



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ**  
**CENTRO DE ENGENHARIAS E EXATAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Obtenção e Caracterização de Fibras Poliméricas de AgNPs-  
CMC/PVA Empregando Ecovio® por Eletrofiação Biaxial para  
Testes de Atividade Antimicrobiana e Catalítica**

**Diheiny Camila Kemper**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ**  
**CENTRO DE ENGENHARIAS E EXATAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Obtenção e Caracterização de Fibras Poliméricas de AgNPs-  
CMC/PVA Empregando Ecovio<sup>®</sup> por Eletrofiação Biaxial para  
Testes de Atividade Antimicrobiana e Catalítica**

**Diheiny Camila Kemper**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste/*Campus* Toledo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Química.

**Orientador: Renato Eising**  
**Co-orientador: Douglas C. Dragunski**

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Kemper, Diheiny Camila

Obtenção e Caracterização de Fibras Poliméricas de AgNPs-CMC/PVA Empregando Ecovio® por Eletrofiação Biaxial para Testes de Atividade Antimicrobiana e Catalítica / Diheiny Camila Kemper; orientador Renato Eising; coorientador Douglas Cardoso Dragunski. -- Toledo, 2022.

69 p.

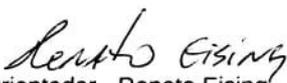
Dissertação (Mestrado Acadêmico Campus de Toledo) -- Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2022.

1. Eletrofiação. 2. Fibras. 3. Nanopartículas. 4. Atividade Catalítica. I. Eising, Renato, orient. II. Cardoso Dragunski, Douglas, coorient. III. Título.

## DIHEINY CAMILA KEMPER

Obtenção e caracterização de fibras poliméricas de AgNPs-CMC/PVA empregando Ecovio® por eletrofiação biaxial para testes de atividade antimicrobiana e catalítica

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestra em Química, área de concentração Química, linha de pesquisa Obtenção e Aplicação de Compostos Orgânicos (OACO), APROVADA pela seguinte banca examinadora:

  
Orientador - Renato Eising

  
Kelen Menezes Flores Rossi de Aguiar

  
Reinaldo Aparecido Bariccatti

Toledo, 31 de outubro de 2022.

“There is plenty of room at the bottom”

(Há bastante espaço no fundo)

- *Richard Feynman*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois sei que apesar de todas as minhas dúvidas e incertezas, Ele sempre esteve comigo.

À minha família por sempre acreditarem em mim, ser o meu apoio e incentivo. Especialmente a minha mãe Eliane e a minha avó Santana.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Renato Eising, por toda paciência, apoio, incentivo, e principalmente por todos os conhecimentos e ensinamentos.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Douglas C. Dragunski, pelos conhecimentos, ensinamentos e apoio.

Agradecimento a todos os demais pesquisadores que colaboraram com o desenvolvimento desse trabalho, Ariane Rossin, doutoranda da Universidade Estadual de Maringá – UEM; Prof. Dr. Paulo Rodrigo Stival Bittencourt da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR/Campus Medianeira; Prof, Dr. Ricardo Schneider da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR/Campus Toledo e Dra. Eloah Latocheski do Labcio da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQUI) – Mestrado, ao Grupo Interdisciplinar de Pesquisa em Fotoquímica e Eletroquímica Ambiental (GIPeFEA) e a Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Unioeste/Campus Toledo, por todo apoio, oportunidade e espaço para o desenvolvimento desse trabalho. Também a todos os professores, colegas e aos membros da banca por todos os conhecimentos e contribuições nesse momento.

