

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA UTILIZANDO
RESÍDUO DE POLIURETANO COMO AGENTE REDUTOR**

LAÍS BOMFIM BORBA

ITAJUBÁ - MG

2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Laís Bomfim Borba

Synthesis and characterization of silver nanoparticles using polyurethane waste as a reducing agent

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Não Metais

Orientador(a): Prof^a. Dr^a. Mirian de Lourdes Noronha Motta Melo

Co-orientador(a): Prof^a. Dr^a. Maria Elena Leyva González

Itajubá – MG

2025



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PRPPG - PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

ATA Nº 2503

Às treze horas e trinta minutos do dia vinte e um de fevereiro de dois mil vinte e cinco, no(a) <http://meet.google.com/zgm-aknp-gdb>, foram abertos os Trabalhos de Defesa Pública de Dissertação de Mestrado intitulada "Síntese e caracterização de nanopartículas de prata utilizando resíduo de poliuretano como agente redutor", do(a) candidato(a) LAIS BOMFIM BORBA, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre(a) em Engenharia de Materiais, na Área de Concentração: Desenvolvimento, Processamento e Caracterização de Materiais. A Comissão Examinadora foi composta pelos(as) doutores(as): ALEX DA SILVA SIRQUEIRA do(a) UERJ, 1º(a) Examinador(a); MARILIA SONEGO do(a) UNIFEI, 2º(a) Examinador(a); MARIA ELENA LEYVA GONZALEZ do(a) UNIFEI, 3º(a) Examinador(a); ANDREA APARECIDA DA COSTA MINEIRO do(a) UNIFEI, 4º(a) Examinador(a); MIRIAN DE LOURDES NORONHA MOTTA MELO do(a) UNIFEI, 5º(a) Examinador(a) - Orientador(a) e Presidente da Sessão. Conforme Art. 54 da Norma de Programas de Pós-Graduação da UNIFEI, instalados os trabalhos de Defesa Pública de Dissertação seguiram-se as seguintes fases: Apresentação dos demais membros da banca pelo(a) presidente; chamada do(a) candidato(a) e leitura do título do trabalho a ser defendido; exposição oral do conteúdo do trabalho pelo(a) candidato(a); e arguição do(a) candidato(a) por cada examinador(a). Feito isso, foi suspensa a Sessão de Defesa para início da Sessão de Julgamento. Durante a mesma, os examinadores atribuíram ao(à) candidato(a) os seguintes conceitos: 1º(a) Examinador(a) "A"; 2º(a) Examinador(a) "A"; 3º(a) Examinador(a) "A"; 4º(a) Examinador(a) "A"; 5º(a) Examinador(a) "A" sendo o(a) candidato(a) considerado(a) APROVADO(A). Voltando à Sessão de Defesa Pública de Dissertação, o(a) presidente convocou o(a) candidato(a) e proclamou o resultado final, apresentou seus agradecimentos e encerrou a sessão. Os trabalhos foram encerrados às dezesseis horas e trinta minutos do dia vinte e um de fevereiro de dois mil vinte e cinco e, para que tudo constasse, foi lavrada a presente ata, a qual foi lida, aprovada e assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Dr. ALEX DA SILVA SIRQUEIRA, UERJ

Examinador Externo à Instituição

Dra. MARIA ELENA LEYVA GONZALEZ, UNIFEI

Examinadora Externa ao Programa

Dra. MARILIA SONEGO, UNIFEI

Examinadora Externa ao Programa



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PRPPG - PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Dra. ANDREA APARECIDA DA COSTA MINEIRO, UNIFEI

Examinadora Interna

Dra. MIRIAN DE LOURDES NORONHA MOTTA MELO, UNIFEI

Presidente

LAIS BOMFIM BORBA

Mestranda

Dedico este trabalho a todas as mulheres na ciência. Que sejamos cada vez mais!

Agradecimentos

Aos meus queridos pais, Sonia Bomfim e Carlos Borba, por todo o carinho, suporte, confiança e incentivo durante toda minha vida. Também ao meu irmão Vinícius, que em breve será o próximo cientista da família, por todo o companheirismo.

À toda minha família, pelo apoio e incentivo nessa caminhada mesmo de longe.

À minha orientadora, Dr^a Mirian, por ter aceitado essa missão, e minha co-orientadora e segunda mãe, Dr^a Maria Elena, por esses quatro anos (mas já?) trabalhando juntas.

Aos professores Dr. Alex da Silva Sirqueira, Dr^a. Marília Sônego e Dr^a Andréa Aparecida da Costa Mineiro por aceitarem o convite para compor minha banca avaliadora.

Ao meu colega de trabalho e grande amigo Matheus Pimentel, com quem tive muitos momentos de aprendizagem e desespero nessa caminhada rumo aos nossos títulos de mestre. Foi ótimo rir, chorar e reclamar do ar condicionado com você todos os dias.

Aos meus amigos, as lendas Ariadne de Souza, Camila Rezende, Diane Argoud, Giovanna Vendramini, Luana Braga, Lucas Feitosa, Luiz Valle e Roberta Namba. Obrigada pela companhia e carinho nessa jornada que é a vida, vocês a tornam mais divertida!

Por fim, agradeço à Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), todos os professores, técnicos e servidores que tornam tudo isso possível todos os dias, e ao Laboratório de Alta Tensão Prof. Manuel Luís Barreira Martinez (LAT-EFEI) por ter sido meu lar no desenvolvimento deste trabalho.

“Knowledge belongs to all people.”

Alexandra Elbakyan

RESUMO

Atualmente, é essencial agregar valor aos resíduos poliméricos para promover a sustentabilidade. O presente estudo relata a síntese de nanopartículas de prata (NPsAg) utilizando nitrato de prata (AgNO_3) como precursor metálico e resíduo de poliuretano (PU) oriundo da reciclagem mecânica de refrigeradores como agente redutor, com a finalidade de estudar a atividade antimicrobiana do nanocompósito formado. Foram fabricadas amostras variando de 10 a 60% de Ag com base no peso do PU. A caracterização do resíduo de PU foi realizada por meio de análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Raman. Além dessas técnicas, os nanocompósitos PU-NPsAg foram caracterizados utilizando espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis), além de ter sua atividade antimicrobiana analisada por teste de difusão em disco. As curvas TGA e DTGA revelaram que a decomposição térmica do resíduo de PU ocorreu por um mecanismo complexo, sendo o polímero composto por difenilmetano diisocianato (MDI) e polioliol não identificado. A incorporação de NPsAg no resíduo de PU afetou significativamente sua estabilidade térmica, confirmado no cálculo da energia de ativação a partir da equação de Arrhenius. Os difratogramas confirmaram a presença de NPsAg no resíduo de PU após a síntese, contendo também contaminantes. Utilizando a equação de Scherrer, o tamanho médio das NPsAg foi de 10,82 nm. As micrografias exibiram uma morfologia caracterizada por partículas com NPsAg espalhadas aleatoriamente e contaminantes, confirmado também pela análise de EDS. A utilização combinada das técnicas de FTIR e Raman confirmaram a formação das NPsAg pela mudança da intensidade de bandas características do PU. O teste de difusão em disco não revelou atividade antimicrobiana nos nanocompósitos, o que sugere que deve ser utilizada outra técnica para análise antimicrobiana.

Palavras-chave: resíduo de poliuretano, nanopartículas de prata, agente redutor, caracterização estrutural, aditivo antimicrobiano.

ABSTRACT

Nowadays, it is essential to add value to polymeric waste to promote sustainability. The present study reports on the synthesis of silver nanoparticles (AgNPs) using silver nitrate (AgNO_3) as a metallic precursor and polyurethane (PU) waste from mechanical recycling of refrigerators as a reducing agent. Samples were synthesized ranging from 10% to 60% Ag based on the weight of PU. Characterization of the PU waste was performed using thermogravimetric analysis (TG), scanning electron microscopy (SEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and Raman spectroscopy. In addition to these techniques, the PU-AgNPs nanocomposites were also characterized using energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), then their antimicrobial activity was analyzed through the disk diffusion test. TG analysis revealed that the thermal decomposition of the PU waste occurred by a complex mechanism and the polymer was constituted of methylene diphenyl diisocyanate (MDI) and unidentified polyol. The incorporation of AgNPs into the PU waste affected significantly its thermal stability, confirmed by activation energy value, calculated by Arrhenius' equation. Diffractograms confirmed the presence of AgNPs in the PU waste, as well as contaminants. Utilizing Scherrer's equation, the average size of the AgNPs was 10,82 nm. SEM images exhibited a morphology characterized by particles sprinkled with AgNPs and contaminants, which were further confirmed by EDS analysis. The combined use of FTIR and Raman techniques confirmed the AgNPs formation by decrease of intensity of characteristic bands of PU. The disk diffusion test did not reveal antimicrobial activity in the nanocomposites, which suggests the use of other technique to evaluate the antimicrobial activity.

Keywords: polyurethane waste, silver nanoparticles, reducing agent, structural characterization, antimicrobial additive.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – À esquerda, Otto Bayer, o criador do poliuretano. À direita, a fórmula estrutural do poliuretano. Fonte: Bayer AG; SONNENSCHNEIN, 2015.....	13
Figura 2 – Esquematização do processo de moagem do resíduo de PU. Fonte: ZEVENHOVEN, 2004.....	14
Figura 3 – Reação de síntese do poliuretano. Fonte: ZAFAR, 2012.	16
Figura 4 – Escala de Lansink. Adaptada de KEMONA <i>et al</i> , 2020.	18
Figura 5 – Cálice de Lycurgus, artefato do século IV que contém NPsAg e NPsAu. Fonte: CASTRO <i>et al</i> , 2019.....	19
Figura 6 – Representação geral do efeito de aditivos nas propriedades de um polímero. Fonte: RABELLO, 2023.....	22
Figura 7 – Resíduo de poliuretano em pó. Autoria própria (2023).	24
Figura 8 – Sistema utilizado para síntese dos produtos PU-NPsAg. Autoria própria (2023).....	25
Figura 9 – Pó resultante das sínteses. Autoria própria (2023).	30
Figura 10 – Espectro FTIR do resíduo de PU.....	31
Figura 11 – Micrografias do resíduo de PU.....	32
Figura 12 – Mapeamento EDS do resíduo de PU.....	33
Figura 13 – Comportamento térmico do resíduo de PU em diferentes taxas de aquecimento.....	34
Figura 14 – Energia de ativação do resíduo de PU.	37
Figura 15 – Curva DSC do resíduo de PU.	38
Figura 16 – Espectro UV-Vis de 250 a 400 nm, do sobrenadante da síntese.....	39
Figura 17 – Espectro UV-Vis de 300 a 500 nm, do sobrenadante da síntese.....	40
Figura 18 – Lei de Lambert-Beer na banda de absorção de 303 nm.....	41
Figura 19 – Difratograma do pó de PU-NPsAg 60%.	43
Figura 20 – Micrografia da amostra PU-NPsAg 10%.....	44
Figura 21 – Mapeamento EDS da amostra PU-NPsAg 10%.....	45
Figura 22 – Curvas TGA das amostras PU-NPsAg 10 a 60%.	46
Figura 23 – Curvas DTGA das amostras PU-NPsAg 10 a 60%.	46
Figura 24 – Comportamento térmico da amostra PU-NPsAg 60% em diferentes taxas de aquecimento.	48
Figura 25 – Energia de ativação da amostra PU-NPsAg 60%.	49
Figura 26 – Curva DSC da amostra PU-NPsAg 10%.	50
Figura 27 – Espectro FTIR do resíduo de PU e dos nanocompósitos PU-NPsAg, na região de 3500 a 2750 cm^{-1}	51

Figura 28 – Espectro FTIR do resíduo de PU e dos nanocompósitos PU-NPsAg, na região de 2500 a 1900 cm^{-1}	52
Figura 29 – Espectro FTIR do resíduo de PU e dos nanocompósitos PU-NPsAg, na região de 1900 a 650 cm^{-1}	52
Figura 30 – Espectros Raman das amostras de PU-NPsAg.	54
Figura 31 – Isômeros do MDI e as reatividades correspondentes. Fonte: GRUNWALD, 1999.....	56
Figura 32 – Estrutura do poliuretano estudado, sintetizado a partir de MDI.	56
Figura 33 – Resultado do teste de difusão em disco com a bactéria <i>S. aureus</i>	57
Figura 34 – Resultado do teste de difusão em disco com a bactéria <i>E. coli</i>	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Conteúdo utilizado na síntese de diferentes composições utilizadas no trabalho.....	26
Tabela 2 – Assinalamento de bandas do espectro FTIR mostrado na Figura 6.....	31
Tabela 3 – Contaminantes presentes no resíduo de PU.	33
Tabela 4 – Características das curvas apresentadas na Figura 13.....	35
Tabela 5 – Principais produtos da pirólise de poliuretanos sintetizados a partir de MDI + polioli variado.	36
Tabela 6 – Cálculo da conversão de NPsAg no resíduo de PU via Ag ⁺ no sobrenadante.	42
Tabela 7 – Parâmetros utilizados na equação de Scherrer e tamanho médio do cristalito.....	44
Tabela 8 – Elementos químicos presentes no mapeamento da Figura 21.....	45
Tabela 9 – Características das curvas TGA e DTGA (Figuras 22 e 23).....	47
Tabela 10 – Características das curvas apresentadas na Figura 24.....	48
Tabela 11 – Eventos térmicos das amostras PU-NPsAg 10 a 60%.	50
Tabela 12 – Assinalamento das bandas dos espectros Raman obtidos.....	55
Tabela 13 – Comparação das técnicas de difusão em disco e MIC.....	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A – absorvância (lei de Lambert-Beer)	MDI – metileno difenil diisocianato
A – fator de frequência (Equação de Arrhenius)	MEV – microscopia eletrônica de varredura
AgNO ₃ – nitrato de prata	MIC – Concentração Inibitória Mínima
ATR – refletância total atenuada	NPs – nanopartículas
b – caminho ótico	NPsAg – nanopartículas de prata
C – concentração	PU – poliuretano
CEQ – Centro de Estudos em Química	PU-NPsAg – produtos de resíduo de poliuretano com nanopartículas de prata
D – diâmetro das partículas	PU – poliuretanos
DMF – dimetilformamida	R – constante dos gases
DRX – difratometria de raios-X	RPSL – banda de ressonância de plasmon de superfície localizada
DSC – calorimetria exploratória diferencial	<i>S. aureus</i> – <i>Staphylococcus aureus</i>
DTGA – derivada dos dados da curva de análise termogravimétrica	T – temperatura de máxima decomposição
<i>E. coli</i> – <i>Escherichia coli</i>	T _d – temperatura de início de degradação
E _a – energia de ativação	TDI – diisocianato de tolueno
EDS – espectroscopia de energia dispersiva	T _g – temperatura de transição vítreo-borrachosa
FTIR – espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier	TGA – análise termogravimétrica
FWHM – <i>full width half maximum</i> (largura a meia altura)	T _m – temperatura de máxima perda de massa
k – constante de Scherrer (equação de Scherrer)	UV-Vis – espectroscopia na região do ultravioleta-visível
k – velocidade de aquecimento (equação de Arrhenius)	β – largura a meia altura
LAT-EFEI – Laboratório de Alta Tensão Prof. Manuel Luís Barreira Martinez	ε – absortividade molar
LCE – Laboratório de Caracterização Estrutural	θ – ângulo de difração de Bragg
	λ – comprimento de onda da radiação incidente

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	13
2.	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVO GERAL.....	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	POLIURETANO.....	16
3.2	RECICLAGEM DO POLIURETANO.....	17
3.3	NANOTECNOLOGIA E NANOPARTÍCULAS DE PRATA.....	18
3.4	SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA.....	20
3.5	POLIURETANO COMO AGENTE REDUTOR DE SAIS METÁLICOS.....	21
3.6	ADITIVOS ANTIMICROBIANOS EM POLÍMEROS.....	22
4.	METODOLOGIA	24
4.1	MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	24
4.2	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	25
4.2.1	Preparação de diferentes composições de PU-NPsAg.....	26
4.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	27
4.3.1	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR).....	27
4.3.2	Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis).....	27
4.3.3	Difração de Raios-X (DRX).....	27
4.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	28
4.3.5	Análise Termogravimétrica (TGA).....	28
4.3.6	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	28
4.3.7	Espectroscopia Raman.....	28
4.3.8	Teste de difusão em disco.....	29
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1	OBTENÇÃO DE DIFERENTES COMPOSIÇÕES DE RESÍDUO DE POLIURETANO COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA.....	30
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE POLIURETANO.....	30
5.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR).....	30
5.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	32
5.2.3	Análise Termogravimétrica (TGA).....	33
5.2.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	37
5.3	CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE POLIURETANO COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA.....	39
5.3.1	Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis).....	39
5.3.2	Difração de Raios-X (DRX).....	42
5.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	44
5.3.4	Análise Termogravimétrica (TGA).....	46
5.3.5	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	49
5.3.6	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR).....	51
5.3.7	Espectroscopia Raman.....	53
5.3.8	Atividade microbiológica pelo teste de difusão em disco.....	56
6.	CONCLUSÕES	60
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
8.	APÊNDICE	67

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, poliuretanos (PUs) são utilizados em vários produtos cotidianos, sendo um dos polímeros que seguem impactando a qualidade de vida humana após quase um século de sua primeira síntese, realizada em 1937 por Otto Bayer (Figura 1) e seus colaboradores (ZAFAR *et al*, 2012). O mercado de poliuretano (PU) foi avaliado em US\$ 83,54 bilhões em 2024, sendo estimado em US\$ 111,16 bilhões até 2029 e o polímero atingiu a marca de 18 milhões de toneladas fabricadas até o ano de 2019, expressando porção significativa no consumo global de plásticos (OUR WORLD IN DATA, 2024; MORDOR INTELLIGENCE, 2024).

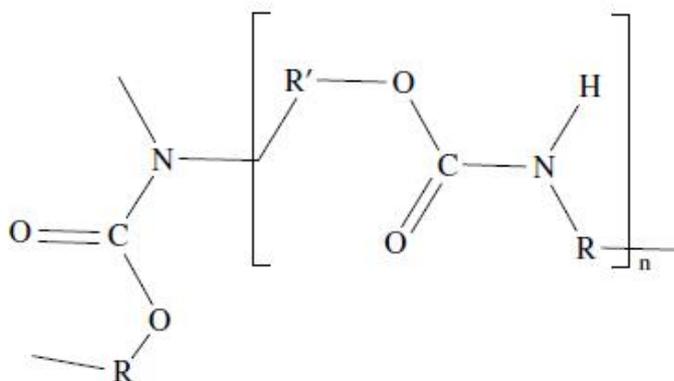


Figura 1 – À esquerda, Otto Bayer, o criador do poliuretano. À direita, a fórmula estrutural do poliuretano. Fonte: Bayer AG; SONNENSCHNEIN, 2015.

Com a alta do uso do PU nas últimas décadas, cresceu também os resíduos gerados, que em sua maioria são incinerados ou depositados em aterros sanitários. A vida útil média de uma espuma de PU é de 30 a 80 anos quando usada em materiais de construção civil, mas ela cai para 15 anos no uso em refrigeradores ou *freezers* (GAMA *et al*, 2018; ZEVENHOVEN, 2004). Na reciclagem mecânica destes refrigeradores, o PU é triturado em moinhos, como esquematizado na Figura 2. O

material resultante não é reprocessado de forma adequada, pois é de difícil reuso devido à presença de reticulações em sua estrutura e por ser um polímero termorrígido com baixa densidade (SÔNEGO *et al*, 2015).

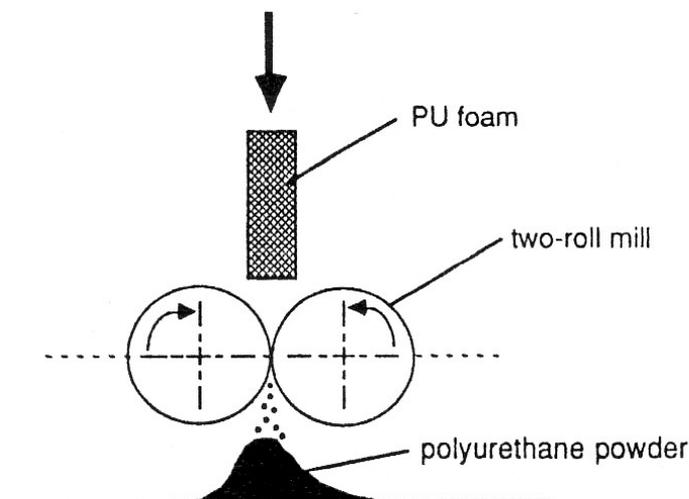


Figura 2 – Esquematização do processo de moagem do resíduo de PU. Fonte: ZEVENHOVEN, 2004.

O resíduo de PU pode ser utilizado como um agente redutor por conter em sua estrutura diferentes grupos funcionais, como $\text{NH}(\text{C}=\text{O})$ (carbamato), além de ter uma natureza macromolecular e reticulada, que promove seu uso como estabilizante em sínteses químicas (ISACHENKO *et al*, 2020; GAZIL *et al*, 2023). Um agente estabilizante e redutor, entre outras aplicações, pode ser utilizado em um método economicamente viável para síntese de nanopartículas (NPs) de metais, cujas propriedades físico-químicas dependem do seu tamanho, estrutura e formato (ZHANG *et al*, 2016; SURIATI *et al*, 2014).

As nanopartículas de prata (NPsAg) possuem comprovada atividade antifúngica, antibacteriana e antiviral. Quando sintetizadas utilizando resíduo de PU como um agente redutor, elas poderiam ser aplicadas em superfícies que requeiram proteção antimicrobiana, trazendo uma nova solução para a reciclagem deste resíduo (GANGULI *et al*, 2021; ANAND *et al*, 2019).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Obter NPsAg por redução química de maneira ecologicamente correta, utilizando como reagentes o sistema redutor/estabilizador constituído de glicerol, resíduo de poliuretano na razão 20:1 (em peso) e nitrato de prata (AgNO_3) dissolvido em água, como precursor metálico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter NPsAg em dispersão aquosa, no sistema glicerol/resíduo de PU;
- Caracterizar a matéria prima, resíduo de PU, por FTIR, MEV, TGA e DSC;
- Confirmar a síntese de NPsAg por UV-Vis, DRX, MEV, EDS e espectroscopia Raman;
- Estudar por TGA o efeito das NPsAg na estabilidade térmica do resíduo de PU;
- Estudar por DSC o efeito das NPsAg na transição vítreo-borrachosa do resíduo de PU;
- Estudar a atividade antimicrobiana do nanocompósito PU-NPsAg.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLIURETANO

Poliuretanos são polímeros versáteis, utilizados por exemplo na construção civil, em estofado de móveis, calçados e na indústria automobilística, ocupando uma posição importante no mercado de polímeros sintéticos (KONIECZNY *et al*, 2019; CANGEMI *et al*, 2009). O PU foi descoberto em 1937 por Otto Bayer e seus colaboradores nos laboratórios da I.G. Farben, na Alemanha. Seus trabalhos iniciais eram baseados nos produtos obtidos na mistura entre um diisocianato alifático e diamina, que formava poliureia – até que as propriedades do PU obtido através de um diisocianato alifático e glicol foram mais atrativas (ZAFAR, 2012).

Os PUs são uma classe de polímeros produzidos pela reação de policondensação de um diisocianato ou um isocianato polimérico e um polioliol, na presença de aditivos e catalisadores necessários. O único ponto necessário para que o polímero seja classificado como um PU é a repetição do grupo funcional uretano (-NHCO-O-) na cadeia macromolecular com uma certa frequência (PRISACARIU, 2011). A reação geral da polimerização de uretanos é sistematizada na Figura 3.

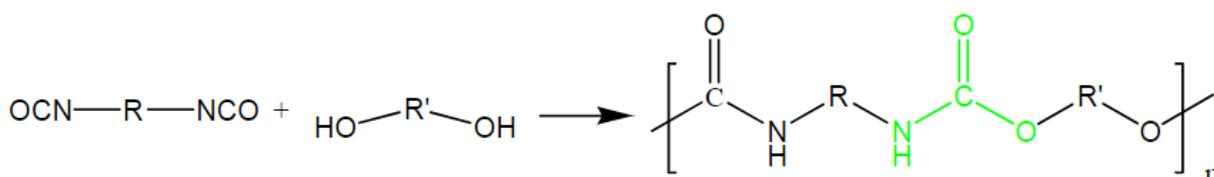


Figura 3 – Reação de síntese do poliuretano. Fonte: ZAFAR, 2012.

