação da extrusora em 60RPM e tratamento químico de mercerização NaOH 5,76%, onde foi possível corroborar com as análises prévias de tratamento da fibra, que indicaram um melhor tratamento em torno dos 5% de NaOH. Esse compósito otimizado teve uma melhor resposta para os ensaios de resistência à tração, flexão e resistência ao impacto, estatisticamente com uma desejabilidade de 91,41% comparando com a resposta da matriz polimérica de PEAD.
- Na espectroscopia de infravermelho foi evidenciado o aparecimento das bandas referente à fibra e a matriz de PEAD, demonstrando a eficiência de todos os processos de fabricação.

De acordo com os resultados apresentados para os efeitos virucida e antibacteriano, pode se concluir que:

- Para os nanocompósitos desenvolvidos foi evidenciada a eficiência virucida de 99,9% em 30 minutos para os vírus Adenovírus humano (HAdV-2) e Coronavírus murine (MHV-3) para 05 cinco nanocompósitos desenvolvidos.
- A avaliação mostrou que os efeitos virucidas podem ocorrer quando as concentrações nanopartículas são liberadas da matriz polimérica e subsequentemente penetrar na estrutura viral. Para a liberação de íons de cobre vai depender da interação hidrofóbica e características polares da matriz polimérica.
- A evidencia da formação de aglomerados de NPCu pelas imagens MET, indicou a agregação na matriz que contribuiu para liberação de íons de cobre.
- Para os nanocompósitos sem concentração de fibra foi observado que apenas a amostra com 10% de NPCu obteve eficiência virucida, que demonstra que uso da fibra influenciou na aglomeração de NPCu na matriz.
- No desenvolvimento dos compósitos sem a presença de NPCu, as análises mostraram atividades virucidas e inclusive para o compósito otimizado desenvolvido na pesquisa. Detalhe de suma importância para ressaltar na pesquisa, que só ocorreu atividade virucida a composição PEAD/Fibra (compósito), a fibra *in natura* isolada (pó) não

apresentou atividade virucida, mostrando que a forma de biodistribuição da superfície afeta a inibição do vírus.

- A eficiência bactericida (*Listeria monocytogenes*) para os nanocompósitos desenvolvidos mostraram as porcentagens de viabilidade bacteriana diminuem com o aumento de NPCu, o tempo de incubação e quantidade de NPCu necessários para inibir 99,99% da população bacteriana são de 2h e 10% respectivamente.
- Para as outras amostras apresentaram uma taxa de inibição acima de 91% com menores concentrações de NPCu. Fatores que demonstram que a concentração de Fibra (%) influenciou na liberação de íons de cobre para inibir a população bacteriana, já que amostra de controle não apresentou eficiência bactericida para bactéria estudada.
- Um fator relevante que a superfície das células bacterianas tem uma abundância de grupos amina e carboxila e o cobre tem uma alta afinidade por estes grupos e conduz a alterações químicas ocasionando danos e rupturas, facilitando assim a entrada das nanopartículas.
- A NPCu testada podem ser consideradas de grande importância com o propósito de investir em processos que retardam/inibem o crescimento de vírus e microrganismos, aplicando no desenvolvimento de embalagens, utensílios hospitalares virucidas ou antimicrobianas.
- A fibra vegetal de piriquiteira merece uma atenção especial para aprofundamentos nas pesquisas com o propósito de investir numa matéria prima mais barata, por possuírem baixa massa específica, baixa abrasividade, por serem biodegradáveis e ter caráter sustentável, uma vez que sua fonte é renovável, na pesquisa foi evidenciado a eficiência de inibição para os vírus estudados, sem a presença de concentração de NPCu, tornando o processo de fabricação mais simples e barato.

REFERÊNCIAS

- [1] MARINELLI, A. L. et al. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 18, n. 2, p. 92-99, (2018).
- [2] L. Mohammed, M.N. Ansari, G. Pua, M. Jawaid, M.S. Islam, A review on natural fiber reinforced polymer composite and its applications, *International Journal of Polymer Science* 2015 (2015).
- [3] K.L. Pickering, M.A. Efendy, T.M. Le, A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 83 (2016) 98–112.
- [4] T. Gurunathan, S. Mohanty, S.K. Nayak, A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 77 (2015) 1–25.
- [5] WALLENBERGER, F. T.; WESTON, N. E. *Natural Fibers, Plastics and Composites*. Ed. Kluwer Academic Publishers, (2014).
- [6] DE PAOLI, M. A. Substituição de Fibra de Vidro por Fibras Vegetais, in: 6º Seminário das Comissões Técnicas da ABPol, (2016).
- [7] HOLBERY, J.; HOUSTON, D. Natural-Fiber-Reinforced Polymer Composites in Automotive Applications. *JOM*. v. 58, n. 11, p. 80-86, (2016).
- [8] Chintagunta, AD, M, S., Nalluru, S. et al. Nanotecnologia: Uma abordagem emergente para combater COVID-19. *Material emergente*. (2021). <https://doi.org/10.1007/s42247-021-00178-6>.
- [9] S. Matsuyama, N. Nao, K. Shirato, M. Kawase, S. Saito, I. Takayama, N. Nagata, T. Sekizuka, H. Katoh, F. Kato, M. Sakata, Enhanced isolation of SARS-CoV-2 by TMPRSS2- expressing cells. *PNAS* 117(13), 7001–7003 (2020).
- [10] OMS, atualização epidemiológica semanal COVID-19. <https://covid19.who.int/>
- [11] Chakhalian, D, Shultz, RB, Miles, CE, Kohn, J. Oportunidades para biomateriais enfrentarem os desafios do COVID - 19. *J Biomed Mater Res.* (2020). 108: 1974 - 1990. <https://doi-org.ez2.periodicos.capes.gov.br/10.1002/jbm.a.37059>
- [12] Aline Lucchesi Schio, Alexandre Fassini Michels, Gislaine Fongaro, Carlos Alejandro Figueroa. (2021) Tendências na atividade química antiviral de superfícies de materiais associadas ao surto de SARS-CoV-2. *Fronteiras em Engenharia Química* 3.
- [13] Ishida T. Atividades antivirais de íons Cu²⁺ na prevenção viral, replicação, degradação de RNA e para eficácia antiviral de vírus lítico, vírus mediado por ROS, quelação de cobre. *World Scien News.* (2018); 99: 148 - 168.
- [14] Hang X, Peng H, Song H, Qi Z, Miao X, Xu W. Antiviral activity of cuprous oxide nanoparticles against hepatitis C virus in vitro. *J Virol Methods.* (2015); 222:150-157.
- [15] Fujimori Y, Sato T, Hayata T, Nagao T, Nakayama M, Nakayama T, et al. Novel antiviral characteristics of nanosized copper (I) iodide particles showing inactivation activity against 2009 pandemic H1N1 influenza virus. *Appl Environ Microbiol.* (2012); 78(4):951-955. DOI: 10.1128 / AEM.06284-11