## SUMÁRIO

<b>1 - INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>2 - OBJETIVOS</b> .....	14
2.1 - OBJETIVO GERAL.....	14
2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
<b>3 - REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	15
3.1 - NANOMATERIAS.....	15
3.2 - NANOPARTÍCULAS DE PRATA.....	17
3.2.1 - Polímeros como agentes estabilizantes de nanopartículas metálicas.....	19
3.3 - PRODUÇÃO DE FIBRAS POR ELETROFIAÇÃO.....	21
3.3.1 - Parâmetros da eletrofiação.....	24
3.4 - POLÍMEROS NA PRODUÇÃO DE FIBRAS ELETROFIADAS.....	26
3.4.1 - Ecovio®.....	27
3.4.2 - Poli (vinil álcool) - PVA.....	28
3.4.3 - Carboximetilcelulose.....	29
3.4.4 - Formação de blendas poliméricas.....	29
3.5 - FIBRAS COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.....	30
3.6 - MÉTODOS APLICADOS À CARACTERIZAÇÃO.....	31
<b>4 – METODOLOGIA</b> .....	34
4.1 - SÍNTESE DAS AgNPs-CMC.....	34
4.2 - PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AgNPs-CMC.....	34
4.3 - PREPARO DA AgNPs-CMC/PVA.....	35
4.4 - PREPARO DO ECOVIO®.....	35
4.5 - PARÂMETROS DA ELETROFIAÇÃO.....	35
4.6 - ANÁLISE DE FTIR-ATR.....	36
4.7 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	36
4.8 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	37
4.9 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	37
4.10 - ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS).....	37
4.11 - ATIVIDADE CATALÍTICA.....	37
4.12 - ATIVIDADE ANTIMICROBIANA.....	38
<b>5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	39
5.1 - SÍNTESE, PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE AgNPs-CMC.....	39
5.2 - PARÂMETROS E CONDIÇÕES DA ELETROFIAÇÃO.....	43

5.3 - ANÁLISE DE FTIR-ATR.....	45
5.4 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	47
5.5 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	51
5.6 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	52
5.7 - ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS).....	53
5.8 - ATIVIDADE CATALÍTICA.....	54
5.9 - ATIVIDADE ANTIMICROBIANA.....	57
<b>6 - CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>60</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>61</b>

## LISTA DE ABREVIações

**AgNPs:** Nanopartículas de Prata

**CMC:** Carboximetilcelulose

**DRX:** Difração de Raios-X

**dTGA:** Derivada da Análise Termogravimétrica

**FTIR-ATR:** Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – modo de Refletância Total Atenuada

**LIBS:** Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Induzido por Laser (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy)

**MET:** Microscopia Eletrônica de Transmissão

**MEV:** Microscopia Eletrônica de Varredura

**PVA:** Poli (vinil álcool)

**TGA:** Análise Termogravimétrica

**UV-Vis:** Ultravioleta-Visível

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Formação de nanopartículas metálicas através da redução de um sal metálico..	18
<b>Figura 2:</b> Esquema de estabilização eletrostática (a), estérica (b) e eletroestérica (c).....	20
<b>Figura 3:</b> Representação da AgNP estabilizada com CMC.....	21
<b>Figura 4:</b> Representação do processo de eletrofição.....	22
<b>Figura 5:</b> Cone de Taylor.....	23
<b>Figura 6:</b> Estrutura do PBAT e do PLA na formação do Ecovio®.....	27
<b>Figura 7:</b> Estrutura do PVA.....	28
<b>Figura 8:</b> Estrutura da CMC.....	29
<b>Figura 9:</b> Representação da montagem do eletrofiador biaxial.....	36
<b>Figura 10:</b> a) AgNPs-CMC antes da purificação; b) AgNPs-CMC durante a purificação; c) Coleta das AgNPs-CMC purificadas.....	39
<b>Figura 11:</b> Espectro UV-Vis das AgNPs-CMC.....	40
<b>Figura 12:</b> MET e histograma das AgNPs-CMC antes da centrifugação.....	41
<b>Figura 13:</b> MET e histograma das AgNPs-CMC após a centrifugação.....	42
<b>Figura 14:</b> Espectro UV-Vis de AgNPs-CMC redispersas em PVA.....	44
<b>Figura 15:</b> Membranas eletrofiadas AgNPs-CMC/PVA/Ecovio®. a) 0,025 g de AgNPs-CMC em PVA; b) 0,030 g de AgNPs-CMC em PVA; c) 0,035 g de AgNPs-CMC em PVA.....	45
<b>Figura 16:</b> Espectros de FTIR para as membranas eletrofiadas.....	46
<b>Figura 17:</b> Imagens de MEV da membrana de PVA: a) 2.000x; b) 10.000x; c) 20.000x; d) histograma.....	47
<b>FIGURA 18:</b> Imagens de MEV da membrana de Ecovio: a) 2.000x; b) 10.000x; c) 20.000x; d) histograma.....	48
<b>Figura 19:</b> Imagem de MEV 20.000x da membrana PVA/Ecovio®.....	49
<b>Figura 20:</b> Imagens de MEV da membrana AgNPs-CMC/PVA/Ecovio® com 25 mg de AgNPs-CMC: a) 2.000x; b) 10.000x; c) 20.000x; d) histograma.....	49
<b>Figura 21:</b> Imagens de MEV da membrana AgNPs-CMC/PVA/Ecovio® com 30 mg de AgNPs-CMC: a) 2.000x; b) 10.000x; c) 20.000x; d) histograma.....	50
<b>Figura 22:</b> Imagens de MEV da membrana AgNPs-CMC/PVA/Ecovio® com 35 mg de AgNPs-CMC: a) 2.000x; b) 10.000x; c) 20.000x; d) histograma.....	51
<b>Figura 23:</b> Análises termogravimétricas das fibras eletrofiadas: a) curvas de TGA; b) curvas de dTGA.....	52
<b>Figura 24:</b> Difratoograma de raios-X da membrana eletrofiada com 35 mg de AgNPs-CMC.....	53