No ambiente industrial, isocianatos como o metileno difenil diisocianato (MDI) e diisocianato de tolueno (TDI), polióis como o poliéter e poliéster e, de forma mais sustentável, óleo de mamona, são matérias-primas comuns. As propriedades do poliuretano são moldáveis e dependem das matérias-primas utilizadas na sua síntese, sendo possível obter uma enorme variedade de produtos. Aditivos como extensores de cadeia, agentes de reticulação, catalisadores e agentes espumantes são usados para modificar as propriedades finais do produto, que é classificado em espumas rígidas (isolamento térmico, solados de calçados, etc.) ou flexíveis (colchões, estofamentos, etc.) (CANGEMI *et al*, 2009; SIMÓN *et al*, 2018).

Espumas rígidas de poliuretano são amplamente utilizadas como materiais isolantes térmicos em refrigeradores devido às suas excelentes propriedades mecânicas e isolantes, diferentemente das espumas flexíveis, que são sinônimo de conforto devido às suas aplicações comuns. Apesar de as espumas rígidas e flexíveis serem idênticas em aspectos químicos fundamentais como o desenvolvimento da estrutura, cinética de reação e morfologia, a formulação delas é diferenciada durante sua fabricação para garantir as propriedades desejadas (SONNENSCHNEIN, 2015).

Com o pequeno número de soluções existentes para a reciclagem quando estes eletrodomésticos se tornam obsoletos, a maior parte desse resíduo é enviada para aterros sanitários ou submetida à incineração, liberando substâncias tóxicas na atmosfera, água e no solo, representando grande risco ambiental e à saúde pública. O PU, muito utilizado como isolante térmico nesses eletrodomésticos, tem uma natureza não biodegradável e com alta dificuldade de reciclagem, se tornando um desafio que demanda estratégias novas (XU *et al*, 2012; KEMONA *et al*, 2020).

3.2 RECICLAGEM DO POLIURETANO

Um dos maiores problemas dos materiais poliméricos é a grande geração de resíduos, devido a sua alta resistência à biodegradabilidade e aplicações em produtos com tendência a serem trocados frequentemente, como carros e equipamentos esportivos, além de produtos com pouca vida útil, como roupas e sapatos (ZANIN *et al*, 2009; KEMONA *et al*, 2020).

A reciclagem é vista como reuso do material, porém engloba muitos processos que visam obtenção de produtos e tem como objetivo a minimização da geração de resíduos, promovendo a economia circular, onde em seu auge se cria um sistema em que não existe resíduos, pois todo produto gerado será reutilizado. A busca por uma economia totalmente circular se torna uma necessidade nos dias atuais, afinal o consumo de materiais poliméricos continua em alta (KHALID *et al*, 2022).

Existem numerosos métodos de reciclagem para poliuretanos, sendo as quatro principais categorias a reciclagem mecânica, química e termoquímica, recuperação de energia e reciclagem de produtos. Cada método tem suas vantagens, sendo benéfico para locais específicos, aplicações ou necessidades (ZIA *et al*, 2007). A Figura 4 mostra a Escala de Lansink, que determina a hierarquia de métodos para se

lidar com resíduos sólidos, mesmo existindo a possibilidade de omitir alguns passos por motivos técnicos (KEMONA *et al*, 2020).

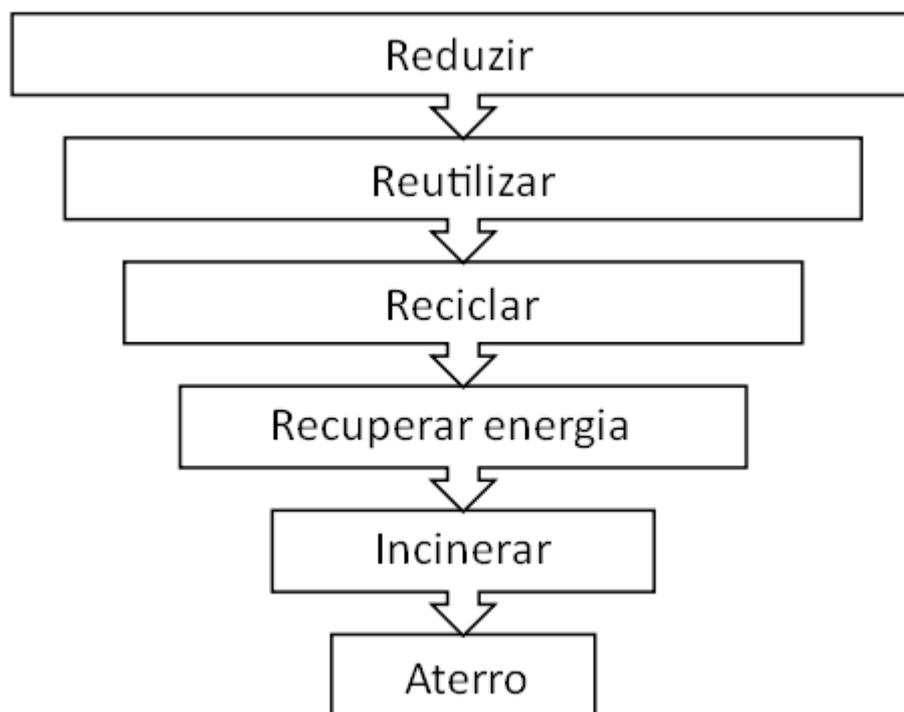


Figura 4 – Escala de Lansink. Adaptada de KEMONA *et al*, 2020.

Além da incineração, um dos métodos de reciclagem amplamente utilizados para o poliuretano aplicado como isolante térmico em refrigeradores é a reciclagem mecânica por meio de trituração em moinho de facas. Essa é a técnica mais popular de reciclagem devido à utilização de equipamentos simples e com baixo gasto energético em comparação com outros métodos, apesar da trituração diminuir o valor do material significativamente (RAMAWAT *et al*, 2023).

A trituração do resíduo em moinho de facas, apesar de ter uma boa eficiência, acumula inúmeros contaminantes (principalmente metálicos), tornando o resíduo final difícil de ser reaproveitado, sendo utilizado majoritariamente como carga ou enchimento em outros materiais, como por exemplo no concreto (ZANIN *et al*, 2009; FRAJ *et al*, 2010).

3.3 NANOTECNOLOGIA E NANOPARTÍCULAS DE PRATA

Nanotecnologia e nanociência são termos reconhecidos a menos de um século atrás, portanto as pesquisas e avanços tecnológicos na área são numerosos,

representando um tema de grande interesse na ciência. Qualquer estrutura que possua pelo menos uma de suas dimensões igual ou inferior a 100 nm é incluída na categoria de nanomateriais, onde tridimensionalmente é formada uma nanopartícula (TONET *et al*, 2019; PEREIRA, 2010).

Nanopartículas possuem propriedades especiais em relação a materiais de dimensões maiores e muitas leis da Física Clássica são inválidas para elas, fazendo com que as NPs se comportem segundo as leis da Física Quântica. Frequentemente, estes materiais têm propriedades óticas atrativas, como por exemplo nanopartículas de ouro aparentam ter uma cor vermelho escuro a preto quando em solução. Apesar da nanotecnologia ser estudada a fundo apenas recentemente, as propriedades óticas das NPs já eram usufruídas no Império Romano (século IV d.C), onde um artefato descoberto (cálice de Lycurgus, ilustrado na Figura 5) possuía nanopartículas de ouro e prata para ter diferentes colorações de acordo com a direção da fonte luminosa aplicada (RAI *et al*, 2008; TONET *et al*, 2019; CASTRO *et al*, 2019).



Figura 5 – Cálice de Lycurgus, artefato do século IV que contém NPs_{Ag} e NPs_{Au}. Fonte: CASTRO *et al*, 2019.

Nanomateriais possuem alterações nas suas propriedades físicas devido ao seu tamanho, possuindo uma grande área superficial em comparação com seu volume, notório nas dimensões entre 1 e 100 nm. Este fator também pode contribuir para que o nanomaterial possua maior reatividade (JOUDEH *et al*, 2022).

Dentro das nanopartículas, as NPs_{Ag} são de grande interesse nos tempos atuais, devido a propriedades como condutividade elétrica e térmica, sendo úteis em diversos produtos eletrônicos. Elas também atuam como agentes antimicrobianos e

são comumente utilizadas em diversas áreas, desde tratamento de efluentes até na indústria têxtil (YAQOOB *et al*, 2020).

A ação antimicrobiana das NPsAg vem sendo estudada, pois a prata no geral já era conhecida por ter um efeito inibitório em microrganismos presentes em processos médicos e industriais. As NPsAg têm vantagem sobre outras nanopartículas metálicas nas atividades antibacteriana, antiviral, anticâncer, antifúngica e anti inflamatória, além de possuírem um efeito biocida ao romper a membrana celular, afetando a síntese de proteínas pela bactéria (BEYENE *et al*, 2017).

3.4 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA

De maneira geral, existem diversos métodos para a síntese de nanopartículas, que podem ser separados em duas categorias: *top-down* e *bottom-up*. A categoria *top-down* engloba sínteses que se iniciam com grandes partículas sólidas, que são partidas até o tamanho nanométrico – geralmente por métodos físicos como calor, descarga elétrica, plasma ou irradiação eletromagnética. Esses métodos são vantajosos na questão da velocidade e do pequeno consumo de reagentes, mas consomem muita energia no processo e geram NPs com grande discrepância de tamanho (HORIKOSHI *et al*, 2013; PRYSHCHEPA *et al*, 2020).

A categoria *bottom-up* engloba sínteses com maior variedade de técnicas, que utilizam componentes atômicos, moleculares ou iônicos para produzir materiais complexos em nanoescala. Esta categoria inclui métodos biológicos, comumente chamados de métodos verdes e são ecologicamente corretos, não utilizam solventes agressivos e extratos vegetais são empregados como agente redutor, resultando em NPs com menor toxicidade (PRYSHCHEPA *et al*, 2020). Também inclui os métodos químicos, que são a maneira mais eficiente, conveniente e fácil de se realizar a redução das NPs, além de garantir um tamanho mais uniforme (YAQOOB *et al*, 2020).

Os métodos químicos implicam na produção de NPs por meio de transformações químicas dos materiais utilizados na síntese. A síntese envolve a redução de um precursor metálico, onde é necessário um estabilizante e um agente redutor. A atividade biológica das NPsAg depende de fatores como tamanho de partícula, morfologia, estabilização, aglomeração, eficiência de liberação de íons,

entre outros, então os métodos químicos seriam adequados para melhor controle dessas propriedades (ZHANG *et al*, 2016).

3.5 POLIURETANO COMO AGENTE REDUTOR DE SAIS METÁLICOS

No ano de 2023, surgiu a hipótese de que o grupo funcional NH(C=O) (carbamato), presente no uretano, seria capaz de atuar como agente redutor de sais metálicos. A hipótese é fundamentada no fato de que a dimetilformamida (DMF), que contém o mesmo grupo funcional, já é amplamente utilizada como agente redutor de sais de prata e ouro. O mesmo trabalho também especula que a função uretano seja responsável por ancorar as nanopartículas, via coordenação a átomos de N e O (GAZIL *et al*, 2023).

O poliuretano utilizado como agente redutor neste caso foi em forma de espuma flexível, popularmente conhecido como esponja de uso doméstico, encontrado facilmente em supermercados, logo muito provavelmente sem resíduos metálicos. A síntese foi capaz de gerar NPsAg utilizando apenas a espuma flexível de PU, água e precursor metálico, em temperatura de 120°C (GAZIL *et al*, 2023). Visto que é possível utilizar um método sustentável, ele se torna atrativo para a reciclagem do resíduo de poliuretano.

Técnicas sustentáveis, além de não utilizar solventes orgânicos, são realizadas à temperatura ambiente para eliminar o emprego de mais energia no processo, reduzindo custos. Para auxiliar a dispersão do resíduo de PU em água escolheu-se o glicerol, que possui uma constante dielétrica intermediária entre a água e os compostos orgânicos, não é tóxico e é considerado um solvente verde por ser um subproduto da produção de biodiesel (GU *et al*, 2010). Além disso, grupos -OH do glicerol podem se oxidar e, portanto, atuar como agentes redutores de íons metálicos. A literatura relata sucesso na síntese de NPsAg sob condições brandas de síntese (temperatura ambiente e pH neutro) utilizando glicerol (LIU *et al*, 2020).

Durante a revisão bibliográfica foi encontrada uma patente espanhola, de código ES2472116B1, que descreve um procedimento para a fabricação de espumas flexíveis de PU com propriedades antimicrobianas. Neste caso, o foco é a incorporação de NPsAg na matriz polimérica durante a formação da espuma, não a utilização do PU como um agente redutor.

3.6 ADITIVOS ANTIMICROBIANOS EM POLÍMEROS

O uso de aditivos é a alternativa mais rápida, fácil, versátil e econômica para modificar as propriedades dos polímeros e isso reflete no fato de que quase nenhum produto polimérico é comercializado nos dias de hoje sem a presença de aditivos. Os aditivos tem como objetivo proteger o material (tanto durante o processamento quanto em sua vida útil), melhorar o processamento ou modificar suas propriedades (RABELLO, 2023).

Para aditar um polímero, é necessário que se tenha uma escolha criteriosa do tipo e da concentração de aditivo por meio de estudos experimentais, desenvolvendo formulações. Independentemente da propriedade de interesse, a tendência geral é que ocorra uma melhora da propriedade até um certo limite, onde a partir dele o benefício é desprezível ou há prejuízo no desempenho, além de que a utilização de um teor acima do limiar representaria um custo desnecessário (RABELLO, 2023). A Figura 6 é representada na forma de um gráfico, onde verifica-se os efeitos de aditivos nas propriedades de um polímero.

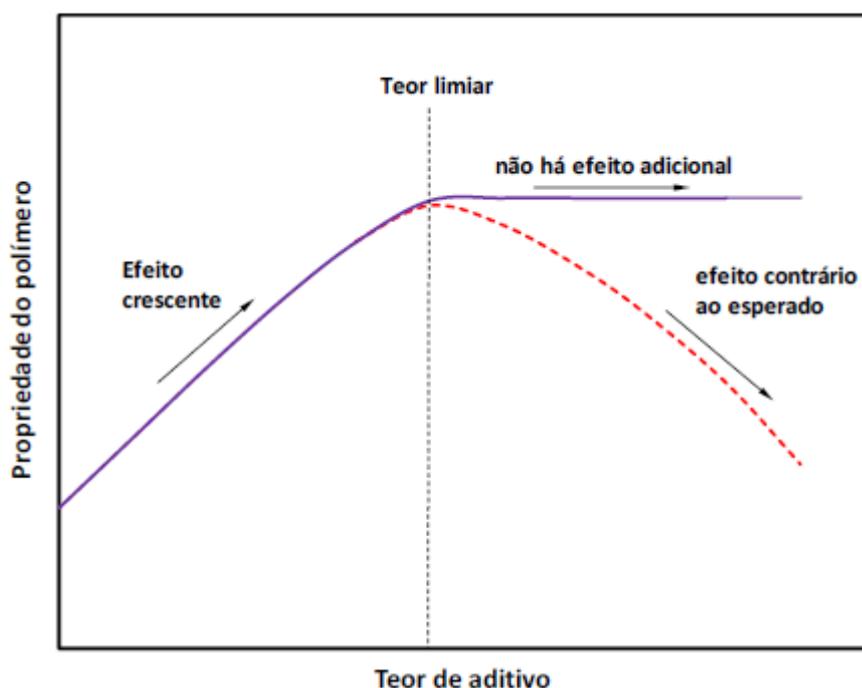


Figura 6 – Representação geral do efeito de aditivos nas propriedades de um polímero. Fonte: RABELLO, 2023.

Dada a grande variedade de aditivos, é conveniente classificá-los em duas categorias gerais: aditivos protetores (estabilizantes, lubrificantes e antiestáticos) e

aditivos modificadores (os demais). Pode-se também classificá-los de forma mais abrangente, como auxiliares de polimerização, de processamento, estabilizantes e aditivos modificadores de propriedades (RABELLO, 2000). Considerando o foco deste trabalho, o aditivo antimicrobiano estaria dentro da classificação “aditivo modificador”, acrescentando propriedades antimicrobianas ao resíduo de PU. Porém, se o PU contendo NPsAg for usado em matrizes poliméricas expostas a ambientes climáticos agressivos, incluindo agressão biológica, ele seria classificado como “aditivo estabilizante”, protegendo a matriz polimérica dos agentes biológicos.

Apesar dos materiais poliméricos serem conceitualmente inertes, ainda podem sofrer com a proliferação de colônias de bactérias, vírus, fungos e algas em seu interior ou superfície. Fatores como temperatura, pH, presença de luz e de umidade podem acarretar em alterações nas propriedades do produto como cor, odor, brilho e desempenho mecânico. Quando essas propriedades são comprometidas, podem haver riscos como infecções, reações alérgicas e contaminações de alimentos, então os aditivos antimicrobianos representam uma estratégia para a proteção desses polímeros (RABELLO & DE PAOLI, 2013).

Os aditivos antimicrobianos são frequentemente incorporados em materiais poliméricos para oferecer proteção em superfícies revestidas e o PU é uma escolha comum de matriz polimérica devido à resistência mecânica e durabilidade, além da reação de polimerização ser muito rápida sob condições normais de pressão e temperatura (PIMENTEL, 2024).

4. METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

O resíduo de poliuretano em pó (Figura 7) foi recebido de uma empresa de reciclagem de refrigeradores, do estado de São Paulo.

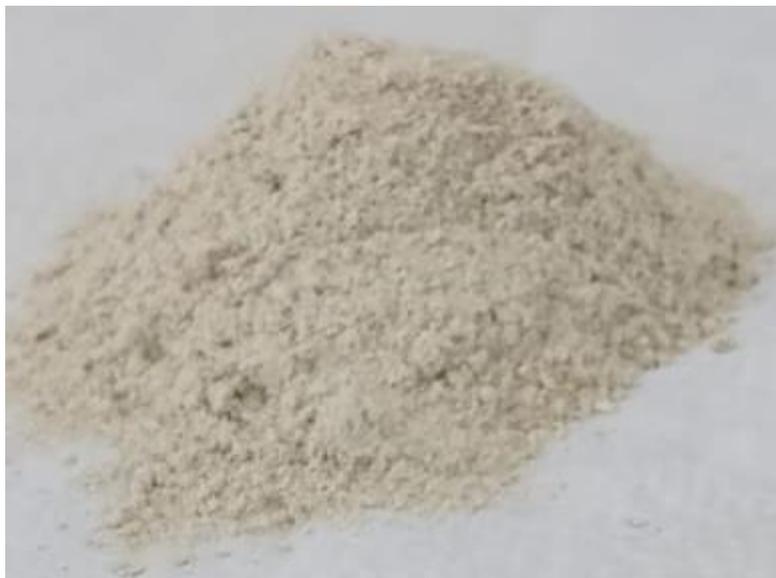


Figura 7 – Resíduo de poliuretano em pó. Autoria própria (2023).

Para realizar a síntese dos nanocompósitos PU-NPsAg, utilizou-se além do resíduo de poliuretano em pó, água destilada, balança analítica Marte (modelo AY220), glicerol (Sigma-Aldrich), nitrato de prata (Sigma-Aldrich) e um agitador magnético Global Trade Technology (modelo GT-AMA5L), em um sistema similar ao exibido na Figura 8. A secagem do particulado obtido foi feita em estufa Venticell (modelo LSIS-B2V).

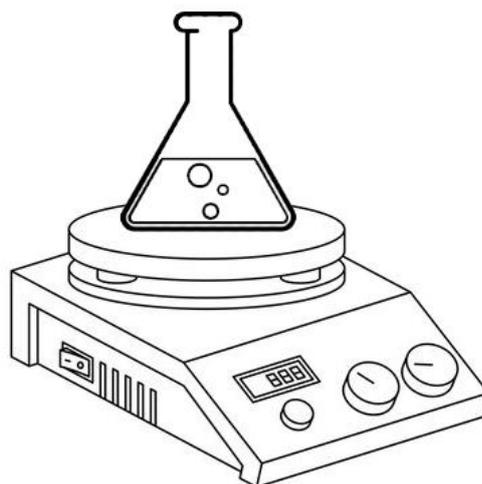


Figura 8 – Sistema utilizado para síntese dos produtos PU-NPsAg. Autoria própria (2023).

O resíduo de poliuretano foi caracterizado pelas técnicas de análise termogravimétrica (TGA) no TGA-50 (Shimadzu), calorimetria exploratória diferencial (DSC) no DSC-60 Plus (Shimadzu), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) no espectrômetro IRTracer-100 (Shimadzu) com acessório de refletância total atenuada (ATR), além de microscopia eletrônica de varredura (MEV) no equipamento EVO MA15 (Zeiss) acoplado a um analisador de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

O sobrenadante da síntese foi caracterizado por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), em um espectrômetro Agilent (modelo Varian Cary 50 Bio).

Os nanocompósitos (PU-NPsAg 10 a 60%) foram caracterizados pelas técnicas de TGA, DSC, MEV e EDS utilizando os mesmos equipamentos citados anteriormente, além da caracterização por difratometria de raios-X (DRX), no difratômetro X'Pert PRO (Malvern Panalytical) e espectroscopia Raman, no espectrômetro LabRAM HR Evolution (Horiba). Os produtos também tiveram sua atividade antimicrobiana avaliada por meio do teste de difusão em disco, com bactérias gram-positiva e gram-negativa.

4.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste trabalho, todos os procedimentos experimentais foram realizados no Laboratório de Alta Tensão Prof. Manuel Luís Barreira Martinez (LAT-EFEI), exceto as caracterizações por UV-Vis, feita no Centro de Estudos em Química (CEQ) e MEV,

EDS e DRX, feitas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE), todos na UNIFEI. Externamente, a caracterização por espectroscopia Raman foi realizada no Laboratório de Espectroscopia Ótica da Universidade Federal de Brasília (UnB).

4.2.1 Preparação de diferentes composições de PU-NPsAg

Para realizar a redução do precursor, primeiramente calculou-se a massa de precursor necessária para cada formulação, de acordo com a Equação 1, onde m_{Ag} é a massa de prata e m_{PU} a massa de resíduo de PU. A quantidade de cada item utilizado na síntese está na Tabela 1.

$$\%Ag = \left(\frac{m_{Ag}}{m_{Ag} + m_{PU}} \right) \times 100 \quad (1)$$

Tabela 1 – Conteúdo utilizado na síntese de diferentes composições utilizadas no trabalho.

Amostra	Resíduo de PU (g)	Glicerol (g)	Ag⁺ (g)
PU-NPsAg 10%	1,0898	20,1045	0,1723
PU-NPsAg 20%	1,0000	20,3589	0,3732
PU-NPsAg 30%	1,1232	20,2641	0,6524
PU-NPsAg 40%	1,0775	20,3014	1,0610
PU-NPsAg 50%	1,0525	19,7410	1,5141
PU-NPsAg 60%	0,9752	19,7767	2,3800
Glicerina + Ag ⁺	0	20,0810	1,4563
PU + glicerina	1,0931	20,1409	0

O resíduo de poliuretano e o glicerol foram colocados diretamente em Erlenmeyer de 250 mL e as massas do precursor foram dissolvidas em 20 mL de água destilada, solução que foi adicionada gota a gota posteriormente. Cada Erlenmeyer ficou sob agitação à temperatura ambiente por 24 h, quando foi realizada a filtragem por gravidade para separar o sólido obtido do sobrenadante.

O sobrenadante foi estocado em tubos de ensaio com tampa, enquanto o sólido foi submetido a secagem em estufa a 100°C por 24 h. Ambos foram caracterizados posteriormente.

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR)

A técnica de FTIR foi realizada utilizando um espectrômetro Shimadzu, modelo IRTracer-100, na região de 600-4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos por refletância, utilizando-se um acessório de ATR, constituído por um cristal misto de diamante/ZnSe.

Todos os espectros foram obtidos à temperatura ambiente e apresentados a partir de gráficos que correlacionam porcentagem de transmitância (eixo das ordenadas) por número de onda (cm^{-1}) (eixo das abscissas). As amostras foram analisadas em forma de pó.

4.3.2 Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis)

A espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis) foi utilizada para caracterização do sobrenadante da síntese de PU-NPsAg. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro da Agilent, modelo Varian Cary 50 Bio. O espectro UV-Vis das amostras foi adquirido em triplicata tomando alíquotas de 1 mL de cada sobrenadante após alguns dias da síntese, utilizando cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico. O branco utilizado foi água destilada e o espectro foi obtido na região de 200 a 1000 nm.