- [16] Shionoiri N, Sato T, Fujimori Y, Nakayama T, Nemoto M, Matsunaga T, et al. Investigation of the antiviral properties of copper iodide nanoparticles against feline calicivirus. *J Biosci Bioeng.* (2012); 113(5):580-586.
- [17] Warnes SL, Summersgill EN, Keevil CW. Inactivation of murine norovirus on a range of copper alloy surfaces is accompanied by loss of capsid integrity. *Appl Environ Microbiol.* (2015); 81(3): 1085-1091.
- [18] Warnes SL, Keevil CW. Inactivation of norovirus on dry copper alloy surfaces. *PloS one.* (2013); 8(9): 1-9.
- [19] Notícias: Máscaras de cobre - uma arma promissora contra COVID-19 [Internet]. Univ. Massachusetts Amherst. 2020 [citado em 14 de abril de 2021]. Disponível em: <https://www.cns.umass.edu/news-events/news/copper-masks-hopeful-weapon-against-covid-19>.
- [20] Alswat AA, Ahmad MB, Hussein MZ, Ibrahim NA, Saleh TA. Copper oxide nanoparticles-loaded zeolite and its characteristics and antibacterial activities. *J Mater Sci Technol.* (2017); 33(8):889-896.
- [21] Ahamed M, Alhadlaq HA, Khan M, Karuppiah P, Al-Dhabi NA. Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of copper oxide nanoparticles. *J Nanomater.* (2014); 2014:1-4.
- [22] Rani R, Kumar H, Salar R, Purewal S. Antibacterial activity of copper oxide nanoparticles against gram negative bacterial strain synthesized by reverse micelle technique. *Int J Pharm Res Dev.* (2014); 6:72-78.
- [23] Hsueh Y-H, Tsai P-H, Lin K-S. Ph-dependent antimicrobial properties of copper oxide nanoparticles in staphylococcus aureus. *Int J Mol Sci.* (2017); 18(4):1-14.
- [24] Azam A, Ahmed AS, Oves M, Khan M, Memic A. Size-dependent antimicrobial properties of CuO nanoparticles against Gram-positive and-negative bacterial strains. *Int J Nanomedicine.* (2012);7: 3527–3535.
- [25] Jadhav S, Gaikwad S, Nimse M, Rajbhoj A. Copper oxide nanoparticles: synthesis, characterization and their antibacterial activity. *J Clust Sci.* (2011); 22(2):121-129.
- [26] Chatterjee AK, Chakraborty R, Basu T. Mechanism of antibacterial activity of copper nanoparticles. *Nanotechnology.* (2014); 25(13):1-12.
- [27] N. Van Doremalen, T. Bushmaker, DH Morris, MG Holbrook, A. Gamble, BN Williamson, A. Tamin, JL Harcourt, NJ Thornburg, SI Gerber, JO Lloyd-Smith, E. De Wit, VJ Munster. Estabilidade de aerossol e superfície de SARS-CoV-2 em comparação com SARS-CoV-1. *N. Engl.J.Med.*, 382 (2020), pp. 1564-1567. DOI: 10, 1056/NEJMc2004973
- [28] Mohsen Hosseini, Alex WH Chin, Saeed Behzadinasab, Leo LM Poon, William A. Ducker. Revestimento de óxido cúprico que reduz rapidamente a infecção por SARS-CoV-2 via sólidos. *ACS Applied Materials & Interfaces* (2021), 13 (5), 5919-5928. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c19465>
- [29] S. Behzadinasab, A. Chin, M. Hosseini, L. Poon, WA Ducker. Um revestimento de superfície que inativa rapidamente o SARS-CoV-2. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12 (31) (2020), pp. 34723 - 34727, doi.org/10.1021/acsami.0c11425

- [30] M. Hosseini, AWH Chin, S. Behzadinasab, LLM Poon, WA Ducker. Revestimento de óxido cúprico que reduz rapidamente a infecção por SARS-CoV-2 via sólidos. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13 (5) (2021), pp. 5919 - 5928, doi.org/10.1021/acsami.0c19465
- [31] Chamith Hewawaduge, Amal Senevirathne, Vijayakumar Jawalagatti, Jang Whan Kim, John Hwa Lee, Copper-impregnated three-layer mask efficiently inactivates SARS-CoV2, *Environmental Research*, Volume 196, 2021, doi.org/10.1016/j.envres.2021.110947.
- [32] Florencia A. Monge, Pradeepkumar Jagadesan, Virginie Bondu, Patrick L. Donabedian, Linnea Ista, Eva Y. Chi, Kirk S. Schanze, David G. Whitten e Alison M. Kell. Inativação altamente eficaz de SARS-CoV-2 por polímeros conjugados e oligômeros. *ACS Applied Materials & Interfaces* (2020) 12 (50), 55688-55695, DOI: 10.1021 / acsami.0c17445
- [33] Albert Seldon, P., & Abilash, N. (2020). Appraisal on Varied Natural and Artificial Fiber Reinforced Polymeric Composites. *Materials Today: Proceedings*, 22, 3213–3219. doi:10.1016/j.matpr.2020.03.459.
- [34] Awais H, Nawab Y, Anjang A, Akil H, Abidin MSZ. Effect of fabric architecture on the shear and impact properties of natural fibre reinforced composites. *Compos Part B Eng* (2020) 108069. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108069>.
- [35] JONES, R.M., *Mechanics of composite materials*. Vol. 193. 1975: Scripta Book Company Washington, DC.
- [36] COURTNEY, T.H., *Mechanical behavior of materials*. 2005: Waveland Press.
- [37] PETERS, S.T., *Handbook of composites*. 2013: Springer Science & Business Media.
- [38] PAVLIDOU, S. e C. PAPASPYRIDES, A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in polymer science*, 2008. 33(12): p. 1119-1198.
- [39] MARK, J.E., *Physical properties of polymers handbook*. Vol. 1076. 2007: Springer.
- [40] P. Sai Shravan Kumar, K. Viswanath Allamraju, Experimental study and characterization of glass, jute & sisal fiber reinforced polymer matrix composites, *Materials Today: Proceedings*, (2020).
- [41] ASKELAND, D.R. e P.P. PHULÉ, *The science and engineering of materials*. 2006: Springer.
- [42] Yassin K, Hojjati M. Processing of thermoplastic matrix composites through automated fiber placement and tape laying methods: A review. *J Thermoplast Compos Mater* (2018); 31:1676–725. <https://doi.org/10.1177/0892705717738305>.
- [43] Awais H, Nawab Y, Amjad A, Anjang A, Md Akil H, Zainol Abidin MS. Effect of comingling techniques on mechanical properties of natural fibre reinforced cross-ply thermoplastic composites. *Compos Part B Eng* (2019); 177:107279. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107279>.
- [44] Mohammed L, Ansari MNM, Pua G, Jawaid M, Islam MS. A Review on Natural Fiber Reinforced Polymer Composite and Its Applications. *Int J Polym Sci* (2015). <https://doi.org/10.1155/2015/243947>.
- [45] Yao SS, Jin FL, Rhee KY, Hui D, Park SJ. Recent advances in carbon-fiber- reinforced thermoplastic composites: A review. *Compos Part B Eng* (2018);142:241–50. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.12.007>.
- [46] Patel RM. Polyethylene. *Multilayer Flex. Packag*. 2nd ed., Elsevier Inc.; (2016), p. 17–34. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-37100-1.00002-8>.
- [47] Ronca S. Polyethylene. *Brydson's Plast. Mater*. 8th ed., Elsevier Ltd; (2017), p. 247–78. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00010-4>.