<b>Figura 25:</b> Espectros de LIBS para amostra de AgNPs-CMC/PVA/Ecovio® com 35 mg de AgNPs. <b>a)</b> Análises dos três pontos da amostra; <b>b)</b> Ampliação do Ponto 2 na FIG. 25-a na região de 300 a 350 nm para melhor visualização o sinal de Ag.....	54
<b>Figura 26:</b> Degradação do azul de metileno em NaBH <sub>4</sub> . <b>a)</b> Membrana sem a presença de AgNPs; <b>b)</b> Membrana com 25 mg de AgNPs-CMC.....	55
<b>Figura 27:</b> Reação de redução do azul de metileno por NaBH <sub>4</sub> .....	56
<b>Figura 28:</b> Crescimento da bactéria <i>Escherichia Coli</i> ( <i>E. c.</i> ) em meio TSA; <b>a)</b> amostras A; <b>b)</b> amostras B.....	57
<b>Figura 29:</b> Crescimento da bactéria <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ( <i>P. a.</i> ) em meio TSA; <b>a)</b> amostras A; <b>b)</b> amostras B.....	58
<b>Figura 30:</b> Crescimento da bactéria <i>Staphylococcus aureus</i> ( <i>S. a.</i> ) em meio TSA; <b>a)</b> amostras A; <b>b)</b> amostras B.....	58

# Obtenção e caracterização de fibras poliméricas de AgNPs-CMC/PVA empregando Ecovio® por eletrofiação biaxial para testes de atividade antimicrobiana e catalítica

Diheiny Camila Kemper

## RESUMO

Com a ascensão da nanotecnologia, a ciência tem conseguido ir cada vez mais fundo na matéria, descobrindo novas formas de manipulá-la e modificá-la. Com esse desenvolvimento, é possível obter estruturas em dimensões nanométricas com propriedades exclusivas, como as nanopartículas de prata (AgNPs). Outro material que sofreu grande desenvolvimento com o avanço da nanotecnologia, são as fibras produzidas a partir da técnica de eletrofiação, capaz de produzir materiais com diferentes estruturas e propriedades, provenientes de diferentes compostos, especialmente polímeros como o poli(vinil álcool) (PVA), a carboximetilcelulose (CMC) e o Ecovio®. Diante disso, o objetivo do trabalho é a obtenção e a caracterização de fibras eletrofiadas de AgNPs-CMC/PVA/Ecovio® por eletrofiação biaxial para testes de atividade antimicrobiana e catalítica. A síntese das AgNPs-CMC, foi realizada através de um método verde utilizando a CMC como agente estabilizante, a purificação das nanopartículas foi realizada através da centrifugação e submetidas a liofilização, para caracterizar as nanopartículas, utilizou-se UV-Vis e MET. A eletrofiação foi realizada utilizando o método biaxial e a caracterização das fibras foi realizada através do FTIR-ATR, MEV, TGA, DRX e LIBS. A atividade catalítica foi avaliada através da redução do corante azul de metileno e o filme que apresentou melhor capacidade catalítica foi o de 25 mg de AgNPs. Para os testes de atividade antimicrobiana utilizou-se as bactérias *Escherichia Coli* (*E. c.*), *Pseudomonas aeruginosa* (*P. a.*) e *Staphylococcus aureus* (*S. a.*), e foi avaliado o crescimento de cada uma, e a *Escherichia Coli* (*E. c.*) apresentou o menor crescimento em relação as demais.