4.3.3 Difração de Raios-X (DRX)

O difratograma de raios-X das amostras de PU-NPsAg foi obtido utilizando um difratômetro X'Pert PRO, da fabricante Malvern Panalytical, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$) e monocromador de grafite. O difratograma foi coletado na faixa de 5,00 a 90,00° (ângulo 2θ), com passo de 0,02° e velocidade de varredura de 5,0 s.passo^{-1} .

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Para o estudo da morfologia do resíduo de PU e dos materiais sintetizados, utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), no equipamento EVO MA15 (Zeiss) com feixe de elétrons de 20 kV, acoplado a um analisador de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para análise qualitativa dos elementos químicos presentes nas amostras.

4.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

Para avaliar o comportamento térmico dos produtos sintetizados e também do próprio resíduo de PU, assim como suas principais temperaturas de degradação térmica e perda de massa, usou-se a técnica de TGA, realizada no equipamento TGA-50 da Shimadzu. Foi utilizada uma massa de amostra entre 5 e 10 mg e taxa de aquecimento constante de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em cadinho de platina, na faixa de temperatura de 25 a 1000°C , em atmosfera inerte com fluxo de $25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 gasoso, para todas as composições. Além disso, apenas para o resíduo do PU e PU-NPsAg 60%, a análise foi refeita com taxa de aquecimento constante de 5 e $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ na faixa de temperatura de 25 a 600°C .

4.3.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A temperatura de transição vítreo-borrachosa foi analisada no resíduo de PU e nas composições de PU-NPsAg. As análises foram realizadas utilizando um calorímetro exploratório diferencial DSC-60 Plus da Shimadzu, em porta-amostra de alumínio, na faixa de temperatura de 25 a 200°C e em atmosfera inerte com fluxo de $25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 gasoso, para todas as composições.

4.3.7 Espectroscopia Raman

Como técnica adicional ao FTIR, os espectros Raman dos nanocompósitos PU-NPsAg foram obtidos no Laboratório de Espectroscopia Ótica da Universidade Federal de Brasília (UnB) a partir do espectrômetro Raman LabRAM HR Evolution (Horiba), equipado com microscópio confocal, CCD e lasers semicondutores sintonizados nas linhas 405, 532, 633 e 785 nm.

4.3.8 Teste de difusão em disco

Para avaliar a atividade antimicrobiana das amostras de PU-NPsAg, foi realizado o teste de difusão em disco utilizando as bactérias *Staphylococcus aureus* (gram-positiva) e *Escherichia coli* (gram-negativa), cultivadas no Laboratório de Microbiologia da UNIFEI. As amostras de PU-NPsAg foram dispersas em partes iguais de água destilada e glicerina, injetadas em discos de papel e colocadas sobre placas de Petri previamente inoculadas, e como controle positivo foram utilizados discos contendo antibióticos específicos para estas bactérias. As placas foram incubadas em estufa bacteriológica a 37°C por um período de 24 h para terem seus halos de inibição medidos com paquímetro.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 OBTENÇÃO DE DIFERENTES COMPOSIÇÕES DE RESÍDUO DE POLIURETANO COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA

O resíduo de PU macroscopicamente é um pó fino e uniforme de coloração esbranquiçada, como visto na Figura 8. Após as sínteses, este continuou em forma de pó, visivelmente mais aglomerado, porém com coloração marrom – que fica gradativamente mais escura conforme o aumento da quantidade utilizada de precursor, ilustrado na Figura 9. Essa aparência não foi alterada na secagem por estufa.

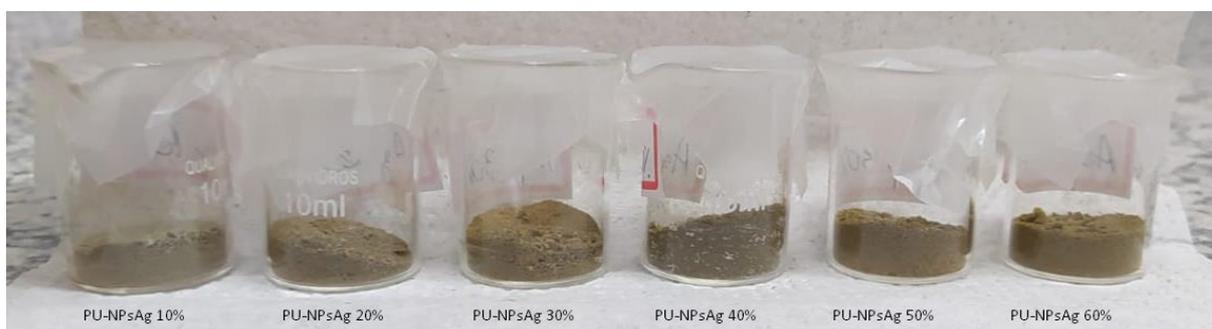


Figura 9 – Pó resultante das sínteses. Autoria própria (2023).

Já o sobrenadante da síntese, que foi guardado para posterior caracterização por UV-Vis, obteve uma coloração cinza clara após alguns dias, de aparência completamente dispersa pelos tubos, proveniente do precursor em excesso, já que não foi guardado ao abrigo da luz.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE POLIURETANO

5.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR)

Na Figura 3 foi mostrada a estrutura do polímero poliuretano, assim, as ligações químicas observadas no espectro FTIR devem corresponder à sua estrutura – como vibrações N-H e C=O.

O espectro FTIR obtido, na Figura 10, correlaciona transmitância (%) (eixo das ordenadas) por número de onda (cm^{-1}) (eixo das abscissas), entre 3500 a 650 cm^{-1} .

O assinalamento das bandas e respectivos modos de movimento vibracional são resumidos na Tabela 2.

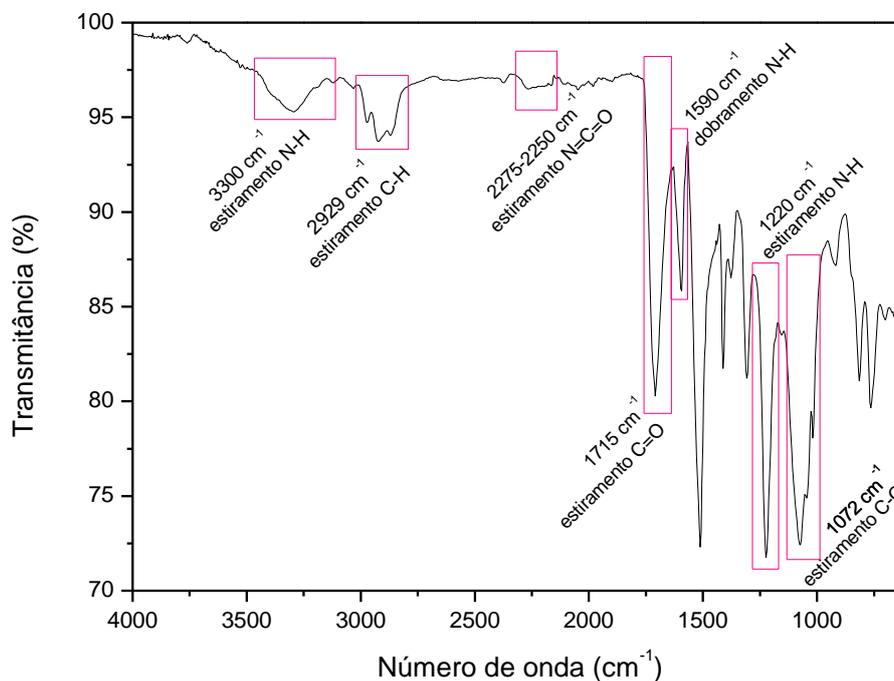


Figura 10 – Espectro FTIR do resíduo de PU.

Tabela 2 – Assinalamento de bandas do espectro FTIR mostrado na Figura 6.

Número de onda (cm ⁻¹)	Vibração da ligação química
3300	Estiramento N-H
2929	Estiramento C-H
2275-2250	Estiramento N=C=O
1715	Estiramento C=O
1590	Dobramento N-H
1220	Estiramento N-H
1072	Estiramento C-O

O espectro FTIR do resíduo de PU condiz com espectros verificados na literatura (BRESOLIN *et al*, 2017; TROVATI *et al*, 2010) para o polímero em questão,

sendo uma técnica de caracterização importante para o reconhecimento inicial do material a ser trabalhado.

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Na Figura 11, são mostradas duas micrografias do resíduo de PU com magnificação de 500 X – mesma amostra, regiões diferentes.

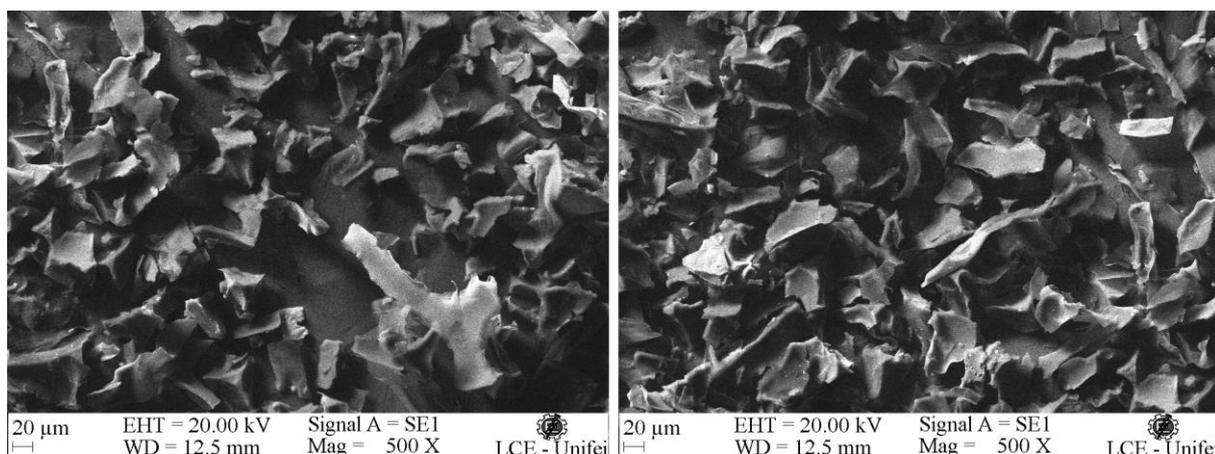


Figura 11 – Micrografias do resíduo de PU.

Com as micrografias da Figura 11, é possível observar que o resíduo de PU apresenta partículas de tamanho e formato irregular. Já com o mapeamento EDS das mesmas regiões, apresentado na Figura 12, pode-se concluir que há a presença de numerosos contaminantes, tanto de forma dispersa como de forma pontual, visto que foi encontrado um grande particulado de alumínio, em verde. A literatura mostra uma morfologia semelhante para o resíduo de PU oriundo de refrigeradores e informa sobre a existência de materiais como outros polímeros (poliestireno) e metais, como ferro, alumínio e cobre (GÓMEZ-ROJO *et al*, 2019; ZEVENHOVEN, 2004).

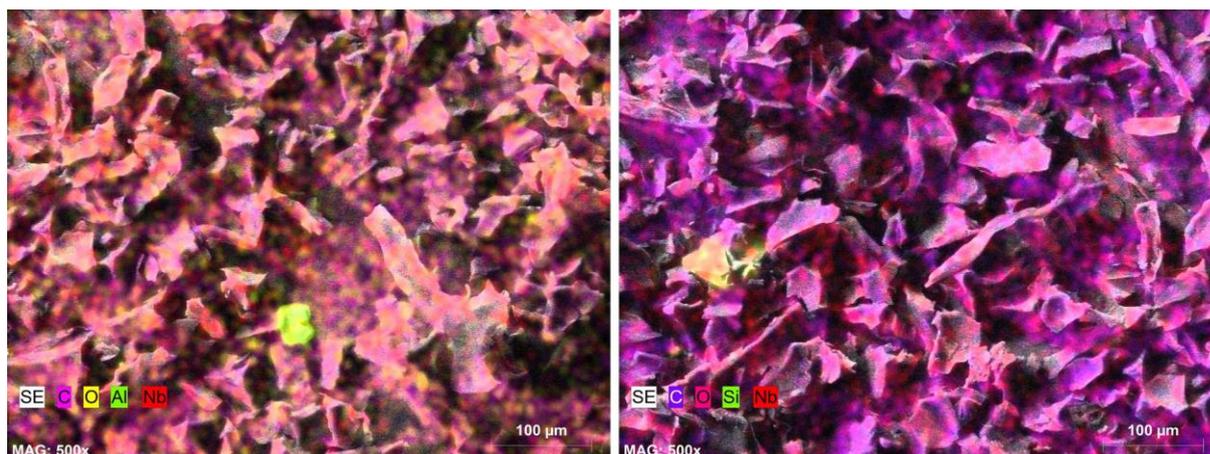


Figura 12 – Mapeamento EDS do resíduo de PU.

Na Tabela 3 é mostrada a quantidade de cada contaminante encontrado nas regiões da Figura 12.

Tabela 3 – Contaminantes presentes no resíduo de PU.

Contaminante	Região 1 (%)	Região 2 (%)
Al	0,52	-
Nb	2,27	3,28
Si	-	0,49

5.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica, propriedade importante na caracterização de materiais, foi estudada por TGA. Além de medir a mudança de massa de um material em função da temperatura, a composição de um polímero ou de um compósito de matriz polimérica também pode ser verificada por meio desta análise (AKAY, 2012).

Vários fatores, como estruturas aromáticas e reticuladas, melhoram a estabilidade térmica de polímeros, enquanto outros fatores como a presença de ligações duplas alifáticas pioram a estabilidade térmica (KRÓL *et al*, 2019). Por se tratar de uma amostra de composição desconhecida, além de ser proveniente de resíduos, é indispensável a atenção no comportamento das curvas obtidas para que a técnica de caracterização seja aproveitada ao máximo.

Os resultados obtidos na análise termogravimétrica são apresentados na forma de perda de massa (%) *versus* temperatura (°C). Além disso, a derivada dos dados

da curva de TGA (DTGA) também são apresentados, sendo útil para diferenciar os eventos térmicos de forma mais nítida.

Na Figura 13, é apresentado o comportamento térmico do resíduo de PU, em diferentes taxas de aquecimento – variando de 5 a 15°C.min⁻¹.

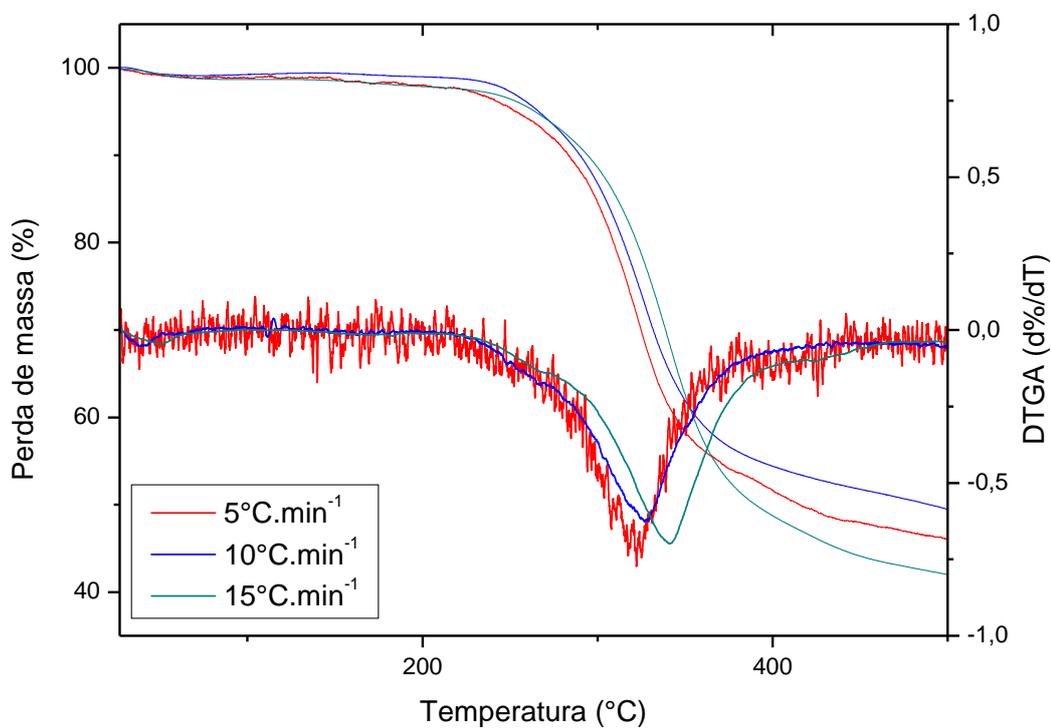


Figura 13 – Comportamento térmico do resíduo de PU em diferentes taxas de aquecimento.

Na Tabela 4 é apresentado de forma resumida as características térmicas da Figura 13.

Tabela 4 – Características das curvas apresentadas na Figura 13.

Taxa de aquecimento (°C.min⁻¹)	T_d (°C)	T_m (°C)	Resíduo* (%)	Resíduo** (%)
5	226,36	322,24	46,06	-
10	237,45	327,32	49,55	18,11
15	238,46	341,27	42,07	-

T_d: temperatura de início de degradação (curva TGA)

T_m: temperatura de máxima perda de massa (curva DTGA)

* referente a 500°C

* referente a 1000°C

A primeira temperatura de máxima perda de massa, em 40°C, sugere a eliminação de compostos de baixa massa molar, sendo atribuída a umidade.

A pirólise do MDI ocorre em 250°C, gerando outros compostos estáveis a maiores temperaturas e que auxiliam na segunda etapa de degradação (que se inicia por volta dos 500°C) (PIELISCHOWSKI *et al*, 1996), condizente com o visto experimentalmente. Como a origem do resíduo de PU utilizado neste trabalho não é conhecida, conclui-se que ele foi sintetizado provavelmente a partir de MDI (devido às temperaturas de início de degradação) juntamente com um polioli desconhecido. A Tabela 5 é útil para prever a composição de PUs sintetizados a partir de um polioli desconhecido, além de ter um melhor controle e seletividade de produtos (NISHIYAMA *et al*, 2020).

Tabela 5 – Principais produtos da pirólise de poliuretanos sintetizados a partir de MDI + polioli variado.

Referência	Componentes	Temperatura	Produtos	Observações
ESCHENBACHER <i>et al</i> , 2021	MDI, rígido (poliol éster aromático)	800°C	Olefinas de baixa massa molar, compostos oxigenados derivados do poliol poliéter, estireno e outros compostos monoaromáticos livres de heteroátomos	Pirólise em temperaturas acima de 600°C causa formações excessivas de gases em PUs
NISHIYAMA <i>et al</i> , 2020	MDI, 1,4-butanodiol, PTMG	280-340°C (a); 340- 370°C (b); 370-450°C (c)	CO ₂ , BD e MDI, onde a ponta de isocianato é dominante (a); CO ₂ , MDA, MAI, MDI, onde a ponta de amina se intensifica, além de derivados do poliol (b); MDI, MAI, MDA e derivados do poliol, cuja matriz já está completamente decomposta (c)	
STANČIN <i>et al</i> , 2019	PU rígido	500, 600 e 700°C	Compostos nitrogenados, produtos da degradação do poliuretano (álcoois, éteres, ésteres, ureia), compostos nitrogenados heterocíclicos e aminas	PU oriundo de refrigeradores Tamanho dos grãos do PU influencia na degradação
HE <i>et al</i> , 2016	MDI e poliol poliéter	800°C	H ₂ O, CO ₂ , NO ₂ , CH ₃ OCH ₃ , éteres alifáticos de cadeia longa, polióis, olefinas, nitrilas, aminas aromáticas e metilbenzeno	
KAMINSKY, 2021	MDI e óxido de propileno + polietilenoglicol	750°C	Gases (64,7%), compostos aromáticos (6,1%), nitrilas (3,5%), anilina (0,4%), outros compostos nitrogenados e oxigenados (5,2%), <i>high boiling oil</i> (14,2%), água (3,6%) e fuligem (2,2%)	

A partir da Tabela 4, foi possível calcular a energia de ativação de degradação do resíduo de PU por meio da análise do gráfico na Figura 14 e pelo uso da Equação de Arrhenius (Equação 2) linearizada.

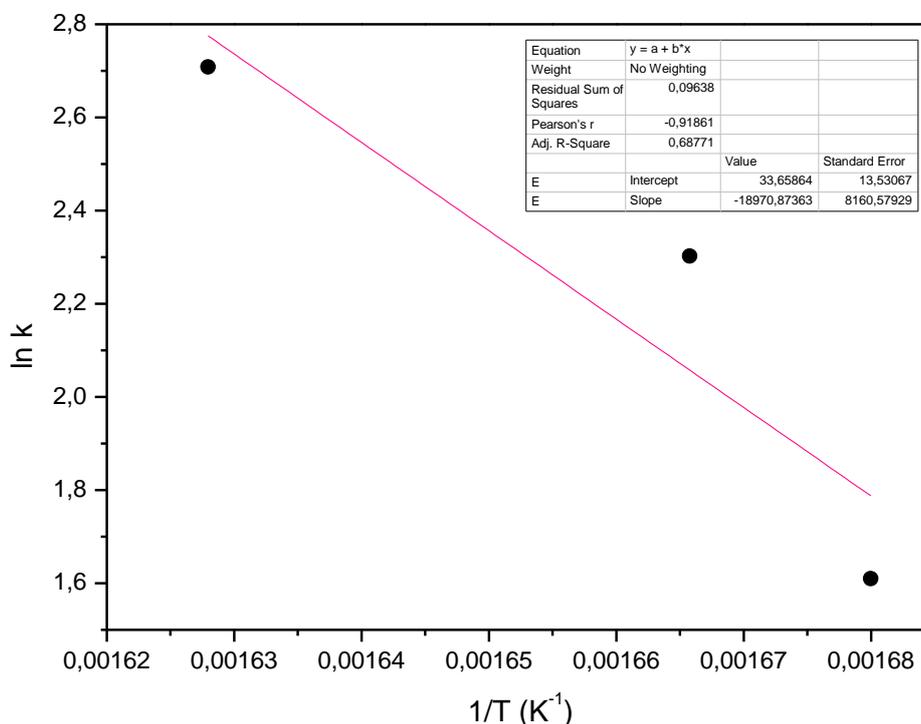


Figura 14 – Energia de ativação do resíduo de PU.

$$k = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (2)$$

Onde k é a velocidade de aquecimento ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$), A o fator de frequência, E_a a energia de ativação, R a constante dos gases, $8,314 \text{ J/molK}$ e T (K) a temperatura de máxima decomposição.

A energia de ativação encontrada foi de $175,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$, coerente com estudos já presentes na literatura para resíduo de poliuretano oriundo de refrigeradores (YAO *et al*, 2020). Este estágio de degradação pode ser relacionado à quebra de ligações uretanas (BIANCHI *et al*, 2005).

5.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica de calorimetria exploratória diferencial é útil para determinar propriedades térmicas de um material, fundamentada na medição do fluxo de calor na

amostra em relação a uma referência inerte de acordo com o aumento de temperatura, onde a amostra pode absorver ou liberar calor. Na caracterização de polímeros, a técnica pode identificar transições térmicas de fase de primeira ordem (temperatura de fusão e entalpia de fusão, segunda ordem (temperatura de transição vítrea-borrachosa), além de reações químicas de cura ou degradação. Portanto, é uma técnica de grande valor para análise cinética (ABD-ELGHANY *et al*, 2018).

A Figura 15 mostra a curva DSC do resíduo de PU, com 1ª e 2ª varredura.