- [48] Sastri VR. Commodity Thermoplastics. (2014). <https://doi.org/10.1016/b978-1-4557-3201-2.00006-9>.
- [49] CANTO, E. L. D. Plástico: bem supérfluo ou mal necessário. São Paulo: Moderna, p. 68-73, 1995.
- [50] KLYOSOV, A. A. **Wood-plastic composites**. John Wiley & Sons, 2007. ISBN 0470165928.
- [51] K.L. Pickering, M.A. Efendy, T.M. Le, A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 83 (2016) 98–112.
- [52] Khan, T., Hameed Sultan, M.T. Bin, Ariffin, A.H., (2018). The challenges of natural fiber in manufacturing, material selection, and technology application: a review. *J. Reinforc. Plast. Compos.* 37, 770 e 779. <https://doi.org/10.1177/0731684418756762>
- [53] V.K. Thakur, M.K. Thakur, R.K. Gupta, Review: raw natural fiber-based polymer composites, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* 19 (2014) 256–271.
- [54] Varghese, A. M., & Mittal, V. (2017). Polymer composites with functionalized natural fibers. In *Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites: Processing, Properties and Applications* (pp. 157–186). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100970-3.00006-7>
- [55] S. Vigneshwaran, R. Sundarakannan, K.M. John, R. Deepak Joel Johnson, K. Arun Prasath, S. Ajith, V. Arumugaprabu, M. Uthayakumar, Recent advancement in the natural fiber polymer composites: A comprehensive review, *Journal of Cleaner Production*, Volume 277, (2020).
- [56] KLOCK, U., et al., Química da madeira. Curitiba: UFPR, 2005. 3.
- [57] Rahman R, Zhafer Firdaus S, Syed P. Tensile properties of natural and synthetic fiber-reinforced polymer composites. *Mech. Phys. Test. Biocomposites, Fibre- Reinforced Compos. Hybrid Compos.*, Elsevier Ltd; (2019), p. 81–102. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102292-4.00005-9>.
- [58] Charière R, Marano A, Gélébart L. Use of composite voxels in FFT based elastic simulations of hollow glass microspheres / polypropylene composites. *Int J Solids Struct J* (2020) 182:1–14. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2019.08.002>.
- [59] Kumar N, Mireja S, Khandelwal V, Arun B, Manik G. Light-weight high-strength hollow glass microspheres and bamboo fiber based hybrid polypropylene composite: A strength analysis and morphological study. *Compos Part B Eng* (2017); 109:277–85. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.10.052>.
- [60] Berhanu T, Eshetie Y, Sirak K, Alula A. Study on effect of process parameters on tensile properties of compression molded natural fiber reinforced polymer composites. *SN Appl Sci* (2020) 2:338–45. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2101-0>.
- [61] A A, W L. An experimental investigation on the three-point bending behavior of composite laminate. An experimental investigation on the three-point bending behavior of composite laminate. *Glob. Conf. Polym. Compos. Mater. PCM 2014*, (2014), p. 1–8. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/62/1/012016>.
- [62] Khan MZR, Srivastava SK, Gupta MK. Tensile and flexural properties of natural fiber reinforced polymer composites : A review. *J Reinf Plast Compos* (2018) 37:1435–55. <https://doi.org/10.1177/0731684418799528>.

- [63] Donmez A, Boran S, Ertas M, Mengelöglu F. Ammonium zeolite and ammonium phosphate applied as fire retardants for microcrystalline cellulose filled thermoplastic composites. *Fire Saf J* (2019)107:202–9. <https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2018.11.008>.
- [64] Ramesh M. Flax (*Linum usitatissimum* L.) fibre reinforced polymer composite materials: A review on preparation, properties and prospects. *Prog Mater Sci* (2018) 102:109–66. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.12.004>.
- [65] Monteiro, S.N., Calado, V., Margem, F.M., Rodriguez, R.J.S., (2012). Thermogravimetric stability behavior of less common lignocellulosic fibers-a review. *J. Mater. Res. Technol.* 1 (3), 189 e 199. [https://doi.org/10.1016/S2238-7854\(12\)70032-7](https://doi.org/10.1016/S2238-7854(12)70032-7).
- [66] Ng, W. K., Johar, M., Israr, H. A., & Wong, K. J. (2019). A review on the interfacial characteristics of natural fibre reinforced polymer composites. In *Interfaces in Particle and Fibre Reinforced Composites: Current Perspectives on Polymer, Ceramic, Metal and Extracellular Matrices* (pp. 163–198). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102665-6.00007-8>
- [67] Chaudhary, V., & Ahmad, F. (2020). A review on plant fiber reinforced thermoset polymers for structural and frictional composites. *Polymer Testing*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106792>
- [68] T. Gurunathan, S. Mohanty, S.K. Nayak, A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 77 (2015) 1–25.
- [69] V.K. Thakur, M.K. Thakur, Processing and characterization of natural cellulose fibers/ thermoset polymer composites, *Carbohydrate Polymers* 109 (2014) 102–117.
- [70] Oushabi A, Sair S, Oudrhiri Hassani F, Abboud Y, Tanane O, El Bouari A. The effect of alkali treatment on mechanical, morphological and thermal properties of date palm fibers (DPFs): study of the interface of DPF epolyurethane composite. *South African Journal of Chemical Engineering* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2017.04.005>.
- [71] GU, H. Tensile behaviours of the coir fibre and related composites after NaOH treatment. In: *Materials and Design*. [S.l.]: Elsevier, v. 30, 2009. p. 3931- 3934.
- [72] N. Srinivasababu, J.S. Kumar, K.V.K. Reddy, Manufacturing and characterization of long palmyra palm/BorassusFlabellifer petiole fibre reinforced polyester composites, *Procedia Technology* 14 (2015) 252–259.
- [73] B.F. Yousif, A. Shalwan, C.W. Chin, K.C. Ming, Flexural properties of treated and untreated kenaf/epoxy composites, *Mater. Des.* 40 (2015) 378–385.
- [74] Huang, J.K., Young, W. Bin, (2019). The mechanical, hygral, and interfacial strength of continuous bamboo fiber reinforced epoxy composites. *Compos. B Eng.* 166, 272e283. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.013>.
- [75] Miranda, C. S., Fiuzab, R. P., Carvalhoc, R. F. & José, N. M. EFEITO DOS TRATAMENTOS SUPERFICIAIS NAS PROPRIEDADES DO BAGAÇO DA FIBRA DE PIAÇAVA *Attalea funifera* Martius. *Quím. Nov.* 38, 161–165 (2015).
- [76] Alzebdeh, K.I., Nassar, M.M.A., Arunachalam, R., (2019). Effect of fabrication parameters on strength of natural fiber polypropylene composites: statistical assessment. *Measurement. Journal of the*

International Measurement Confederation 146, 195e207.
<https://doi.org/10.1016/j.measurement.2019.06.012>.

[77] Elanchezhian, C., Ramnath, B.V., Ramakrishnan, G., Rajendrakumar, M., Naveenkumar, V., Saravanakumar, M.K., (2018). Review on mechanical properties of natural fiber composites. *Materials Today: Proceedings*. Elsevier Ltd, pp. 1785e1790. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.276>.

[78] Sarikaya, E., Çallioğlu, H., Demirel, H., (2019). Production of epoxy composites reinforced by different natural fibers and their mechanical properties. *Compos. B Eng.* 167, 461e466. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.03.020>.

[79] Reddy, B.M., Mohana Reddy, Y.V., Mohan Reddy, B.C., Reddy, R.M., (2018). Mechanical, morphological, and thermogravimetric analysis of alkali-treated *Cordia Dichotoma* natural fiber composites. *J. Nat. Fibers* 17 (5), 759e768. <https://doi.org/10.1080/15440478.2018.1534183>.

[80] Prasad, G.E., Gowda, B.K., Velmurugan, R., (2017). A study on impact strength characteristics of coir polyester composites. *Procedia Eng.* 173, 771e777. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.12.091>

[81] MARTELLI, F. G. Twin-screw extruders: a basic understanding. Van Nostrand Reinhold Company, 1983. ISBN 0442263635.

[82] MANRICH, S. Processamento de termoplásticos. Artliber, São Paulo, p. 2044, 2005.