**Palavras-chave:** AgNPs-CMC/PVA/Ecovio®; eletrofiação; atividade catalítica; atividade antimicrobiana.

# Obtaining and characterization polymeric fibers from AgNPs-CMC/PVA using Ecovio® by biaxial electrospinning for antimicrobial and catalytic activity tests

Diheiny Camila Kemper

## ABSTRACT

With the rise of nanotechnology, science has been able to go deeper and deeper into matter, discovering new ways to manipulate and modify it. With this development, it is possible to obtain structures in nanometric dimensions with unique properties, such as silver nanoparticles (AgNPs). Another material that has undergone great development with the advancement of nanotechnology are the fibers produced from the electrospinning technique, capable of producing materials with different structures and properties, from different compounds, especially polymers such as poly(vinyl alcohol) (PVA), carboxymethylcellulose (CMC) and Ecovio®. Therefore, the objective of this work is to obtain and characterize electrospun fibers of AgNPs-CMC/PVA/Ecovio® by biaxial electrospinning for antimicrobial and catalytic activity tests. The synthesis of AgNPs-CMC was carried out using a green method using CMC as a stabilizing agent, the purification of the nanoparticles was carried out by centrifugation and subjected to lyophilization, to characterize the nanoparticles, UV-Vis and TEM were used. Electrospinning was performed using the biaxial method and fiber characterization was performed using FTIR-ATR, SEM, TGA, XDR and LIBS. The catalytic activity was evaluated through the reduction of the methylene blue dye and the film that presented the best catalytic capacity was the one with 25 mg of AgNPs. For the antimicrobial activity tests, *Escherichia Coli* (*E.c.*), *Pseudomonas aeruginosa* (*P. a.*) and *Staphylococcus aureus* (*S. a.*) bacteria were used, and the growth of each one was evaluated, and *Escherichia Coli* (*E.c.*) showed the lowest growth in relation to the others.

**Keywords:** AgNPs-CMC/PVA/Ecovio®; electrospinning; catalytic activity; antimicrobial activity.

## 1 - INTRODUÇÃO

Os materiais sempre estiveram presentes na vida do homem, para auxiliar e facilitar nas atividades diárias e, com o desenvolvimento da sociedade, diante das novas descobertas, aumentou-se essas necessidades. Esse desenvolvimento teve um grande salto nas últimas décadas com a ascensão da nanociência, a qual estuda a obtenção de materiais para aplicação e desenvolvimento da nanotecnologia [1, 2].

A nanotecnologia aspira a aplicação de materiais em escalas nanométricas e está presente em diversas áreas do conhecimento humano, como sensores, eletrodos, curativos, entre outros, além disso, esses nanomateriais possuem propriedades específicas e acentuadas para a sua escala, que em dimensões maiores não são observados [1-5].

Os nanomateriais são divididos de acordo com as escalas e as propriedades, e destaca-se aqui as nanopartículas metálicas, especialmente de prata. As nanopartículas de prata (AgNPs), estão entre os nanomateriais mais estudados, pois são as mais aplicadas no setor industrial e comercial, devido as suas diversas características e propriedades físico-químicas, são coloides com elevada área superficial, e potencial aplicação em atividade catalítica e inibição de micro-organismos [25].

