

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS



DISSERTAÇÃO

NANOCOMPÓSITO À BASE DE CELULOSE E ÓXIDO DE ZINCO OBTIDO VIA
SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS PARA
APLICAÇÕES ANTIMICROBIANAS

Luiza Ribeiro Santana

Pelotas, 2020

Luiza Ribeiro Santana

**NANOCOMPÓSITO À BASE DE CELULOSE E ÓXIDO DE ZINCO OBTIDO VIA
SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS PARA
APLICAÇÕES ANTIMICROBIANAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro de Desenvolvimento Tecnológico da Universidade Federal de Pelotas, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Neftali Lenin Villarreal Carreño

Pelotas, 2020

Luiza Ribeiro Santana

**NANOCOMPÓSITO À BASE DE CELULOSE E ÓXIDO DE ZINCO OBTIDO VIA
SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS PARA
APLICAÇÕES ANTIMICROBIANAS**

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 20/11/2020

Banca examinadora:

Prof. Dr. Neftali Lenin Villarreal Carreño (Orientador)

Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos

Prof^a. Dr^a. Amanda Dantas de Oliveira

Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. Matheus Zorzolli Krolow

Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Pelotas

Dedico este trabalho aos meus pais e a minha tia Nanci Ribeiro (*in memoriam*).

Agradecimentos

Agradeço primeiramente aos meus pais, Valquíria e Fabrício, por acreditarem que eu seria capaz de desenvolver esta pesquisa.

Agradeço aos meus amigos e colegas de laboratório, do grupo de Pesquisa Novonano e de todo o curso de Engenharia de Materiais da UFPEL.

Agradeço à Juliana Ribeiro, Lucas Rodrigues e ao Fabio Riemke, por toda a ajuda com as amostras e os ensaios.

Agradeço principalmente ao Oscar Giordani Paniz, pela ajuda neste tema de pesquisa, pelo auxílio no desenvolvimento deste trabalho e principalmente pela ajuda emocional.

Agradeço ao meu orientador Neftali Carreño, por todos os anos em que trabalhamos juntos e que também sempre acreditou que eu seria capaz de desenvolver este trabalho.

Agradeço à Carina Ferreira, Clarissa Neutzling e professora Annelise Montone, por compartilharem este período comigo, pelos conselhos dados e por me ouvirem durante os anos de mestrado.

Agradeço imensamente à minha tia Nanci Ribeiro, que infelizmente não está mais conosco para comemorar esta vitória, mas sei que sempre torceu por mim.

Obrigada.

“No meio dos espinhos, sempre nasce uma rosa.”
(autor desconhecido)

Resumo

SANTANA, Luiza Ribeiro. **Nanocompósito à base de celulose e óxido de zinco obtido via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas para aplicações antimicrobianas**; 2020. 67f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2020.

Os polímeros naturais têm sido foco de diversos estudos devido às suas propriedades de biocompatibilidade, biodegradabilidade e facilidade de manipulação para diversas aplicações. Dentre estes polímeros naturais, a celulose tem alto potencial para a utilização em dispositivos biomédicos, como filmes, bandagens e também curativos. Nanopartículas podem ser adicionadas a estes polissacarídeos para obtenção de nanocompósitos com propriedades específicas. Com a grande demanda de resíduos agroindustriais, estudos vêm sendo realizados para buscar alternativas de aproveitamento destes materiais, como por exemplo, o resíduo da banana. Visando aproveitar este resíduo, neste trabalho desenvolveu-se nanopartículas óxido de zinco, material de grande emprego tecnológico, através da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas e um compósito através do mesmo método, com as fibras celulósicas derivadas do talo das cascas da fruta previamente preparadas e o óxido de zinco. A síntese utilizada trata-se de um método de síntese simples e que utiliza baixas temperaturas em um curto período de tempo, que favorece o controle de suas propriedades. O material desenvolvido mostrou-se um nanocompósito promissor para a área de dispositivos biomédicos, utilizando a biocompatibilidade da celulose e as propriedades antimicrobianas do óxido de zinco. O material foi caracterizado quanto a sua estrutura cristalina, composição química e morfológica através de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, confirmando sucesso na síntese. A estabilidade térmica foi avaliada por termogravimetria e mostrou que a síntese hidrotérmica diminuiu a estabilidade do compósito. A atividade antimicrobiana foi avaliada pelo método de difusão em Ágar. O óxido de zinco apresentou atividade antimicrobiana contra a bactéria patogênica *Staphylococcus Aureus*, já o nanocompósito desenvolvido, possivelmente em função da baixa concentração utilizada não apresentou halo de inibição.

Palavras-chave: Óxido de zinco; Polímeros naturais; Celulose; Compósito.

Abstract

SANTANA, Luiza Ribeiro. **Nanocomposite based on cellulose and zinc oxide obtained via microwave assisted hydrothermal synthesis for antimicrobial applications**; 2020. 67f. Defense (Master in Materials Science and Engineering) - Postgraduate Program in Materials Science and Engineering, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2020.

Natural polymers have been the focus of several studies due to their biocompatibility, biodegradability and ease of handling properties for different applications. Among these natural polymers, cellulose has high potential for use in biomedical devices such as films, bandages and also curative. Nanoparticles can be added to these polysaccharides to obtain nanocomposites with specific properties. With the great demand for agro-industrial residues, studies have been carried out to seek alternatives for using these materials, such as banana waste. In order to take advantage of this residue, this work developed zinc oxide nanoparticles, a material of great technological use, through hydrothermal synthesis assisted by microwaves and a composite using the same method, with cellulosic fibers derived from the stem of the fruit peels previously prepared and zinc oxide. The synthesis used is a simple synthesis method that uses low temperatures in a short period of time, which favors the control of its properties. The developed material showed a promising composite for the area of biomedical devices, using cellulose biocompatibility and the antimicrobial properties of zinc oxide. The material was characterized by its crystalline structure, chemical and morphological composition through scanning electron microscopy, X-ray diffraction and infrared spectroscopy with Fourier transform, confirming success in the synthesis. Thermal stability was evaluated by thermogravimetry and showed that hydrothermal synthesis decreased the stability of the composite. Antimicrobial activity was evaluated using the Agar diffusion method. The zinc oxide showed antimicrobial activity against the pathogenic bacteria *Staphylococcus Aureus*, whereas the nanocomposite developed, possibly due to the low concentration used, did not present an inhibition halo.

Keywords: Zinc oxide; Natural polymers; Cellulose; Composite.

Lista de figuras

Figura 1 - Estrutura da cadeia de celulose.....	24
Figura 2 - Estruturas cristalinas do ZnO do tipo (a) Sal de rocha, (b) blenda de zinco e (c) wurtzita.....	28
Figura 3 - Ilustração da estrutura cristalina do ZnO.	29
Figura 4 - Ilustração das variadas morfologias do ZnO.....	31
Figura 5 - Mecanismos de reação das nanopartículas de ZnO.....	33
Figura 6 - Ilustração do aquecimento convencional e do aquecimento através das micro-ondas.....	35
Figura 7 - Ilustração do equipamento utilizado na síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas e do modo de síntese.	36
Figura 8 - Foto da célula reacional utilizada na SHM.....	36
Figura 9 - (a) Cacho de Banana; (b) Talos de casca de banana; (c) Talos Desmembrados; (d) Talo após remoção do exocarpo (e) Talos após autoclavagem; (f) Fibra lignocelulósica, após maceração e lavagem; (g) fibra celulósica ao final do processo de obtenção.	39
Figura 10 - Ilustração da metodologia de síntese do ZnO.....	40
Figura 11 - Ilustração da metodologia de síntese do nanocompósito.	42
Figura 12 - Foto da compósito de celulose com ZnO após o processo de síntese.	42
Figura 13 - Difratograma das nanopartículas de ZnO via SHM.....	46
Figura 14 - Difratograma dos nanocompósitos Cel - ZnO sintetizados via SHM.....	47
Figura 15 - Imagem de microscopia referente à síntese de 20 minutos via SHM.	48
Figura 16 - Imagem de microscopia referente à síntese de 30 minutos via SHM.	49
Figura 17 - Imagem de microscopia referente à síntese de 40 minutos via SHM.	49
Figura 18 - Análise qualitativa da amostra de ZnO obtida com 20 minutos de síntese.	50
Figura 19 - Análise qualitativa da amostra de ZnO obtida com 30 minutos de síntese.	50
Figura 20 - Análise qualitativa da amostra de ZnO obtida com 40 minutos de síntese.	50
Figura 21 - Comparação entre (a) fibra de celulose antes do processo de SHM e (b) depois da SHM.....	52
Figura 22 - Microscopia do nanocompósito Cel - ZnO 0,25 %.	52

Figura 23 - Microscopia do nanocompósito Cel - ZnO 0,5 %.	53
Figura 24 - Microscopia do nanocompósito Cel - ZnO 1,0 %.	53
Figura 25 - Microscopia do nanocompósito Cel - ZnO 5,0 %.	54
Figura 26 - Análise qualitativa da amostra Cel - ZnO 5%, feita através do microscópio eletrônico de varredura.	55
Figura 27 - Espectros de infravermelho das amostras de ZnO puras.	55
Figura 28 - Espectros de infravermelho dos nanocompósitos Cel - ZnO e celulose pura.	56
Figura 29 - Termograma dos nanocompósitos Cel - ZnO e celulose pura.	57
Figura 30 - Resultado do ensaio de difusão em Ágar para o ZnO (controle).	58
Figura 31 - Resultado do ensaio de difusão em Ágar para as proporções de 1 e 5% de ZnO nos nanocompósitos.	59
Figura 32 - Gráfico do resultado do ensaio pelo método de difusão em Ágar.	59

Lista de abreviaturas e siglas

Cel	Celulose
Cel - ZnO	Compósito de celulose e óxido de zinco
DRX	Difração de raios X
EDX	Espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de energia
FEG	Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NM	Nanômetros
ROS	Espécies reativas ao oxigênio
SHM	Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas
TGA	Análise termogravimétrica
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

Resumo	7
Abstract.....	8
Lista de figuras	9
Lista de abreviaturas e siglas	111
1. Introdução	14
2. Objetivos	17
2.1 Objetivo Geral	17
2.2 Objetivos específicos.....	17
3. Revisão da Literatura	18
3.1 Resíduos agroindustriais	18
3.2 Biomateriais	19
3.3 Polímeros	21
3.3.1 Polímeros Naturais.....	22
3.3.2 Celulose	23
3.4 Compósitos e Nanocompósitos.....	25
3.5 Nanotecnologia e nanopartículas antimicrobianas.....	26
3.6 Óxido de zinco.....	28
3.6.1 Mecanismo de ação antimicrobiana do ZnO	31
3.7 Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas	33
3.8. Bactérias Patogênicas	36
4. Materiais e Métodos.....	38
4.1 Materiais	38
4.2 Obtenção da Celulose	38
4.3 Síntese do Óxido de zinco.....	40
4.4 Preparo do nanocompósito Cel - ZnO.....	41
4.5 Caracterizações.....	43

4.5.1 Difração de raios X.....	43
4.5.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	43
4.5.3 Espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de energia...	43
4.5.4 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução	44
4.5.5 Microscopia eletrônica de varredura.....	44
4.5.6 Análise Termogravimétrica	44
4.5.7 Ensaio microbiológico pelo método de difusão em Ágar.....	45
5. Resultados e discussão.....	46
5.1 Difração de raios X.....	46
5.2 Microscopia Eletrônica de varredura de alta resolução	48
5.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	51
5.4 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier	55
5.5 Análise Termogravimétrica	57
5.6 Ensaio microbiológico pelo método de difusão em Ágar	58
6. Considerações finais	60
6.1 Perspectivas futuras	61
7. Bibliografia.....	63

1.Introdução

O impacto ambiental dos resíduos plásticos, atualmente, tem aumentado a preocupação global, especialmente porque os métodos de descarte destes resíduos são limitados. A preocupação crescente com o problema tem estimulado o interesse em pesquisas envolvendo polímeros naturais biodegradáveis (RAO; BHARATHI; AKILA, 2014). Os polímeros naturais, ou biopolímeros, são materiais sintetizados ou derivados de fontes naturais, como plantas, animais, microrganismos ou qualquer outro organismo vivo. O uso desses polímeros cresceu significativamente nos últimos anos, à medida que a indústria se distanciou dos recursos de combustíveis fósseis, buscando uma abordagem ambiental mais sustentável (MOOHAN et al., 2020).

O desenvolvimento de dispositivos biomédicos obtidos a partir de materiais poliméricos, têm tido uma crescente demanda e avanço ao longo dos anos, devido à sua versatilidade e facilidade de manuseio, além da obtenção de propriedades desejadas. Materiais poliméricos de origem natural podem ser utilizados como biomateriais, pois sua fonte de origem natural promove propriedades como biocompatibilidade e às vezes, biodegradabilidade. Para aplicações como a regeneração de tecidos do corpo humano, os biomateriais poliméricos são bastante utilizados, pois podem proporcionar uma arquitetura de suporte que imita biologicamente a matriz extracelular. Além disso, promovem um ambiente apropriado para a adesão celular, proliferação e formação de novos tecidos (KUMAR; RAO; HAN, 2018).

O setor de alimentos, mais especificamente de frutas e legumes, é um segmento que gera um grande volume de resíduos anualmente. Estes constituem uma excelente fonte de compostos bioativos e a celulose é um polímero natural, um polissacarídeo, que pode ser extraído destes resíduos, através de processos químicos. Sua utilização torna-se interessante, pois trata-se de um material com diversas propriedades, dentre elas químicas, físicas e mecânicas ajustáveis, possui boa biocompatibilidade, o que facilita a sua aplicação na área dos biomateriais (HICKEY, 2019; SAINI 2019).

Sendo a celulose um polímero natural abundante e rico em propriedades, já mencionadas, compósitos poliméricos contendo suas fibras, ganharam muito potencial em pesquisas nos últimos anos (SHARMA et al., 2019). No entanto, deve-se notar que os materiais celulósicos não apresentam intrinsecamente propriedades

antibacterianas ou antimicrobianas. Devido ao enorme potencial dos materiais de celulose, é de grande interesse o desenvolvimento de novos biomateriais funcionais baseados nela, introduzindo materiais que auxiliem na atividade antimicrobiana por meio da funcionalização e/ou incorporação de agentes antimicrobianos (JORFI; FOSTER, 2015).

Um material que apresenta essas características é o óxido de zinco, um composto multifuncional e amplamente utilizado devido às suas excelentes propriedades físico-químicas e ação antimicrobiana. As propriedades resultantes da redução do tamanho deste material da escala micrométrica para a escala nanométrica tornaram a aplicação do óxido de zinco mais popular em vários produtos de consumo. Nos últimos anos, uma atenção especial tem sido dada ao desenvolvimento de vários métodos de síntese que, acima de tudo, atendem aos requisitos da abordagem da química verde. A aplicação da tecnologia de aquecimento por micro-ondas na obtenção de nanopartículas, possibilita o desenvolvimento de novos métodos de síntese, os quais se caracterizam, entre outros, pela possibilidade de controlar as propriedades, reprodutibilidade, curta duração da síntese, baixo custo, pureza e cumprimento do critério de uma abordagem mais ecológica (WOJNAROWICZ; CHUDOBA; LOJKOWSKI, 2020).

Inseridos neste contexto, o presente trabalho utilizou-se de fibras de celulose derivadas do resíduo de frutas, mais especificamente, do talo da casca da banana, como matriz para um material nanocompósito, com o intuito de aproveitar um resíduo abundante e transformá-lo em um novo material. Diferentes materiais podem ser utilizados na área dos biomateriais como agentes de inibição microbiana, especialmente na forma de nanopartículas. O óxido de zinco é uma delas, dentre suas variadas propriedades, apresenta-se como um agente antimicrobiano bastante eficaz. Neste estudo, as nanopartículas de óxido de zinco foram sintetizadas via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, bem como todo o nanocompósito. Foi realizado um estudo da síntese em três diferentes tempos, (vinte, trinta e quarenta minutos) visando a obtenção da nanopartícula no menor tempo possível. O nanocompósito foi desenvolvido com o crescimento das nanopartículas diretamente nas fibras de celulose, através da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas. Quatro proporções de óxido de zinco no nanocompósito foram estudadas (0,25; 0,5; 1,0 e 5,0%).

O material resultante foi caracterizado quanto à sua estrutura cristalina, composição química, morfológica, estabilidade térmica e analisou-se a atividade antimicrobiana das maiores concentrações.

2. Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de um material compósito à base de celulose derivada de um resíduo sólido da casca da banana impregnado com óxido de zinco para aplicação antimicrobiana.

2.2 Objetivos específicos

- Obter nanopartículas de óxido de zinco via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas;
- Fazer um estudo da concentração e crescer nanopartículas de óxido de zinco na superfície das fibras de celulose, via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas;
- Caracterizar o óxido de zinco e o nanocompósito quanto a sua composição química, estrutura cristalina e morfológica;
- Avaliar a estabilidade térmica dos nanocompósitos formados;
- Caracterizar o nanocompósito quanto a sua atividade antimicrobiana.

3. Revisão da Literatura

3.1 Resíduos agroindustriais

A agroindústria integra a produção agrícola, pecuária ou florestal, o processo de beneficiamento, bem como a comercialização dos produtos. Os resíduos agroindustriais são materiais sólidos ou líquidos gerados a partir do consumo direto de produtos primários ou de sua industrialização, e que não são mais úteis para o processo que os gerou (GUTIÉRREZ-MACÍAS; JESUS; BARRAGAN, 2017).

Frutas e legumes são um segmento significativo do setor de alimentos que geram grande volume de resíduos anualmente. Estes resíduos, constituem uma excelente fonte de vários componentes valiosos, também conhecidos como compostos bioativos. Os compostos bioativos têm um impacto positivo na saúde e são conhecidos por modular os processos metabólicos, além de influenciar as atividades celulares na saúde humana devido às suas propriedades antioxidantes, anticancerígenas, anti-inflamatórias e antialérgicas (SAINI; PANESAR; BERA, 2019).