[83] S. Pina, J.M. Oliveira, R.L. Reis, Natural-based nanocomposites for bone tissue engineering and regenerative medicine: a review, *Advanced Materials* 27 (7) (2015).

[84] H. Hu, L. Onyebueke, A. Abatan, Characterizing and modeling mechanical properties of nanocomposites review and evaluation, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering* 9 (04) (2015) 275.

[85] C. Ray, T. Pal, Recent advances of metalemetal oxide nanocomposites and their tailored nanostructures in numerous catalytic applications, *Journal of Materials Chemistry A* 5 (20) (2017) 9465e9487.

[86] F. Wahid, C. Zhong, H.-S. Wang, X.-H. Hu, L.-Q. Chu, Recent advances in antimicrobial hydrogels containing metal ions and metals/metal oxide nanoparticles, *Polymers* 9 (12) (2017) 636.

[87] Kavooosi F, Modaresi F, Sanaei M, Rezaei Z. Medical and dental applications of nanomedicines. *Apmis*. 2018; 126 (10):795-803.

[88] Mukherjee S, Patra CR. Biologically synthesized metal nanoparticles: recent advancement and future perspectives in cancer theranostics. *Future Sci OA*. 2017; 3(3).

[89] Ibrahim Khan, Khalid Saeed, Idrees Khan, Nanoparticles: Properties, applications and toxicities, *Arabian Journal of Chemistry*, Volume 12, Issue 7, (2019), Pages 908-931, ISSN 1878-5352, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>.

[90] AD Chintagunta, A. Kumar, SJ Kumar, ML Verma. Metal e óxidos de metal para energia e eletrônica. *Contribuição de nanomateriais metálicos na produção de biocombustíveis de algas*. (Springer, Cham, 2020), pp. 331-353.

[91] Debirupa Mitra, En-Tang Kang, Koon Gee Neoh. Materiais e revestimentos à base de cobre antimicrobiano: Potenciais aplicações biomédicas multifacetadas. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2020, 12 (19), 21159-21182. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b17815>

- [92] G. Borkow, J. Gabbay, Copper, an ancient remedy returning to fight microbial, fungal and viral infections, *Curr. Chem. Biol.* 3 (2009) 272–278.
- [93] A.P. Ingle, N. Duran, M. Rai, Bioactivity, mechanism of action, and cytotoxicity of copper-based nanoparticles: a review, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 98 (2014) 1001–1009.
- [94] Vincent M, Duval RE, Hartemann P, Engels-Deutsch M. Contact killing and antimicrobial properties of copper. *J Appl Microbiol.* 2018;124(5):1032-1046
- [95] Ma Z, Wang Q, CBA Alegria E, da Silva CG, Fátima M, MDRS Martins L, et al. Synthesis and Structure of Copper Complexes of a N6O4 Macrocyclic Ligand and Catalytic Application in Alcohol Oxidation. *Catalysts.* 2019;9(5):1-23.
- [96] Ingle AP, Duran N, Rai M. Bioactivity, mechanism of action, and cytotoxicity of copper-based nanoparticles: a review. *Appl Microbiol Biotechnol.* 2014;98(3):1001-1009.
- [97] Sharan, R.; Chhibber, S.; Reed, R. H. A Murine Model to Study the Antibacterial Effect of Copper on Infectivity of Salmonella Enterica Serovar Typhimurium, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 8, p. 21, 2011.
- [98] Dugal, S. Mascarenhas, S. Chemical synthesis of copper nanoparticles and its effect antibacterial against gram negative pathogens, *Journal of Advanced Scientific Research*, v. 6, p. 1-4, 2015.
- [99] Lakshmi Kantam, M.; Swarna Jaya, V.; Jaya Lakshmi, M.; Reddy, B. R.; Choudary, B. M.; Bhargava, S. K. Alumina supported copper nanoparticles for aziridination and cyclopropanation reactions, *Catalysis Communications*, v. 8, p. 1963-1968, 2007.
- [100] Wang, Y.; Biradar, A. V.; Wang, G.; Sharma, K. K.; Duncan, C. T.; Rangan, S.; Asefa, T. Controlled Synthesis of Water-Dispersible Faceted Crystalline Copper Nanoparticles and Their Catalytic Properties, *Chemistry – A European Journal*, v. 16, p. 10735-10743, 2010.
- [101] Magdassi, S.; Grouchko, M.; Kamysny, A. Copper Nanoparticles for Printed Electronics: Routes Towards Achieving Oxidation Stability, *Materials*, v. 3, p. 4626-4638, 2010.
- [102] Dankovich, T. A.; Smith, J. A. Incorporation of copper nanoparticles into paper for point-of-use water purification, *Water Research*, v. 63, p. 245-251, 2014.
- [103] Niranjana, M. K.; Chakraborty, J. Synthesis of oxidation resistant copper nanoparticles in aqueous phase and efficient phase transfer of particles using alkanethiol, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 407, p. 58-63, 2012.
- [104] Bama Krishnan, Sundrarajan Mahalinga. Improved surface morphology of silver/copper oxide/bentonite nanocomposite using aliphatic ammonium based ionic liquid for enhanced biological activities, *Journal of Molecular Liquids*, Volume 241, 2017, Pages 1044-1058, ISSN 0167-7322, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.104>.
- [105] Guogang Ren, Dawei Hu, Eileen W.C. Cheng, Miguel A. Vargas-Reus, Paul Reip, Robert P. Allaker, Characterisation of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications, *International Journal of Antimicrobial Agents*, Volume 33, Issue 6, 2009, Pages 587-590, ISSN 0924-8579, <https://doi.org/10.1016/j.ijantimicag.2008.12.004>.
- [106] Nishant Verma, Nikhil Kumar. Síntese e aplicações biomédicas de nanopartículas de óxido de cobre: um horizonte em expansão. *ACS Biomaterials Science & Engineering* 2019 5 (3), 1170-1188 DOI: 10.1021 / acsbiomaterials.8b01092