As nanofibras também tiveram um grande aumento nas pesquisas e no seu desenvolvimento, devido a capacidade de produzir fibras em escalas nanométricas, a partir de diversos materiais, principalmente polímeros, com diversas estruturas morfológicas, com alta porosidade e área superficial, por meio de métodos de obtenções, simples, barato e versátil como a eletrofição [2, 6, 37].

Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo a obtenção de fibras poliméricas de AgNPs-CMC/PVA/Ecovio® por eletrofição biaxial para testes de atividade antimicrobiana e catalítica. Considerando as dificuldades da eletrofição da CMC, a adição de PVA melhora e facilita o estiramento do jato eletrofiado, com a formação de blenda polimérica, sem alterar as propriedades da AgNPs-CMC.

Outro diferencial e desafio, é a obtenção das fibras com as nanopartículas de prata, geralmente, baseado em relatos da literatura, as nanopartículas são adicionadas as membranas após a obtenção das mesmas, mas aqui, realizou-se a eletrofição juntamente com as AgNPs. O uso do Ecovio® como segunda fibra, pelo método biaxial, melhora as condições mecânicas e aumenta a rigidez da membrana. Ainda, as membranas eletrofiadas com nanopartículas de prata (AgNPs), possuem capacidade de inibição de microrganismo e catalítica.

## 2 - OBJETIVOS

### 2.1 - OBJETIVO GERAL

Obter fibras poliméricas de álcool polivinílico (PVA) com nanopartículas de prata (AgNPs) estabilizadas com carboximetilcelulose (CMC) (AgNPs-CMC/PVA) empregando Ecovio® por eletrofição biaxial, visando aplicação para atividade antimicrobiana e catalítica.

### 2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar, purificar e caracterizar nanopartículas de prata estabilizadas com carboximetilcelulose (CMC) utilizando um método de síntese verde;
- Produzir fibras eletrofiadas a partir de AgNPs-CMC/PVA e empregar Ecovio® por eletrofição biaxial;
- Caracterizar as fibras eletrofiadas por meio das técnicas: FTIR, MEV, TGA, DRX e LIBS; e caracterizar as AgNPs-CMC com o UV-Vis e MET;
- Verificar a capacidade catalítica das AgNPs-CMC contidas em fibras eletrofiadas através da redução do azul de metileno;
- Observar a capacidade das AgNPs-CMC inibir microrganismos nas fibras eletrofiadas.

### 3 - REFERENCIAL TEÓRICO

Apesar do foco do trabalho ser, a obtenção de fibras eletrofiadas, considera-se a importância de avaliar os acontecimentos históricos para compreender a evolução da humanidade e visualizar o futuro, além disso, diante das promissoras aplicações e desenvolvimentos das nanotecnologias, e os diferentes nanomateriais com diversos métodos de obtenção e de aplicação, acata-se a necessidade de entender como as nanopartículas e as nanofibras de diferentes polímeros, são formadas, as suas interações e funcionalidades. Portanto, o referencial teórico aborda o desenvolvimento da nanociência e da nanotecnologia, a obtenção e aplicação de nanomateriais, bem como, a relação da humanidade com os materiais e, o desenvolvimento e funcionalização da técnica de eletrofiação, os diferentes polímeros utilizados na produção de fibras, suas características e propriedades.

#### 3.1 - NANOMATERIAS

Desde o princípio, o homem relaciona-se com materiais, e ao interagir com as pedras e lascá-las para acender uma chama, ou preparar uma lâmina para caça, ou ainda mais tarde, a descoberta de novos materiais como a argila, permitindo a criação de reservatórios para armazenamento de alimentos e água, firmou-se o início de uma nova era para o mundo, onde o descobrindo e o desenvolvimento de novos materiais, podendo ou não ter sido acidental, facilitou a vida do homem. Alguns milhares de anos depois, descobriu-se os metais, e então um novo salto para a humanidade, onde foi possível o desenvolvimento de ligas metálicas e novas aplicações, que era fruto dos estudos dos alquimistas. Desde então, com o desenvolvimento do método científico, a humanidade passou a dominar os materiais e tendo conhecimento de suas naturezas e estruturas passou a identificar a melhor maneira de manipulá-los <sup>[1-2]</sup>.