De toda a produção agrícola brasileira, destaca-se a banana, que é a segunda fruta mais consumida no mundo, perdendo apenas para a laranja. A população da América do Sul é a maior consumidora, seguida pela da América Central. Seu consumo se dá prioritariamente *in natura*, sendo apenas 2,5 a 3 % de sua produção total industrializada. O restante dos resíduos é descartado como um resíduo sólido urbano, porém, a estimativa é que estes resíduos se situem próximo de 50 %, incluindo casca e engaço. O maior problema da produção da banana não se encontra somente nas perdas de produção, mas principalmente nos resíduos gerados por ela, pois para cada tonelada de banana colhida, aproximadamente quatro toneladas de resíduos lignocelulósicos são gerados. Este grande volume de resíduo, tem alto potencial fibroso e pode ser utilizado em diversas aplicações como na própria agricultura ou transformado em produtos para aplicações específicas (ATHAYDE, 2014; PANIZ, 2017).

Gutiérrez-macías e colaboradores (2017), comentam que o gerenciamento desses resíduos geralmente é inadequado e seu tratamento e descarte finais podem ter vários impactos ambientais. A exploração adequada de resíduos agroindustriais para gerar produtos com interesse comercial e/ou social de maneira sustentável é, portanto, uma estratégia fundamental para a solução desses problemas. O

reaproveitamento de materiais vindos da agricultura e da agroindústria, além de evitar o acúmulo de resíduos, é uma fonte atraente para a produção de produtos de alto valor agregado, podendo-se obter novos materiais e novos produtos benéficos para a sociedade e para o meio ambiente.

Ao longo dos últimos anos, muitas pesquisas concentraram-se no uso de polímeros naturais em uma variedade de materiais e dispositivos biomédicos, incluindo curativos, implantes médicos, administração de medicamentos, enxertos vasculares e *scaffolds* para a engenharia de tecidos. Estes polímeros naturais estão presentes em uma ampla variedade de organismos naturais, com propriedades adaptadas para atender às necessidades específicas dos organismos vivos; assim, eles carregam propriedades interessantes dos respectivos tecidos e ainda similares à matriz extracelular, por exemplo. Esses polímeros naturais, incluindo alginato, quitosana, gelatina, colágeno, amido e celulose, têm recebido crescente atenção por vários usos em aplicações biomédicas (JORFI; FOSTER, 2015).

Neste contexto a celulose é amplamente utilizada em diversos setores industriais pois, focados no desenvolvimento de processos que utilizam recursos renováveis, os setores industriais fornecem produtos competitivos para satisfazer as necessidades do mercado. Destaca-se neste sentido a produção de biomateriais, muitas vezes provenientes de sistemas orgânicos, como culturas agrícolas, e fornecem benefícios, como menores custos de produção (GUTIÉRREZ-MACÍAS; JESUS; BARRAGAN, 2017). A celulose, em particular, tem sido objeto de intensa pesquisa devido à sua sustentabilidade, biodegradabilidade e tem sido amplamente utilizada no campo biomédico (JORFI; FOSTER, 2015).

3.2 Biomateriais

Segundo BARBOSA (2017), um biomaterial é um material utilizado em um dispositivo que destina-se a interagir com sistemas biológicos. Já a ciência dos biomateriais é o estudo físico e biológico dos materiais e suas interações com o ambiente biológico. Uma definição complementar é a de biocompatibilidade, que é a capacidade de um material atuar, com uma resposta apropriada do hospedeiro, em uma aplicação específica.

Em seu estudo, MARINS (2019) comenta, que a biocompatibilidade é uma propriedade fundamental que os biomateriais, quando colocados em contato com tecidos e órgãos vivos, devem apresentar. Também define que um material é tido como biocompatível quando não causa efeitos prejudiciais ao organismo. Quando implantado no corpo, ele interage com os fluidos corporais, proteínas e células, os quais produzem uma série de reações que determinam se ele é aceito ou não pelo sistema hospedeiro sem causar reações inflamatórias ou alérgicas.

A pesquisa em biomateriais, é realizada combinando propriedades físicas e químicas. Os mesmos são classificados em inertes, bioativos e bioabsorvíveis (BHULLAR; LALA; RAMKRISHNA, 2015). Os biomateriais chamados inertes, são aqueles que não provocam resposta ao tecido ou então, provocam uma mínima resposta, porém eles não são capazes de promover uma ligação com o tecido humano, podendo provocar respostas inflamatórias. Os bioativos são materiais compatíveis, capazes de interagir com o organismo e de formar um tecido sobre sua superfície e estabelecer uma interface, ou seja, interagem diretamente com as moléculas do organismo, promovendo interações químicas e biológicas com o tecido humano. Por fim, os biomateriais bioabsorvíveis ou biodegradáveis, quando integrados ao tecido, dissolvem-se completamente com o tempo. Eles são degradados, solubilizados ou fagocitados pelo organismo após um certo tempo em contato com o tecido humano, através de processos como hidrólise e degradação enzimática, resultando na liberação de micropartículas, as quais são absorvidas pelo organismo ou metabolizadas e eliminadas por vias de excreção (MARINS, 2019).

Uma grande diversidade de materiais compatíveis com o corpo humano têm sido estudada para diversas aplicações, podendo ser de materiais cerâmicos, metálicos ou poliméricos (PIRES, 2015). Percebe-se, com base na literatura que, os biomateriais são uma abordagem atraente e necessária para articular vários aspectos de reparos de tecidos do corpo humano e tem alto potencial de direcionar processos de regeneração (STEJSKALOVÁ; ALMQUIST, 2017), por exemplo, na produção de suportes onde as células do corpo humano podem se ligar, crescer e proliferar (MARINS, 2019).

Na área médica, os biomateriais poliméricos estão entre os mais utilizados, pois possuem vantagens em relação à materiais cerâmicos ou metálicos, dada a sua facilidade de fabricação com variedade de formas, custo razoável e propriedades mecânicas adequadas para determinadas aplicações. Estes comportamentos distintos

e com potencial de aplicação são referentes às formas que as cadeias poliméricas podem assumir, à disposição dos monômeros, à presença ou ausência de grupos funcionais, à polaridade da cadeia e a massa molar (PIRES, 2015).

Alguns exemplos são os dispositivos médicos, implantes ortopédicos e dentários, aparelhos médicos extensivos, como articulações artificiais, lentes oculares, *stents* vasculares e implantes mamários, sejam por razões médicas ou motivadas por razões estéticas, que têm melhorado a qualidade de vida de milhões de pacientes e, a cada ano, crescem as expectativas relacionadas ao seu desempenho (BHULLAR; LALA; RAMKRISHNA, 2015).

3.3 Polímeros

Os polímeros são materiais constituídos por macromoléculas de elevado peso molecular, constituídas por unidades de repetições denominadas de “meros”. O termo polímero tem sua origem no grego e significa “muitas partes”, ou seja, um material constituído por muitas unidades de repetições. A classe dos materiais poliméricos engloba tanto os materiais naturais como a borracha natural, couro, celulose, quanto os materiais sintéticos, tais como polietileno, policloreto de vinila ou o polipropileno (PANIZ, 2017).

Polímeros são materiais formados a partir da polimerização de moléculas simples, formando cadeiras de variado peso molecular e estrutura. Alguns materiais poliméricos não apresentam arranjo cristalino e são amorfos. Por outro lado, polímeros como o polietileno e o polipropileno são semicristalinos, ou seja, são constituídos por fases cristalinas dispersas em uma fase amorfa. Nas cadeias poliméricas, as ligações entre as unidades de repetição, são covalentes, no entanto outras ligações podem ocorrer entre diferentes segmentos de cadeias, como ligações de hidrogênio e interações fracas do tipo Van der Waals, além de reticulação por meio de ligações covalentes cruzadas, formando assim uma estrutura tridimensional (PIRES, 2015; PANIZ, 2017).

Materiais poliméricos podem ser obtidos a partir de reações de polimerização ou por meio de organismos vivos. Neste contexto, classificam-se respectivamente, como sintéticos ou naturais, os quais podem ser também quimicamente modificados. Tanto os polímeros naturais quanto alguns sintéticos, podem ser biodegradáveis ou

bioabsorvíveis, porém, degradam-se de maneiras diferentes, sendo os sintéticos degradados por meio da clivagem hidrolítica e os naturais por meio de clivagem enzimática das suas ligações (KHAN; TANAKA, 2018). O processo de degradação dos polímeros é de grande importância em sua aplicação, pois deve-se considerar além da cinética do processo, a alteração da sua funcionalidade, tendo em vista as modificações que ocorrem em sua estrutura e composição, além das propriedades dos produtos gerados ao longo do processo de degradação que podem, eventualmente, ser citotóxicos (PIRES, 2015).

3.3.1 Polímeros Naturais

Polímeros naturais ou biopolímeros, são todos aqueles materiais poliméricos de origem vegetal ou animal, produzidos por organismos vivos como, por exemplo, celulose, amidos, quitina, proteínas, peptídeos, cujas unidades de repetição baseiam-se em açúcares, aminoácidos e nucleotídeos. São altamente abundantes e apresentam grande semelhança estrutural com os constituintes naturais dos tecidos humanos, possuindo assim um baixo potencial imunogênico (PANIZ, 2017; MARINS, 2019).

Os polímeros naturais podem ser obtidos de duas formas: naturalmente e artificialmente. A forma natural é resultado de diversas reações nos seres vivos como a polimerização por catálise enzimática de monômeros, dentro da parede celular. Já os polímeros de origem sintética são obtidos por reações controladas dos mesmos processos de origem natural, conseguindo-se assim um produto controlado. Um polímero, para ser considerado natural deverá ter sua origem derivada de recursos renováveis. Sendo assim, existem polímeros que tem sua origem em recursos renováveis e são passíveis de biodegradação. Alguns dos principais exemplos de polímeros oriundos de fontes renováveis são a celulose, o poli (ácido láctico), polímeros baseados em amido, polímeros desenvolvidos a partir da soja e polímeros derivados de micro-organismos. Estes materiais são a nova geração de polímeros que podem ser utilizados para combater os impactos ao meio ambiente, tanto no que diz respeito a emissões de gases do efeito estufa, quanto no consumo de energia (PANIZ, 2017).

Polissacarídeos, são polímeros naturais abundantes na natureza, presentes em plantas, animais e micro-organismos e amplamente empregado na área biomédica, como por exemplo, na engenharia de tecidos, devido à sua disponibilidade, custo

reduzido, fácil processamento e excelente compatibilidade (KUMAR; RAO; HAN, 2018). A proteína de colágeno e os polissacarídeos, são frequentemente relatados na literatura como materiais ideais para a reconstituição da matriz nativa, por fornecerem sinais biológicos para a adesão, proliferação e desenvolvimento celular. São os candidatos adequados para reconstituir o ambiente da matriz extracelular nativa, pois são altamente biocompatíveis. Porém, são frequentemente limitados pelas suas fracas propriedades mecânicas e falta de controle na degradação (CHUAH et al., 2017).

As aplicações para os polímeros naturais são vastas, principalmente quando utilizados na área da medicina em sistemas de entrega de fármacos (*drug delivery*), curativos e implantes cirúrgicos. No caso de entrega de fármacos, estes encontram-se dispersos na matriz polimérica e à medida que ela sofre a degradação, o medicamento é liberado na corrente sanguínea, evitando assim problemas de super dosagens na ingestão de fármacos. Já os sistemas curativos e as suturas degradam-se à medida que o tecido se reestabelece na área afetada sendo os produtos de degradação reabsorvidos pelo corpo (PANIZ, 2017).

O amplo interesse em materiais biomédicos à base de celulose tem sido centrado em seu baixo custo, biodegradabilidade, biocompatibilidade, excelentes propriedades mecânicas, disponibilidade, sustentabilidade e baixa citotoxicidade (JORFI; FOSTER, 2015).

3.3.2 Celulose

A celulose é o polímero natural mais abundante da Terra, com uma bioprodução estimada em mais de $7,5 \times 10^{10}$ toneladas por ano. Trata-se de um polissacarídeo linear com unidades repetidas de celobiose, ou seja, unidades de glicosil-glicose ligadas por ligação β -1,4. Em sua estrutura, também existe forte ligação de hidrogênio intramolecular ou intermolecular entre unidades de glicose adjacentes, seja na mesma cadeia ou em cadeias diferentes, através dos grupos hidroxila presentes em unidades de monômero de glicose (JORFI; FOSTER, 2015; SHARMA et al., 2019). Uma ilustração da estrutura da cadeia de celulose é mostrada na Figura 1.

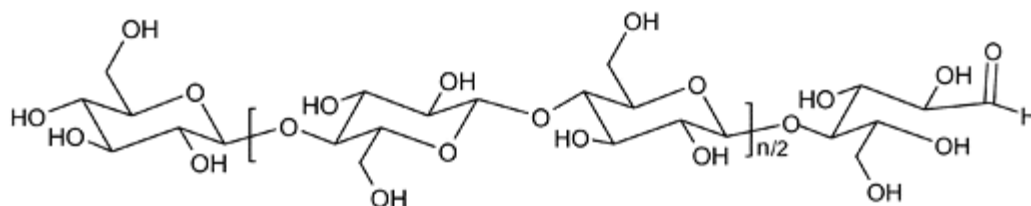


Figura 1 - Estrutura da cadeia de celulose.

Fonte: Adaptado de IGLESIAS et al., 2020.

A celulose é amplamente distribuída em uma variedade de fontes, incluindo animais marinhos, plantas, algas, fungos e até mesmo protozoários. Independentemente de sua fonte, a celulose é um homopolímero sindiotático fibroso, resistente, linear e composto de unidades que são conectadas por ligações β -1,4 glicosídicas (JORFI; FOSTER, 2015).

As paredes celulares, contém hemicelulose que são principalmente compostas por xilanas e glucomananos, que são monômeros ligados por cadeias curtas ou ramificadas. Estas estruturas de ligações de hidrogênio são redes compactadas de fibras de celulose que dão as propriedades antibacterianas, resistência, e impermeabilidade à água ou solvente à parede celular (SHARMA et al., 2019).

Com base na fonte da celulose e no tratamento químico, as fibras resultantes podem variar em várias propriedades, incluindo morfologia, razão de aspecto, química da superfície, estrutura cristalina e grau de cristalinidade (JORFI; FOSTER, 2015), além das já mencionadas biocompatibilidade e bioatividade (HICKEY; PELLING, 2019).

Celulose derivada do resíduo de cascas de frutas cítricas foi utilizada no trabalho desenvolvido por ALI e colaboradores (2016). O estudo teve como objetivo preparar um nanocompósito de celulose impregnada com óxido de zinco através do método de coprecipitação. A caracterização do material realizada através de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise termogravimétrica (TGA) resultou em fibras de celulose menores que 10 μ m e nanopartículas na faixa de 50 nm. A celulose impregnada com óxido de zinco exibiu propriedade antibacteriana significativa quando comparada às nanopartículas puras ou à celulose. Apresentou também atividade antioxidante, uma propriedade desejável na aplicação como curativos e, também, no tratamento de águas residuais.

3.4 Compósitos e Nanocompósitos

Os materiais compósitos, são aqueles formados pela união de dois ou mais constituintes de naturezas ou fases diferentes. Um deles é a matriz e o outro, o material de reforço, como por exemplo um polímero reforçado com fibras. São utilizados para obter propriedades superiores às dos seus constituintes ou para conseguir novas propriedades. As propriedades de um material compósito podem ser significativamente distintas das características dos materiais homogêneos que o formam, buscando-se, normalmente melhores propriedades (BUENO et al., 2015).

Os compósitos poliméricos têm uso infinito, desde produtos domésticos de baixo custo até os de produção industrial de alto valor. Sendo a celulose um biopolímero abundante, os compósitos poliméricos reforçados com fibra de celulose ganharam muito potencial em pesquisas nos últimos anos. A celulose possui algumas propriedades relevantes a serem utilizadas para preparações de compósitos poliméricos, como baixa densidade, não toxicidade, biodegradabilidade e, é claro, menos dispendiosas do que polímeros sintéticos (SHARMA et al., 2019).

Já um material nanocompósito consiste naquele em que apresenta várias fases, onde pelo menos uma, duas ou três dimensões estão na faixa nanométrica. A razão entre a área de superfície e o volume do material reforçado usado durante a preparação dos nanocompósitos está diretamente envolvida na compreensão da relação estrutura/propriedade (OMANOVIĆ-MIKLIČANIN et al., 2020). O estudo dos nanocompósitos em seus diversos campos científicos tem aumentado ao longo dos anos com inúmeras técnicas experimentais redefinindo o processo de síntese, análise e metodologias de controle de eficiência e custo dos nanocompósitos (VINYAS et al., 2019).

Zheng (2018), em seu estudo, buscando uma compreensão aprofundada do comportamento interfacial entre o polímero e óxidos metálicos, sintetizou celulose com nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) em uma estrutura ordenada. As nanopartículas de ZnO com cerca de 30 nm de tamanho cresceram uniformemente ao longo da fibra de celulose. Seus estudos revelaram que a atração eletrostática entre a celulose e o ZnO é a principal força motriz para formar a estrutura primária e a subsequente transferência de elétrons da celulose para o ZnO aumenta sua interação interfacial.

Na área biomédica, compósitos e nanocompósitos são desenvolvidos com o intuito de gerar materiais funcionais e antimicrobianos, como, por exemplo, na área de regeneração tecidual e de curativos. Por não apresentarem intrinsecamente propriedades antimicrobianas, e com o enorme potencial que tem os materiais celulósicos, é de grande interesse o desenvolvimento de novos biomateriais funcionais baseados em celulose, introduzindo outros materiais por meio da incorporação que cumpram essa necessidade antimicrobiana (JORFI; FOSTER, 2015).