- [107] Ming-Hui Chang, Hwai-Shen Liu, Clifford Y. Tai. Preparation of copper oxide nanoparticles and its application in nanofluid, *Powder Technology*, Volume 207, Issues 1–3, (2011). <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.11.022>.
- [108] Hou, M.; Mei, Q.; Han, B. Solvent effects on geometrical structures and electronic properties of metal Au, Ag, and Cu nanoparticles of different sizes, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 449, p. 488-493, 2015.
- [109] SHANKAR, S.; RHIN, J.W. Effect of copper salts and reducing agents on characteristics. *Materials Letters*, p. 307–311, (2014).
- [110] R. Jeziorska, M. Zielecka, B. Gutarowska, Z. Zakowska, High density polyethylene composites filled with nanosilica containing immobilized nanosilver or nanocopper: thermal, mechanical, and bactericidal properties and morphology and interphase characterization, *Int. J. Polym. Sci.* 2014 (2014) 1–13.
- [111] D.N. Bikiaris, K.S. Triantafyllidis, HDPE/Cu-nanofiber nanocomposites with enhanced antibacterial and oxygen barrier properties appropriate for food packaging applications, *Mater. Lett.* 93 (2013) 1–4.
- [112] B. Xue, Y. Jiang, G. Li, Preparation of Cu/dickite/LLDPE nanocomposites and synergistic effect of exfoliated dickite and nano-Cu in LLDPE matrix, *Polym. Compos.* 34 (2013) 1061–1070.
- [113] L.A. Tamayo, P.A. Zapata, N.D. Vejar, M.I. Azócar, M.A. Gulppi, X. Zhou, G.E. Thompson, F.M. Rabagliati, M.A. Páez, Release of silver and copper from polyethylene nanocomposites and their penetration into *Listeria nanoparticles monocytogenes*, *Mater. Sci. Eng. C* 40 (2014) 24–31.
- [114] W. Zhang, Y.-H. Zhang, J.-H. Ji, J. a. Q. Y. Zhao y P. K. Chu, «Antimicrobial properties of copper plasma-modified polyethylene, *Polymer*, vol. 47, pp. 7441-7445, (2014).
- [115] I. R. Kamrupi y S. K. Dolui, Synthesis of Copper–Polystyrene Nanocomposite Particles Using Water in Supercritical Carbon Dioxide Medium and Its Antimicrobial Activity,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 120, p. 1027–1033, (2014).
- [116] F. A. Sheikh, M. A. Kanjwal, S. Saran, W.-J. Chung y H. Kim, «Polyurethane nanofibers containing copper nanoparticles as future materials, *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 3020-3026, (2015).
- [117] H. Palza, S. Gutiérrez, K. Delgado, O. Salazar, V. Fuenzalida, J. I. Avila, G. Figueroa y R. Quijada, «Toward Tailor-Made Biocide Materials Based on Poly(propylene)/Copper Nanoparticles.,» *Macromol Rapid Commun*, vol. 31, n° 6, pp. 563-567, (2010).
- [118] B. Jia, Y. Mei, L. Cheng, J. Zhou, L. Zhang, Preparation of copper nanoparticles coated cellulose films with antibacterial properties through one step reduction, *Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 2897–2902.
- [119] A. Manikandan, M. Sathiyabama, Green synthesis of copper chitosan nanoparticles and study of its antibacterial activity, *Nanomed. Nanotechnol.* 6 (2015) 1–5.
- [120] G. Das, R.D. Kalita, P. Gogoi, A.K. Buragohain, N. Karak, Antibacterial activities of copper nanoparticles-decorated organically modified montmorillonite/epoxy nanocomposites, *Appl. Clay Sci.* 90 (2014) 18–26.

- [121] D.N. Bikiaris, K.S. Triantafyllidis, HDPE/Cu-nanofiber nanocomposites with enhanced antibacterial and oxygen barrier properties appropriate for food packaging applications, *Mater. Lett.* 93 (2013) 1–4.
- [122] B. Xue, Y. Jiang, G. Li, Preparation of Cu/dickite/LLDPE nanocomposites and synergistic effect of exfoliated dickite and nano-Cu in LLDPE matrix, *Polym. Compos.* 34(2013) 1061–1070.
- [123] Z. Komeily-Nia, M. Montazer, M. Latifi, Synthesis of nano copper/nylon composite using ascorbic acid and CTBA, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 439 (2013) 167–175.
- [124] H. Palza, K. Delgado, N. Moraga, S.W. Molina, Polypropylene in the melt state as a medium for in situ synthesis of copper nanoparticles, *AIChE J* 60 (2014) 3406–3411.
- [125] H. Palza, R. Quijada, K. Delgado, Antimicrobial polymer composite with copper micro- and nanoparticles: effect of particle size and polymer matrix, *J. Bioact. Compat. Polym.* 30 (2015) 366–380.
- [126] A. Llorens, E. Lloret, P. Picouet, A. Fernandez, Study of the antifungal potential of novel cellulose/copper composites as absorbent materials for fruit juices, *Int. J. Food Microbiol.* 158 (2012) 113–119.
- [127] S. Barua, P. Chattopahyay, M.M. Phukan, B.K. Konwar, N. Karak, Hyperbranched epoxy/MWCNT-CuO-nystatin nanocomposite as a high performance, biocompatible, antimicrobial material, *Mater. Res. Express.* 1 (2014) 1–18.
- [128] B.L. España-Sanchez, C.A. Avila-Orta, F. Padilla-Vaca, M.G. Neira-Velazquez, P. Gonzalez-Morones, J.A. Rodriguez-Gonzalez, E. Hernandez-Hernandez, A. Rangel-Serrano, E.D. Barriga-C, L. Yate, R.F. Ziolo, Enhanced antibacterial activity of melt processed polypropylene Ag and Cu nanocomposites by argon plasma treatment, *Plasma Process. Polym.* 11 (2014) 353–365.
- [129] A. Manikandan, M. Sathiyabama, Green synthesis of copper chitosan nanoparticles and study of its antibacterial activity, *Nanomed. Nanotechnol.* 6 (2015) 1–5.
- [130] Grass, G.; Rensing, C.; Solioz, M. Metallic copper as an antimicrobial surface. *Appl. Environ. Microbiol.* (2014), 77, 1541–1547.
- [131] O. Choi, Z. Hu, Size dependent and reactive oxygen species related nanosilver toxicity to nitrifying bacteria, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 4583–4588.
- [132] J.P. Ruparelia, A.K. Chatterjee, S.P. Duttagupta, S. Mukherji, Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles, *Acta Biomater.* 4(2008) 707–716.
- [133] O. Akhavan, E. Ghaderi, Toxicity of graphene and graphene oxide nanowalls against bacteria, *ACS Nano* 4 (2010) 5731–5736.
- [134] T. Parandhaman, A. Das, B. Ramalingam, D. Samanta, T.P. Sastry, A.B. Mandal, S.K. Das, Antimicrobial behavior of biosynthesized silica–silver nanocomposite for water disinfection: a mechanistic perspective, *J. Hazard. Mater.* 290 (2015) 117–126.
- [135] C. Gunawan, W.Y. Teoh, C.P. Marquis, R. Amal, Cytotoxic origin of copper (II) oxide nanoparticles: comparative studies with micron-sized particles, leachate, and metal salts, *ACS Nano* 5 (2011) 7214–7225.
- [136] GOMAA, E. Z. Silver nanoparticles as an antimicrobial agent: A case study on *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* as models for Gram-positive and Gram-negative bacteria. *J. Gen. Appl. Microbiol. Mar.* 17;63(1):36-43. (2017).