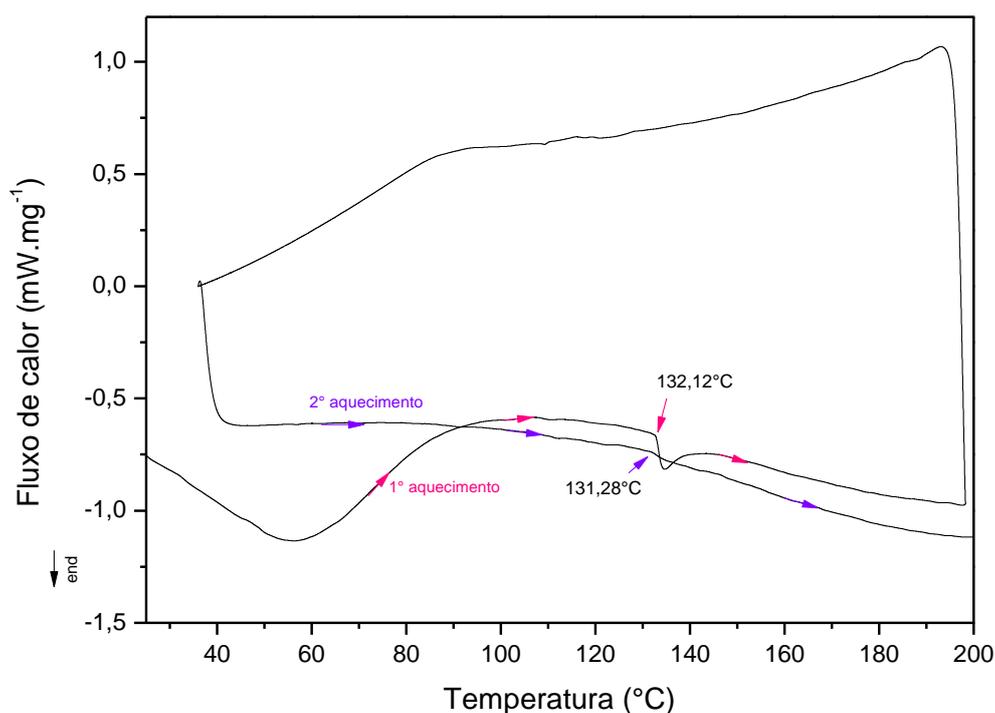


Figura 15 – Curva DSC do resíduo de PU.

No segundo aquecimento, já eliminado o histórico térmico da amostra, é possível concluir que sua temperatura de transição vítrea-borrachosa é de 131,28°C. A amostra não exibe picos de fusão nem de cristalização claramente definidos, assim confirmando a natureza amorfa do resíduo.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE POLIURETANO COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA

5.3.1 Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis)

A Figura 16 mostra o espectro UV-vis na faixa de 250 a 400 nm do sobrenadante das sínteses de PU-NPsAg, em todas as diferentes porcentagens sintetizadas, além de duas amostras comparativas: PU + glicerina e AgNO₃ + glicerina.

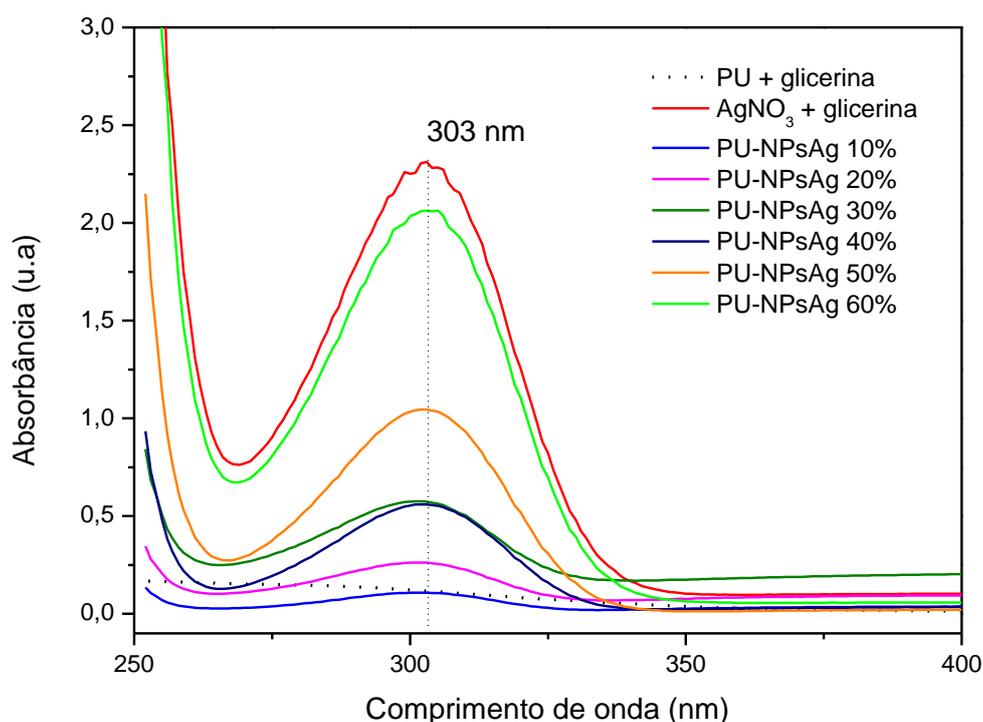


Figura 16 – Espectro UV-Vis de 250 a 400 nm, do sobrenadante da síntese.

O espectro UV-Vis obtido das amostras mostra um pico em 303 nm, que é atribuído à prata iônica, o que mostra que parte da Ag⁺ não foi convertida a NPsAg. Ao fazer uma ampliação do espectro na faixa de 350 nm a 400 nm, como mostra a Figura 17, é possível observar uma banda larga de absorção em torno de 375 nm. Esta banda confirma que uma pequena concentração de NPsAg permaneceu no sobrenadante. As NPsAg geralmente apresentam uma banda de absorção característica no UV-Vis devido ao fenômeno de ressonância de plasmons de superfície (SPR) (ADRIANTO *et al*, 2022). Essa banda ocorre entre 380–450 nm para

nanopartículas esféricas, dependendo do tamanho, forma, e do meio em que estão dispersas (SATO-BERRÚ *et al*, 2009; IVANOV, 2019).

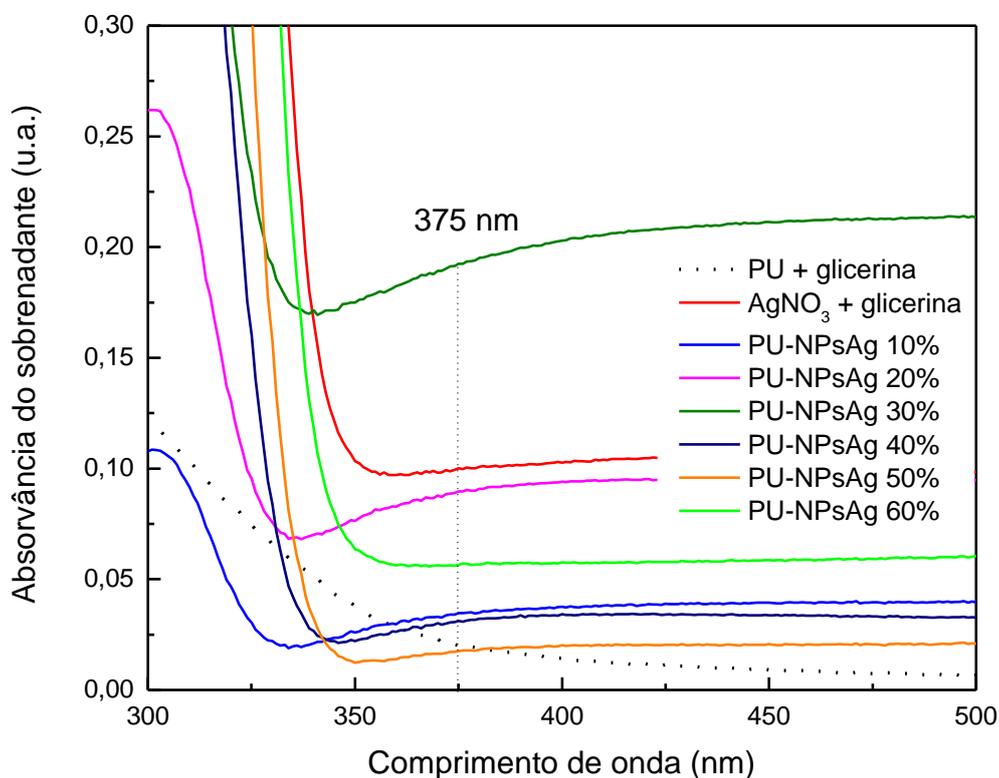


Figura 17 – Espectro UV-Vis de 300 a 500 nm, do sobrenadante da síntese.

A partir da absorvância da banda de absorção de AgNO_3 em 303 nm e sua relação com a concentração, por meio da Lei de Lambert-Beer (Equação 3) pode-se concluir com aproximação a concentração de íons Ag^+ no sobrenadante e, conseqüentemente, a concentração de NPsAg no PU.

$$A = \varepsilon bC \quad (3)$$

Onde A é absorvância, ε absorvância molar, b caminho ótico e C concentração. Conhecendo ε , é possível chegar ao valor da concentração de íons Ag^+ no sobrenadante. A Figura 18 mostra a relação entre o máximo de absorvância da banda de 303 nm e a concentração inicial de Ag^+ utilizada na síntese (Tabela 1). O ajuste destes dados à Lei de Lambert-Beer permite o cálculo de ε .

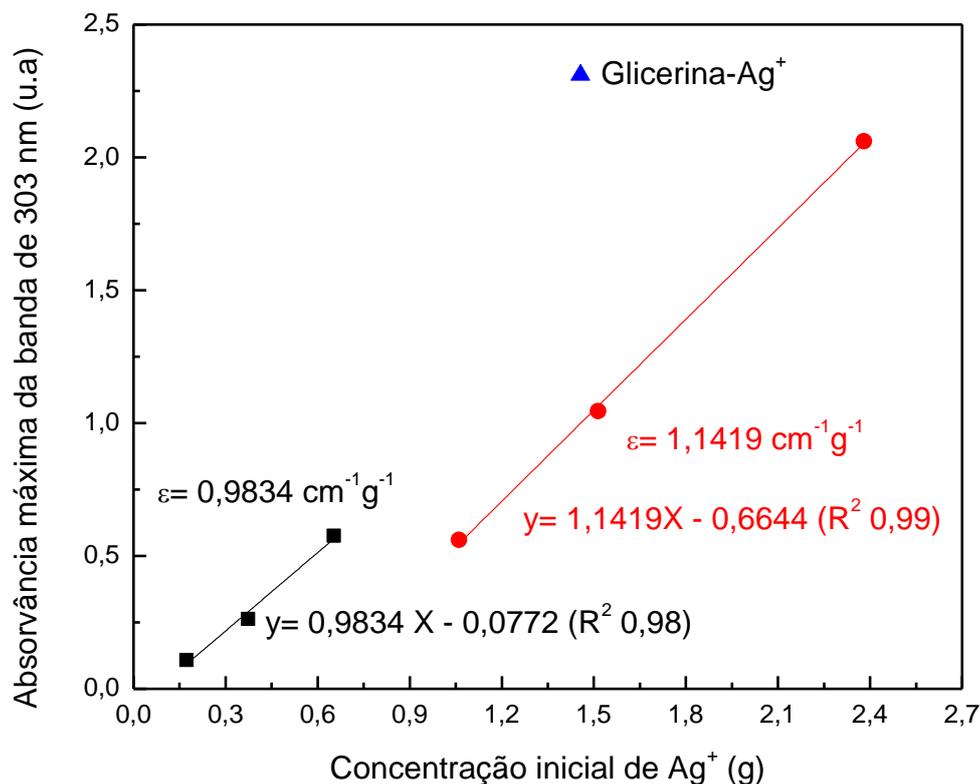


Figura 18 – Lei de Lambert-Beer na banda de absorção de 303 nm.

Existem dois comportamentos diferentes, portanto os valores da regressão linear foram ajustados separadamente. Para baixas concentrações, obteve-se uma absorvidade molar de $0,9834 \text{ cm}^{-1}\text{g}^{-1}$, enquanto para altas concentrações o valor foi de $1,1419 \text{ cm}^{-1}\text{g}^{-1}$. O valor de absorvidade obtido para altas concentrações não é confiável, porque a Lei de Lambert-Beer é utilizada apenas para absorvâncias abaixo de 1. A absorvidade molar está relacionada com a interação entre os íons, logo é esperado que ela aumente à medida de uma maior interação. Já o alto valor da absorvância do sistema Glicerina + Ag⁺ não se ajusta a nenhum dos dados anteriores, manifestando um desvio da Lei de Lambert-Beer. Desvios da Lei de Lambert-Beer são esperados em sistema de alta concentração, sendo possível concluir que o sistema Glicerina + Ag⁺ não reduziu os íons Ag⁺ a NPsAg, confirmando a ação redutora do resíduo de PU.

A Tabela 6 mostra que se pode definir a concentração de NPsAg no resíduo a partir dos íons Ag⁺ no sobrenadante. Os dados mais confiáveis são para os 3 primeiros sistemas, que estão dentro das exigências da Lei de Beer.

Tabela 6 – Cálculo da conversão de NPsAg no resíduo de PU via Ag⁺ no sobrenadante.

Amostra	Ag ⁺ (g) Inicial	Absorbância $\lambda_{\text{máx}}$ banda 303 nm	Ag ⁺ (g) Sobrenadante	NPsAg (g) Resíduo PU	Teor NPsAg (%)
PU-NPsAg 10%	0,1723	0,1084	0,1066	0,0657	6,03
PU-NPsAg 20%	0,3732	0,2620	0,2577	0,1155	11,55
PU-NPsAg 30%	0,6524	0,5760	0,5664	0,0859	7,65
PU-NPsAg 40%	1,0610	0,5600	0,6395	0,4215	39,12
PU-NPsAg 50%	1,5141	1,0450	1,1933	0,3208	30,48
PU-NPsAg 60%	2,3800	2,0600	2,3523	0,0276	2,84
Glicerina + Ag ⁺	1,4563	2,3100	2,6378	-	-

5.3.2 Difração de Raios-X (DRX)

O difratograma do pó de PU-NPsAg 60% (Figura 19) mostra picos de difração nos ângulos 2θ igual a 38,01, 44,21, 64,35 e 77,27°, correspondendo aos planos cristalográficos [111], [200], [220] e [311], respectivamente. Estes planos cristalográficos correspondem ao padrão cristalino de NPsAg, enquanto os picos de difração em 32,18, 46,11, 54,19 e 56,52° referem-se ao precursor da síntese, AgNO₃, que pode não ter sido reduzido em sua totalidade (MEHTA *et al*, 2017). O ombro centrado por volta de 20° é atribuído ao resíduo de PU (DIAS *et al*, 2010; TROVATI *et al*, 2010; STRANKOWSKI *et al*, 2016), enquanto o pico de difração em 72,75° não foi identificado, sendo atribuído às impurezas metálicas presentes no resíduo.

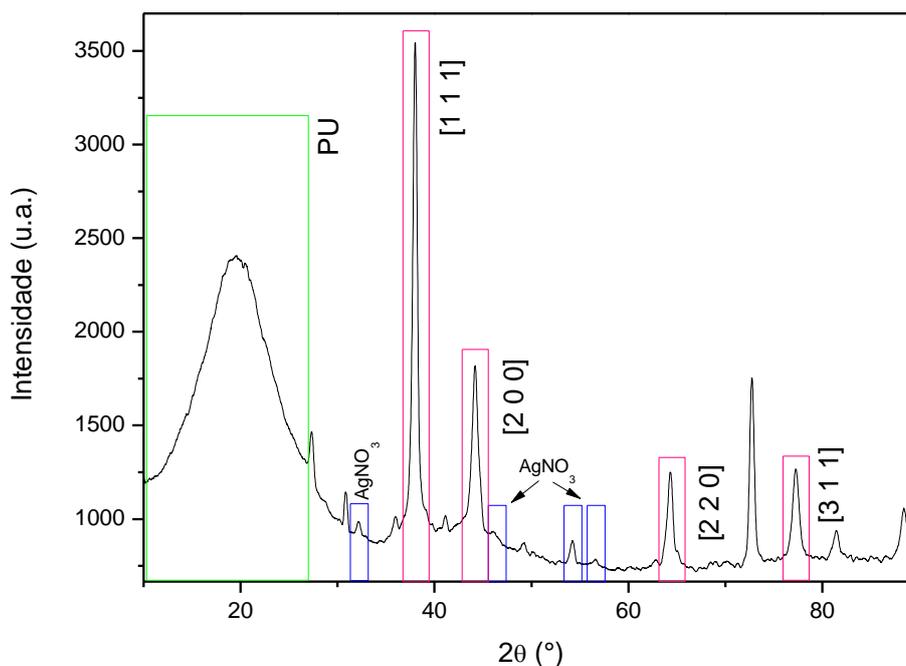


Figura 19 – Difratoograma do pó de PU-NPsAg 60%.

Para determinar o tamanho médio dos cristallitos de NPsAg presentes no sólido analisado por DRX, utiliza-se a equação de Scherrer (Equação 4) (SOTO-ROBLES *et al*, 2019).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta(2\theta)\cos\theta} \quad (4)$$

Onde D é o diâmetro das partículas, k é a constante de Scherrer, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, β é a largura a meia altura do pico de difração de maior intensidade e θ o ângulo de difração de Bragg.

Analisou-se o pico centrado em 38,01°, de maior intensidade e relativo às NPsAg, em todas as amostras analisadas por DRX (PU-NPsAg 10, 20, 40, 60%) e determinou-se a largura a meia altura (FWHM) utilizando o *software OriginPro 8.5*. Os parâmetros utilizados na equação de Scherrer e tamanho médio do cristallito estão na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros utilizados na equação de Scherrer e tamanho médio do cristalito.

Amostra	2 θ (°)	θ (rad)	FWHM (rad)	D (nm)
PU-NPsAg 10%	38,13	0,33	0,0115	12,58
PU-NPsAg 20%	38,01	0,33	0,0134	10,80
PU-NPsAg 40%	37,99	0,33	0,0146	9,915
PU-NPsAg 60%	38,01	0,33	0,0150	9,983
Tamanho médio do cristalito				10,82

Algumas propriedades dos materiais, como por exemplo reatividade, atividade antimicrobiana e condutividade elétrica, são afetadas pelo tamanho das nanopartículas (RAO *et al*, 2002). O tamanho médio das NPsAg sintetizadas se aproxima ao de outro nanocompósito contendo poliuretano e NPsAg, onde os autores destinam seu uso como um sensor (ISACHENKO, 2020).

5.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Na Figura 20 é mostrada a micrografia da amostra PU-NPsAg 10% com magnificação de 2000 X.

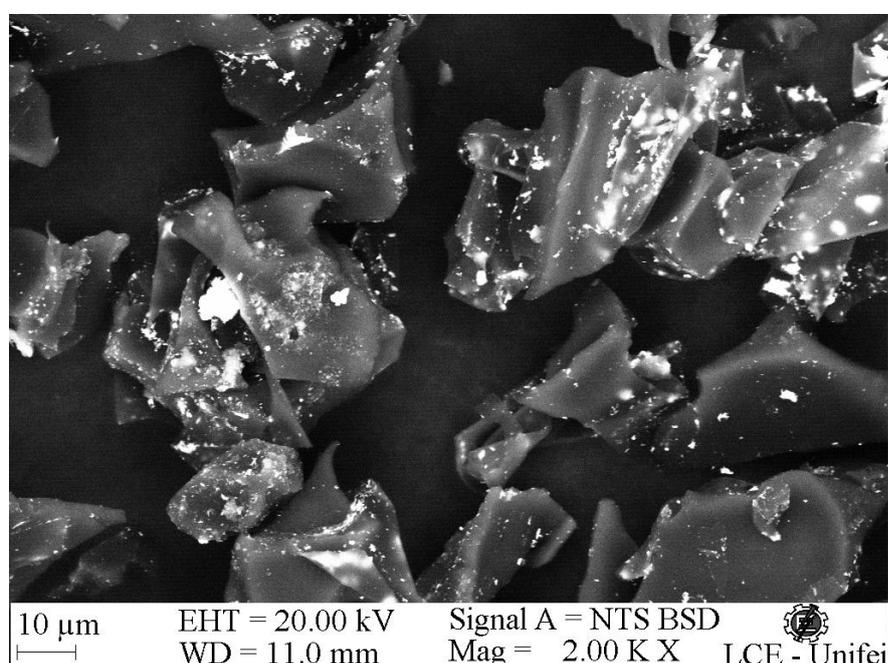


Figura 20 – Micrografia da amostra PU-NPsAg 10%.

Com a micrografia da Figura 20, é possível observar que o resíduo de PU ainda apresenta partículas de tamanho e formato irregular, inalteradas após a redução do precursor (AgNO_3). O destaque da micrografia é para as manchas similares a respingos de tinta, que quando feito o mapeamento por EDS (Figura 21) pôde-se verificar que contém prata, confirmando que as nanopartículas foram dispersas por todo o resíduo de PU. A morfologia é similar para todas as amostras, de 10 a 60% de PU-NPsAg.

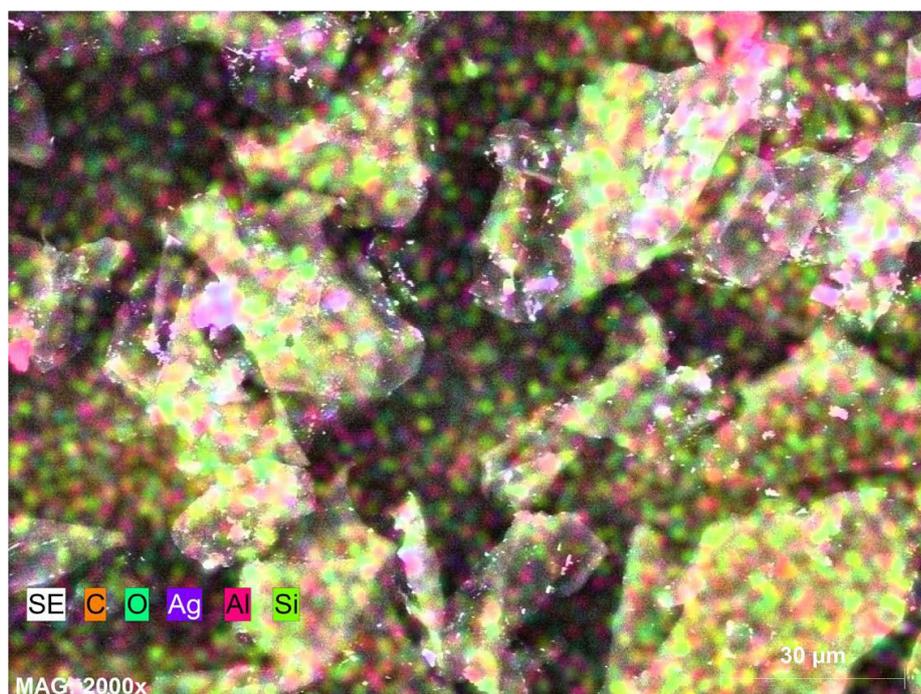


Figura 21 – Mapeamento EDS da amostra PU-NPsAg 10%.

Na Tabela 8 é mostrada a quantidade de cada elemento químico presente na região da Figura 21.

Tabela 8 – Elementos químicos presentes no mapeamento da Figura 21.

Elemento	Quantidade (%)
C	73,59
O	22,73
Al	0,38
Si	0,07
Ag	3,24

5.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

Assim como no resíduo de PU, também foi feita a análise termogravimétrica dos nanocompósitos PU-NPsAg. As Figuras 22 e 23 mostram as curvas TGA e DTGA destas amostras, respectivamente. A Tabela 9 resume os eventos térmicos das Figuras 22 e 23 para melhor compreensão.

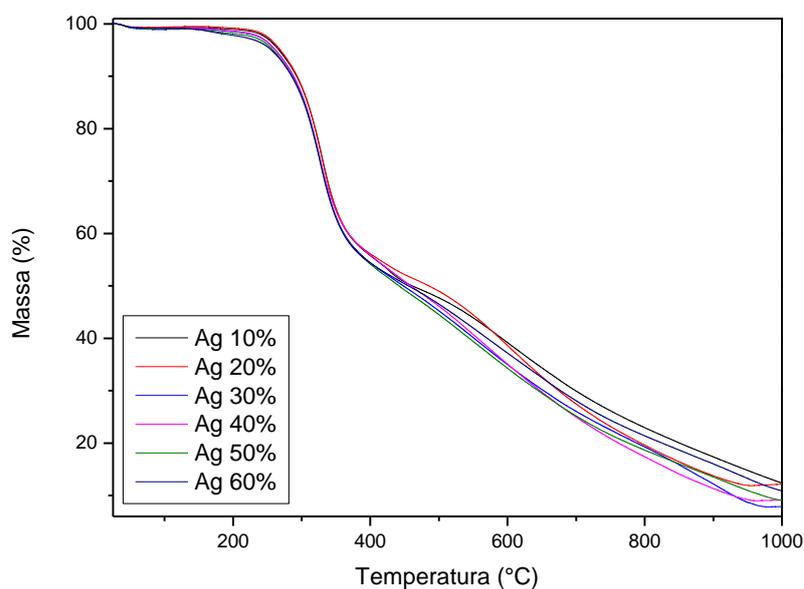


Figura 22 – Curvas TGA das amostras PU-NPsAg 10 a 60%.