3.5 Nanotecnologia e nanopartículas antimicrobianas

A nanotecnologia é uma das áreas que está em desenvolvimento mais rápido, atualmente. Trata-se de uma tecnologia de ponta em diversos campos de pesquisa, tais como: física, biologia, química, bioquímica, biotecnologia, medicina, materiais, eletrônica, mecatrônica, geração de energia, alimentos e agricultura, proteção ambiental e outros campos interdisciplinares. Esta tecnologia permite testar, controlar, modificar, processar, produzir e usar estruturas nas quais pelo menos uma das dimensões não exceda 100 nanômetros ($1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$). Os materiais na escala nanométrica são caracterizados por novas propriedades e fenômenos específicos, que às vezes se diferem consideravelmente das propriedades características dos mesmos materiais na escala micrométrica. As mudanças observadas nas propriedades físico-químicas são causadas principalmente por dois fatores. São eles o confinamento quântico dos elétrons e o aumento da participação dos átomos ou íons na superfície em relação aos átomos presentes no interior da partícula. O grande desenvolvimento da área superficial específica do nanomaterial leva a um aumento no número de centros de coordenação insaturados, defeitos e tensões na rede cristalina e na reatividade química das partículas. A nanotecnologia permite a aplicação de nanomateriais para criar produtos inovadores, dispositivos e sistemas complexos que fazem uso das propriedades dos materiais em nanoescala (WOJNAROWICZ; CHUDOKA; LOJKOWSKI, 2020).

Diversos óxidos metálicos têm recebido atenção devido ao seu uso como componente em dispositivos eletrônicos, óticos e eletroquímicos produzidos em nanoescala. As propriedades químicas, óticas, elétricas e magnéticas dos materiais

dependem também do meio de síntese e das condições de obtenção. O material preparado por diferentes métodos de síntese pode apresentar mudanças significativas na sua estrutura cristalina, na morfologia e em suas propriedades. Na busca por novos materiais, várias metodologias e técnicas de preparação de materiais têm sido desenvolvidas com a finalidade de melhorar suas propriedades. A decomposição térmica, o método sol-gel, o hidrotérmico convencional, o hidrotérmico por deposição de vapor químico e o hidrotérmico assistido por micro-ondas são métodos de síntese amplamente empregados na preparação de óxidos metálicos (OLIVEIRA, 2009; MARINHO, 2013).

A nanotecnologia tem sido importante e promissora para várias aplicações nas últimas décadas, principalmente na área biomédica. Dentre os nanomateriais desenvolvidos, os metais têm sido explorados, como portadores de fármacos para a entrega controlada no organismo em uma variedade de situações, ação antibacteriana e geração de imagens (MISHRA et al., 2017).

Devido às propriedades intrínsecas apresentadas pelas nanopartículas, elas têm sido utilizadas em diferentes abordagens terapêuticas que visam contornar os problemas associados à aquisição de resistência a antibióticos por bactérias. Sozinhas, elas podem realizar seu efeito bactericida através do contato direto com a parede celular bacteriana, através da liberação de íons metálicos ou pela geração de espécies reativas ao oxigênio (ROS). Muitos estudos apontam a utilização de nanopartículas metálicas para o combate às bactérias, porém as consequências do seu tamanho ainda são desconhecidas. Logo, seu perfil citotóxico deve ser analisado detalhadamente para cada finalidade (SIMOES et al., 2018).

Vários tipos de nanopartículas e seus derivados têm recebido grande atenção por seus potenciais efeitos antimicrobianos. O tipo de material usado para preparar as nanopartículas, bem como o tamanho da partícula são dois parâmetros importantes que afetam a eficácia antimicrobiana resultante. Nanopartículas metálicas como prata e cobre, e os óxidos metálicos como óxido de prata, dióxido de titânio, óxido de cobre, óxido de zinco, óxido de cálcio e óxido de magnésio são identificados como eficazes antimicrobianos (DIZAJ et al., 2014).

3.6 Óxido de zinco

O Óxido de Zinco (ZnO) é um material, que ocorre naturalmente na crosta terrestre, na forma de um mineral chamado Zincita. O ZnO é insolúvel em água e sua forma em pó, é branca. É considerado um material multifuncional, devido às suas excepcionais propriedades físicas e químicas. Alto coeficiente de acoplamento eletroquímico, ampla faixa de absorção de radiação, alta fotoestabilidade, baixa toxicidade, biocompatibilidade e biodegradabilidade são algumas destas propriedades (WOJNAROWICZ; CHUDоба; LOJKOWSKI, 2020).

As estruturas cristalinas dos cristais de ZnO podem ser do tipo sal de rocha, blenda de zinco e wurtzita, respectivamente, como apresentado na Figura 2. Das três estruturas cristalinas apresentadas, apenas a estrutura do tipo wurtzita é termodinamicamente estável à temperatura ambiente, as demais estruturas são obtidas somente em condições especiais de síntese. Nesta estrutura, cada ânion está cercado por quatro cátions nos vértices de um tetraedro. Este tipo de coordenação tetraédrica é típica de ligação covalente sp^3 , mas estes materiais também apresentam um caráter iônico. É um semicondutor II-VI caracterizado por um gap de banda larga (3,37 eV) e uma alta energia de ligação (60 meV). Estas propriedades tornam o ZnO um material de enorme interesse no que diz respeito a aplicações em optoeletrônica e eletrônica (MARINHO, 2013; WOJNAROWICZ; CHUDоба; LOJKOWSKI, 2020).

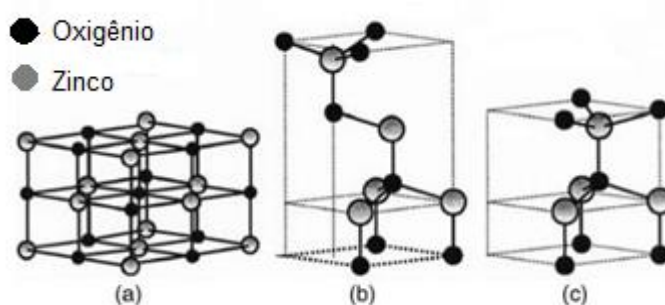


Figura 2 - Estruturas cristalinas do ZnO do tipo (a) Sal de rocha, (b) blenda de zinco e (c) wurtzita.
Fonte: MARINHO, 2013

Na forma de óxido, o zinco é bastante versátil, apresentando uma série de propriedades químicas e físicas e possui propriedades piezoelétricas (SIRELKHATIM et al., 2015), além de absorver luz ultravioleta (UV) e transparência para a luz visível, tornando-o excelente agente para proteção solar. Paralelamente, outras propriedades do zinco também já foram exploradas, como a sua atividade antimicrobiana e

anticancerígena, que resultam da sua capacidade de induzir a geração de radicais livres. Além de suas propriedades biomédicas inerentes, as nanopartículas ZnO também podem compor excelentes sistemas transportadores de drogas (MISHRA et al., 2017). Na Figura 3, é possível observar a sua estrutura cristalina mais detalhadamente.

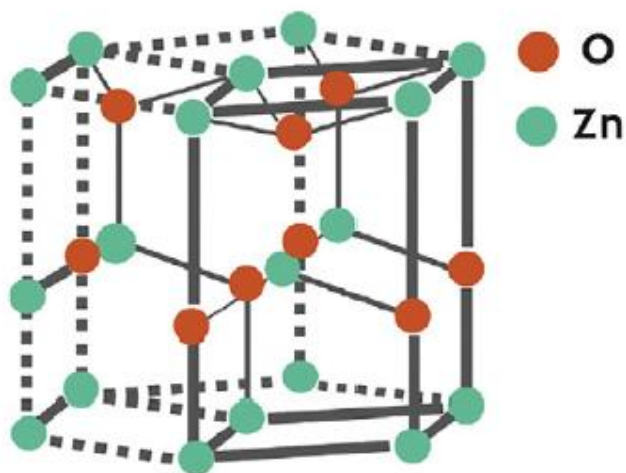


Figura 3 - Ilustração da estrutura cristalina do ZnO.
Fonte: KRÓL et al., 2017

O zinco é um metal presente em todos os tecidos do corpo, incluindo cérebro, músculo, osso, pele e assim por diante. Como componente principal de vários sistemas enzimáticos, participa do metabolismo do corpo e desempenha papéis cruciais na síntese de proteínas e ácidos nucleicos (JIANG; PI; CAI, 2018).

Devido às suas propriedades antibacterianas, o ZnO é amplamente aplicado como ingrediente de medicamentos para diversos fins. As primeiras informações sobre o uso de ZnO como ingrediente de pomadas terapêuticas para o tratamento de furúnculos e úlceras na pele já vêm de 2.000 a.C. O ZnO acelera a cicatrização de feridas, por isso é usado como ingrediente em cremes e pomadas para tratar inflamações da pele. Também é comumente utilizado em odontologia, por exemplo, como curativo dentário temporário e materiais obturadores. O zinco é o segundo oligoelemento mais importante no corpo humano depois do ferro, pois cumpre a função catalítica, estrutural e reguladora. É usado como filtro de radiação ultravioleta (UV) em cosméticos de proteção solar e comumente utilizado como aditivo em produtos como pigmentos (branco de zinco, verde de zinco), retardadores de chama, cimentos, cerâmicas, porcelana, vidro, plásticos, selantes, adesivos, óleos

lubrificantes e tintas. A presença do ZnO na tinta, além de alterar a cor, contribui também para conferir à camada de tinta propriedades anticorrosivas e anti-incrustantes. A área mais importante de aplicação do ZnO é a indústria da borracha, onde é amplamente utilizado como ativador do processo convencional de vulcanização do enxofre da borracha natural. A presença de ZnO na borracha aumenta sua resistência, dureza, capacidade de absorção de calor e fornece propriedades de pigmentação importantes (WOJNAROWICZ; CHUDOBĄ; LOJKOWSKI, 2020).

O rápido desenvolvimento da nanotecnologia levou também ao desenvolvimento de nanomateriais de óxido de zinco com novas propriedades. Nanopartículas com diâmetros abaixo de 100 nm, possuem grande área de superfície em relação ao seu tamanho e apresentam propriedades catalíticas superiores, resultantes da grande proporção da superfície com o seu volume. As propriedades físico-químicas dependem dos diversos métodos de síntese, por exemplo, ablação a laser, método de combustão assistida por micro-ondas, métodos hidrotérmicos, método sol-gel, ultrassom, anodização, coprecipitação, deposições eletroquímicas e deposição eletroforética (CZYŻOWSKA; BARBASZ, 2020).

Alguns métodos mais recentes e mais convenientes, como combustão assistida por micro-ondas e hidrotérmica assistida por micro-ondas, foram recentemente publicados (ZHONG; YUN, 2015), exibindo variadas morfologias, como é ilustrado na Figura 4. As propriedades do ZnO dependem principalmente da sua área superficial elevada. Atualmente, o ZnO é investigado como um agente antibacteriano tanto em microescala como em nanoescala (SIRELKHATIM et al., 2015).

Aplicadas a protetores solares, as partículas de ZnO entre 200 e 400 nm refletem e espalham a luz, tornando-as visivelmente brancas na pele. No entanto, as nanopartículas (normalmente 40-100 nm) absorvem e dispersam a radiação ultravioleta e absorvem amplamente os comprimentos de onda visíveis, tornando os filtros solares invisíveis na pele e, assim, adquirindo as características desejadas pelos consumidores. O uso de tamanhos de partículas nanométricas em sensores (para a detecção de monóxido de carbono e outros gases) geram sua maior sensibilidade (CZYŻOWSKA; BARBASZ, 2020).

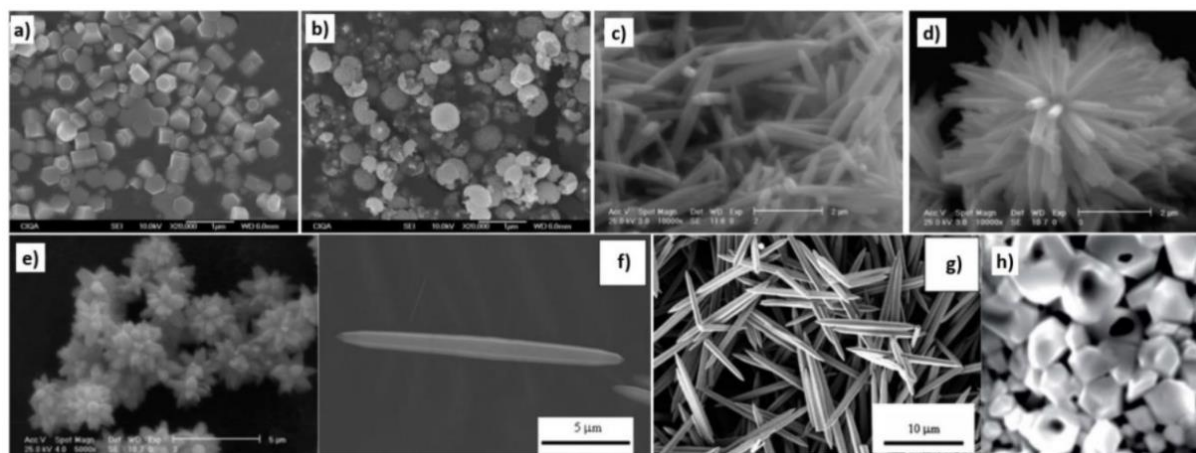


Figura 4 - Ilustração das variadas morfologias do ZnO.
Fonte: WOJNAROWICZ, 2020.

Com as propriedades já mencionadas, as nanopartículas de ZnO receberam mais atenção em aplicações biomédicas em comparação com outros óxidos metálicos. As propriedades de engenharia das nanopartículas de ZnO são amplamente dependentes de fatores como tamanho, forma, propriedades de superfície, solubilidade, tendência de agregação, pH ambiental, a presença de produtos usados durante a síntese ou componentes adicionados. No entanto, o desenvolvimento da nanotecnologia permite modificar fortemente as propriedades listadas, a fim de obter os efeitos desejados (JIANG; PI; CAI, 2018; CZYŻOWSKA; BARBASZ, 2020).

3.6.1 Mecanismo de ação antimicrobiana do ZnO

A utilização de óxidos metálicos para aplicações antimicrobianas, quando comparada com os antimicrobianos orgânicos, apresentam vantagens como a estabilidade e uma longa vida útil. O ZnO foi amplamente estudado e acredita-se que suas nanopartículas sejam atóxicas, biosseguras e biocompatíveis que têm sido usadas como transportadores de drogas, cosméticos, medicamentos etc (RAGHUPATHI; KOODALI; MANNA, 2011).

Na literatura, são descritos alguns mecanismos de ação antimicrobiana que estão principalmente relacionados à sua alta relação de superfície por volume e às suas propriedades físico-químicas. Czyżowska (2020) descreve a ativação de nanopartículas pela luz, resultando em uma série de reações que levam à formação de espécies reativas ao oxigênio (ROS), como peróxido de hidrogênio (H_2O_2), radical superóxido (O_2^-), radical hidróxido (HO_2) e radical hidroxila ($HO^\cdot$). A formação de ROS

no ambiente interno e externo da célula bacteriana, bem como seu acúmulo na célula, levam a danos resultando em morte celular. Estudos apontam que as nanopartículas de ZnO também têm efeitos antibacterianos sem o uso de luz. O mecanismo de ação no escuro está associado à dissolução dessas nanopartículas, o que leva a um aumento na concentração de íons Zn^{2+} no citoplasma bacteriano e no ambiente celular. Mas também podem atuar por contato direto das partículas testadas com a célula, em consequência de que as paredes bacterianas são danificadas e desorganizadas, a membrana celular torna-se mais permeável, tornando as nanopartículas mais fáceis de entrar no citoplasma bacteriano.

Interações eletrostáticas entre as nanopartículas de ZnO e paredes celulares, resultam na destruição da integridade da célula bacteriana e liberação de íons Zn^{2+} . Este mecanismo está relacionado ao acúmulo de nanopartículas de ZnO nas células das bactérias e consequentemente formação de ROS, como ilustrado da Figura 5. A penetração em uma bactéria e as interações com a membrana celular causam mudanças estruturais na membrana celular e aumentam a permeabilidade, tornando possível a liberação de íons. Além do ZnO, as nanopartículas de prata também possuem os mesmos mecanismos de ação antimicrobiana. (KRÓL et al., 2017).

Vários estudos sugerem que diferentes morfologias de ZnO considerando forma e tamanho da partícula, têm diferentes graus de atividades antibacterianas (RAGHUPATHI; KODALI; MANNA, 2011). Além disso partículas menores de ZnO têm uma melhor atividade antibacteriana, quanto maior a concentração e quanto maior a área de superfície de uma nanopartícula, mais forte é sua atividade antibacteriana (KRÓL et al., 2017).

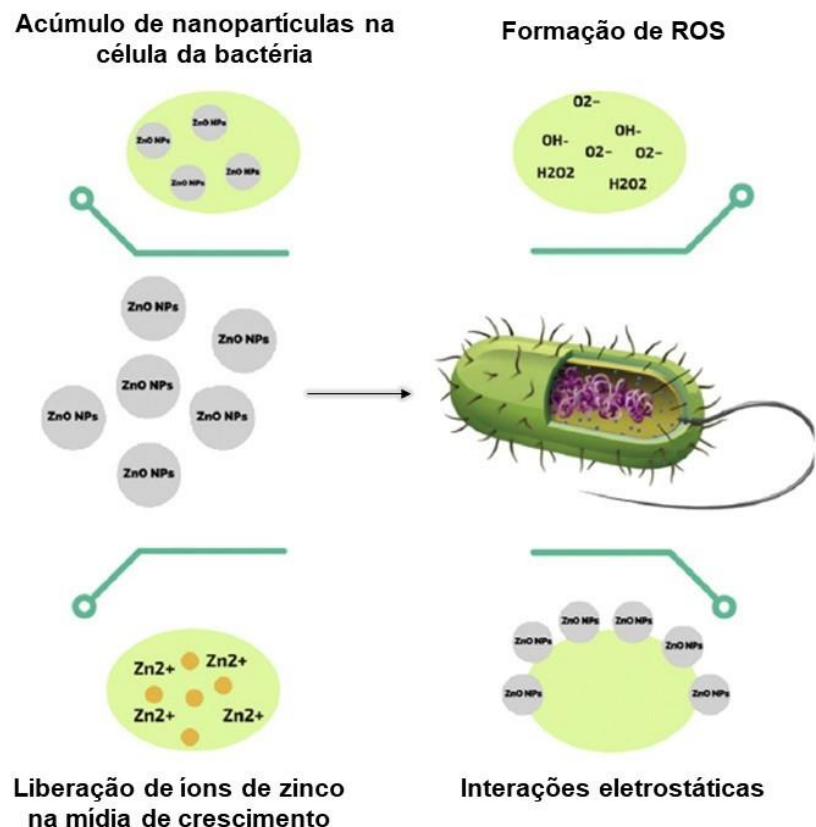


Figura 5 - Mecanismos de reação das nanopartículas de ZnO.