- [137] G. Applerot, J. Lellouche, A. Lipovsky, Y. Nitzan, R. Lubart, A. Gedanken, E. Banin, Understanding the antibacterial mechanism of CuO nanoparticles, *Small* 8 (2014) 3326–3337
- [138] Černík, M., & Thekkae Padil, VV (2013). Síntese verde de nanopartículas de óxido de cobre usando goma karaya como biotemplate e sua aplicação antibacteriana. *International Journal of Nanomedicine*, 889. doi: 10.2147 / ijn.s40599
- [139] Applerot, G., Lellouche, J., Lipovsky, A., Nitzan, Y., Lubart, R., Gedanken, A., & Banin, E. (2012). Compreendendo o mecanismo antibacteriano das nanopartículas de CuO: revelando a rota do estresse oxidativo induzido. *Pequeno*, 8 (21), 3326–3337. doi: 10.1002 / smll.201200772
- [140] Karlsson, HL, Gustafsson, J., Cronholm, P., & Möller, L. (2009). Toxicidade dependente do tamanho de partículas de óxido de metal - Uma comparação entre o tamanho do nanômetro e do micrômetro. *Toxicology Letters*, 188 (2), 112-118. doi: 10.1016 / j.toxlet.2009.03.014
- [141] Faundez, G., M. Troncoso, P. Navarrete e G. Figueroa. (2004). Atividade antimicrobiana de superfícies de cobre contra suspensões de *Salmonella enterica* e *Campylobacter jejuni*. *BMC Microbiol.* 4 : 19.
- [142] Wilks, SA, H. Michels e CW Keevil. (2005). A sobrevivência de *Escherichia coli* O157 em uma variedade de superfícies metálicas. *Int. J. Food Microbiol.* 105 : 445 -454.
- [143] Wilks, SA, HT Michels e CW Keevil. (2006). Sobrevivência de *Listeria monocytogenes* Scott A em superfícies metálicas: implicações para a contaminação cruzada. *Int. J. Food Microbiol.* 111 : 93 -98.
- [144] Mehtar, S., I. Wiid e SD Todorov. (2008). A atividade antimicrobiana do cobre e ligas de cobre contra patógenos nosocomiais e *Mycobacterium tuberculosis* isolados de unidades de saúde em Western Cape: um estudo *in vitro*. *J. Hosp. Infectar.* 68 : 45 -51.
- [145] Elguindi, J., J. Wagner e C. Rensing. (2009). Os genes envolvidos na resistência ao cobre influenciam a sobrevivência de *Pseudomonas aeruginosa* em superfícies de cobre. *J. Appl. Microbiol.* 106: 1448 -1455.
- [146] Espirito Santo, C., PV Morais e G. Grass. (2010). Isolamento e caracterização de bactérias resistentes a superfícies de cobre metálico. *Appl. Environ. Microbiol.* 76 : 1341 -1348.
- [147] Weaver, L., HT Michels e CW Keevil. (2010). Potencial para prevenir a propagação de fungos em sistemas de ar condicionado construídos com cobre em vez de alumínio. *Lett. Appl. Microbiol.* 50 : 18 -23.
- [148] Ceraolo C, Giorgi FM. Genomic variance of the 2019-nCoV coronavirus. *J Med Virol.* (2020).
- [149] Corum J., Zimmer C. Bad news wrapped in protein: Inside the coronavirus genome. *New York Times* (2020). <https://www.nytimes.com/interactive/2020/04/03/science/coronavirus-genome-bad-news-wrapped-in-protein.html>
- [150] Cai, J.; Sun, W.; Huang, J.; Gamber, M.; Wu, J.; He, G. Indirect Virus Transmission in Cluster of COVID-19 Cases, Wenzhou, China, (2020). *Emerg. Infect. Dis.* 2020, 12, 26.
- [151] Wang, J.; Feng, H.; Zhang, S.; Ni, Z.; Ni, L.; Chen, Y.; Zhuo, L.; Zhong, Z.; Qu, T. SARS-CoV-2 RNA detection of hospital isolation wards hygiene monitoring during the Coronavirus Disease 2019 outbreak in a Chinese hospital. *Int. J. Infect. Dis.* (2020), 18, 103–106.
- [152] Kampf, G.; Todt, D.; Pfaender, S.; Steinmann, E. Persistence of coronaviruses on inanimate surfaces and their inactivation with biocidal agents. *J. Hosp. Infect.* (2020), 104, 246–251.

- [153] Duan, S.M.; Zhao, X.S.; Wen, R.F.; Huang, J.J.; Pi, G.H.; Zhang, S.X.; Han, J.; Bi, S.L.; Ruan, L.; Dong, X.P.; et al. Stability of SARS coronavirus in human specimens and environment and its sensitivity to heating and UV irradiation. *Biomed. Environ. Sci.* (2003), 16, 246–255.
- [154] Chan, K.H.; Peiris, J.S.; Lam, S.Y.; Poon, L.L.; Yuen, K.Y.; Seto, W.H. The Effects of Temperature and Relative Humidity on the Viability of the SARS Coronavirus. *Adv. Virol.* (2011), 2011, 734690.
- [155] Van Doremalen, N.V.; Bushmaker, T.; Morris, D.H.; Holbrook, M.G.; Gamble, A.; Williamson, B.N.; Tamin, A.; Harcourt, J.L.; Thornburg, N.J.; Gerber, S.I.; et al. Aerosol and Surface Stability of SARS-CoV-2 as Compared with SARS-CoV-1. *N. Engl. J. Med.* (2020), 382, 1564–1567
- [156] Vasickova P, Pavlik I, Verani M, et al. Questões relativas à sobrevivência de vírus em superfícies. *Food Environ Virol.* 2010 ; 2: 24 - 34.
- [157] Hasan J, Xu Y, Yarlagadda T, Schuetz M, Spann K, Yarlagadda PKDV. Superfícies nanoestruturadas antivirais e antibacterianas com excelentes propriedades mecânicas para aplicações hospitalares. *ACS Biomater Sci Eng.* 2020; 6 (6): 3608-3618. <https://doi-org.ez2.periodicos.capes.gov.br/10.1021/acsbi>
- [158] Campoccia D, Montanaro L, Arciola CR. Uma revisão das tecnologias de biomateriais para superfícies resistentes a infecções. *Biomateriais.* 2013, 34 (34): 8533-8554. <https://doi-org.ez2.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.biom>
- [159] Revestimento de superfície antiviral para prevenir a propagação de COVID-19. *Focus Powder Coat.* 2020; 2020 (7): 5-5. <https://doi-org.ez2.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.fopow.2020.05.062>
- [160] Wong SY, Li Q, Veselinovic J, Kim B-S, Klibanov AM, Hammond PT. Filmes bactericidas e virucidas ultrafinos montados camada por camada a partir de polietileniminas policationicas N-alquiladas e poliânions. *Biomateriais.* 2010; 31 (14): 4079-4087. <https://doi-org.ez2.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.biomaterials.2010.01.119>
- [161] Dolez PI, Mlynarek J. 22- Materiais inteligentes para equipamentos de proteção individual: Tendências e desenvolvimentos recentes. In: Koncar V, ed. *Têxteis inteligentes e suas aplicações*. Oxford: Woodhead Publishing; 2016: 497-517.
- [162] Raghav PK, Agarwal N, Saini M. Cobertura comestível de frutas vegetais: Uma revisão. *Int J Scient Res Mod Educ.* 2016; 1 (1): 188-204.
- [163] Randazzo W, Fabra MJ, Falcó I, López-Rubio A, Sánchez L. Polímeros e biopolímeros com atividade antiviral: aplicações potenciais para melhorar a segurança alimentar. *Compr Ver Food Sci Food Saf.* 2018; 17 (3): 754-768. <https://doi-org.ez2.periodicos.capes.gov.br/10.1111/1541-4337.12349>
- [164] Hassan B, Chatha SAS, Hussain AI, Zia KM, Akhtar N. Avanços recentes em filmes e revestimentos comestíveis à base de polissacarídeos, lipídios e proteínas: uma revisão. *Int J Biol Macromol.* 2018; 109: 1095-1107. <https://doi-org.ez2.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.ijbiomac.2017.11.097>
- [165] Hodek, J., Zajícová, V., Lovětinská-Šlamborová, I., Stibor, I., Müllerová, J., e Weber, J. (2016). Revestimento protetor híbrido contendo cátions de prata, cobre e zinco, eficaz contra o vírus da imunodeficiência humana e outros vírus com envelope. *BMC Microbiol.* 16 (Suplemento 1), 56-12. doi: 10.1186 / s12866-016-0675-x