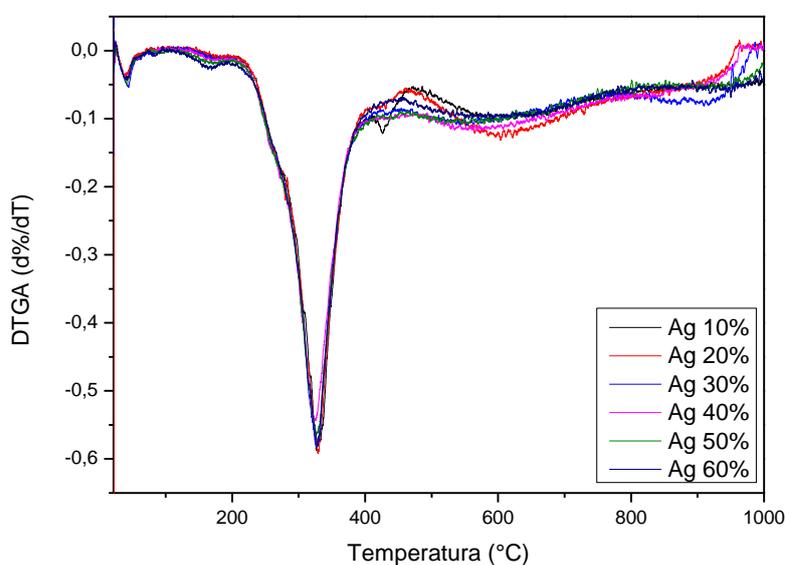


Figura 23 – Curvas DTGA das amostras PU-NPsAg 10 a 60%.

Tabela 9 – Características das curvas TGA e DTGA (Figuras 22 e 23).

Amostra	T _d (°C)	T _m (°C)	Resíduo* (%)
PU-NPsAg 10%	229,63	327,30	12,44
PU-NPsAg 20%	229,46	328,83	12,15
PU-NPsAg 30%	231,63	328,15	7,87
PU-NPsAg 40%	229,89	325,62	9,12
PU-NPsAg 50%	230,26	326,99	9,17
PU-NPsAg 60%	234,11	329,31	11,01

T_d: temperatura de início de degradação (curva TGA)

T_m: temperatura de máxima perda de massa (curva DTGA)

* referente a 1000°C

A adição de NPsAg acarretou em uma pequena diminuição da temperatura de início de degradação quando comparado com o resíduo de PU, aproximadamente 7°C abaixo. Além disso, pode-se concluir que quando se refere à utilização de taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e análise feita até 1000°C, as NPsAg auxiliam visivelmente na degradação do resíduo de PU, tendo uma diminuição de quase 10% na massa do resíduo final da análise.

Para fins de comparação com o resíduo de PU, foi realizada também a análise da energia de ativação com uma das amostras contendo NPsAg – a amostra PU-NPsAg 60%. O comportamento térmico da amostra em diferentes taxas de aquecimento é mostrado na Figura 24.

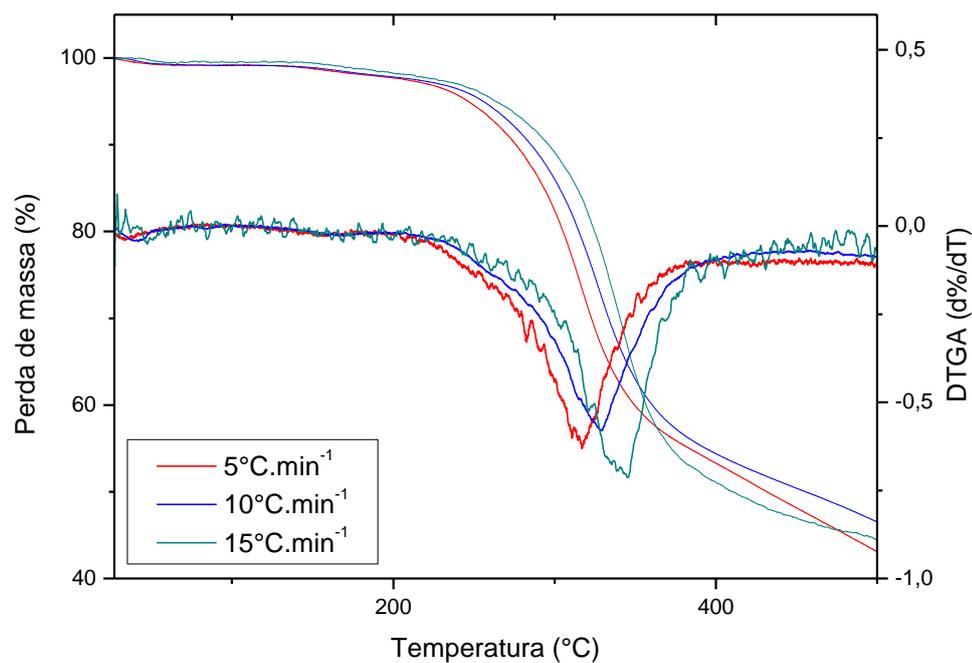


Figura 24 – Comportamento térmico da amostra PU-NPsAg 60% em diferentes taxas de aquecimento.

Na Tabela 10 é apresentado de forma resumida as características térmicas da Figura 24.

Tabela 10 – Características das curvas apresentadas na Figura 24.

Taxa de aquecimento (°C.min⁻¹)	T_d (°C)	T_m (°C)	Resíduo* (%)
5	229,14	317,08	43,14
10	234,11	329,31	46,56
15	239,78	346,25	44,55

T_d: temperatura de início de degradação (curva TGA)

T_m: temperatura de máxima perda de massa (curva DTGA)

* referente a 500°C

A partir da Tabela 10, foi possível calcular a energia de ativação de degradação da amostra PU-NPsAg 60% por meio da análise do gráfico na Figura 25 e da Equação 2.

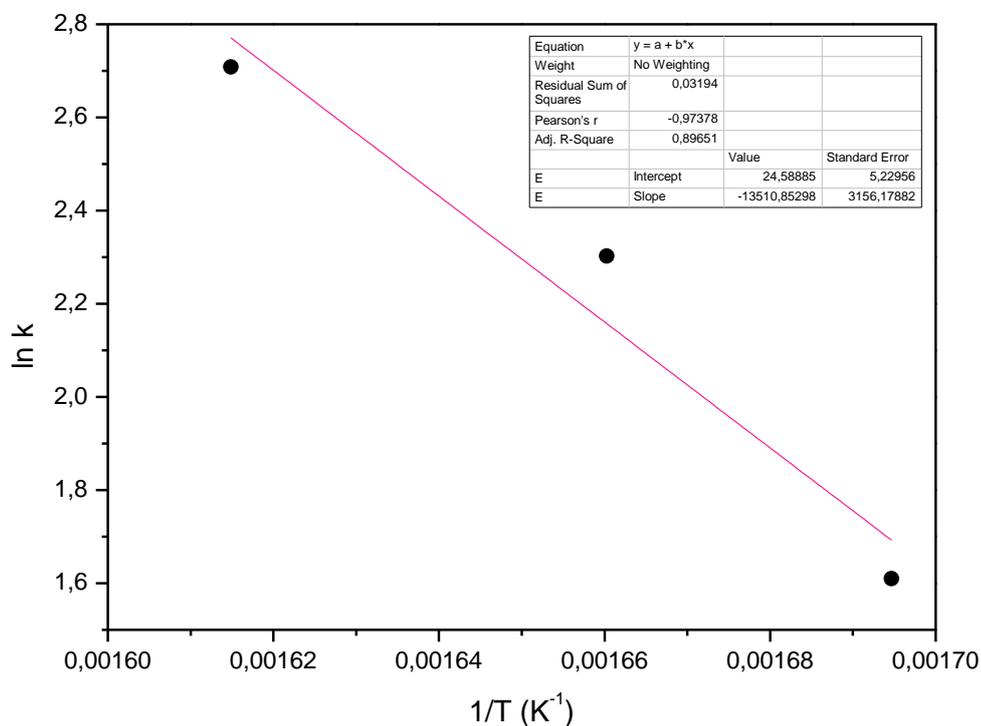


Figura 25 – Energia de ativação da amostra PU-NPsAg 60%.

Resultando em uma energia de ativação de $112,33 \text{ kJ.mol}^{-1}$, que quando comparado ao resíduo de PU (de $175,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$), é significativamente menor. Isso indica que é preciso menos energia para o início de degradação térmica.

5.3.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

De forma análoga ao item 5.2.4, também foram analisados os nanocompósitos PU-NPsAg. A Figura 26 mostra a curva DSC da amostra PU-NPsAg 10%.

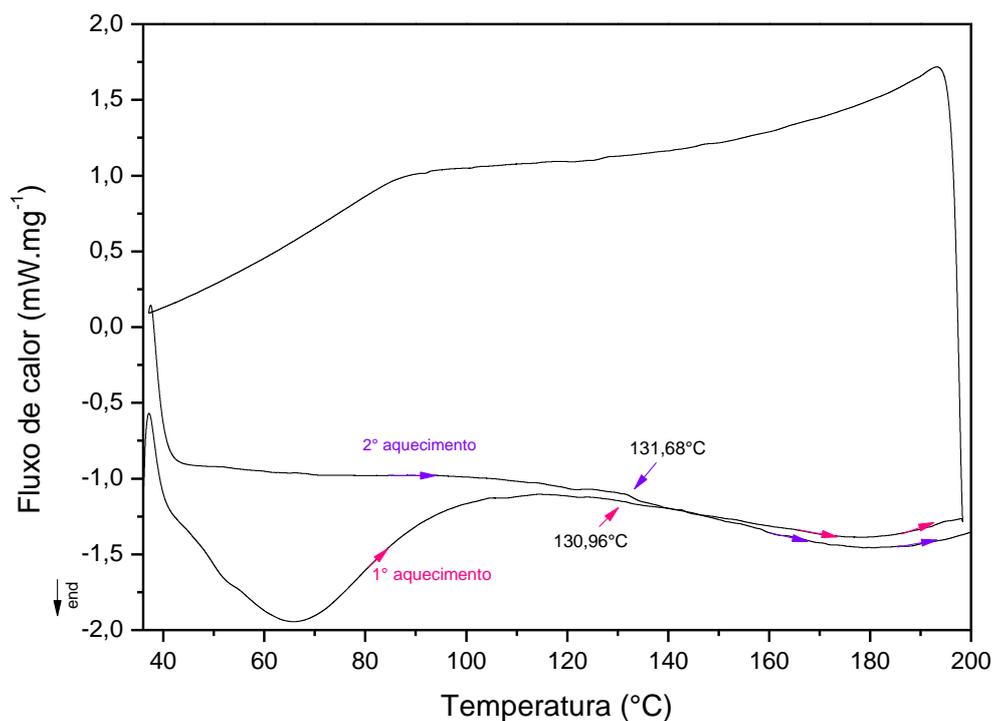


Figura 26 – Curva DSC da amostra PU-NPsAg 10%.

As demais amostras apresentaram comportamento muito similar e os dados obtidos em cada curva são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Eventos térmicos das amostras PU-NPsAg 10 a 60%.

Amostra	1ª varredura T_g (°C)	2ª varredura T_g (°C)
PU-NPsAg 10%	130,96	131,68
PU-NPsAg 20%	130,35	131,05
PU-NPsAg 30%	131,33	132,66
PU-NPsAg 40%	131,92	131,74
PU-NPsAg 50%	131,43	131,88
PU-NPsAg 60%	131,78	131,84

T_g : temperatura de transição vítreo-borrachosa

Como conclusão da Tabela 11, pode-se dizer que a adição das NPsAg, em todas as proporções, não afetou significativamente a temperatura de transição vítreo-borrachosa do resíduo de PU, que foi de 131,28°C (Figura 15).

5.3.6 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR)

O espectro FTIR obtido do resíduo de PU mostra as bandas esperadas para o composto, já discutido em 5.2.1. Já nos nanocompósitos, os espectros revelaram a alteração na intensidade de algumas bandas quando comparadas às do PU, evidenciando que os grupos funcionais relativos a elas foram capazes de atuar como um agente redutor do precursor metálico. As Figuras 27, 28 e 29 mostram os espectros obtidos nas regiões de 3500 a 2750 cm^{-1} , 2500 a 1900 cm^{-1} e 1900 a 650 cm^{-1} respectivamente, com transmitância normalizada (de 0 a 1). O assinalamento das bandas é o mesmo da Tabela 2, relativa ao resíduo de poliuretano.

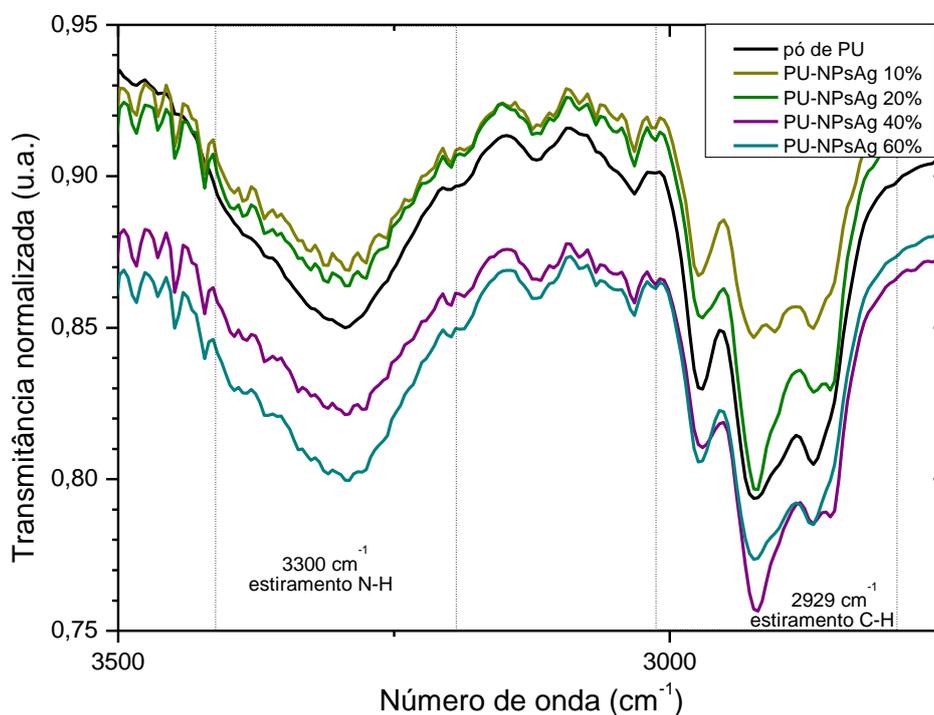


Figura 27 – Espectro FTIR do resíduo de PU e dos nanocompósitos PU-NPsAg, na região de 3500 a 2750 cm^{-1} .

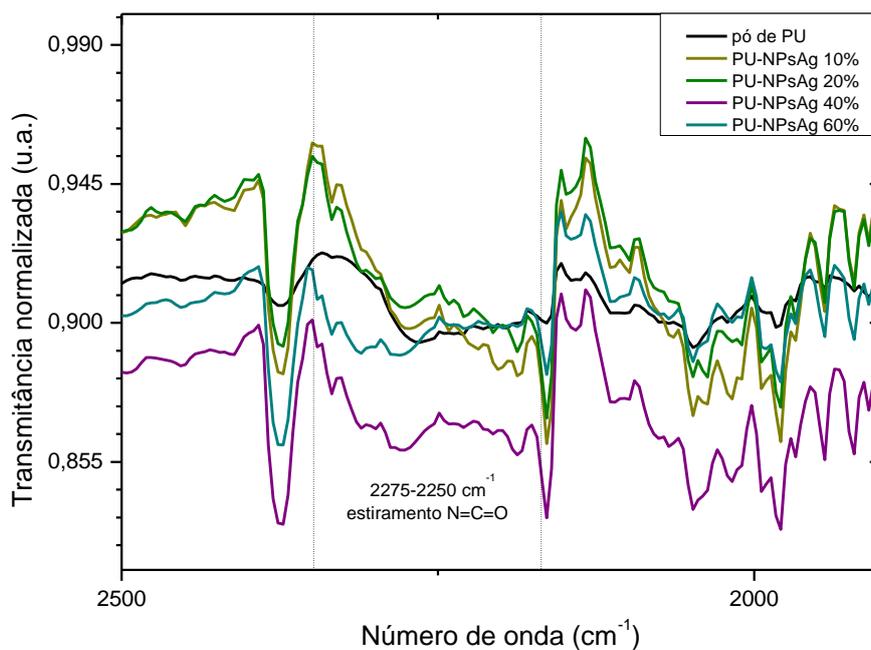


Figura 28 – Espectro FTIR do resíduo de PU e dos nanocompósitos PU-NPsAg, na região de 2500 a 1900 cm^{-1} .

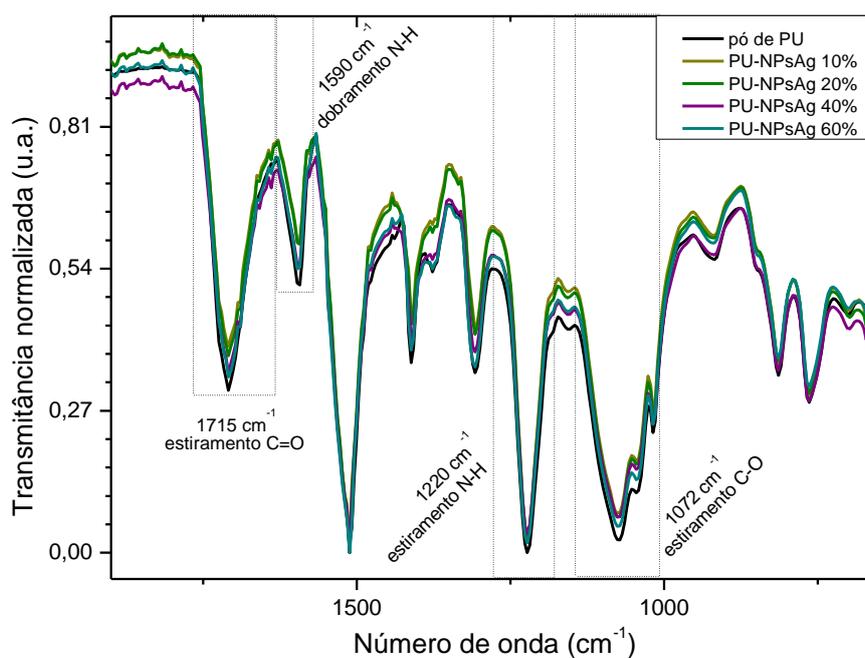


Figura 29 – Espectro FTIR do resíduo de PU e dos nanocompósitos PU-NPsAg, na região de 1900 a 650 cm^{-1} .

A região de 3500 a 2750 cm^{-1} (Figura 27) corresponde a vibrações de estiramento O-H e N-H (CUNHA *et al*, 2004), cujas bandas tiveram uma diminuição de intensidade nos nanocompósitos, sugerindo que esses grupos funcionais tiveram participação na síntese das NPsAg (ADRIANTO *et al*, 2022) – comportamento mais aparente nas amostras com maior teor de Ag.

Associada a vibrações de estiramento C-H, a região de 2500 a 1900 cm^{-1} (Figura 28) apresentou alterações sutis, relativa a modificações na matriz do PU. A região de 1900 a 650 cm^{-1} (Figura 29) corresponde a bandas de estiramento e deformação de grupos como C=O (CUNHA *et al*, 2004; SMITH, 2023).

Algumas bandas que poderiam ser úteis para a caracterização sofrem *multi-peak overlap* (sobreposição de picos), se tornando inviáveis para tal, como isocianato simétrico e dobramento CH_2 (ambas por volta de 1445 cm^{-1}), amida I e carbonila, além de amida II e III, também em regiões próximas um do outro (SMITH, 2023).

5.3.7 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras de PU-NPsAg são exibidos na Figura 30. A intensidade Raman foi normalizada (de 0 a 1) e as bandas de interesse estão destacadas. A seguir, a Tabela 12 contém o assinalamento das bandas.

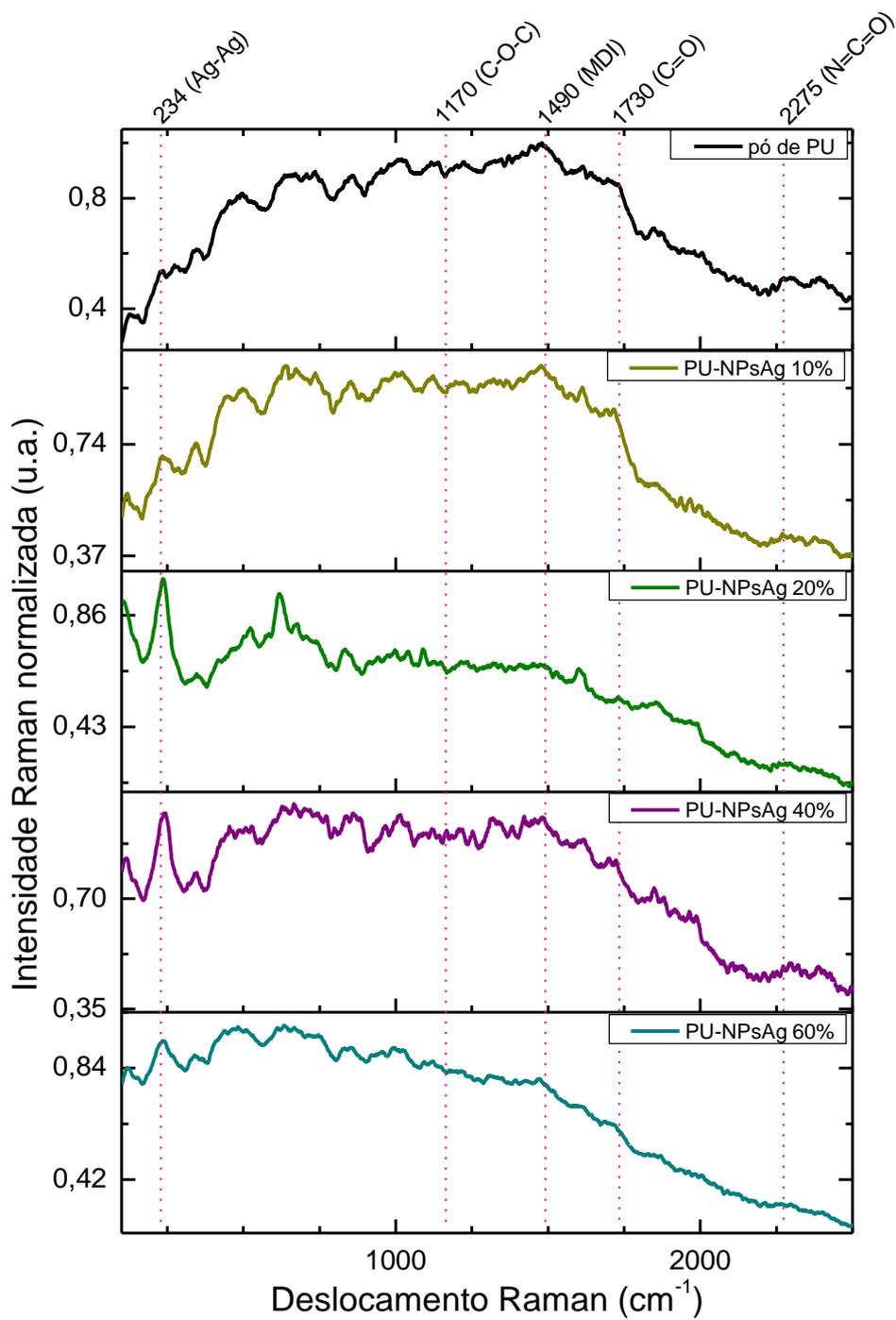


Figura 30 – Espectros Raman das amostras de PU-NPsAg.

Tabela 12 – Assinalamento das bandas dos espectros Raman obtidos.

Deslocamento Raman (cm ⁻¹)	Vibração associada
234	Ag-Ag
1170	C-O-C (uretano)
1490	MDI
1730	C=O (uretano)
2275	N=C=O (isocianato)

A banda em 234 cm⁻¹ é atribuída às vibrações Ag-Ag (SATO-BERRÚ *et al*, 2009) e está presente no espectro Raman das amostras de PU-NPsAg, mas não no de resíduo de PU. Além disso, existe uma variação na intensidade relativa da banda conforme o aumento da concentração de Ag utilizada, sugerindo então um aumento da quantidade de nanopartículas formadas.