O desenvolvimento e o avanço da ciência e da tecnologia, continuou trazendo novas descobertas em relação aos materiais, com o conhecimento dos arranjos e estruturas dos átomos e moléculas, a humanidade tem conseguido ir cada vez mais fundo em escalas cada vez menores. Por consequente, materiais em escalas nanométricas tem surgido como ciência emergente em manipulação de materiais em escalas atômicas, alterando a organização molecular em relação ao material de início, modificando suas propriedades <sup>[3]</sup>.

Apesar da nanociência ser considerada a ciência do século XXI, o termo já é mencionado desde meados do século XX, quando Richard Feynman, em 1959, abordou

que as leis são diferentes em escalas atômicas, Norio Taniguchi evidenciou o termo “nanotecnologia” em 1974, baseado em máquinas com tolerâncias inferiores a 1000 nm, destarte, muitos desenvolvimentos têm apontado para a importância e o avanço da nanotecnologia, como a descoberta dos fulerenos em 1985 e dos nanotubos de carbono em 1991 [4]. Vale destacar aqui que, para o material ser considerado um nanomaterial, é necessário a manifestação de propriedades que só são possíveis em escala nanométrica, ou seja, somente dimensão nanométrica não é suficiente para garantir um nanomaterial, é necessário despertar propriedades exclusivas para essa dimensão [5].

Nas últimas décadas, muitos países têm investido em pesquisas e desenvolvimentos voltados a essa tecnologia, devido as diversas possibilidades de aplicações e a potencialidade das propriedades físicas e químicas otimizadas, transformando em desafios tanto para a ciência, quanto para a indústria, podendo gerar um grande impacto na economia mundial [6]. A nanociência e a nanotecnologia abriram caminho para todo um universo de nanomateriais, que abrange as nanopartículas, nanofibras, nanotubos, nanocompostos, nanocristais, entre outros, com uma variedade de aplicações, como em biotecnologia, circuitos eletrônicos, fármacos, medicina, células solares etc. [1,4].

Os nanomateriais são classificados de acordo com a sua dimensionalidade, composição química e morfológica, no caso da dimensionalidade, podem ser divididos em três classes, a primeira são os de dimensão zero (0D), são considerados “pontos”, que possuem todas as dimensões em escala nanométrica, como nanopartículas, fulerenos e pontos quânticos, a segunda classe são os unidimensionais (1D), considerados “linhas”, possuem duas de suas dimensões em escala nanométricas, como os nanotubos, nanobastões e nanofibras, e a terceira classe são os bidimensionais (2D), considerados “filmes”, possuem uma de suas dimensões em escala nanométrica, como os filmes finos, nanofolhas e nanoplacas [6, 7].

Estudos que buscam a aplicação de nanomateriais de dimensão zero, como as nanopartículas, apresentam dimensões menores de 100 nm, teve um grande aumento nos últimos anos, pois apresentam diversas aplicações com diversos métodos de obtenção, considerados métodos verdes. As nanopartículas possuem elevada área superficial por unidade de volume, por isso, quanto menor a partícula, maior a área de contato e de superfície, especialmente as nanopartículas metálicas, onde destaca-se os estudos mais recentes [8-10].

As nanopartículas metálicas, como de ouro (Au), prata (Ag), cobre (Cu), zinco (Zn) e platina (Pt), são cada vez mais pesquisadas pois apresentam propriedades termodinâmicas, ópticas, eletrônicas, físico-químicas e biológicas, que não são possíveis

na forma de íons ou em escalas superiores, por exemplo, as nanopartículas de prata tem se destacados em atividades de inibição de microrganismos como, *Escherichia coli* e *Bacillus subtilis*, descrito por Hassanien e Khatoon (2019), enquanto, Rajkumar e Prabakaran (2019) mostraram que nanopartículas de ouro tiveram uma grande eficiência no diagnóstico e tratamento de câncer [11-14].