- [166] Huang, H., Fan, C., Li, M., Nie, HL, Wang, FB, Wang, H., et al. (2020). COVID-19: uma chamada para cientistas físicos e engenheiros. *ACS Nano*. 14 (4), 3747-3754. doi: 10.1021 / acsnano.0c02618
- [167] Hasan, MA, Esther, ACM, Dey, A. e Mukhopadhyay, AK (2020b). Uma revisão sobre a sobrevivência do coronavírus nas superfícies do material: cenários de pesquisa atuais, tecnologias e direções futuras. *Surf. Eng.* 2020, 1226-1239. doi: 10.1080 / 02670844.2020.1833277
- [168] Sundberg K, Champagne V, McNally B, Helfritch D, Sisson R. Eficácia de nanomaterial pulverização cobre frio superfícies sobre a inativação do vírus influenza A. *J Biotechnol Biomater.* 2015 ; 5 (4): 1000205. <https://doi-org.ez75.periodicos.capes.gov.br/10.4172/2155-952x.1000205>.
- [169] Imai K, Ogawa H, Bui VN, et al. Inativação de subtipos H5 do vírus da influenza aviária de alta e baixa patogenicidade por íons de cobre incorporados em materiais têxteis zeólitos. *Antivir Res.* 2012 ; 93 (2): 225 - 233 .<https://doi-org.ez75.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.antiviral.2011.11.017>.
- [170] Borkow L, Gabbay J. Colocando o cobre em ação: produtos impregnados de cobre com potentes atividades biocidas. *FASEB J.* 2004 ; 18 (14): 1728 - 1747 .<https://doi-org.ez75.periodicos.capes.gov.br/10.1096/fj.04-2029fje>.
- [171] Warnes, S.L.; Little, Z.R.; Keevil, C.W. Human coronavirus 229E remains infectious on common touch surface materials. *mBio* (2015), 6, e01697-15.
- [172] Hutasoit, N., Kennedy, B., Hamilton, S., Luttick, A., Rahman Rashid, RA, & Palanisamy, S. (2020). Sars-CoV-2 (COVID-19) capacidade de inativação de superfície de toque revestida de cobre fabricada por tecnologia de spray a frio. *Manufacturing Letters*, 25, 93-97. doi: 10.1016 / j.mfglet.2020.08.007
- [173] Zerbib, S., Vallet, L., Muggeo, A., de Champs, C., Lefebvre, A., Jolly, D., & Kanagaratnam, L. (2020). Copper for the Prevention of Outbreaks of Health Care–Associated Infections in a Long-term Care Facility for Older Adults. *Journal of the American Medical Directors Association*, 21(1), 68-71.e1. <https://doi.org/10.1016/j.jamda.2019.02.003>
- [174] Cortes, A. A., & Zuñiga, J. M. (2020). The use of copper to help prevent transmission of SARS-coronavirus and influenza viruses. A general review. *Diagnostic Microbiology and Infectious Disease*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/j.diagmicrobio.2020.115176>
- [175] S.L. Warnes, Z.R. Little, C.W. Keevil, *mBio* 6, 6 (2015): article e01697-15.
- [176] L.L. Foster, M. Hutchison, J.R. Scully, *Corrosion* 72 (2016): p. 51-65.
- [177] M.J. Hutchison, P. Zhou, K. Ogle, J.R. Scully, *Electrochim. Acta* 241, 1 (2017): p. 73-88.
- [178] Chen, L.; Liang, J. An overview of functional nanoparticles as novel emerging antiviral therapeutic agents. *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.* (2020), 112, 110924.
- [179] MONTGOMERY, D.C., “Design and analysis of experiments”, New York, of Georgia Institute Technology, 1984.
- [180] NETO, B.B.; SCARMINIO, I.S., BRUNS R.E., “Planejamento e Otimização de Experimentos”, Campinas: Editora da Universidade Estadual de Campinas, 1995.
- [181] BRASKEM. Busca de produtos. Disponível em: < <https://www.braskem.com/Principal/busca-de-produtos?p=103> > Acesso em 18 de abril de 2021.

- [182] FERREIRA, S. R.; LIMA, P. R. L.; SILVA, F.A.; Toledo Filho, R.D. Influência de ciclos molhagem-secagem em fibras de sisal sobre a aderência com matrizes de cimento Portland. *Matéria*, v. 11473, p.1024-1034, 2012.
- [183] ASTM International. ASTM D638 - Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. Annual Book of ASTM Standards. 2004.
- [184] ASTM International. ASTM D790 - Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, Annual Book of ASTM Standards, 2002.
- [185] ASTM International. ASTM D256 - Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics, Annual Book of ASTM Standards, 2010.
- [186] VAN SOEST, P.J. Use of detergents in the analysis of fibrous foods. II. A rapid method for the determination of fibre and lignin. *Journal of the Association of the Official Analytical Chemists*, v.46, p.829-835, 1963.
- [187] FONSECA, A. S. Caracterização tecnológica das fibras do estipe de *Desmoncus polyacanthos* Mart. Dissertação (mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira). Universidade Federal de Lavras. Lavras, Minas Gerais, 2012.
- [188] OH, S. Y.; YOO, D. I.; SHIN Y.; KIM, H. Y.; CHUNG, Y. S.; PARK, W. H.; YOUK, J. H. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. *Carbohydrates Research*, v. 340, p. 2376-2391, (2005).
- [189] *Cochlospermum orinocense* in Ficha de Espécies do Sistema de Informação sobre a Biodiversidade Brasileira (SiBBR). Disponível: <https://ferramentas.sibbr.gov.br/ficha/bin/view/especie/cochlospermum_orinocense> . Acesso em 18-05-2021.
- [190] Tropical Plants Data base, Ken Fern. Tropical.thefems.info. Disponível: <<http://tropical.theferns.info/viewtropical.php?id=Cochlospermum+orinocense>> Acesso em: 18-05-2021.
- [191] Bledzki, A. K. & Gassan, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Prog. Polym. Sci.* 24, 221–274 (1999).
- [192] DAS, S. et al. Effect of steam pretreatment of jute fiber on dimensional stability of jute composite. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 76, n. 11, p. 1652-1661, 2000. ISSN 1097-4628.
- [193] BOYNARD, C.; D'ALMEIDA, J. Morphological characterization and mechanical behavior of sponge gourd (*Luffa cylindrica*)–polyester composite materials. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 39, n. 3, p. 489-499, 2000. ISSN 0360-2559.
- [194] Symington, M. C., Banks, W. M., West, O. D. & Pethrick, R. A. Tensile testing of cellulose based natural fibers for structural composite applications. *J. Compos. Mater.* 43, 1083–1108 (2009).
- [195] TITA, S. P. S. Efeito dos tratamentos de superfície das fibras de bagaço de cana e sisal nas propriedades de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica. (Dissertação Mestrado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002).
- [196] Merlini, C. ANÁLISE EXPERIMENTAL DE COMPÓSITOS DE POLIURETANO DERIVADO DE ÓLEO DE MAMONA E FIBRAS DE BANANEIRA. (Dissertação Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011).
- [197] Tomezak F, Satyanarayana KG, Sydenstricker T. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III – Morphology and properties of Brazilian curauá fibers. *Compos. Part A* 38 (2007) 2227-2236.