Fonte: imagem adaptada de KRÓL et al., 2017

3.7 Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas

O desenvolvimento de metodologias sintéticas simples, rápidas e ecológicas para a preparação de nanomateriais funcionais é de grande importância para a ampliação e melhoria de suas aplicações. Quando comparada com outros métodos, o método hidrotérmico assistido por micro-ondas possui e combina os méritos dos métodos de micro-ondas e hidrotérmicos, que podem atingir alta temperatura e alta pressão, em um curto período de tempo em um sistema de reação fechado. O método hidrotérmico consiste em simular o crescimento de cristais durante o processo de mineralização na natureza, no qual a reação poderia ser completada usando água como solvente em um sistema fechado a uma determinada temperatura e pressão. Pode evidentemente diminuir a temperatura de reação dos sistemas, preparar produtos altamente cristalinos com distribuição do tamanho de partícula, alta pureza e baixa agregação (MENG et al., 2016).

A síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (SHM) é uma variação da síntese hidrotérmica que tem atraído interesse de muitos pesquisadores, por ser um modelo de aquecimento rápido e simples (XIN et al., 2018). A grande diferença é que o aquecimento obtido no processo hidrotérmico convencional, baseia-se na condução térmica, ou seja, o recipiente servirá como um meio intermediário para a transferência de energia, sendo primeiramente para o solvente e finalmente para as moléculas da solução, como pode ser ilustrado na Figura 6. Por este motivo, a síntese hidrotérmica convencional apresenta desvantagens como a cinética da reação lenta e não uniforme além disso o tempo para atingir a temperatura de cristalização é muito maior (MARINS, 2019).

Micro-ondas é a onda eletromagnética entre a radiação infravermelha e as ondas de rádio com frequência em 300 MHz e 300 GHz e comprimento de onda na faixa de 1 m e 1 mm. Sob o campo eletromagnético, as partículas de materiais podem produzir polarização, como polarização de elétrons e polarização de átomos. Em comparação com os métodos tradicionais de aquecimento externo, o aquecimento por micro-ondas é um aquecimento volumétrico rápido sem o processo de condução de calor, que pode atingir um aquecimento uniforme em um curto período de tempo. É bem conhecido que o método auxiliado por micro-ondas é uma via rápida, economizadora de energia e promissora para a síntese de nanomateriais funcionais (MENG et al., 2016).

Na SHM, a radiação micro-ondas acelera o aquecimento e conseqüentemente, as reações necessárias para a cristalização do material desejado. A geração do aquecimento acontece por meio de dois mecanismos principais, que transformam a energia eletromagnética em calor. São eles, a rotação de dipolo e condução iônica. O primeiro está relacionado com o alinhamento das moléculas com o campo elétrico aplicado. As moléculas movimentam-se gerando rotação, atrito e colisão, de modo que o conjunto é aquecido através destes movimentos. Já o segundo mecanismo, a condução iônica é referente ao calor gerado através das perdas por fricção, que ocorre pela migração de íons dissolvidos sob a ação de um campo eletromagnético (MARINS, 2019).

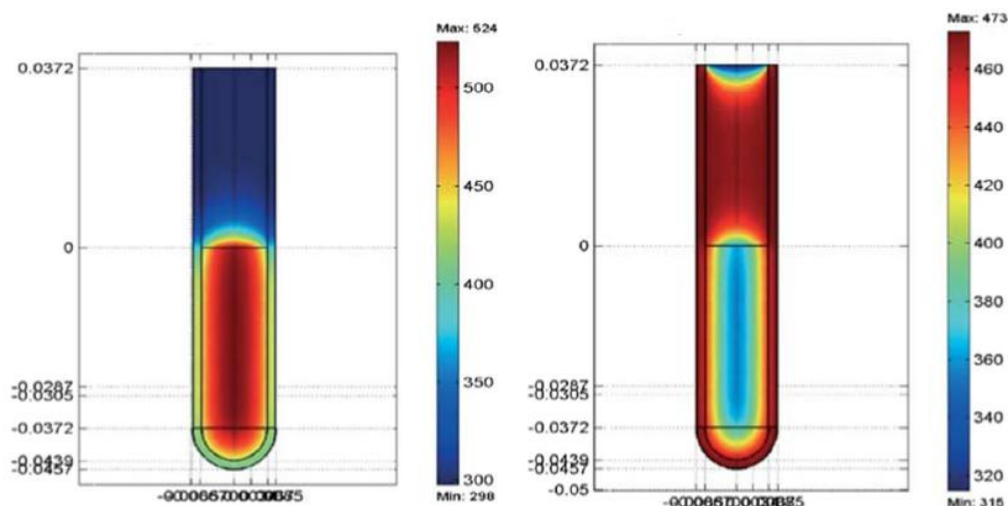


Figura 6 - Ilustração do aquecimento convencional e do aquecimento através das micro-ondas.
Fonte: ZITO; ORLANDI; VOLANTI, 2018

Segundo (OCAKOGLU et al., 2015) são várias as formas de síntese de ZnO, porém na maioria dos casos, altas temperaturas de síntese conduzem a formação de agregados, resultando em um fraco controle da morfologia e da distribuição do tamanho de partícula. Comparada aos outros métodos, a SHM tem várias vantagens, como baixas temperaturas, baixos níveis de agregação, rápido aquecimento, alta pureza, excelente controle de morfologia e tamanho de partícula, menor energia, melhor reprodutibilidade quando comparada a outros métodos, além de ser uma síntese limpa.

O equipamento utilizado na SHM consiste em um reator de aço inox, composto por um recipiente de politetrafluoretileno, o qual é aquecido pela radiação micro-ondas. O monitoramento da temperatura é realizado através de um termopar interno, o qual é inserido dentro de um poço frio e o monitoramento da pressão é realizado por meio de uma sonda de pressão (manômetro). O forno micro-ondas opera com radiação de 2,45GHz e potência controlada automaticamente pelo equipamento (máxima de 1000W) de maneira a manter a temperatura desejada e, conseqüentemente, a pressão constante (MARINS, 2019).

Nas Figuras 7 e 8, pode-se observar os componentes de uma célula reacional utilizada na SHM.

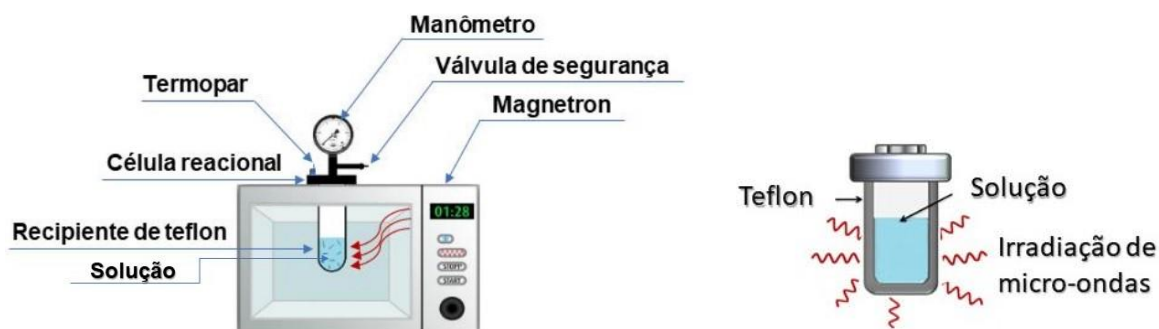


Figura 7 - Ilustração do equipamento utilizado na síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas e do modo de síntese.

Fonte: adaptado de LI et al., 2013 e MARINS 2019.



Figura 8 - Foto da célula reacional utilizada na SHM.

Fonte: o autor.

3.8 Bactérias Patogênicas

As bactérias são caracterizadas inicialmente pelo método de coloração de Gram, que permite diferenciar os dois principais grupos de bactérias: Gram-positivas e Gram negativas. O procedimento de coloração de Gram é baseado nas diferenças entre a parede celular de bactérias Gram-positivas e Gram-negativas. As positivas,

apresentam coloração roxa, enquanto as Gram-negativas apresentam coloração vermelha, após o uso de corantes (ANSARI et al., 2019).

São bactérias Gram-positivas, quando sua parede celular é constituída por uma camada espessa de peptidoglicano (dissacarídeos e aminoácidos). Diferentemente do que ocorre nas bactérias Gram-negativas, que contém uma camada fina de peptidoglicano, situada entre a membrana celular interna e uma membrana externa de lipopolissacarídeo (lipídeos e polissacarídeos) como parte de sua parede celular. Essa divergência na estrutura da parede celular das bactérias as diferencia em relação à fatores como permeabilidade de nutrientes na célula e afinidade com moléculas hidrofílicas e hidrofóbicas (PANIZ, 2017).

A *Staphylococcus aureus* é uma bactéria que está presente no ar, solo e água, além de estar presente também no corpo humano, comumente encontrada nas cavidades nasais e na superfície da pele. Morfologicamente, *S. aureus* é uma bactéria que possui forma esférica, arranjando-se em estruturas similares a cachos de uva. Pode causar grande variedade de manifestações clínicas, pois as infecções causadas por ela comuns tanto em contextos do dia a dia quanto em hospitais e o tratamento ainda é difícil devido ao surgimento de cepas resistentes a múltiplos fármacos. A *S. aureus* normalmente não causa infecção na pele saudável, no entanto, sua entrada na corrente sanguínea ou nos tecidos internos, pode causar uma variedade de infecções potencialmente graves (PANIZ, 2017; TAYLOR; UNAKAL, 2019).

Um exemplo de bactéria Gram-negativa é a *Escherichia Coli*, pois também é um microorganismo bastante comum, habitante do trato gastrointestinal e um dos agentes patogênicos mais importantes em seres humanos. Morfologicamente, é uma bactéria que possui forma de bastonete e sua infecção pode ser também pelo consumo de alimentos contaminados ou mal cozidos. Com isso, a causa mais frequente de infecção, entre as bactérias Gram-negativas é *E. coli*. A resistência antimicrobiana em *E. coli* é consideravelmente maior do que para os agentes antimicrobianos que estiveram em uso por um longo período de tempo, pois nas últimas duas décadas, foram observados aumentos no surgimento e disseminação de bactérias resistentes a múltiplos fármacos (PANIZ, 2017).

4. Materiais e Métodos

4.1 Materiais

Neste estudo foram utilizados os seguintes reagentes: nitrato de zinco hexahidratado, hidróxido de potássio e celulose derivada do talo da casca da banana, como podem ser vistos na Tabela 1.

Tabela 1: Reagentes utilizados para o processo de síntese do ZnO e do compósito via SHM.

Reagentes	Pureza	Laboratório/marca
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	96,0 – 103,0 %	Synth
KOH	85,0 %	Synth
Fibras de celulose	-	-

4.2 Obtenção da Celulose

A fibra celulósica foi desenvolvida por PANIZ (2017). Para a obtenção das mesmas, os talos de cascas de banana foram desmembrados e submetidos ao calor úmido de uma autoclave por 4 horas, a uma temperatura de 127 °C e pressão de 1,5 kgf.cm². Posteriormente, os talos foram retirados da autoclave e colocados em um liquidificador industrial, utilizando uma proporção de talos/água de 1:3. Logo após, as fibras foram lavadas em água para a total remoção dos resíduos. Ao final deste processo foram obtidas fibras lignocelulósicas, que foram secas em estufa por um período de 24 horas, a 105 °C ± 10 °C. Para a remoção das pectinas, hemicelulose, ligninas e demais frações indesejadas, as fibras lignocelulósicas foram moídas em um moinho de facas, em uma granulometria inferior a 2 mm e receberam uma sequência de tratamentos químicos. Para solubilizar as pectinas e hemiceluloses presentes na fibra utilizou-se uma solução de hidróxido de potássio 5 % (p/v), onde as fibras permaneceram por 14 horas em constante agitação. O material obtido foi filtrado e lavado até a obtenção de um pH neutro para promover a remoção da lignina presente nas fibras. Visando garantir uma maior eficiência e a máxima remoção das frações indesejadas, os tratamentos químicos utilizados (álcali e branqueamento) foram feitos duas vezes. Após os tratamentos químicos a polpa resultante foi lavada e filtrada sucessivas vezes em água destilada até a obtenção do pH neutro. Em seguida o material foi seco em estufa, utilizando uma temperatura de aproximadamente 50 °C ± 10 °C, por 24 horas.

Na Figura 9 pode-se observar a aparência do resíduo e das fibras celulósicas durante os processos de obtenção, até o seu aspecto final.

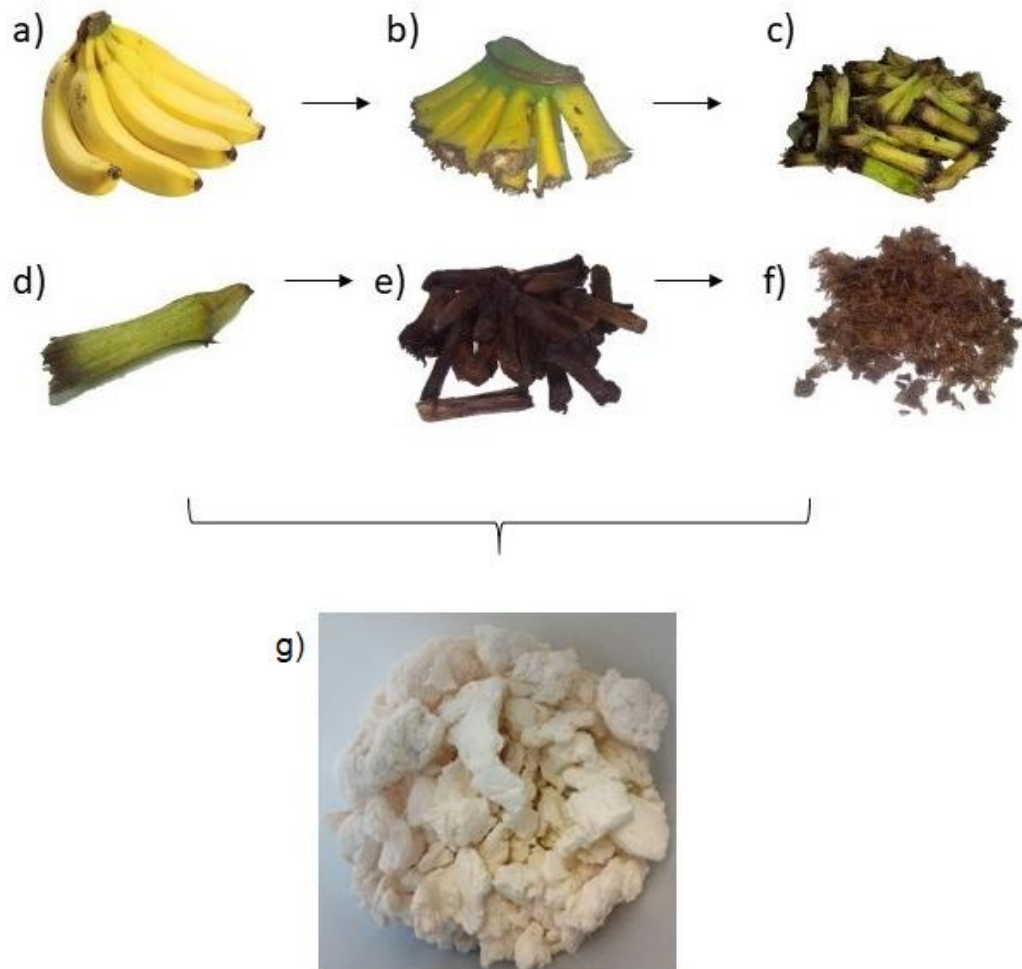


Figura 9 - (a) Cacho de Banana; (b) Talos de casca de banana; (c) Talos Desmembrados; (d) Talo após remoção do exocarpo (e) Talos após autoclavagem; (f) Fibra lignocelulósica, após maceração e lavagem; (g) fibra celulósica ao final do processo de obtenção.

Fonte: imagem adaptada de PANIZ, 2017.

4.3 Síntese do Óxido de zinco

A metodologia utilizada para a síntese das nanopartículas de ZnO foi baseada no trabalho publicado por HUANG e colaboradores (2008) e por JIANG e colaboradores (2012). Primeiramente, 16,8 g de hidróxido de potássio foi pesado e dissolvido em 100 mL de água destilada sob agitação constante por 15 minutos. Logo após, foram adicionados 3,66 g de nitrato de zinco e a solução foi mantida sob agitação por mais 30 minutos até obter-se uma solução homogênea e totalmente transparente. A solução resultante foi, então, colocada em um recipiente de politetrafluoretileno (PTFE) e inserida no micro-ondas da marca Electrolux, MEF41, Brasil, por 20 minutos, a uma temperatura de 150 °C. O produto resultante foi levado para a centrífuga e lavado em velocidade de 3000 rpm. Após lavagem, as nanopartículas de ZnO foram colocadas em estufa para a secagem em temperatura de aproximadamente 45 °C, por 12 horas. Um esquema ilustrativo do processo de síntese do ZnO está apresentado na Figura 10.