Entre os materiais nanoestruturados unidimensionais, as nanofibras, tem atraído o interesse da comunidade científica devido a variedade de técnica e metodologias aplicadas na sua obtenção, além disso, os materiais nanofibrosos apresentam área superficial e porosidade elevadas, maciez e flexibilidade, e complexas estruturas morfológicas, tornando possível aplicação como curativos, agentes antimicrobianos, regeneração de tecidos e engenharia de tecidos [6, 15].

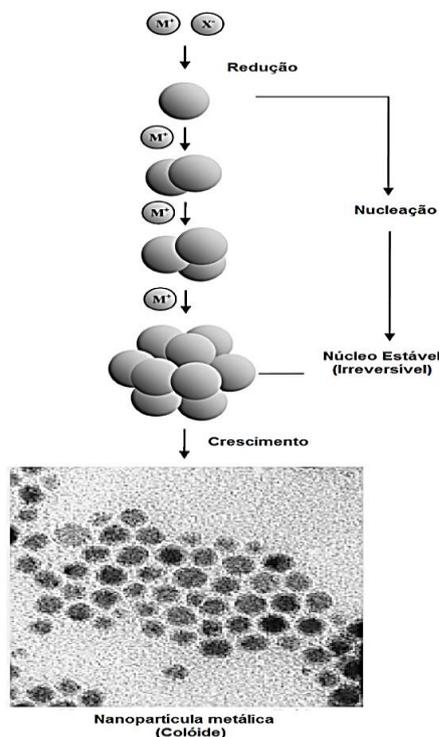
### 3.2 - NANOPARTÍCULAS DE PRATA

A síntese e obtenção das nanopartículas metálicas, podem ocorrer por métodos físicos, químicos e biológicos, e suas propriedades dependerão do método e das condições utilizadas [16, 17].

Os métodos físicos, dependem de processos mecânicos, onde aglomerados metálicos são submetidos a subdivisão ou pela deposição do metal através da evaporação ou condensação, por meio de irradiações *laser* ou calor [16, 17]. O método biológico envolve a utilização de organismos vivos, que agem como agente redutor e/ou estabilizantes, sem a necessidade de aplicar reagentes ou variações de energia, tornando este um método promissor e ambientalmente amigável, além de baixos custos [18,19].

O método químico geralmente é realizado através da redução de um sal metálico, onde os íons ( $Ag^{+/-}$ ) passam a ser átomos ( $Ag^0$ ) e com a presença de um estabilizante, aglomeram-se com características de uma mistura coloidal [20]. A maioria dos estudos que retratam a síntese de nanopartículas de prata, utilizam o método químico, que é realizado através de um sal de prata, como o nitrato de prata, na presença de um agente redutor e um agente estabilizante, esse método é o mais utilizado, pois apresenta partículas com diâmetros menores em relação aos outros métodos [12, 16, 21, 22].

Alguns autores, como, Turkevich et al. (1951) relataram a formação de nanopartículas metálicas, através da redução, nucleação e crescimento dos aglomerados [23], como representado na FIG. 1.



**Figura 1:** Formação de nanopartículas metálicas através da redução de um sal metálico.  
**Fonte:** Adaptado de Bönnemann, H; Nagabhushana, K. S. (2008).

Inicialmente, o sal metálico é reduzido formando átomos de valência zero, estes colidem com outros átomos, estabelecendo aglomerados com núcleos estáveis, por fim, o crescimento consiste na colisão entre os aglomerados, formando aglomerados maiores, considerados também como coloides, compondo-se as nanopartículas metálicas [24].

As nanopartículas de prata estão entre os nanomateriais mais estudados e mais utilizados atualmente, pois é um metal nobre, com custos menores em relação ao ouro, por exemplo, e possui diversas propriedades e características como, elevada área de contato, condutividade térmica e elétrica, estabilidade química, atividade catalítica e ação antimicrobiana, diante disso, possui diversas aplicações, como sensores, eletrônicos e catalisadores, estão presentes em produtos de higiene, limpeza, cosméticos e perfumaria, na indústria de alimentos, de tecidos e tintas, na medicina e na indústria farmacêutica, como curativo, regeneração de tecidos de lesões cutâneas e inibição de microorganismos [25].