As demais bandas complementam o que foi observado nos espectros FTIR, onde percebe-se mudanças em suas intensidades relativas, como nas bandas atribuídas a C=O (1730 cm⁻¹) e N=C=O (2275 cm⁻¹), grupos que sofreram reações durante a síntese das NPsAg (CUNHA *et al*, 2004; STRANKOWSKI *et al*, 2016).

Técnicas espectroscópicas possuem vantagens sobre as demais para determinadas situações, como a capacidade de monitorar reações rápidas com diversas diferenças na composição química de uma só vez. Por isso, técnicas como espectroscopia Raman e FTIR são bastante utilizadas no monitoramento de cinética de polimerização de poliuretanos. Neste estudo, utilizou-se o mesmo princípio – síntese de NPsAg é avaliada pelo monitoramento de certas bandas, neste caso, a banda referente ao isocianato (STRANKOWSKI *et al*, 2016).

As duas técnicas diferem em relação à intensidade da banda de isocianato. Na região do infravermelho ela é uma banda intensa, enquanto no Raman a mesma banda quase se funde com a *baseline* do espectro, ambas as situações ocorrendo em 2275 cm⁻¹ (PARNELL *et al*, 2003).

O espectro também revela que o componente de diisocianato utilizado na fabricação deste PU foi o MDI (GAZIL *et al*, 2023). A banda de 1490 cm⁻¹ está

relacionada a vibrações do isômero 4,4'-MDI, conhecido como “MDI puro”. Também existem os isômeros 2,2' e 2,4'-MDI, onde a posição do grupo isocianato é alterada, assim como suas propriedades – principalmente a reatividade. Quando o grupo funcional está na posição 4,4', o isômero é quase 4 vezes mais reativo do que o isômero 2,2' (GRUNWALD, 1999; PARNELL *et al*, 2003). A Figura 31 mostra a estrutura dos isômeros do MDI, ordenados de maior reatividade para menor reatividade.

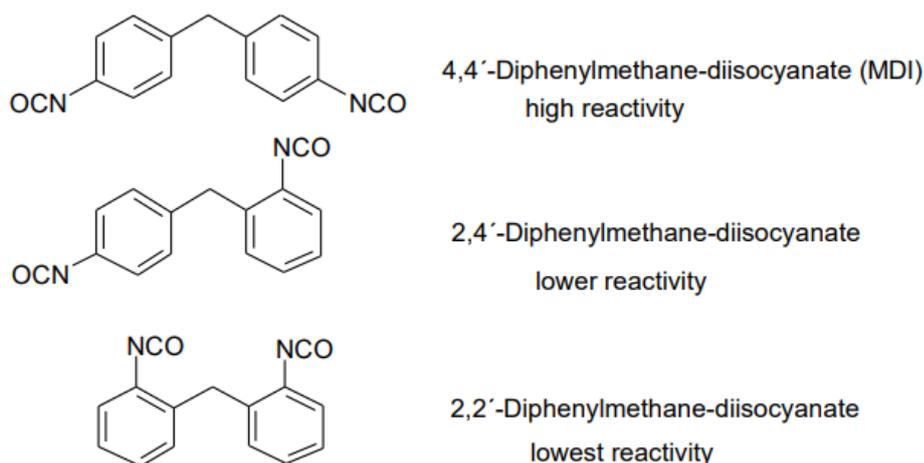


Figura 31 – Isômeros do MDI e as reatividades correspondentes. Fonte: GRUNWALD, 1999.

Na Figura 32 é mostrada a estrutura do poliuretano estudado, após todas as técnicas de caracterização utilizadas. Em destaque, está a função uretano.

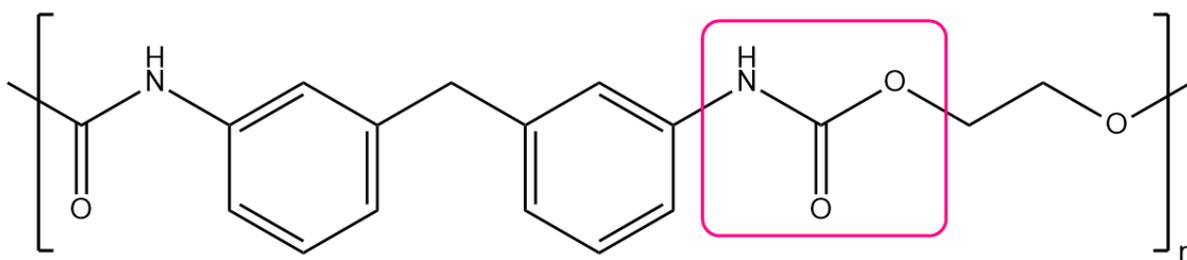


Figura 32 – Estrutura do poliuretano estudado, sintetizado a partir de MDI.

5.3.8 Atividade microbiológica pelo teste de difusão em disco

As Figuras 33 e 34 exibem os resultados do teste de difusão em disco. A Figura 33 é relativa aos testes com a bactéria gram-positiva *S. aureus* e a Figura 34, aos testes com a bactéria gram-negativa *E. coli*.

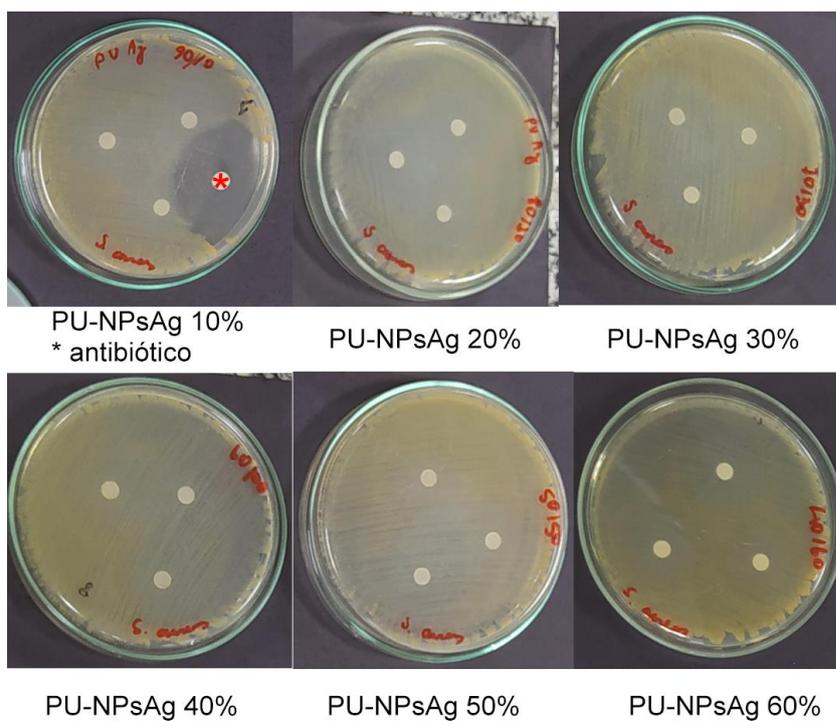


Figura 33 – Resultado do teste de difusão em disco com a bactéria *S. aureus*.

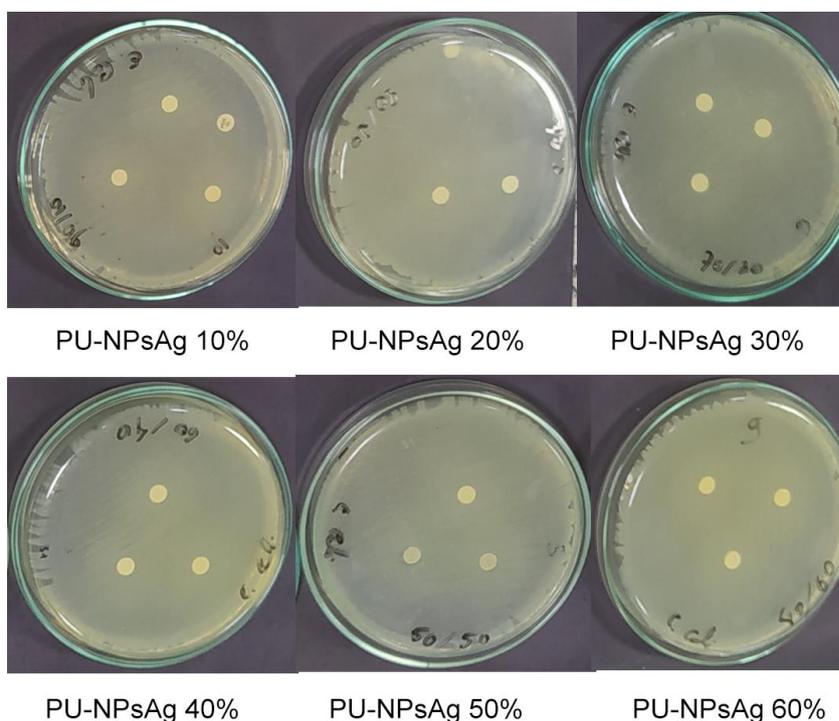


Figura 34 – Resultado do teste de difusão em disco com a bactéria *E. coli*.

Os resultados obtidos não apresentaram halos de inibição claros ao redor dos discos contendo PU-NPsAg, indicando ausência de atividade antibacteriana. Porém, as NPsAg são reconhecidas na literatura pelo amplo espectro de atividade

antimicrobiana, sendo eficazes inclusive contra *S. aureus* e *E. coli* – logo, o esperado seria que as amostras possuíssem caráter bactericida (SAVELYEV *et al*, 2017; GARCIA, 2011).

A técnica utilizada analisa a difusão dos componentes antimicrobianos em meio sólido (ágar), portanto materiais como o PU-NPsAg podem ter erros de interpretação devido à presença de agentes orgânicos, que atuam pela migração (RABELLO, 2013). Além das normas específicas como ASTM G21-90; G22-76 e G29-90, que determinam a resistência a fungos, bactérias e algas respectivamente, a técnica de avaliação da Concentração Inibitória Mínima (MIC), que é feita em meio líquido, poderia ser útil para confirmar a atividade antibacteriana neste caso, já que a difusão não seria um ponto que influenciaria na análise (BALOUIRI *et al*, 2015). A Tabela 13 compara ambas as técnicas citadas em diversos pontos.

Tabela 13 – Comparação das técnicas de difusão em disco e MIC.

	Difusão em disco	MIC
Quantificação	Técnica qualitativa	Técnica quantitativa
Meio	Sólido	Líquido
Sensibilidade	Requer maior concentração do agente	Permite análise de concentrações muito baixas do agente
Reprodutibilidade	Resultados influenciados por diversos fatores (umidade, taxa de difusão, etc)	Condições controladas e padronizadas, facilitando a reprodução de dados
Literatura	Usado menos frequentemente para comparação direta	Amplamente utilizado, facilitando a comparação direta
Principal vantagem	Técnica simples, de baixo custo e utilizada como teste preliminar	Quantifica a atividade antimicrobiana com precisão

A MIC fornece resultados quantitativos (em $\mu\text{g/mL}$) da menor concentração necessária para inibição do crescimento bacteriano, simula condições líquidas (que

seriam mais próximas de aplicações como tintas) e permite uma comparação direta entre o material obtido e outros agentes antimicrobianos conhecidos, sendo uma técnica mais adequada para o destino proposto no trabalho (BALOUIRI *et al*, 2015; DOP *et al*, 2021), porém a análise em placas de Petri ainda assim é importante, pois pode ser usada como um complemento – neste caso, foi possível simular a aplicação do material quando colocado diretamente em superfícies.

Por fim, os resultados obtidos destacaram também a importância de levar em consideração diferentes propriedades físico-químicas do material sintetizado para o momento de sua aplicação.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi possível obter NPsAg utilizando resíduo de PU como agente redutor à temperatura ambiente (25°C) e a existência das NPsAg foi confirmada através de diversas técnicas de caracterização.

Utilizando FTIR e espectroscopia Raman em conjunto, foi possível verificar através de alterações em algumas bandas a evidência de que houve interação dos grupos funcionais do resíduo de PU com o precursor metálico durante o processo de redução das nanopartículas.

Por meio do espectro UV-Vis, foi possível confirmar que houve conversão de Ag⁺ do precursor a NPsAg apenas nas amostras contendo PU. Pelo difratograma, foi possível definir o tamanho médio dos cristalitos, resultando em 10,82 nm.

A caracterização térmica sugere que o PU utilizado foi sintetizado a partir de MDI e um polioli desconhecido. Além disso, os nanocompósitos auxiliaram na degradação do resíduo de PU por meio da redução da energia de ativação, e não afetam significativamente a T_g do polímero.

Nas micrografias, os nanocompósitos PU-NPsAg diferem da aparência do resíduo de PU pela presença de manchas brancas no particulado, de forma dispersa. Por EDS, foi possível observar diversos contaminantes metálicos distribuídos de forma aleatória.

O teste de difusão em disco mostrou pouca mobilidade dos íons de prata na matriz de resíduo de PU, sendo necessário o uso de outro método para verificação de ação antimicrobiana.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABD-ELGHANY, M. *et al.* A review on differential scanning calorimetry technique and its importance in the field of energetic materials. **Physical Sciences Reviews**, 2018.
- ADRIANTO, N. *et al.* Localized surface plasmon resonance properties of green synthesized silver nanoparticles. **Nano-Structures & Nano-Objects**, 31, 2022.
- AKAY, M. Introduction to Polymer Science and Technology. ISBN 978-87-403-0087-1, **Mustafa Akay & bookboon.com**, 2012.
- ANAND, R. *et al.* Silver nanoparticles (AgNPs): as nanopesticides and nanofertilizers. **MOJ Biology and Medicine**, 4, 2019.
- BIANCHI, O. *et al.* Avaliação da cinética de decomposição térmica de poliamida-12 e de poliuretano termoplástico. **Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros**, 2005.
- BRESOLIN, D. *et al.* Polyurethane Foams Based on Biopolyols from Castor Oil and Glycerol. **Journal of Polymers and the Environment**, 2017.
- CANGEMI, J. *et al.* Poliuretano: De Travesseiros a Preservativos, um Polímero Versátil. **Química Nova na Escola**, 31, 2009.
- CASTRO, D. *et al.* Nanotecnologia e polímeros: revisão dos temas visando a abordagem em aulas de Química. **Revista Thema**, 2019.
- CUNHA, F. *et al.* Study of Castor Oil Polyurethane – Poly(Methyl Methacrylate) Semi-Interpenetrating Polymer Network (SIPN) Reaction Parameters Using a 2³ Factorial Experimental Design. **Materials Research**, Vol. 7, No. 4, 539-543, 2004.
- DIAS, R. *et al.* Porous Biodegradable Polyurethane Nanocomposites: Preparation, Characterization and Biocompatibility Tests. **Materials Research**, 13(2), 2010.
- ESCHENBACHER, A. *et al.* Fast Pyrolysis of polyurethanes and polyisocyanurate with and without flame retardant: Compounds of interest for chemical recycling. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 160, 2021.
- GAMA, N. *et al.* Polyurethane foams: past, present, and future. **Materials**, 2018.

GANGULI, P. *et al.* Nanomaterials in antimicrobial paints and coatings to prevent biodegradation of man-made surfaces: A review. **Materials Today: Proceedings**, 45, 2021.

GARCIA, M. **Síntese, caracterização e estabilização de nanopartículas de prata para aplicações bactericidas em têxteis**. Dissertação, Mestrado em Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, 2011.

GAZIL, O. *et al.* Urethane functions can reduce metal salts under hydrothermal conditions: synthesis of noble metal nanoparticles on flexible sponges applied in semi-automated organic reduction. **Journal of Materials Chemistry A**, 2023.

Global primary plastic production by polymer, 1990 to 2019. Our World In Data. 2022. Disponível em: <https://ourworldindata.org/grapher/plastic-production-polymer>. Acesso em: 05 jan. 2025.

GÓMEZ-ROJO, R. *et al.* Characterization of Polyurethane Foam Waste for Reuse in Eco-Efficient Building Materials. **Polymers**, 11, 359, 2019.

GRUNWARD, D. New Analytical Methods as Tools for the Determination of Resin Properties. **Conference Paper**, 1999.

GU, Y. *et al.* Glycerol as a sustainable solvent for green chemistry. **Green Chemistry**, 12, 2010.

HE, J. *et al.* Thermal degradation study of pure rigid polyurethane in oxidative and non-oxidative atmospheres. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 120, 2016.

HORIKOSHI, S. *et al.* Introduction to Nanoparticles. **Microwaves in Nanoparticle Synthesis**, 2013.

ISACHENKO, A. *et al.* Borohydride-modified polyurethane foam: a new form of a widely known reducing agent in synthesis of metal nanoparticles for sensing applications. **Applied Nanoscience**, 2020.

IVANOV, E. Detecção de pesticidas por Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície (SERS) com nanopartículas de prata funcionalizadas. Tese. Universidade de São Paulo (USP), 2019.

- JOUDEH, N. *et al.* Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists. **Journal of Nanobiotechnology**, 2022.
- KAMINSKY, W. Chemical recycling of plastics by fluidized bed pyrolysis. **Fuel Communications**, 8, 2021.
- KEMONA, A. *et al.* Polyurethane Recycling and Disposal: Methods and Prospects. **Polymers**, 2020.
- KHALID, M. *et al.* Recent trends in recycling and reusing techniques of different plastic polymers and their composite materials. **Sustainable Materials and Technologies**, 31, 2022.
- KONIECZNY, J. *et al.* Green Polyurethanes from Renewable Isocyanates and Biobased White Dextrins. **Polymers**, 11, 2019.
- KRÓL, K. *et al.* Thermal Decomposition of Polymer Nanocomposites With Functionalized Nanoparticles. **Elsevier**, 405-435, 2019.
- LIU, T. *et al.* Green Synthesis of Silver Nanoparticles with Size Distribution Depending on Reducing Species in Glycerol at Ambient pH and Temperatures. **ACS Omega**, 2020.
- MEHTA, B.K. *et al.* Green synthesis of silver nanoparticles and their characterization by XRD. **Journal of Physics: Conference Series**, 836, 2017.
- NAVARRO BAÑÓN, M. *et al.* **Procedimiento de fabricación de espuma de poliuretano con propiedades antimicrobianas y espuma de poliuretano así obtenida**. ES2472116B1. Detentor: Asociación Empresarial de Investigación Centro Tecnológico del Mueble y la Madera de la Región de Murcia. 2015. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/3f/58/6a/472437375e38c5/ES2472116B1.pdf>. Acesso em: 20 dez. 2024.
- NISHIYAMA, Y. *et al.* Temperature-dependent pyrolysis behavior of polyurethane elastomers with different hard- and soft-segment compositions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 145, 2020.
- OVES, M. *et al.* Antibacterial and Cytotoxic Efficacy of Extracellular Silver Nanoparticles Biofabricated from Chromium Reducing Novel OS4 Strain of *Stenotrophomonas maltophilia*. **PLoS ONE**, 8(3), 2013.

PARNELL, S. *et al.* Kinetic studies of polyurethane polymerization with Raman spectroscopy. **Polymer**, 44, 2003.

PEREIRA, J. **Estudo do comportamento de nanopartículas de dióxido de titânio em diferentes suspensões**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade Nova de Lisboa, 2010.

PIELICHOWSKI, K. *et al.* Thermische Degradation von MDI-basierenden Polyurethanen: Charakteristische Abhängigkeiten zwischen den Zersetzungsparametern. **Thermochimica Acta**, 284, 1996.

PIMENTEL, Matheus. Obtenção e caracterização mecânica de uma espuma rígida de poliuretano com resíduo de poliuretano em pó. Dissertação. Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), 2024.

PRISACARIU, C. **Polyurethane Elastomers: From Morphology to Mechanical Aspects**. Springer, 2011.

PRYSHCHEPA, O. *et al.* Silver nanoparticles: Synthesis, investigation techniques, and properties. **Advances in Colloid and Interface Science**, 284, 2020.

RABELLO, M. **Aditivação de polímeros**. Editora Artliber, 2000.

RABELLO, M. **Estrutura e propriedades de polímeros**. Texto didático e e-guide, 2023.

RABELLO, M; DE PAOLI, M. **Aditivação de termoplásticos**. Editora Artliber, 2013.

RAI, M. *et al.* Current Trends in Phytosynthesis of Metal Nanoparticles. **Critical Reviews in Biotechnology**, 2008.

RAMAWAT, N. *et al.* Recycling of polymer-matrix composites used in the aerospace industry – A comprehensive review. **Materials Today: Proceedings**, 2023.

RAO, C. *et al.* Size-Dependent Chemistry: Properties of Nanocrystals. **Chem. Eur. J.**, 8, 2002.

SATO-BERRÚ, R. *et al.* Silver nanoparticles synthesized by direct photoreduction of metal salts. Application in surface-enhanced Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, 2009, 40, 376-380.

SAVELYEV, Y. *et al.* Antibacterial polyurethane materials with silver and copper nanoparticles. **Materials Today: Proceedings**, 4, 2017.

SIMÓN, D. *et al.* Recycling of polyurethanes from laboratory to industry, a journey towards the sustainability. **Waste Management**, 2018.

SMITH, B. Infrared Spectroscopy of Polymers XIII: Polyurethanes. **Spectroscopy**, 38, (7), 2023.

SÔNIGO, M. *et al.* Flexible thermoplastic composite of Polyvinyl Butyral (PVB) and waste of rigid Polyurethane foam. **Polímeros**, 25(2), 2015.

SONNENSCHNEIN, M. **Polyurethanes: Science, Technology, Markets and Trends**. ISBN 978-1-118-73783-5. John Wiley & Sons, Inc., 2015.

SOTO-ROBLES, C.A. *et al.* Study on the effect of the concentration of *Hibiscus sabdariffa* extract on the green synthesis of ZnO nanoparticles. **Results in Physics**, 15, 2009.

STANČIN, H. *et al.* Experimental analysis of waste polyurethane from household appliances and its utilization possibilities. **Journal of Environmental Management**, 243, 2019.

STRANKOWSKI, M. *et al.* Polyurethane Nanocomposites Containing Reduced Graphene Oxide, FTIR, Raman and XRD Studies. **Journal of Spectroscopy**, 2016.

SURIATI, G. *et al.* Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method: effect of reducing agent and surfactant concentration. **International Journal of Automotive and Mechanical Engineering**, Vol. 10, 2014.

Tamanho do mercado de poliuretano e análise de participação – tendências e previsões de crescimento (2024-2029). Mordor Intelligence. 2024. Disponível em: <https://www.mordorintelligence.com/pt/industry-reports/polyurethane-market>. Acesso em: 05 jan. 2025.

TONET, M. *et al.* Nanociência e Nanotecnologia: uma revisão bibliográfica acerca das contribuições e desafios para o ensino de Física. **Caderno Brasileiro de Ensino de Física**, 36, 2019.

TROVATI, G. *et al.* Characterization of Polyurethane Resins by FTIR, TGA, and XRD. **Journal of Applied Polymer Science**, 115, 2010.

XU, M. *et al.* Pyrolysis behavior and kinetics of polyurethane insulation materials from waste refrigerators. **Advanced Materials Research**, 2012.

YAO, Z. *et al.* Comparative study on the pyrolysis kinetics of polyurethane foam from waste refrigerators. **Waste Management & Research**, 38, 2020.

ZAFAR, F; SHARMIN, E. **Polyurethane**. ISBN 978-953-51-0726-2. InTechOpen, 2012.