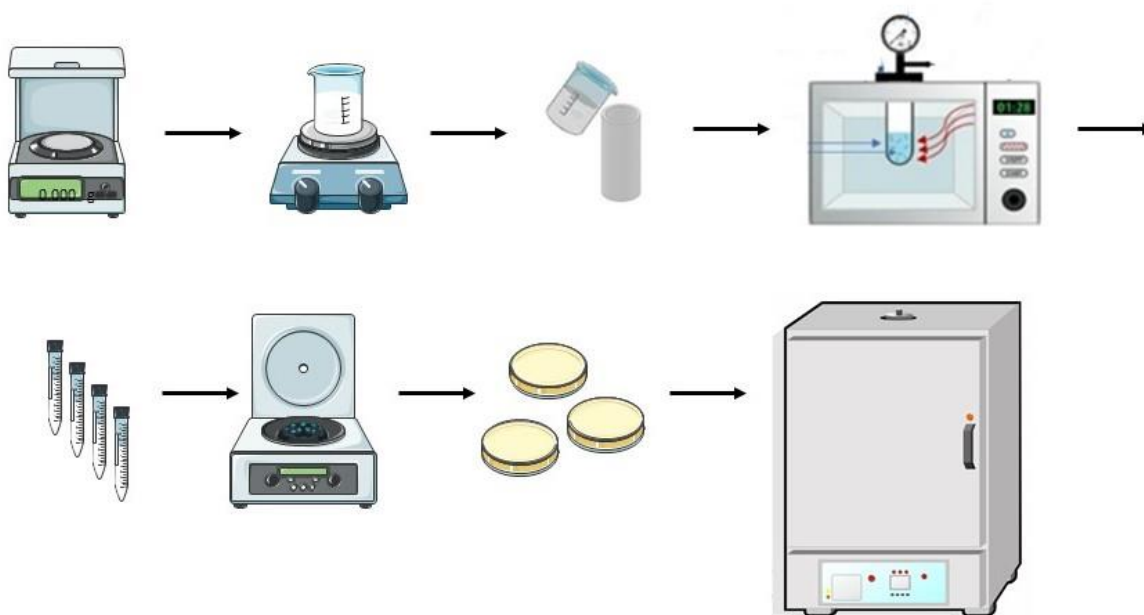


Figura 10 - Ilustração da metodologia de síntese do ZnO.

Fonte: o autor.

A Tabela 2, a seguir, mostra os parâmetros empregados no processo de síntese das nanopartículas de ZnO.

Tabela 2: Parâmetros da síntese das nanopartículas de ZnO.

Reagentes	Tempos	Temperatura (°C)
Zn(NO₃)₂ . 6H₂O + KOH	20 minutos	150
Zn(NO₃)₂ . 6H₂O + KOH	30 minutos	150
Zn(NO₃)₂ . 6H₂O + KOH	40 minutos	150

4.4 Preparo do nanocompósito Cel - ZnO

A metodologia para a preparação das fibras de celulose modificadas com ZnO foi a mesma descrita para a obtenção das nanopartículas. Porém, foi acrescentado ao reator, 1 g de celulose previamente preparada. Em um béquer, a celulose foi dispersa em 100 mL de água destilada por 15 a 20 minutos. Em seguida, o KOH foi acrescentado à solução e deixado sob agitação constante por mais 15 minutos. O último reagente acrescentado à solução foi o nitrato de zinco, até a completa homogeneização da solução.

As fibras foram modificadas com diferentes proporções de ZnO, sendo acrescentados 0,25 %; 0,5 %; 1,0 % e 5,0 % em massa dos precursores do ZnO ao reator. Um esquema ilustrativo do processo de síntese do nanocompósito, está apresentado na Figura 11.

Após a síntese, o nanocompósito Cel - ZnO foi centrifugado e lavado em velocidade de 3000 rpm e liofilizado em um liofilizador modelo L101 da marca Liotop.

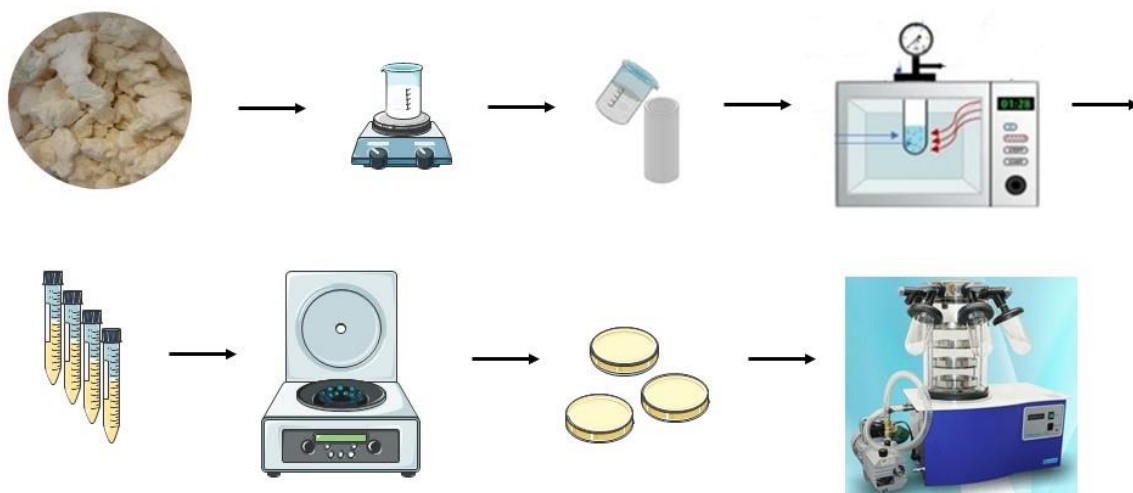


Figura 11 - Ilustração da metodologia de síntese do nanocompósito.

Fonte: o autor.

A Tabela 3, a seguir, mostra os parâmetros empregados no processo de síntese dos nanocompósitos Cel - ZnO.

Tabela 3: Parâmetros da síntese do nanocompósito Cel - ZnO.

Reagentes	Tempos	Temperatura (°C)
Cel + precursores em 0,25%	20 minutos	150
Cel + precursores em 0,5%	20 minutos	150
Cel + precursores em 1,0%	20 minutos	150
Cel + precursores em 5,0%	20 minutos	150

A Figura 12, a seguir, mostra a foto do nanocompósito obtido após o processo e síntese e liofilização.



Figura 12 - Foto do nanocompósito Cel - ZnO após o processo de síntese.

Fonte: o autor.

4.5 Caracterizações

4.5.1 Difração de Raios X

A difração de raios X trata-se de uma técnica utilizada para obter características estruturais dos materiais, que permite determinar as fases cristalinas formadas nos processos de síntese. Quando um material é analisado, poderá exibir diferentes graus de organização estrutural, ou seja, existe uma variação do amorfo (desordenado) até um padrão de rede periódico (cristalino). Devido ao distanciamento interatômico, é possível identificar diferentes tipos de materiais cristalinos (MARINHO, 2013).

Neste trabalho a técnica foi utilizada para avaliar a formação do óxido de zinco via SHM. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, localizado no curso de Engenharia de Materiais da UFPEL. A região de varredura compreendeu de 10° até 80°.

4.5.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

Esta técnica permite a identificação das frequências vibracionais e determinação de grupos funcionais das estruturas das moléculas, através da aquisição dos espectros de absorção na região do infravermelho. O equipamento mede todo o espectro em todos os comprimentos de onda. As análises foram feitas com as nanopartículas e posteriormente, com os nanocompósitos liofilizados. O equipamento utilizado, da marca Shimadzu, modelo Prestige-21, encontra-se na Faculdade de Odontologia da UFPEL, no Centro de Desenvolvimento e Controle de Biomateriais (CDCBio). As leituras foram realizadas com parâmetros de transmitância, com comprimentos de onda de 500 a 4000 cm^{-1} .

4.5.3 Espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de energia

Baseia-se na investigação de uma amostra através de interações entre partículas ou radiação eletromagnética e matéria, analisando os raios X emitidos pela amostra em resposta à incidência de partículas carregadas. Suas capacidades de caracterização são devidas ao princípio fundamental de que cada

elemento tem uma estrutura atômica única, de modo que os raios X emitidos são característicos desta estrutura, que identificam o elemento.

Os compósitos foram analisados a fim de determinar a presença de óxido de zinco nas amostras, juntamente com a análise microscópica, utilizando equipamento Shimadzu, modelo SSX 550.

4.5.4 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução

A caracterização da morfologia das nanopartículas de ZnO foi realizada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-MEV). Para as análises, as amostras foram dispersas em álcool etílico absoluto em ultrassom e depositadas sobre fitas condutoras de carbono dispostas sobre porta amostras para a realização da análise. O equipamento utilizado foi o JEOL modelo 7500F do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista da UNESP.

4.5.5 Microscopia eletrônica de varredura

Os nanocompósitos foram caracterizados por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) que é uma técnica utilizada para análise morfológica dos materiais. Para a análise de MEV, as amostras dos nanocompósitos foram liofilizadas e depositadas sobre uma placa de silício e recobertas com uma fina camada de ouro (~10 nm).

As imagens de MEV foram feitas aplicando um feixe de 15 kV. O equipamento utilizado é da marca Shimadzu, modelo SSX 550, localizado no laboratório do curso de Engenharia de Materiais da UFPEL.

4.5.6 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada para monitorar a estabilidade térmica em relação à mudança de massa em função do tempo e da temperatura, sob condições controladas. Também para estudar as características de degradação dos nanocompósitos ZnO - Cel, em função da temperatura (ALI et al., 2016).

Para a análise termogravimétrica foi utilizado um equipamento Netzsch - Tg 209 F1, no Instituto de Física e Matemática da UFPEL. Os ensaios foram realizados a partir da temperatura ambiente até 800 °C, a uma taxa de 10 °C·min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio.

4.5.7 Ensaio microbiológico pelo método de difusão em Ágar

As propriedades antimicrobianas do nanocompósito Cel - ZnO foram determinadas por meio de um ensaio de difusão em ágar contra *Staphylococcus aureus*.

As amostras foram preparadas em formato cilíndrico (6 mm de diâmetro e 2 mm de espessura) e foram desinfetadas com luz UV.

Os microrganismos foram cultivados por 24 h, em 5 mL de caldo BHI. A sigla BHI trata-se de uma abreviação para “*Brain Heart Infusion Broth*”, um meio de cultura rico e indicado para o desenvolvimento de microrganismos. O ágar de caldo BHI é universalmente recomendado em testes de bactérias aeróbicas e recuperação de fungos. Sua fórmula contém nutrientes como a dextrose e a peptona, fontes de carboidrato e vitaminas que favorecem o meio de cultura.

Cada suspensão bacteriana foi ajustada por espectrofotômetro para obter 3×10^8 UFC·mL⁻¹. Uma quantidade de 100 µL de cada caldo foi colocada em placas de ágar BHI para formar uma superfície bacteriana. Cada placa BHI bacteriana será dividida em 4 zonas, ou seja, 10 µL de digluconato de clorexidina a 2% (CHX; controle positivo), 3 discos e os materiais experimentais (2 zonas / placa designados aleatoriamente). Após 24 h de incubação, os diâmetros (em mm) das zonas claras de inibição de crescimento foram medidos (SOUZA et al., 2019).

O ensaio foi realizado no laboratório de Microbiologia da Faculdade de Odontologia da Universidade Federal de Pelotas.

5. Resultados e discussão

5.1 Difração de raios X

Na Figura 13, observa-se os difratogramas das sínteses das nanopartículas de ZnO, com diferentes tempos de síntese. Na figura é possível observar que não houve diferenças nos picos apresentados para os diferentes tempos de síntese, realizadas nas mesmas condições de temperatura. A estrutura apresentada pelo ZnO, foi compatível com a ficha cristalográfica JCPDS n° 36-1451. Os picos principais apresentados na difração de raios X estão em 31,769°, 34,421°, 36,252°, 45,538°, 56,602°, 66,378°, 67,961° e 69,098° (ALI et al., 2016).

Para os difratogramas, os fortes picos de difração obtiveram uma correlação com os planos cristalográficos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) e podem ser atribuídos à fase hexagonal do tipo Wurtzita do ZnO. Os difratogramas mostram que todos os picos de difração estão bem definidos, indicando a formação da fase cristalina com uma alta organização a longo alcance. Não foram detectados picos de difração de quaisquer outras impurezas (HUANG et al., 2008).

Esses resultados mostraram que o ZnO pode ser obtido facilmente, em baixo tempo de síntese e baixas temperaturas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

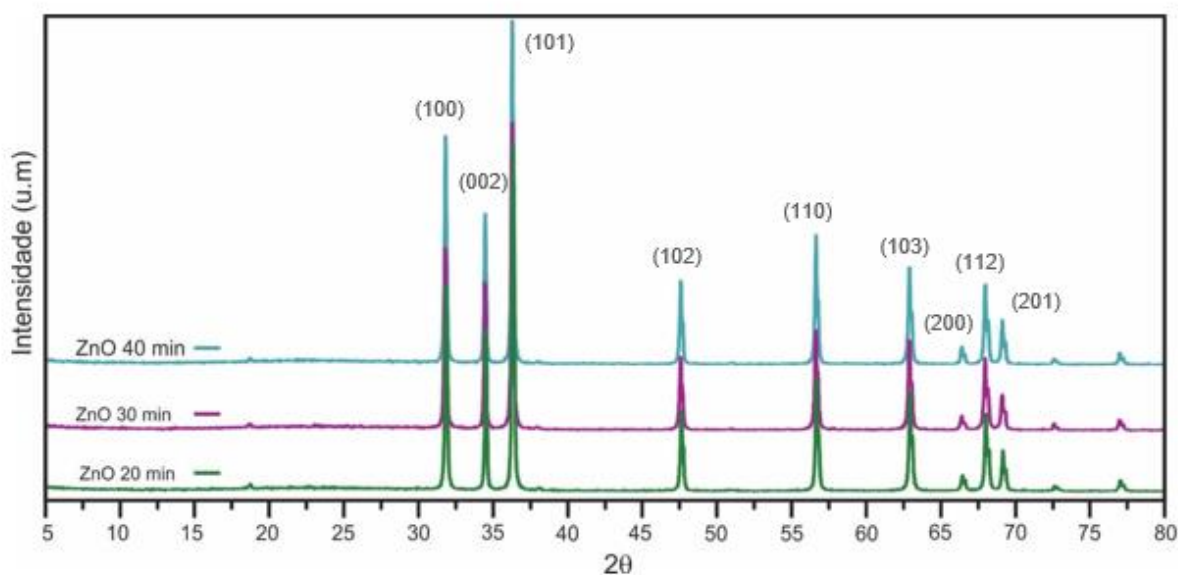


Figura 13 - Difratograma das nanopartículas de ZnO via SHM.

Na Figura 14, observa-se os difratogramas dos nanocompósitos, com as diferentes proporções utilizadas nas sínteses, com as mesmas condições de temperatura.

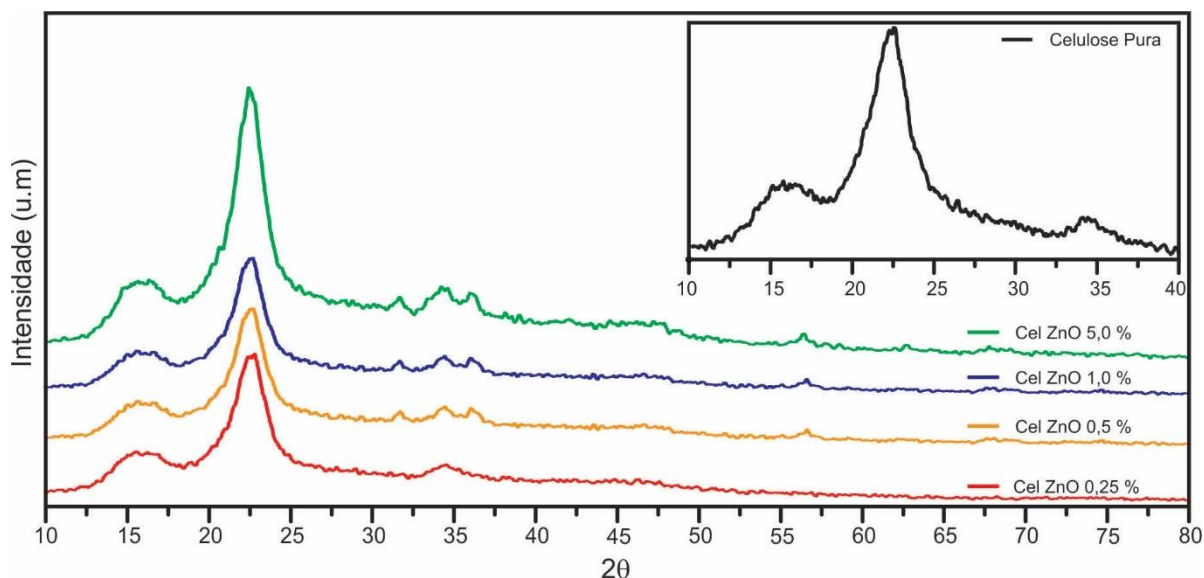


Figura 14 - Difratograma dos nanocompósitos Cel - ZnO sintetizados via SHM.

O padrão de difração do nanocompósito Cel - ZnO exibe dois conjuntos de picos de difração correspondentes ao ZnO e à celulose, na faixa 2θ de 10 a 80° . Os picos característicos do ZnO correspondem a ficha JCPDS de número 36-1451. Os três picos característicos da celulose podem ser observados em aproximadamente 16° , 22° e 35° correspondentes aos planos (101), (002) e (040) (ALI et al., 2016; PANIZ, 2017).

Os tipos e a proporção de precursores, a basicidade e o método de preparação afetam a fase principal do nanocompósito Cel - ZnO analisado. Pode-se observar que ocorre um aumento na intensidade dos picos característicos do ZnO quando sua proporção é aumentada na síntese (ZHAO et al., 2018).

5.2 Microscopia Eletrônica de varredura de alta resolução

A morfologia das nanopartículas de ZnO foi caracterizada através de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG) e podem ser observadas nas Figuras 15, 16 e 17.

Observou-se que as imagens de microscopia apresentam morfologias semelhantes para todas as amostras. O ZnO apresentou morfologia em forma de bastões hexagonais. Os tamanhos mostraram-se bastante variados, com comprimentos na escala de micrômetros e de diâmetro na escala de nanômetros. A composição química foi analisada qualitativamente e indicou os elementos zinco e oxigênio presentes nas amostras. A Figura 15, mostra as nanopartículas obtidas com vinte minutos de síntese via SHM. Nela pode-se observar uma grande variação no tamanho das nanopartículas, variando entre 57 e 336 nanômetros de diâmetro e 585 nanômetros e 1,41 micrômetros de comprimento.