- [198] SANTANA, L.C. Obtenção e caracterização de compósitos de polipropileno reforçado com fibra de palmeira. 2014, 48f. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Química). Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, SP.
- [199] DEMOSTHENES, L. C. C.; OLIVIRA, M. S.; FILHO, F. C.G.; MONTEIRO S. N. Caracterização química da fibra de buriti por espectroscopia de infravermelho. 73º Congresso Anual da ABM – Internacional, parte integrante da ABM Week, realizada de 02 a 04 de outubro de 2018, São Paulo, SP, Brasil.
- [200] MIRANDA, C. S.; FIUZAB, R. P.; CARVALHO, R. F.; JOSÉA N. M. Efeito dos tratamentos superficiais nas propriedades do bagaço da fibra de piaçava. Artigo publicado em QUÍMICA (NOVA), 2014. [dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140303](https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140303).
- [201] LENGOWSKI, E.C. Caracterização e predição da cristalinidade de celulose através de espectroscopia no infravermelho e análise multivariada. 2012, 73f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Paraná, Programa de pós-graduação em engenharia florestal. Curitiba, PR.
- [202] Xu, F., Shi, Y-C., Wang, D., X-ray scattering studies of lignocellulosic biomass: a review, *Carbohydrate polymers*, 2013;94(2):904–917.
- [203] Fengel, D., Wegener, G., *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*, Kessel-Verlag; 1989. 613 p.
- [204] Yue, Y., Han, J., Han, G., Zhang, Q., French, A. D., Wu, Q., Characterization of cellulose I/II hybrid fibers isolated from energycane bagasse during the delignification process: Morphology, crystallinity and percentage estimation, *Carbohydrate Polymers*, 2015;133:438–447.
- [205] De Fatima, V., Marques, M., Melo, R. P., Silva Araujo, R., Lunz, J., Oliveira, V., Improvement of mechanical properties of natural fiber-polypropylene composites using successive alkaline treatments, *Journal of Applied Polymer Science*, 2015;132(12):1–12.
- [206] C. J. Lim, M. Arumugam, C. K. Lim, and G. C. L. Ee. “Mercerizing Extraction and Physicochemical Characterizations of Lignocellulosic Fiber from the Leaf Waste of *Mikania micrantha* Kunth ex H. B. K.,” *J. Nat. Fibers*, vol. 00, no. 00, pp. 1-12, Oct. 2018.
- [207] M. Wu, Z. Sun, and X. Zhao, “Effects of Different Modification Methods on the Properties of Sisal Fibers,” *J. Nat. Fibers*, vol. 00, no. 00, pp. 1-10, Dec. 2018.
- [208] Albinante, S. R.; Pacheco, E. B. A. V.; Visconte, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. *Química Nova*, v.36, p.114-122, 2013. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422013000100021>
- [209] Li, X.; Tabil, L. G.; Panigrahi, S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review. *Journal of Polymers and the Environment*, v.15, p.25-33, 2007. <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-006-0042-3>
- [210] PEREIRA, W. A.; CERON, I.; SILVA, M. S. Desenvolvimento de compósitos poliméricos reforçados com fibra da folha do buriti: *Revista Matéria*,v.26,n 01,2021.
- [211] TOMCZAK F.; SATYANARAYANA, K. G.; HELENA, T.; SYDENSTRICKER, D. *Appl Sci Manuf*, v. 38, 2227–2236, 2007.
- [212] SHELAMI, R. M.; ABDULLAH, I.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A.; KARGARZADEH, H. *Carbohydr Polym*, v. 88, p. 772-779. 2012.

- [213] ARRAKZ F.Z. et al (2017). - Mechanical and thermal properties of natural fibers reinforced polymer composites: Doum/low density polyethylene. *Materials and Design*, nº43, p.200-205.
- [214] ESMERALDO, M. A. (2018) Preparação de novos compósitos suportados em matriz de fibra vegetal/natural. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, Ceará, Brasil.
- [215] ARAÚJO, J. R. (2019). Compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibras de curauá obtidos por extrusão e injeção. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, São Paulo, Brasil.
- [216] BATTERHAM, I.; RAI, R. A comparison of artificial ageing with 27 years of natural ageing. *AICCM Book, Paper and Photographic Materials Symposium*, 2008. 81-89 p.
- [217] DE PAULA, P. G. Formulação e caracterização de compósitos com fibras vegetais e matriz termoplástica. 2011.
- [218] ASHORI, A., Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries! *Bioresource Technology*, 2008. 99(11): p. 4661-4667.
- [219] ADHIKARY, K.B., S. PANG, e M.P. STAIGER, Dimensional stability and mechanical behaviour of wood-plastic composites based on recycled and virgin high-density polyethylene (HDPE). *Composites Part B: Engineering*, 2008. 39(5): p. 807-815.
- [220] BOUAFIF, H., et al., Effects of fiber characteristics on the physical and mechanical properties of wood plastic composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2009. 40(12): p. 1975-1981.
- [221] TORRES FG, UBILLAS ML. (2005). Study of the interfacial properties of natural fibre reinforced polyethylene. *Polym Test*;24(6):694-8.
- [222] ARRAKZ F.Z. et al (2017). - Mechanical and thermal properties of natural fibers reinforced polymer composites: Doum/low density polyethylene. *Materials and Design*, nº43, p.200-205.
- [223] L.A. Tamayo, P.A. Zapata, N.D. Vejar, M.I. Azócar, M.A. Gulppi, X. Zhou, G.E. Thompson, F.M. Rabagliati, M.A. Páez, Release of silver and copper nanoparticles from polyethylene nanocomposites and their penetration into *Listeria monocytogenes*, *Materials Science and Engineering: C*, Volume 40, 2014, Pages 24-31, ISSN 0928-4931, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.03.037>.
- [224] Roque, J., Santos, P., Margaça, F.M.A. *et al.* Inactivation mechanisms of human adenovirus by e-beam irradiation in water environments. *Appl Microbiol Biotechnol* 106, 3799-3809 (2022). <https://doi-org.ez2.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s00253-022-11958-3>
- [225] Laura Tamayo, Manuel Azocar, Marcelo Kogan, Ana Riveros, Maritza Paez. Copper- polymer nanocomposites: An excellent and cost-effective biocide for use on antibacterial surfaces. *Materials Science and Engineering C*, 69 (2016), 1391-1409.
- [226] W. Zhang, Y.-H. Zhang, J.-H. Ji, J. a. Q. Y. Zhao y P. K. Chu, «Antimicrobial properties of copper plasma-modified polyethylene, *Polymer*, vol. 47, pp. 7441-7445, (2014).
- [227] DAS, D.; NATH, B. C.; PHUKON, P.; DOLUI, S. K. Synthesis and evaluation of antioxidant and antibacterial behavior of CuO nanoparticles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 101. 430- 433. 2013.
- [228] Palza H, Gutierrez S, Delgado K, et al. Toward tailor-made biocide materials based on poly(propylene)/copper nanoparticles. *Macromol Rapid Comm* 2017; 31: 563-567.

- [229] Gunawan C, Teoh WY, Marquis CP, et al. Cytotoxic origin of copper(II) oxide nanoparticles: comparative studies with micron-sized particles, leachate, and metal salts. *ACS Nano* 2016; 5: 7214–7222.
- [230] PANDIYARAJAN, T.; UDAYABHASKAR, R.; VIGNESH, S.; JAMES, R. A.; KARTHIKEYAN, B. Synthesis and concentration dependent antibacterial activities of CuO nanoflakes. *Materials Science and Engineering C* 33. 2020–2024. 2013.
- [231] J.L. Castro-Mayorga, M.J. Fabra, J.M. Lagaron, Stabilized nanosilver based antimicrobial poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanocomposites of interest in active food packaging, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, Volume 33, 2016, Pages 524-533, ISSN 1466-8564, <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2015.10.019>.
- [232] Shiv Shankar, Long-Feng Wang, Jong-Wan Rhim, Preparation and properties of carbohydrate-based composite films incorporated with CuO nanoparticles, *Carbohydrate Polymers*, Volume 169, 2017, Pages 264-271, ISSN 0144-8617, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.04.025>.
- [233] Pinto RJB, Daina S., Sadocco P., Neto CP, Trindade T. Atividade Antibacteriana de Nanocompósitos de Cobre e Celulose. *Biomédico. Res. Int.* 2013; 2013 : 280512. doi: 10.1155/2013/280512.