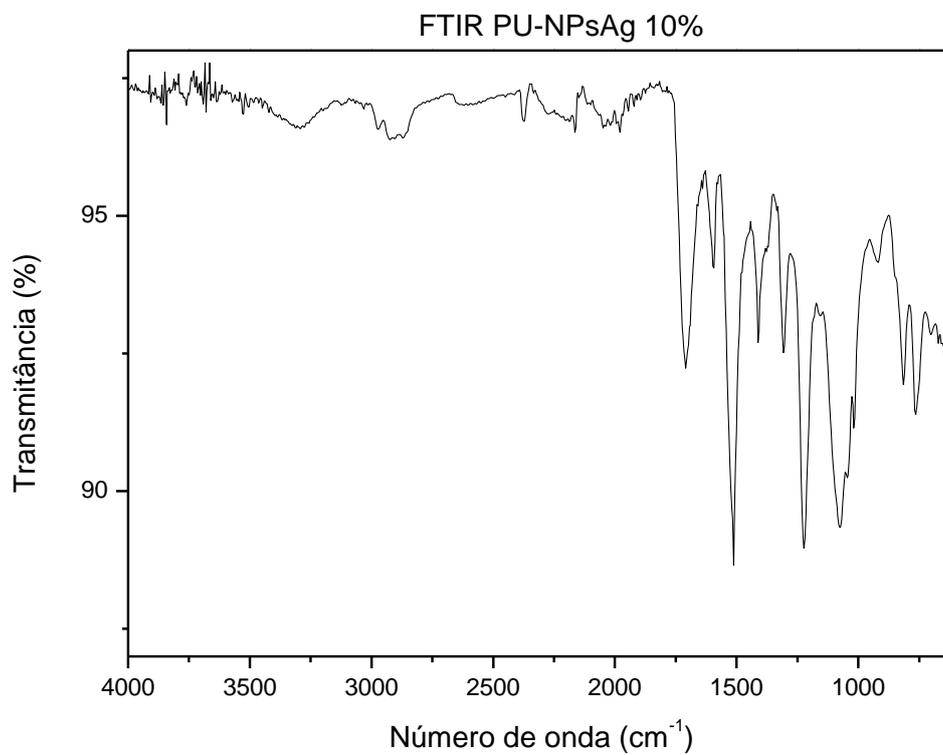
ZANIN, M; MANCINI, S. D. **Resíduos plásticos e reciclagem: aspectos gerais e tecnologia** [online]. São Carlos: EdUFSCar, 2009.

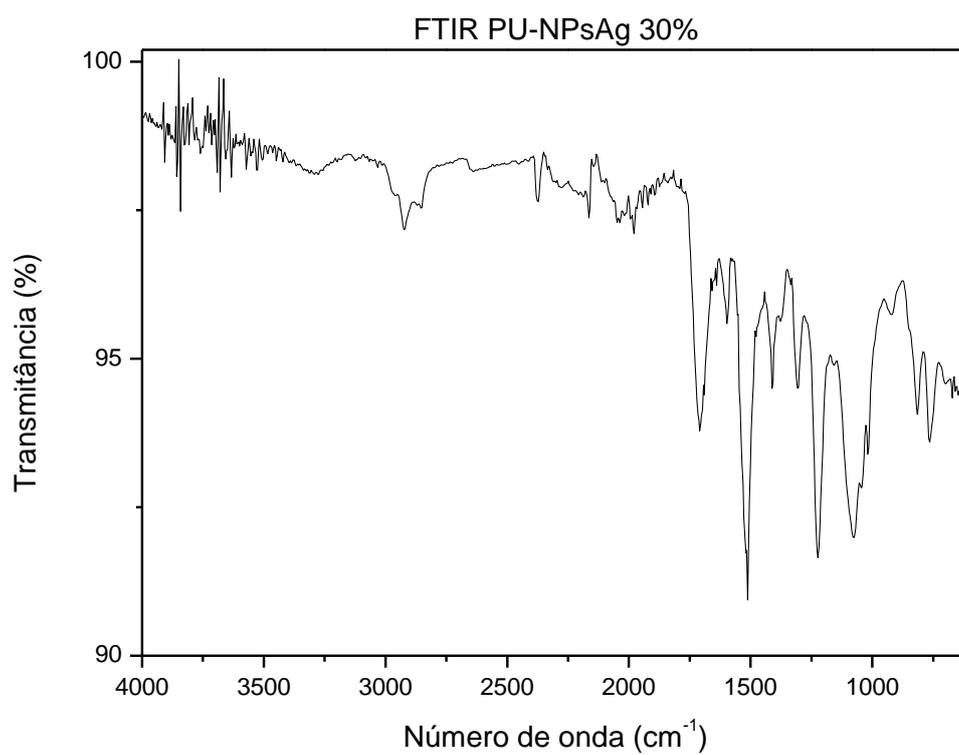
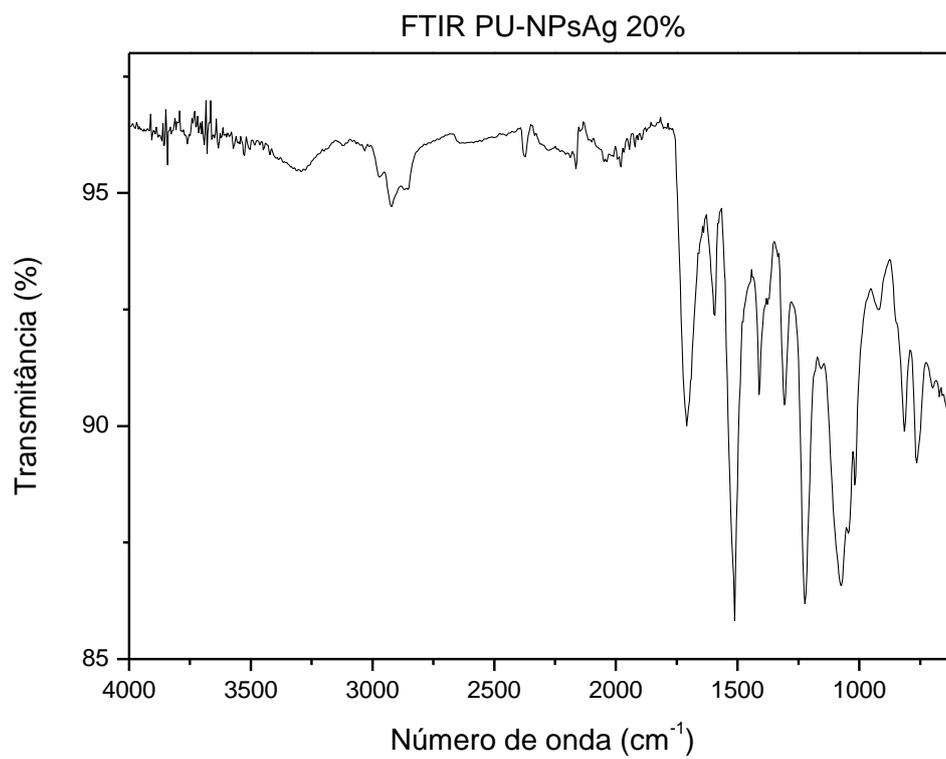
ZHANG, X. *et al.* Silver nanoparticles: synthesis, characterization, properties, applications, and therapeutic approaches. **International Journal of Molecular Sciences**, 2016.

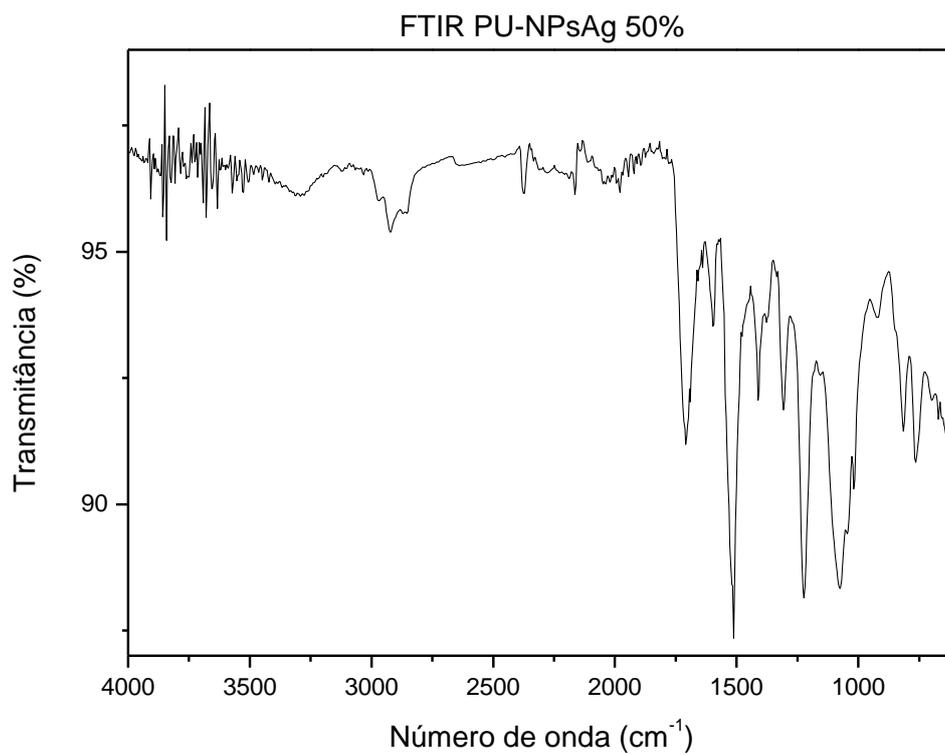
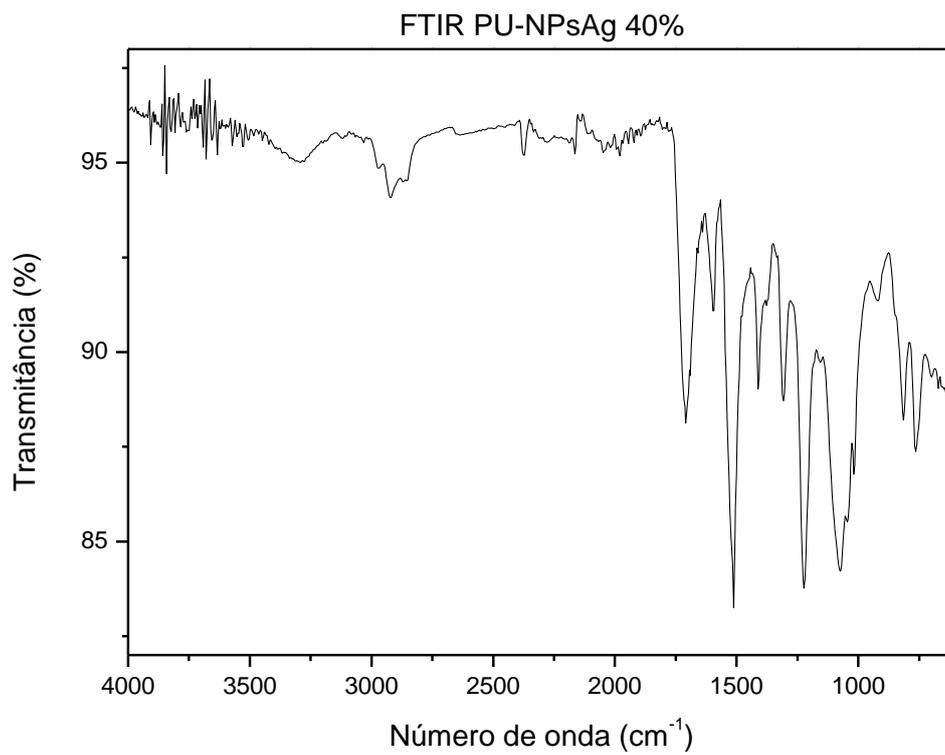
ZIA, K. *et al.* Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. **Reactive & Functional Polymers**, 67, 2007.

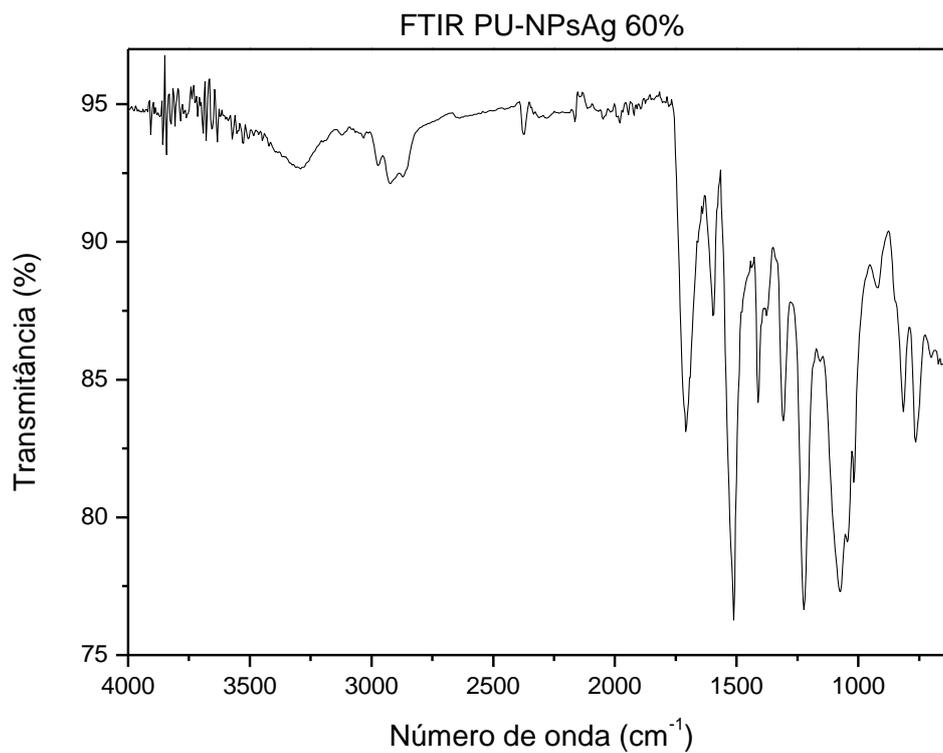
8. APÊNDICE

8.1 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR)

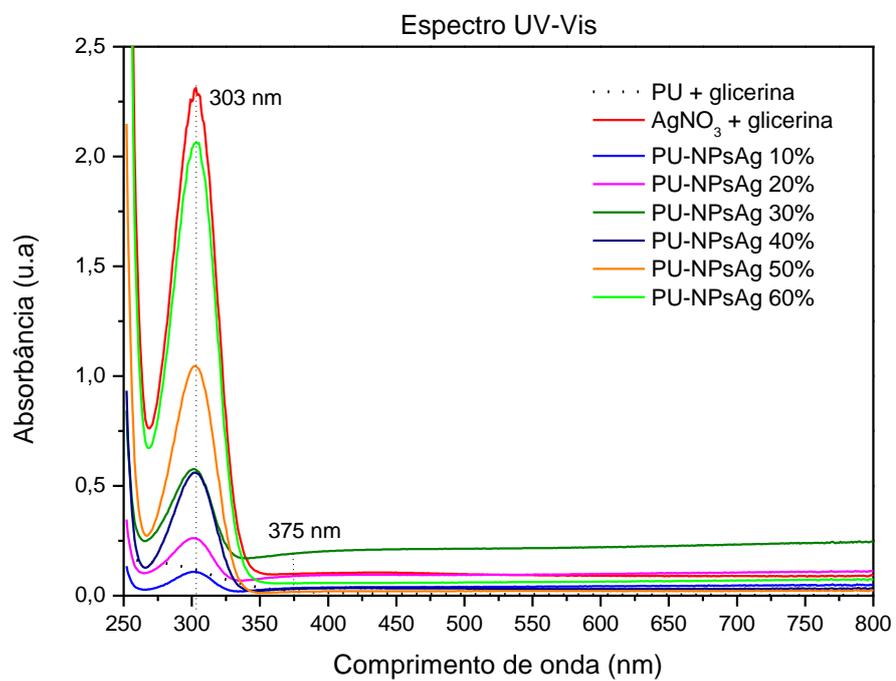




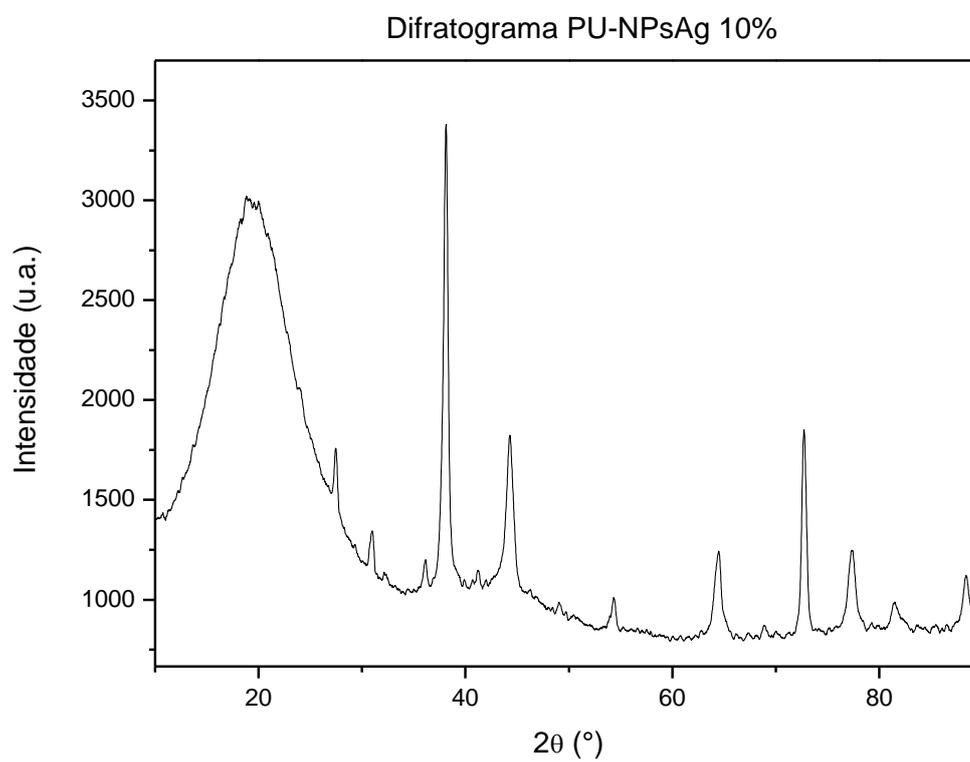
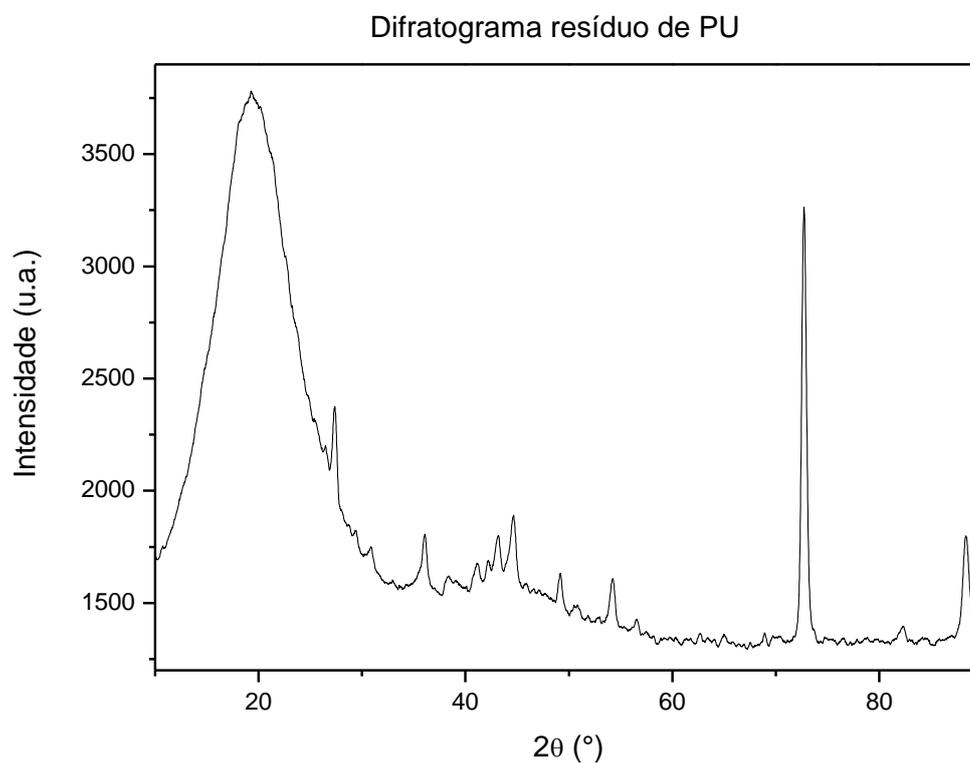


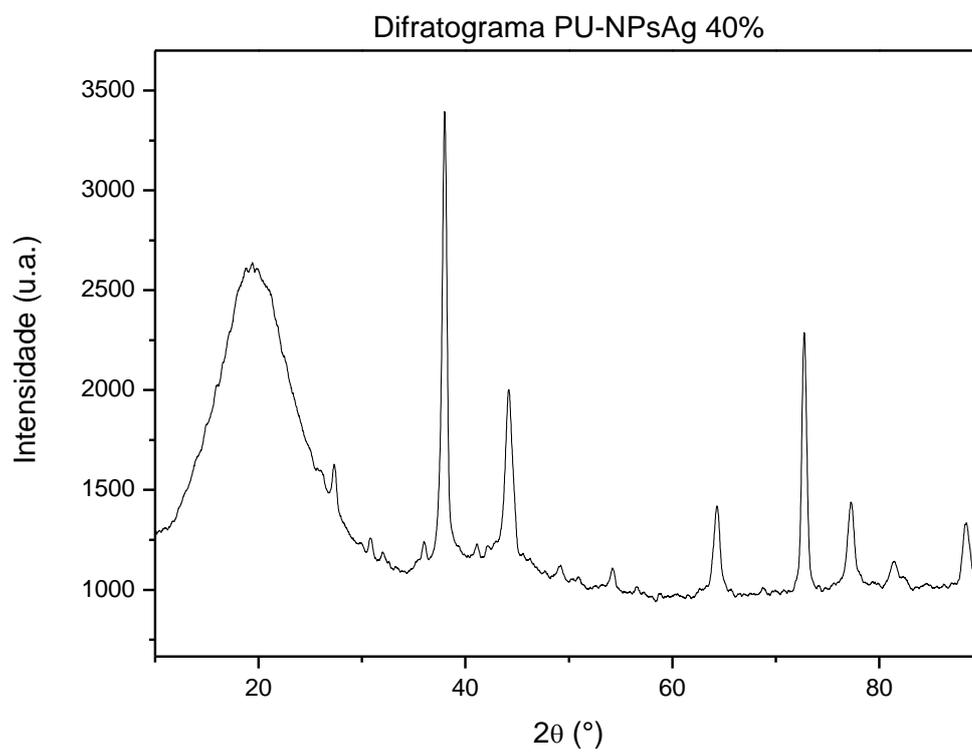
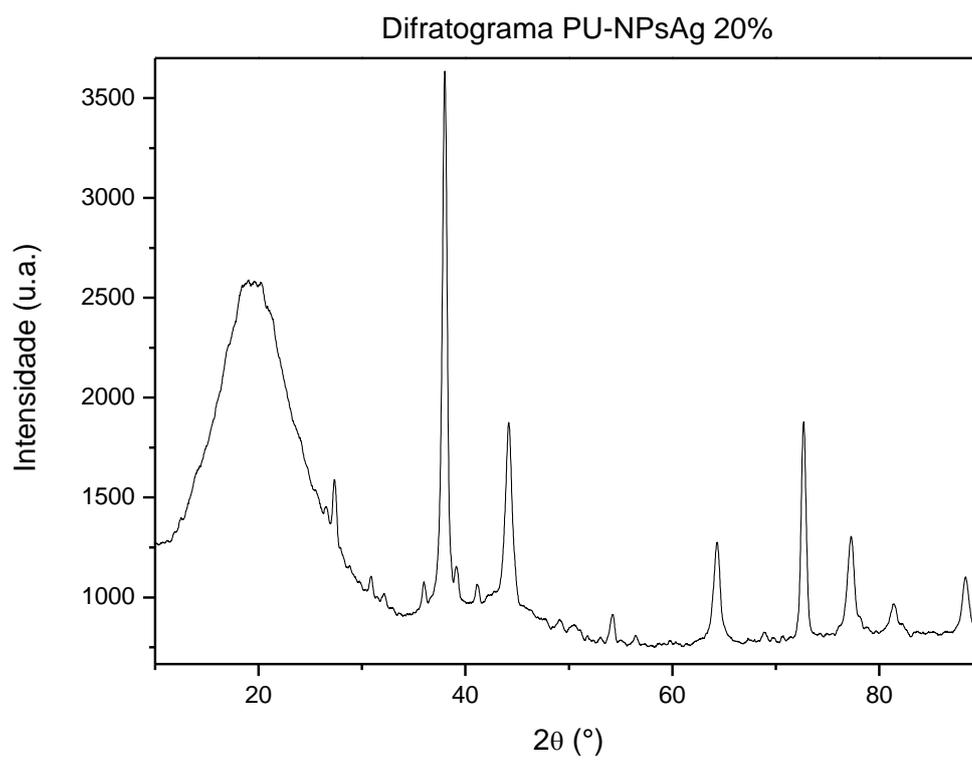


8.2 Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis)