No estudo desenvolvido por OCAKOGLU e colaboradores (2015), através de SHM, foi obtida morfologia do tipo bastões de aproximadamente 60 a 80 nm de diâmetro e comprimento médio de cerca de 250 nm.

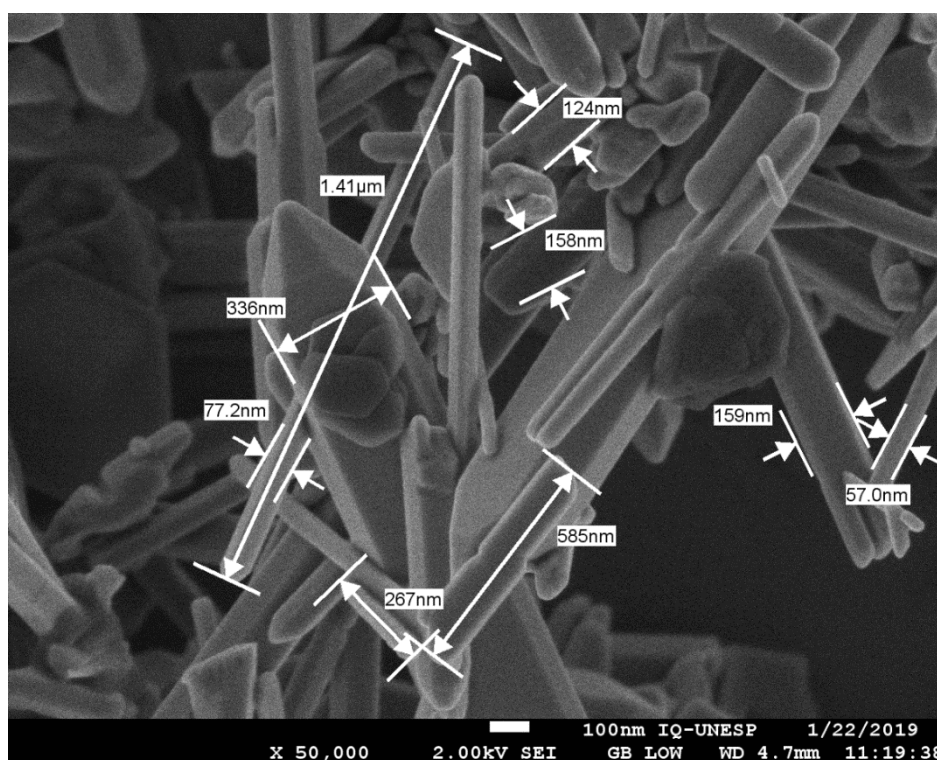


Figura 15 - Imagem de microscopia referente à síntese de 20 minutos via SHM.

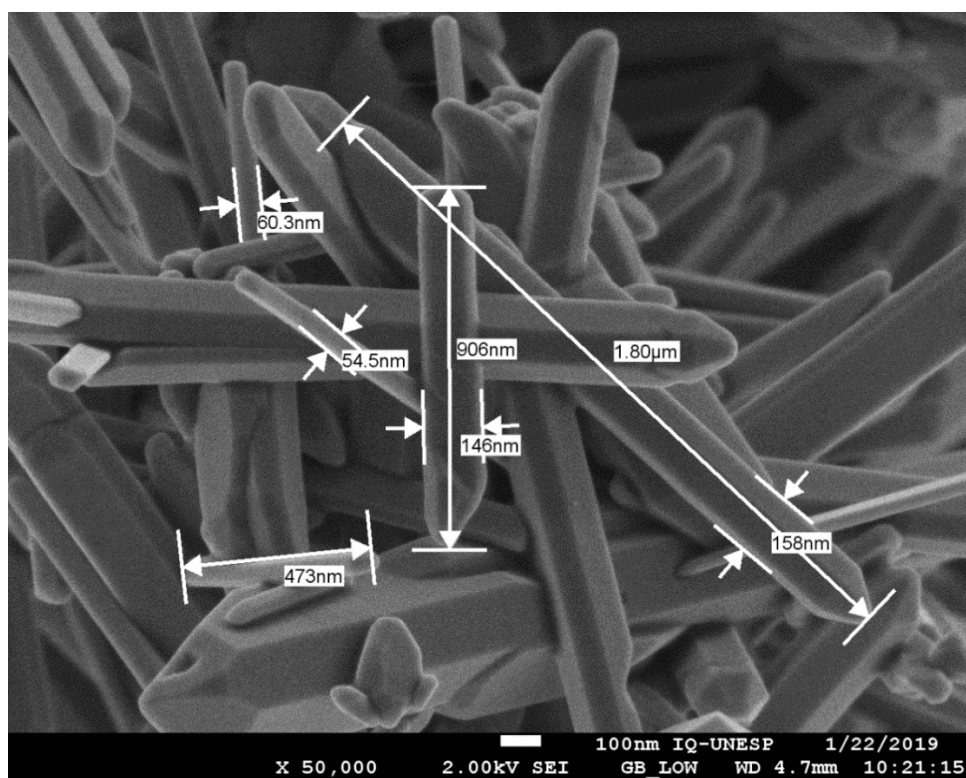


Figura 16 - Imagem de microscopia referente à síntese de 30 minutos via SHM.

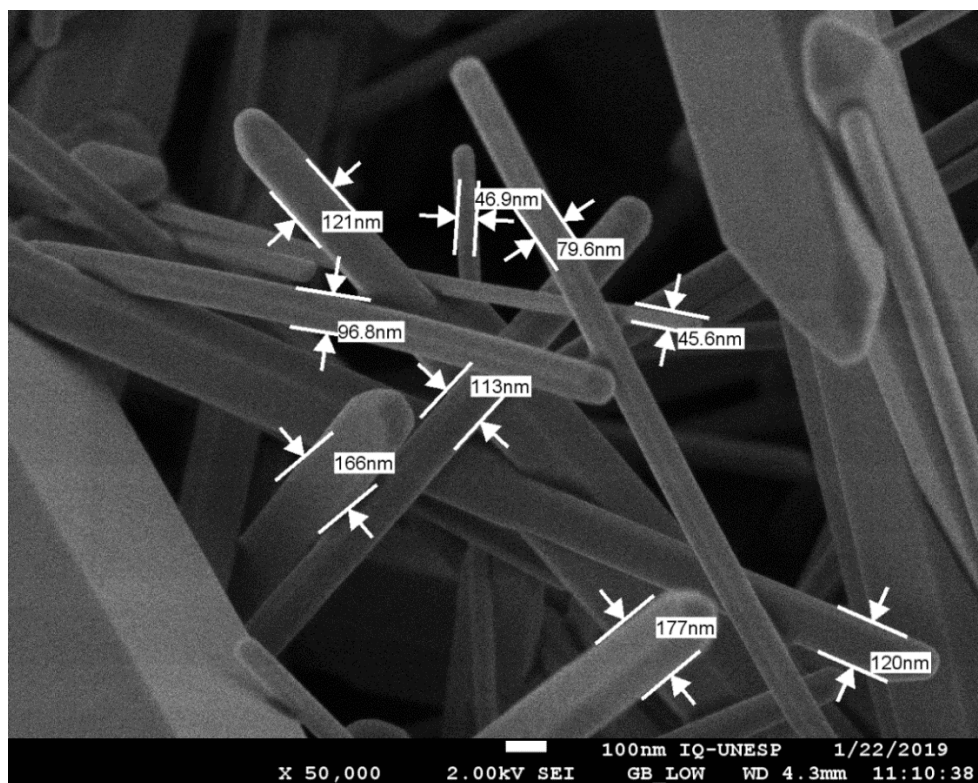


Figura 17 - Imagem de microscopia referente à síntese de 40 minutos via SHM.

A imagem da Figura 16, mostra as nanopartículas obtidas com trinta minutos de síntese. Pode-se observar ainda, uma relativa homogeneidade nas nanopartículas formadas. O diâmetro variou entre 60 e 158 nanômetros e o comprimento em 1,8 micrômetros. A análise qualitativa realizada por meio de fluorescência de raios X por dispersão de energia, mostrou a presença novamente dos elementos zinco e oxigênio na amostra. A amostra obtida com quarenta minutos de síntese pode ser observada na Figura 17. Nela consegue-se perceber bastões mais finos de ZnO. Com diâmetros variando entre 45 e 177 nanômetros.

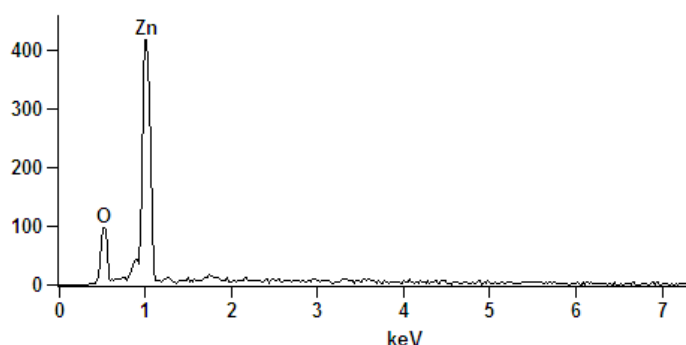


Figura 18 - Análise qualitativa da amostra de ZnO obtida com 20 minutos de síntese.

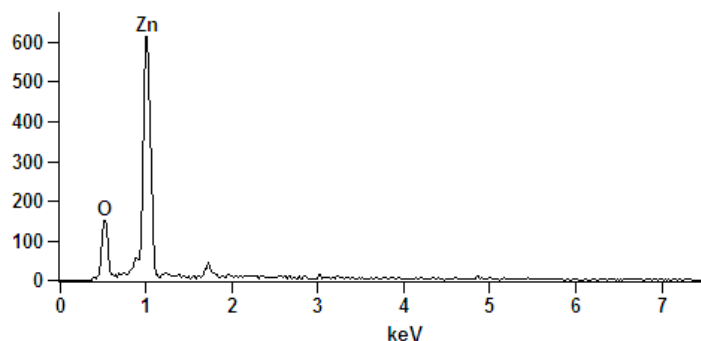


Figura 19 - Análise qualitativa da amostra de ZnO obtida com 30 minutos de síntese.

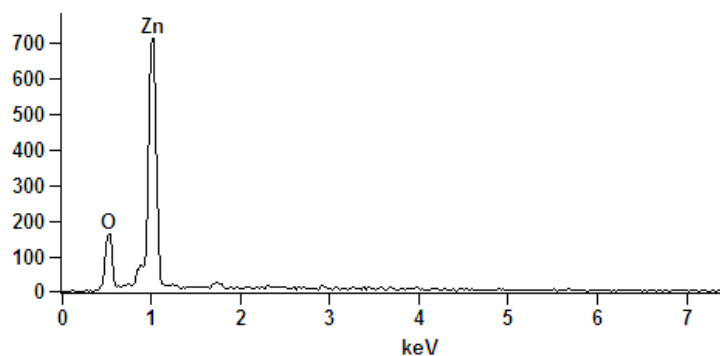


Figura 20 - Análise qualitativa da amostra de ZnO obtida com 40 minutos de síntese.

As estruturas hexagonais foram obtidas através de um processo de cristalização, onde pequenos núcleos são formados em uma supersaturação da solução, que age como centros de cristalização seguida por crescimento de cristais, em que as partículas maiores crescem a partir das partículas menores (MARINHO, 2013).

Oliveira (2009) comenta que na SHM ocorre a formação de Zn(OH)_2 como composto intermediário, antes da cristalização de ZnO . Acredita-se que o composto intermediário é formado quando íons OH^- estão presentes na solução. Antes da reação, ocorre a dissociação do nitrato de zinco em água. O KOH foi utilizado como agente alcalinizante e ao adicioná-lo à solução de nitrato, o Zn^{2+} reage com os grupos OH^- provenientes da base, formando o precipitado de Zn(OH)_2 . Quanto mais a reação prossegue, o pH aumenta devido ao excesso de OH^- em solução, o que faz com que o precipitado Zn(OH)_2 se dissolva e reaja com OH^- , formando o íon Zn(OH)_4^{2-} . As micro-ondas irradiadas podem ser absorvidas pelas ligações polares das moléculas de água, enfraquecendo as interações entre as esferas de hidratação e os íons Zn^{2+} e consequentemente, facilitando a reação de hidrólise do íon Zn(OH)_4^{2-} , formando assim os primeiros núcleos de ZnO , levando ao crescimento do cristal.

5.3 Microscopia eletrônica de varredura

Os nanocompósitos Cel - ZnO foram analisados quanto a sua morfologia utilizando o microscópio eletrônico de varredura. As imagens apresentam os nanocompósitos sintetizados com as proporções de 0,25%, 0,5%, 1,0% e 5,0% de ZnO , respectivamente. Foi possível analisar com clareza a morfologia das fibras, porém pela baixa concentração de zinco adotada na síntese, não foi possível observá-lo nas proporções de 0,25; 0,5 e 1,0 %. Com o aumento para 5,0 % na síntese, o ZnO fica aparente nas fibras de celulose.

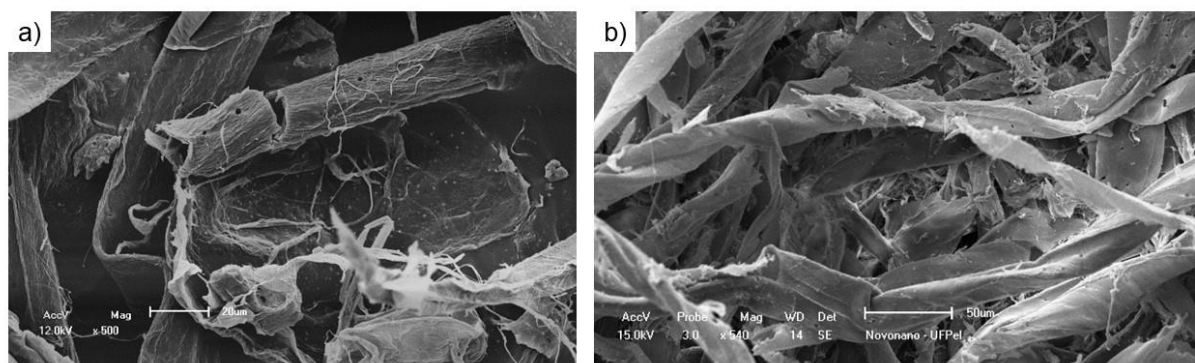


Figura 21 - Comparação entre (a) fibra de celulose antes do processo de SHM e (b) depois da SHM.

A Figura 21 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da celulose pura antes do processo de SHM e após o processo de SHM com a proporção de 0,25% de ZnO. Na Figura 21 (a), foi possível observar que as fibras se apresentam em forma de fitas. Esta morfologia é resultado de uma ligação entre fibrilas elementares de celulose, formando as macrofibrilas (PANIZ, 2017). Não foi possível detectar pela imagem de MEV, qualquer degradação ou mudança morfológica da superfície da fibra, por conta do processo de síntese.

As Figuras 22, 23, 24 e 25, apresentam as microscopias do nanocompósito Cel - ZnO com as proporções de 0,25; 0,5; 1,0 e 5,0 %, respectivamente.

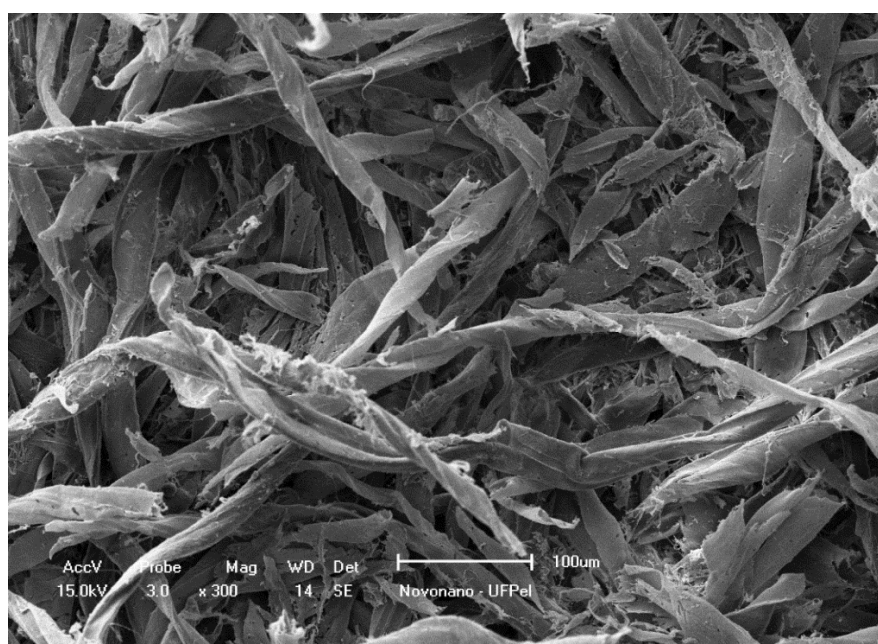


Figura 22 - Microscopia do nanocompósito Cel - ZnO 0,25 %.

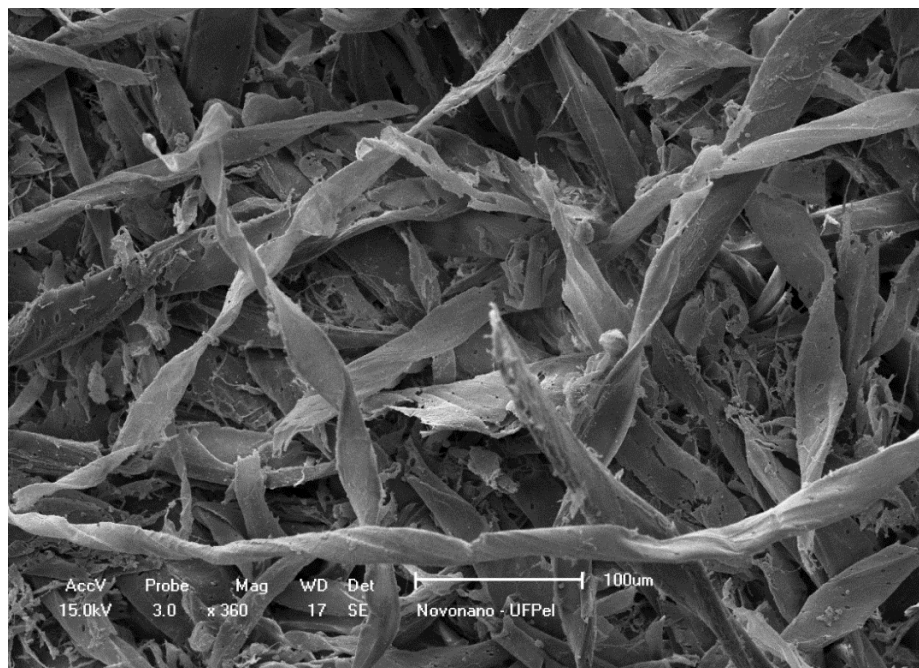


Figura 23 - Microscopia do nanocompósito Cel - ZnO 0,5 %.

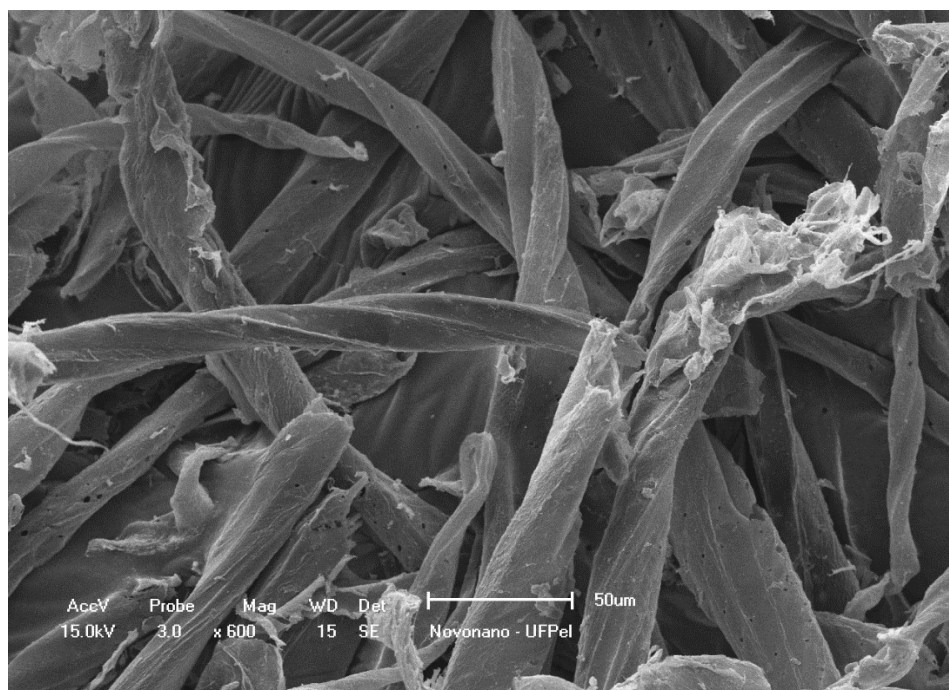


Figura 24 - Microscopia do nanocompósito Cel - ZnO 1,0 %.

Nas Figuras 22, 23 e 24 são apresentadas as microscopias das proporções de 0,25; 0,5 e 1,0 respectivamente. Entende-se, observando as imagens, que as concentrações utilizadas na síntese foi baixa e em virtude disto, as nanopartículas não aparecerem nas imagens de microscopia.

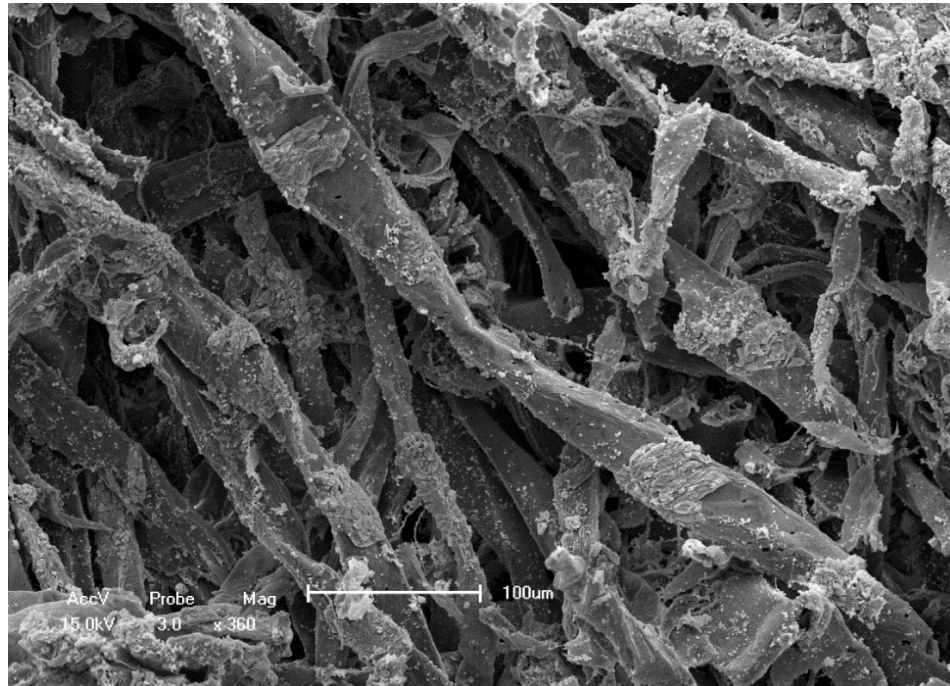


Figura 25 - Microscopia do nanocompósito Cel - ZnO 5,0 %.

Na Figura 25, observam-se as nanopartículas de ZnO na superfície das fibras. Junto ao equipamento de microscopia foi possível fazer uma detecção qualitativa dos materiais presentes na amostra, onde foi possível observar novamente os elementos zinco e o oxigênio. A Figura 26 abaixo, mostra o ponto de análise na superfície das fibras.

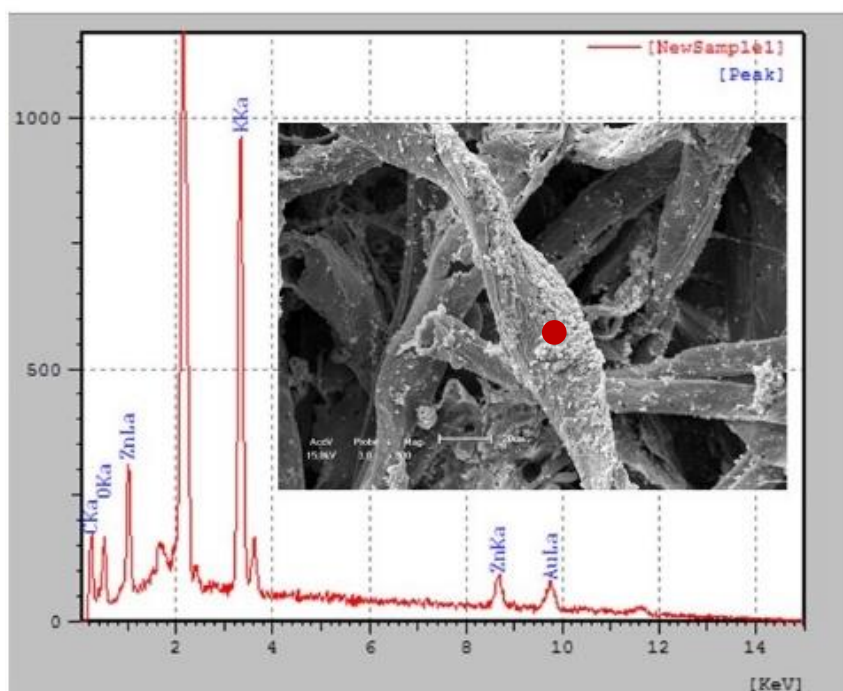


Figura 26 - Análise qualitativa da amostra Cel - ZnO 5%, feita através do microscópio eletrônico de varredura.

5.4 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier

Os estudos do FTIR foram realizados para confirmar a estrutura de ligação do ZnO, além da identificação dos grupos funcionais associados a celulose impregnada com ZnO. Para explorar esta interação, os espectros FTIR do nanocompósito Cel - ZnO e seus precursores foram medidos.

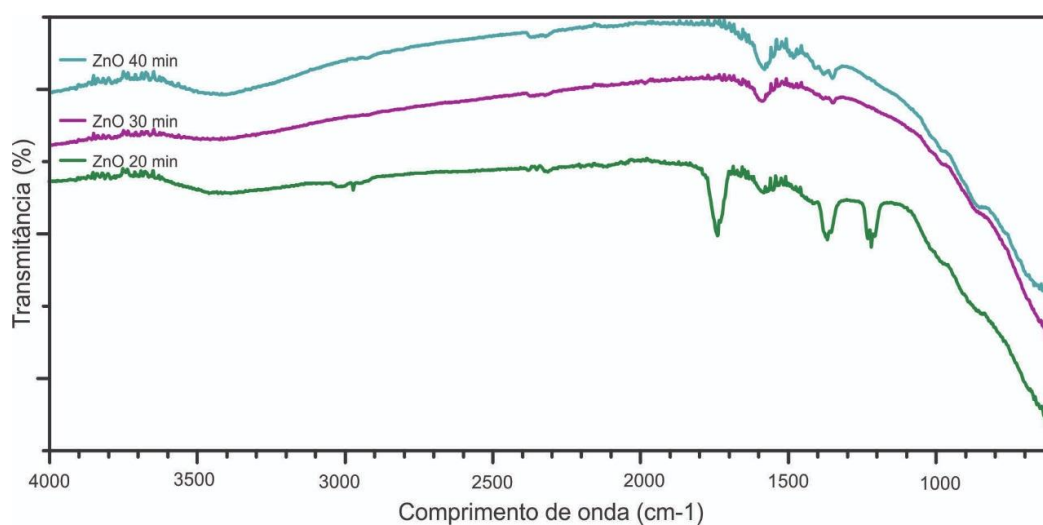


Figura 27 - Espectros de infravermelho das amostras de ZnO puras.

A figura 27, apresenta os espectros de infravermelho das amostras de ZnO via SHM. Segundo BHAISARE e colaboradores (2016), as bandas largas localizadas entre 3000 e 3500 cm^{-1} são atribuídas ao alongamento do grupo hidroxila (OH), pela decorrência de moléculas de água na superfície. Em 1214 e 1740 cm^{-1} o grupo carbonila (C=O) pode ser observado.

A banda em 1380 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração da ligação (C–O) simétrica. A banda de 1454 cm^{-1} é a sobreposição de ambos as bandas das ligações (C – H e C – O). As bandas localizadas em 2844 e 2918 cm^{-1} são devidos às ligações (C – H) simétricas e assimétricas, respectivamente. Existem bandas de absorção correspondentes a grupos hidroxila (O – H) entre 2950 e 3620 cm^{-1} (KAJBAFVALA et al., 2010).

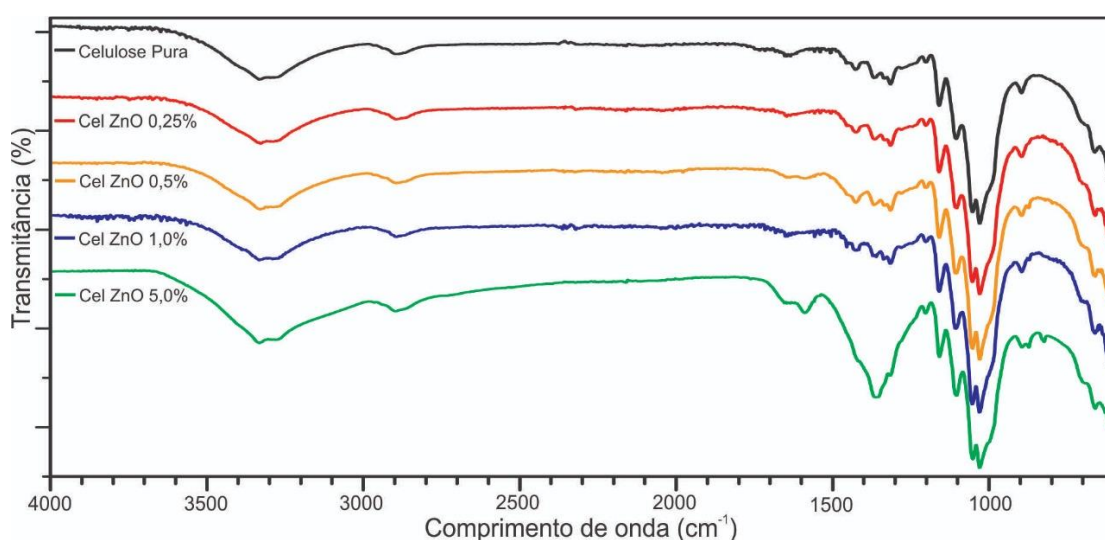


Figura 28 - Espectros de infravermelho dos nanocompósitos Cel - ZnO e celulose pura.

Os espectros apresentados na Figura 28, mostram as bandas características da celulose pura e dos nanocompósitos preparados com celulose e diferentes proporções de ZnO. A celulose apresentou bandas em 1030,91 e 1413,73 e 3331,25 cm^{-1} . Esta banda forte em 3331,25 e 3425 cm^{-1} corresponde às vibrações de alongamento dos grupos hidroxila (OH) da celulose. A banda em torno de 1635 cm^{-1} está relacionada aos grupos hidroxila da água adsorvida.

A banda em 1374 cm^{-1} são as vibrações de flexão no plano dos grupos hidroxila; e notavelmente a vibração de alongamento do (C-O) na celulose está localizada a 1052 cm^{-1} . O alongamento simétrico eleva-se entre $1518,21$ e $1413,73\text{ cm}^{-1}$ devido à presença de (C – O) (ALI et al., 2016; ZHENG et al., 2018).

A banda mais forte entre 1300 e 1400 cm^{-1} , na amostra de 5,0%, pode, possivelmente, ser em virtude de subprodutos da reação.

5.5 Análise Termogravimétrica

A Figura 29, apresenta os termogramas das fibras celulósicas puras e com as diferentes proporções de ZnO, onde é possível observar um perfil de perda de massa diferenciado entre as amostras, por conta da presença do óxido.

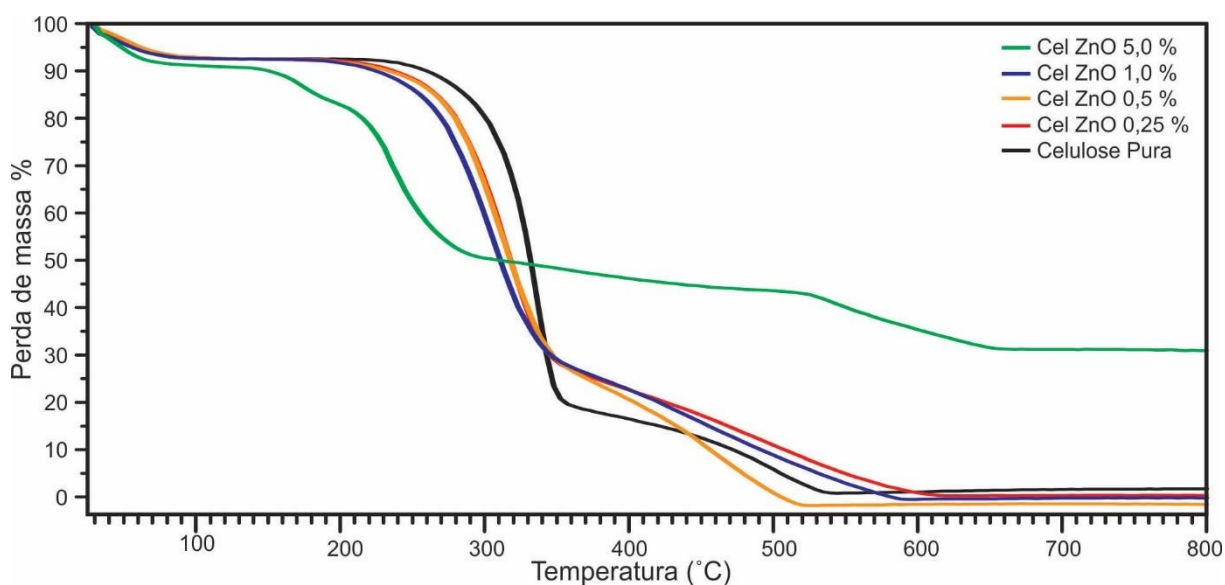


Figura 29 - Termograma dos nanocompósitos Cel - ZnO e celulose pura.

Segundo ZHAO e colaboradores (2018), a degradação térmica da celulose ocorre em várias etapas, incluindo desidratação, despolimerização e decomposição de unidades de glicose, que finalmente resultam em um resíduo carbonizado.

A principal redução de massa ocorre entre 300 e 600 °C devido à degradação dos compósitos (ALI et al., 2016).

Todos os compósitos apresentaram estabilidade térmica inferior à celulose pura. Este fato pode ser atribuído ao aquecimento no momento da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, ou ainda devido a subprodutos da reação. A amostra de maior concentração de ZnO, apresentou degradação em aproximadamente 250 °C, e pode ser atribuída, possivelmente, também a maior concentração de subprodutos da reação.

5.6 Ensaio microbiológico pelo método de difusão em Ágar

As propriedades antimicrobianas do nanocompósito Cel - ZnO foram determinadas por meio de um ensaio de difusão em ágar contra *Staphylococcus aureus*. Após 24 de incubação, os diâmetros (em mm) das zonas claras de inibição de crescimento foram medidos.

O método de difusão em Ágar pode analisar qualitativamente a atividade antibacteriana do material. Nanopartículas de ZnO são relatadas na literatura como possuidoras de um amplo espectro de atividade antibacteriana. Também são descritas como um material atuante contra espécies de bactérias tanto Gram positivas quanto Gram negativas (NAZOORI; KARIMINIK, 2018). No ensaio realizado, as amostras de ZnO puro apresentaram um pequeno halo de inibição, como pode ser observado na Figura 30. Os nanocompósitos, nas proporções de 1 e 5% não apresentaram qualquer atividade de inibição contra *S. aureus*.