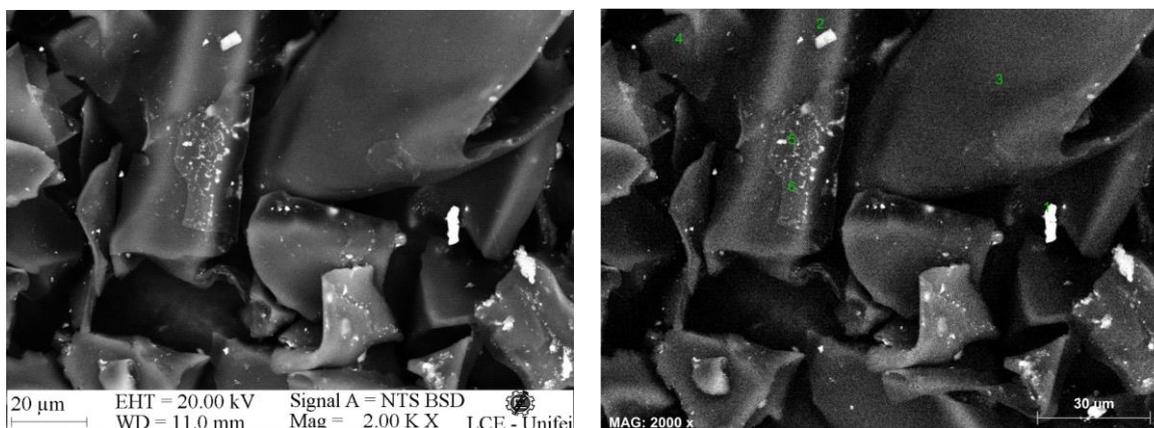
8.3 Difração de Raios-X (DRX)





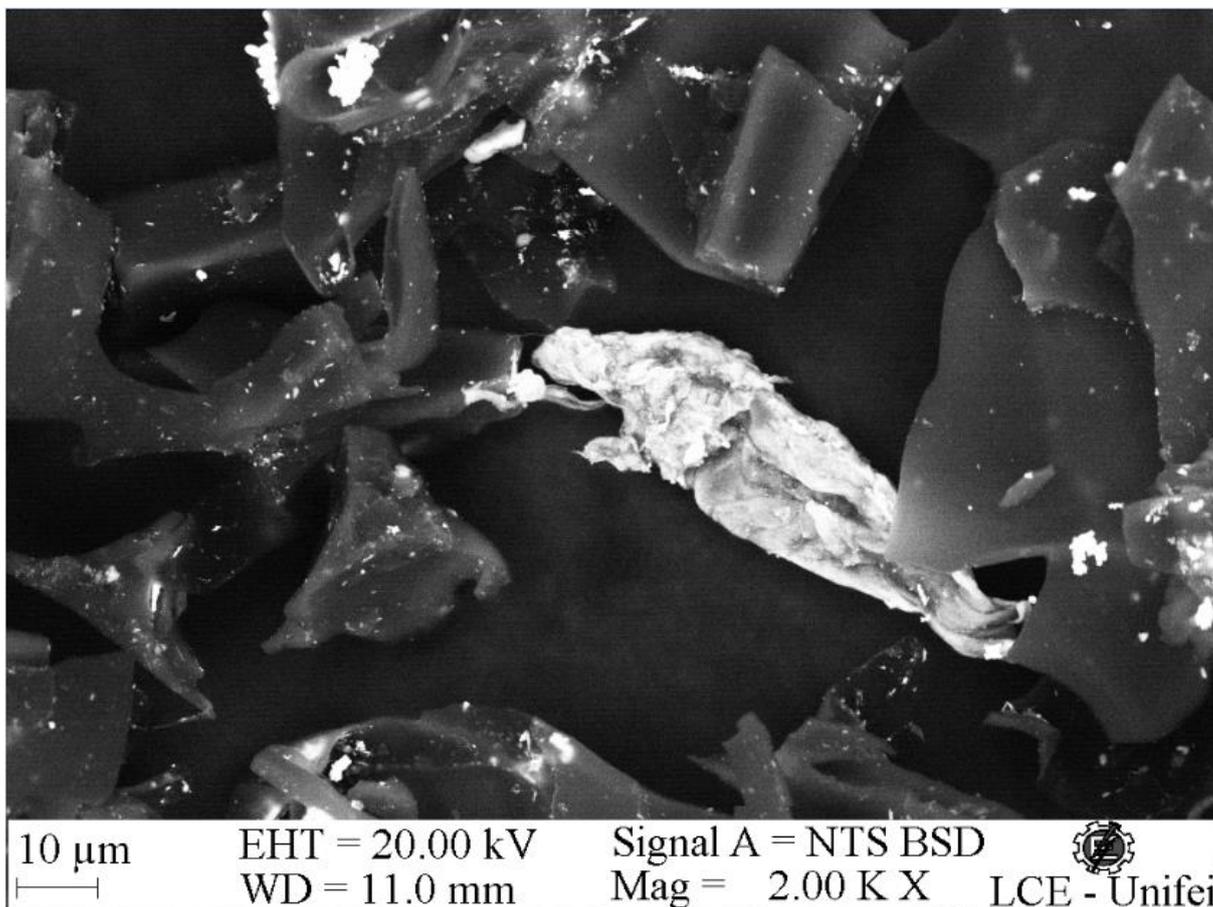
8.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

- Resíduo de PU:



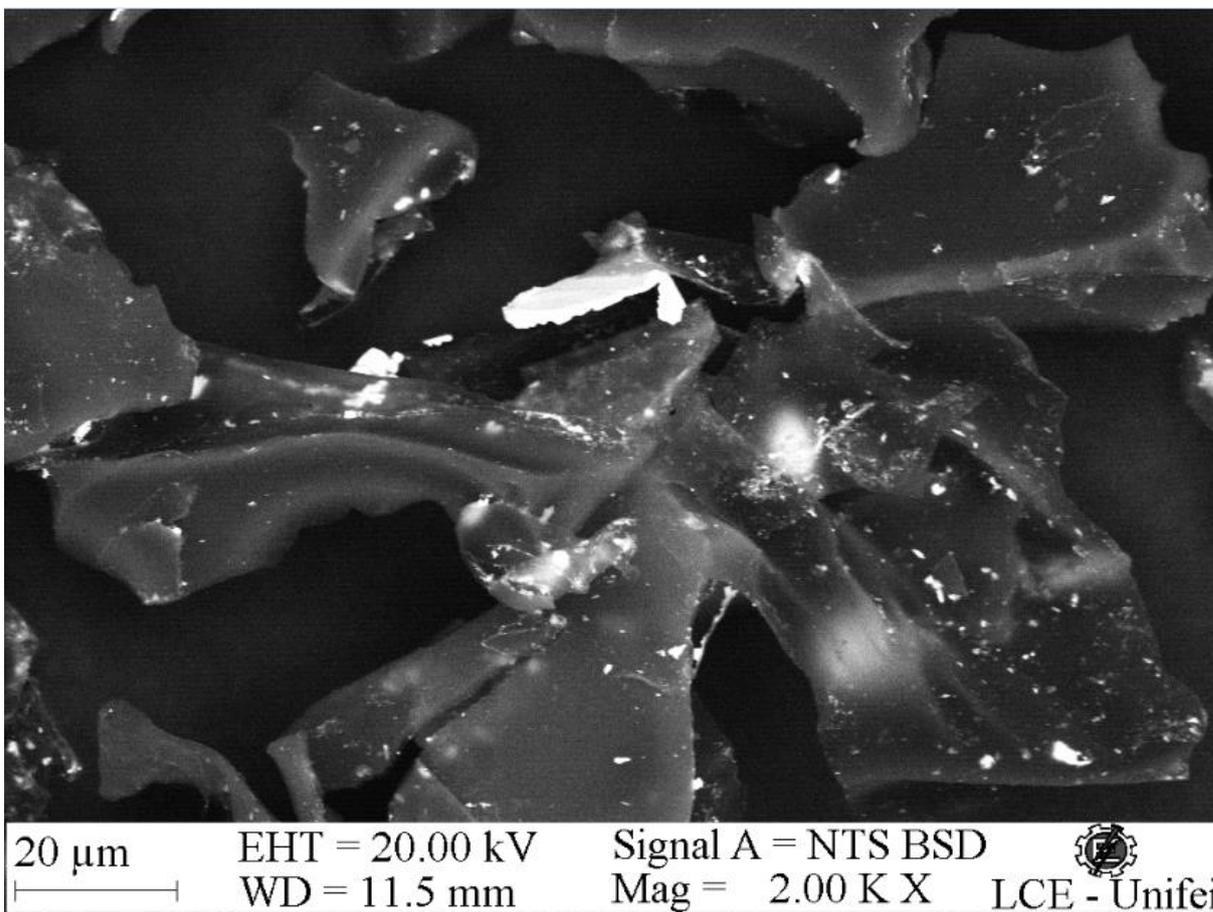
Elemento	Quantidade presente (%)					
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6
C	76,77	66,24	69,11	81,67	71,32	82,29
O	5,24	30,60	19,05	17,51	18,50	17,30
Al	0,11	0,95	0,10	0,27	0,15	0,18
Si	0,06	0,11	0,03	0,11	0,10	0,07
Fe	17,82	0,76	0,06	0,25	0,45	0,07
Na	-	0,22	-	0,19	-	-
Cl	-	0,02	-	-	-	0,04
Ti	-	0,05	-	-	-	-
Mg	-	0,35	-	-	-	-
N	-	-	11,65	-	9,20	-
Zn	-	-	-	-	-	0,05

- PU-NPsAg 20%:



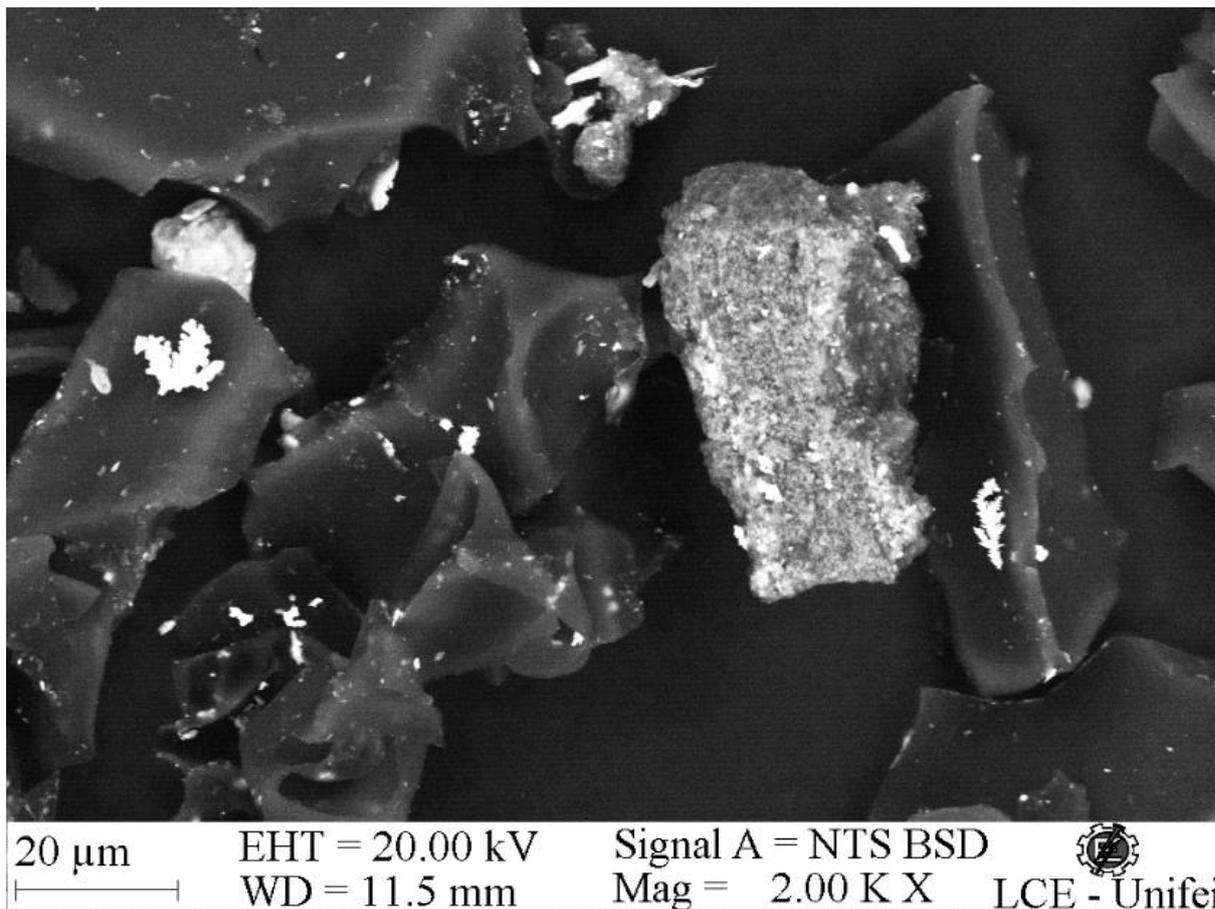
Elemento	Quantidade (%)
C	80,09
O	19,09
Al	0,13
Si	0,10
Ag	0,57

- PU-NPsAg 30%:



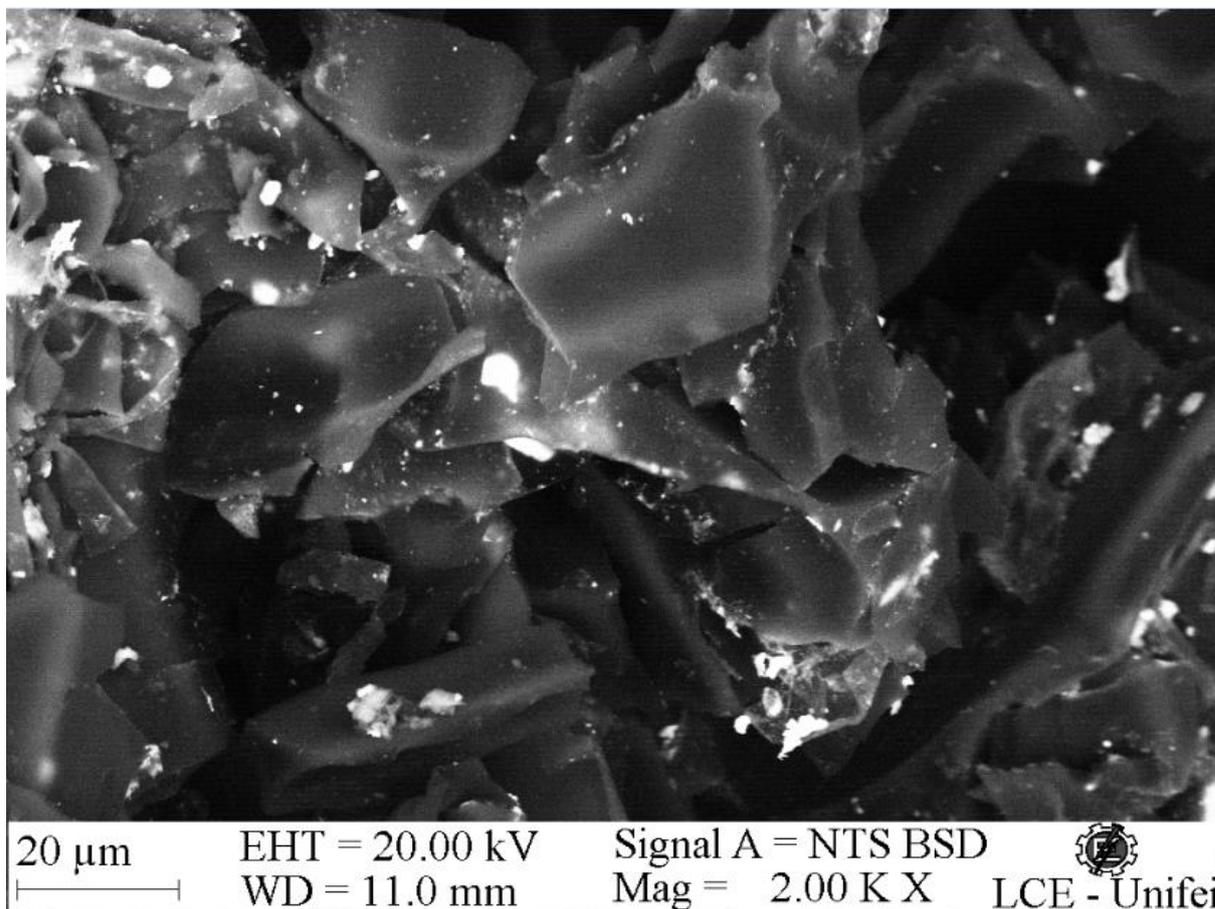
Elemento	Quantidade (%)
C	81,39
O	17,27
Al	0,80
Si	0,03
Ag	0,42
Fe	0,08

- PU-NPsAg 40%:



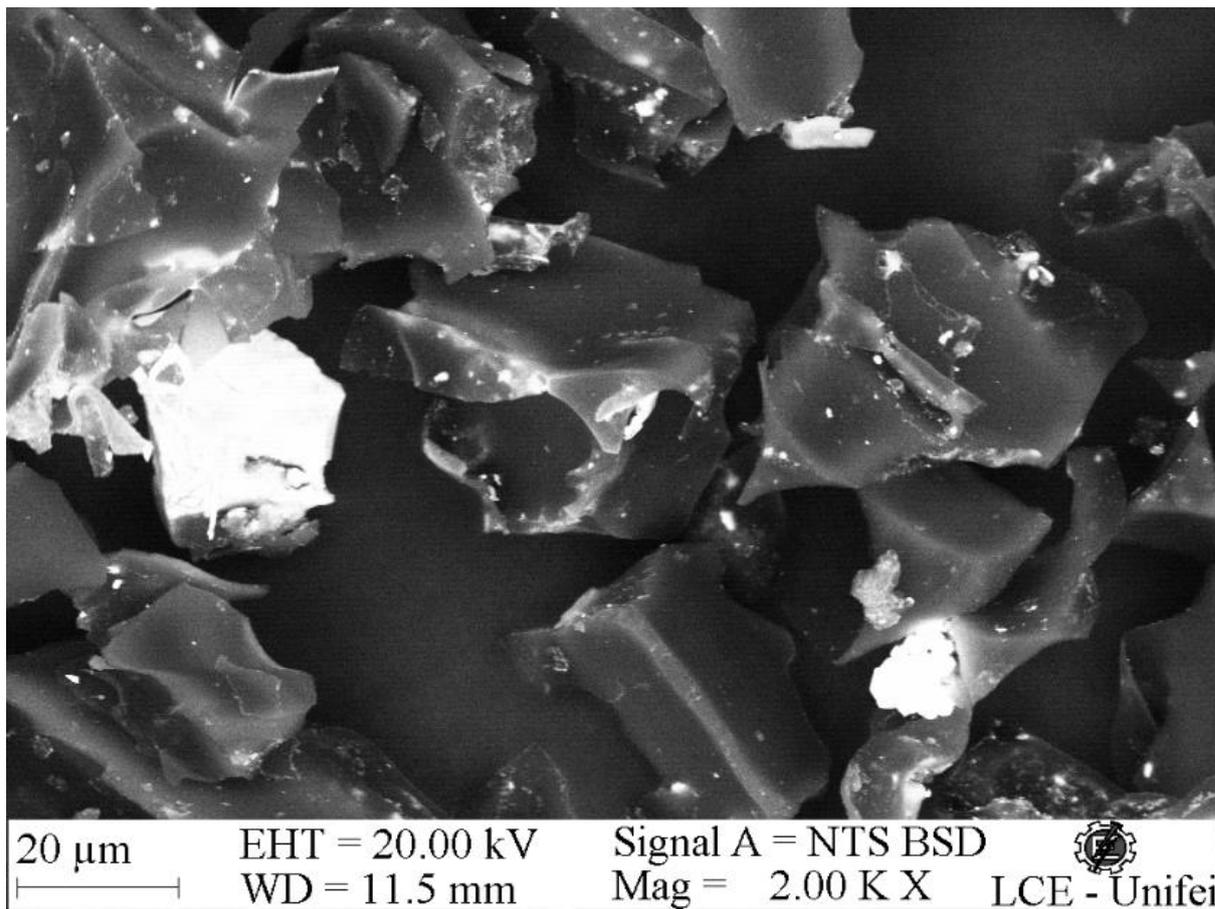
Elemento	Quantidade (%)
C	79,51
O	18,97
Al	0,25
Ti	0,70
Ag	0,25
Fe	0,31

- PU-NPsAg 50%:

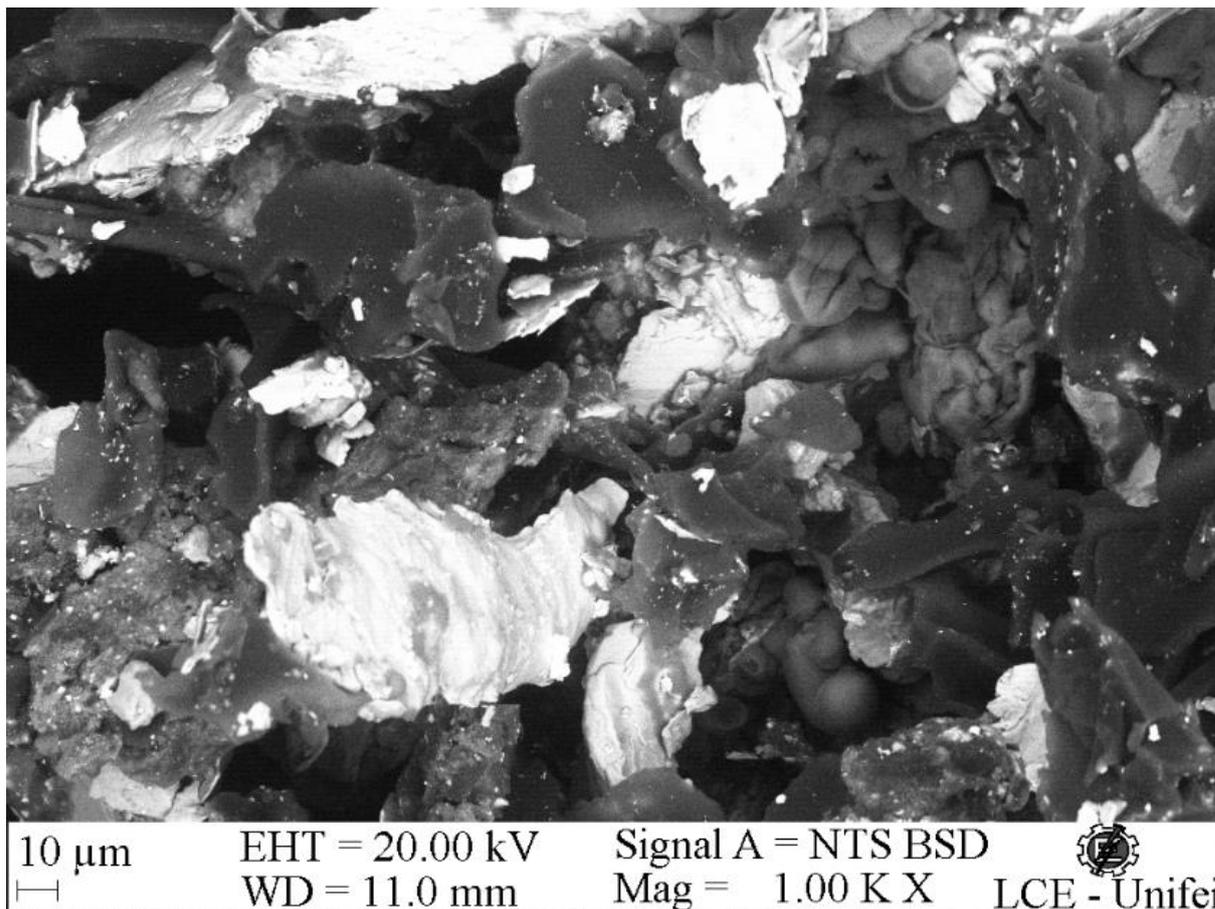


Elemento	Quantidade (%)
C	80,26
O	17,50
Al	1,07
Ti	0,12
Ag	0,57
Fe	0,48

- PU-NPsAg 60%:



Elemento	Quantidade (%)
C	80,02
O	18,28
Al	0,61
Ag	0,53
Fe	0,55



Elemento	Quantidade (%)
C	71,14
O	18,22
Al	0,31
Ti	0,31
Ag	0,17
Fe	9,85

8.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