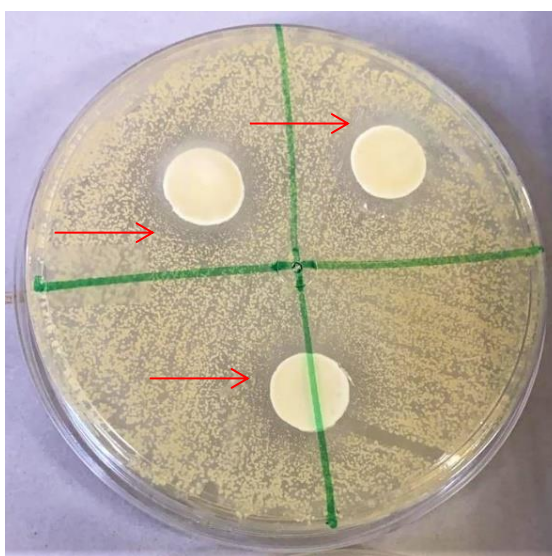


Figura 30 - Resultado do ensaio de difusão em Ágar para o ZnO (controle).

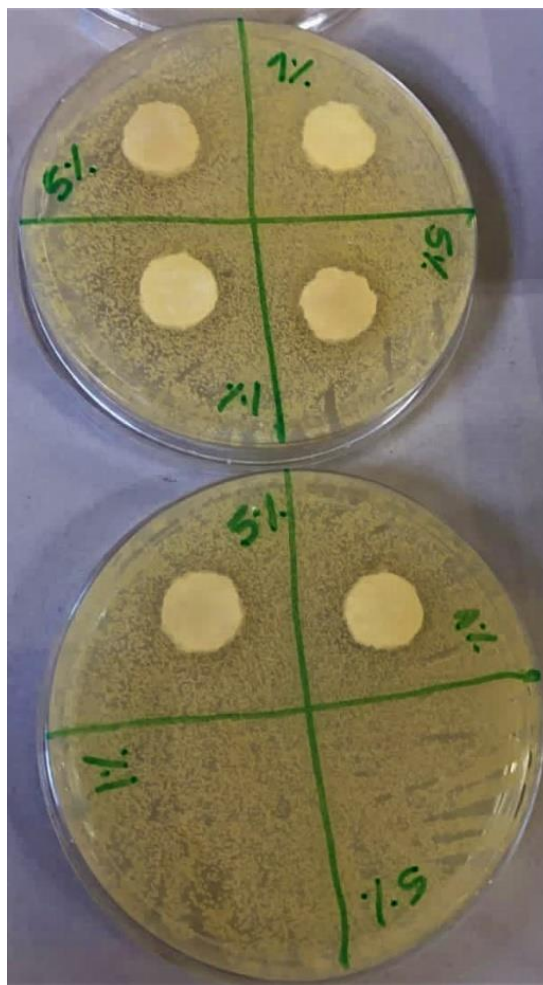


Figura 31 - Resultado do ensaio de difusão em Ágar para as proporções de 1 e 5% de ZnO nos nanocompósitos.

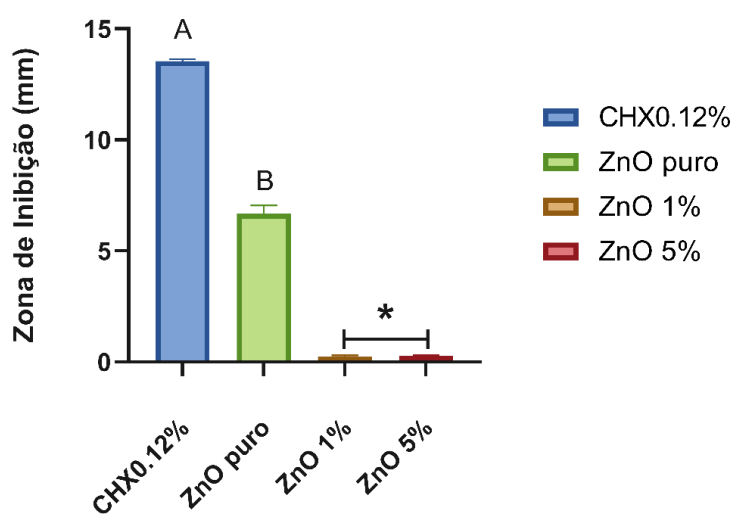


Figura 32 - Gráfico do resultado do ensaio pelo método de difusão em Ágar.

Na Figura 32, tem-se um gráfico com o resultado do ensaio pelo método de difusão em Ágar. A zona de inibição para o ZnO puro foi de aproximadamente 6mm enquanto que para as proporções de 1 e 5 % não houve qualquer halo de inibição formado.

Na revisão desenvolvida por ZHAO e colaboradores (2018), o nanocompósito de celulose com ZnO mostrou atividade antibacteriana muito maior em comparação com ZnO puro ou com a celulose pura. Foi relatado também, que quanto maior a porcentagem de incorporação de ZnO, melhor atividade antibacteriana dos nanocompósitos pode ser obtida, independente da fonte ou do conteúdo de celulose no nanocompósito.

Segundo ALI e colaboradores (2016), a atividade antibacteriana das nanopartículas também depende do tamanho e da concentração adicionada na amostra. Uma maior atividade está associada a nanopartículas de menor tamanho. O nanocompósito Cel - ZnO desenvolvido pelo mesmo autor, com concentração equivalente à deste estudo, apresentou um halo de aproximadamente 14,5 mm de inibição contra *S. aureus*, pelo mesmo método de difusão em ágar.

Pode-se, então, atribuir o resultado do ensaio, a uma baixa concentração utilizada nas amostras e também a um maior tamanho das nanopartículas, que poderá ter prejudicado o desempenho do compósito Cel - ZnO. Além disso, o resultado negativo do nanocompósito Cel - ZnO, pode possivelmente ser atribuído a uma má dispersão da solução precursora, entre a celulose e o ZnO.

6. Considerações finais

O método hidrotérmico assistido por micro-ondas mostrou-se eficiente na preparação das amostras de ZnO, a baixas temperaturas de síntese e tempos curtos de reação.

Os resultados de difração de raios X indicaram que todas as amostras obtidas no trabalho se cristalizaram em uma estrutura hexagonal do ZnO do tipo wurtzita e apresentaram alta cristalinidade, indicando um ordenamento estrutural à longo alcance.

A fase principal no compósito Cel - ZnO seria afetada por fatores do método de preparação, pH do sistema de reação e a fonte de celulose, bem como a proporção de precursores. No entanto, o conteúdo de ZnO nos compósitos é um fator chave para dominar a fase principal devido a sua cristalinidade.

Os resultados da espectroscopia de fluorescência de raios X comprovaram o sucesso da síntese, tanto do ZnO puro como nos nanocompósitos.

As imagens de microscopia mostraram a morfologia do ZnO e o sucesso no crescimento do mesmo com as fibras de celulose, na maior proporção utilizada. A estrutura apresentada foi de bastões na faixa dos micrômetros e diâmetro na faixa dos nanômetros, conforme descrito na literatura.

A espectroscopia de infravermelho apresentou as bandas características dos materiais em estudo.

A análise termogravimétrica mostrou que o aquecimento da síntese acarretou em uma diminuição na estabilidade térmica, quando as amostras são comparadas com as fibras de celulose puras. Tanto a estabilidade térmica quanto a atividade antimicrobiana do Cel - ZnO variam de acordo com os diferentes métodos de preparação. Através da SHM, a estabilidade térmica no nanocompósito é diminuída quando comparada à celulose pura.

A propriedade antimicrobiana dos nanocompósitos de Cel - ZnO, é controlada apenas pelo conteúdo de ZnO, uma vez que a própria celulose não possui atividade antimicrobiana. Quanto maior a porcentagem de incorporação de ZnO nos nanocompósitos, melhor será a atividade antimicrobiana.

O ensaio microbiológico de difusão em Ágar, mostrou que a concentração utilizada não foi suficiente para a inibição microbiana. Contudo o ZnO puro, material de controle sintetizado, mostrou-se eficaz pois apresentou halo de inibição.

6.1 Perspectivas futuras

Como perspectivas futuras para o desenvolvimento desta pesquisa, pretende-se aumentar as proporções de ZnO no nanocompósito e fazer novamente o ensaio microbiológico.

Uma análise mais detalhada dos nanocompósitos no microscópio eletrônico de transmissão seria interessante para obter mais informações sobre a morfologia das nanopartículas de ZnO no nanocompósito.

Fazer uma análise para avaliar a liberação de Zn^{2+} na matriz. Segundo ALI e colaboradores (2016), uma maior liberação de íons de zinco pode ser um grande problema em aplicações biomédicas. No entanto, a diminuição gradual da liberação de íons indica uma forte interação entre o zinco e a celulose.

7. Bibliografia

ALI, A. et al. Zinc impregnated cellulose nanocomposites: Synthesis, characterization and applications. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 98, p. 174–182, 2016.

ANSARI, S. et al. Recent advances in Staphylococcus aureus infection: focus on vaccine development. **Infection and drug resistance**, v. 12, p. 1243–1255, 13 maio 2019.

ATHAYDE, C. S. **ANÁLISE DOS RESÍDUOS GERADOS PELA BANANICULTURA COMO POSSÍVEL FONTE DE GERAÇÃO DE ENERGIA**. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.

BARBOSA, A. M. **Sistema de liberação de fármaco à base de membranas de celulose nanocristalina**. 2017. 81f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2017.

BHAISARE, M. L. et al. MALDI MS analysis, disk diffusion and optical density measurements for the antimicrobial effect of zinc oxide nanorods integrated in graphene oxide nanostructures. **Biomaterials Science**, v. 4, n. 1, p. 183–194, 2016.

BHULLAR, S. K.; LALA, N. L.; RAMKRISHNA, S. Smart Biomaterials - A Review. **Rev. Adv. Mater. Sci.**, v. 40, p. 303–314, 2015.

BUENO, C. Z. et al. Aplicação de polissacarídeos para a produção de curativos e outros biomateriais. In: SOUSA, H. C. DE; BRAGA, M. E. M.; SOSNIK, A. (Eds.). **Biomateriais aplicados ao desenvolvimento de sistemas terapêuticos avançados**. [s.l.: s.n.].

CHUAH, Y. J. et al. Hydrogel based cartilaginous tissue regeneration: recent insights and technologies. **Biomaterials science**, v. 5, n. 4, p. 613–631, mar. 2017.

CZYŻOWSKA, A.; BARBASZ, A. A review: zinc oxide nanoparticles – friends or enemies? **International Journal of Environmental Health Research**, p. 1–17, 10 ago. 2020.

DIZAJ, S. M. et al. Antimicrobial activity of the metals and metal oxide nanoparticles. **Materials Science and Engineering: C**, v. 44, p. 278–284, 2014.

- GUTIÉRREZ-MACÍAS, P.; JESUS, L.; BARRAGAN, B. THE PRODUCTION OF BIOMATERIALS FROM AGRO-INDUSTRIAL WASTE. **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 26, p. 4128–4152, 14 jun. 2017.
- HICKEY, R. J.; PELLING, A. E. Cellulose Biomaterials for Tissue Engineering. **Frontiers in bioengineering and biotechnology**, v. 7, p. 45, 22 mar. 2019.
- HUANG, J. et al. Facile microwave hydrothermal synthesis of zinc oxide one-dimensional nanostructure with three-dimensional morphology. **Materials Science and Engineering: B**, v. 150, n. 3, p. 187–193, 2008.
- IGLESIAS, M. C. et al. Pulping Processes and Their Effects on Cellulose Fibers and Nanofibrillated Cellulose Properties: A Review. **Forest Products Journal**, v. 70, n. 1, p. 10–21, 1 jan. 2020.
- JIANG, J.; PI, J.; CAI, J. The Advancing of Zinc Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications. **Bioinorganic Chemistry and Applications**, 2018.
- JIANG, Q. et al. Microwave-assisted synthesis of hexagonal structure ZnO micro-tubes. **Materials Letters**, v. 81, p. 198–201, 2012.
- JORFI, M.; FOSTER, E. J. Recent advances in nanocellulose for biomedical applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 14, 10 abr. 2015.
- KAJBAFVALA, A. et al. Microwave-assisted synthesis of narciss-like zinc oxide nanostructures. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 497, n. 1, p. 325–329, 2010.
- KHAN, F.; TANAKA, M. Designing Smart Biomaterials for Tissue Engineering. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 19, n. 1, p. 17, 21 jan. 2018.
- KRÓL, A. et al. Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism. **Advances in colloid and interface science**, v. 249, p. 37–52, 2017.
- KUMAR, A.; RAO, K. M.; HAN, S. S. Application of xanthan gum as polysaccharide in tissue engineering: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 180, p. 128–144, 2018.
- LI, S. et al. Ultrafast Microwave Hydrothermal Synthesis of BiFeO₃ Nanoplates. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 96, n. 10, p. 3155–3162, 2013.
- MARINHO, J. Z. **Estudo estrutural e morfológico do óxido de zinco preparado pelo método hidrotérmico**. [s.l.] Universidade Federal de Uberlândia, 2013.

MARINS, N. H. **Membranas nanofibrosas obtidas por Electrospinning contendo nanopartículas de Pentóxido de Nióbio e suas aplicações em biomateriais**. 2019. 98f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2019.

MENG, L.-Y. et al. The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials. **Materials Today Chemistry**, v. 1–2, p. 63–83, 2016.

MISHRA, P. K. et al. Zinc oxide nanoparticles: a promising nanomaterial for biomedical applications. **Drug discovery today**, v. 22, n. 12, p. 1825–1834, dez. 2017.

MOOHAN, J. et al. **Cellulose Nanofibers and Other Biopolymers for Biomedical Applications. A Review** *Applied Sciences* , 2020.

NAZOORI, E. S.; KARIMINIK, A. In Vitro Evaluation of Antibacterial Properties of Zinc Oxide Nanoparticles on Pathogenic Prokaryotes. **Journal of Applied Biotechnology Reports**, v. 5, n. 4, p. 162–165, 2018.

OCAKOGLU, K. et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis and characterization of ZnO nanorods. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 148, p. 362–368, 2015.

OLIVEIRA, A. L. M. **Nanoestruturas de óxido de zinco obtidas pelo método hidrotermal de microondas doméstico**. [s.l.] Universidade Federal da Paraíba, 2009.

OMANOVIĆ-MIKLIČANIN, E. et al. Nanocomposites: a brief review. **Health and Technology**, v. 10, n. 1, p. 51–59, 2020.

PANIZ, O. G. **Obtenção de Acetato de celulose a partir de resíduos agroindustriais para utilização em compósito antimicrobiano**. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2017.

PIRES, A. L. R. **BIOMATERIAIS: TIPOS, APLICAÇÕES E MERCADO** *Química Novascielo* , 2015.

RAGHUPATHI, K. R.; KOODALI, R. T.; MANNA, A. C. Size-Dependent Bacterial

Growth Inhibition and Mechanism of Antibacterial Activity of Zinc Oxide Nanoparticles. **Langmuir**, v. 27, n. 7, p. 4020–4028, 5 abr. 2011.

RAO, M. G.; BHARATHI, P.; AKILA, R. A COMPREHENSIVE REVIEW ON BIOPOLYMERS. **Scientific Reviews and Chemical Communications**, v. 4, p. 61–68, 2014.

SAINI, A.; PANESAR, P. S.; BERA, M. B. Valorization of fruits and vegetables waste through green extraction of bioactive compounds and their nanoemulsions-based delivery system. **Bioresources and Bioprocessing**, v. 6, n. 1, p. 26, 2019.

SHARMA, A. et al. Commercial application of cellulose nano-composites – A review. **Biotechnology Reports**, v. 21, p. e00316, 2019.

SIMOES, D. et al. Recent advances on antimicrobial wound dressing: A review. **European journal of pharmaceutics and biopharmaceutics : official journal of Arbeitsgemeinschaft fur Pharmazeutische Verfahrenstechnik e.V**, v. 127, p. 130–141, jun. 2018.

SIRELKHATIM, A. et al. Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism. **Nano-Micro Letters**, v. 7, n. ?, 2015.

SOUZA, R. C. DE et al. **ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF ZINC OXIDE NANOPARTICLES SYNTHESIZED BY SOLOCHEMICAL PROCESS** **Brazilian Journal of Chemical Engineering** scielo , , 2019.

STEJSKALOVÁ, A.; ALMQUIST, B. D. Using biomaterials to rewire the process of wound repair. **Biomaterials Science**, v. 5, n. 8, p. 1421–1434, 2017.

TAYLOR, T. A.; UNAKAL, C. G. **Staphylococcus Aureus**. Oakland University: StatPearls Publishing, Treasure Island (FL), 2019.

VINYAS, M. et al. A comprehensive review on analysis of nanocomposites: from manufacturing to properties characterization. **Materials Research Express**, v. 6, n. 9, p. 92002, 2019.

WOJNAROWICZ, J.; CHUDoba, T.; LOJKOWSKI, W. **A Review of Microwave Synthesis of Zinc Oxide Nanomaterials: Reactants, Process Parameters and Morphologies** **Nanomaterials** , 2020.

XIN, Z. et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of chrysanthemum-like Ag/ZnO prismatic nanorods and their photocatalytic properties with multiple modes for dye degradation and hydrogen production. **RSC Advances**, v. 8, n. 11, p. 6027–6038, 2018.

ZHAO, S.-W. et al. The preparation and antibacterial activity of cellulose/ZnO composite: a review. **Open Chemistry**, v. 16, n. 1, p. 9–20, 2018.

ZHENG, M. et al. Cellulose nanofiber induced self-assembly of zinc oxide nanoparticles: Theoretical and experimental study on interfacial interaction. **Carbohydrate Polymers**, v. 195, p. 525–533, 2018.

ZHONG, L.; YUN, K. Graphene oxide-modified ZnO particles: synthesis, characterization, and antibacterial properties. **International journal of nanomedicine**, v. 10 Spec Is, p. 79–92, 2015.

ZITO, C. A.; ORLANDI, M. O.; VOLANTI, D. P. Accelerated microwave-assisted hydrothermal/solvothermal processing: Fundamentals, morphologies, and applications. **Journal of Electroceramics**, v. 40, n. 4, p. 271–292, 2018.