Garcia et al. (2021) relatam a síntese de nanopartículas de prata através da técnica de eletrodeposição, a qual consiste em um método químico, onde as nanopartículas crescem sendo depositadas em um material sólido (eletrodo), submerso em solução com os íons a serem depositados (eletrólito), as nanopartículas obtidas apresentando um grau de pureza elevada para a aplicação em biossensores [26].

Antunes et al. (2013) realizaram a síntese das nanopartículas de prata através da redução do nitrato de prata por borohidreto de sódio na presença de citrato de sódio como agente estabilizantes, os autores avaliaram a atividade antimicrobiana de bactérias

gram positiva e gram negativa, *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*, respectivamente, para dispersões coloidais de 18 ppm e 1000 ppm, porém, somente a dispersão de 1000 ppm apresentou ação contra os microorganismos, isso pode ocorrer devido à baixa concentração de AgNPs na dispersão de 18 ppm [27].

Reolon (2019) realizou a síntese das AgNPs através do método verde, utilizando carboximetilcelulose como agente estabilizante e *D*-glicose como agente redutor, as AgNPs-CMC obtidas apresentam um diâmetro médio entre 14 e 19 nm e apresentaram eficiência para testes de atividade catalítica de redução do *p*-nitrofenol (4-Nip) em *p*-aminofenol (4-Amp) utilizando como agente redutor o borohidreto de sódio (NaBH<sub>4</sub>) [92].

Considerando o grande interesse nas AgNPs e as preocupações ambientais emergentes, tem sido evidenciado a síntese verde de nanopartículas, segundo Raveendran et al. (2003), a síntese verde de nanopartículas consiste em três etapas, primeiramente, a escolha de um solvente verde, segundo a escolha de um agente redutor verde, e por fim, a escolha de um composto atóxico como agente estabilizante [22].

Diversos estudos retratam métodos verdes para a obtenção das nanopartículas, que envolvem a utilização de solventes biodegradáveis e renováveis, como glicose, gelatina, maltose e carboximetilcelulose. Darroudi et al. (2011) utilizaram gelatina como agente redutor e estabilizante dos íons de prata, além disso, avaliaram a influência da presença da glicose como agente redutor, e observaram que as AgNPs obtidas somente com gelatina, apresentam diâmetros menores de 3,7 nm, enquanto as obtidas em gelatina-glicose, apresentam tamanhos de 15 nm, essa diferença é atribuída a taxa de redução [28].

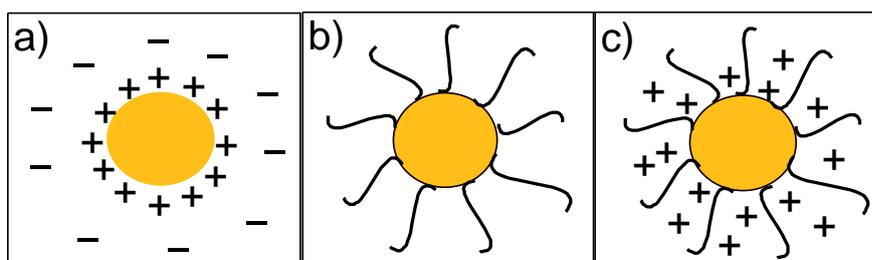
Mohan et al. (2014) utilizaram maltose como agente redutor e gelatina como agente estabilizante das AgNPs, e obtiveram nanopartículas com diâmetros médios de 3,76 ± 1,00 nm e 4,09 ± 1,83 nm para concentrações de 1,0 M e 0,5 M da solução de íons de prata, respectivamente [12].

Qiao et al. (2022) avaliaram as atividades antioxidante, antibacteriana e catalítica de AgNPs obtidas por método verde a partir de microrganismo, destaco aqui a capacidade de degradação do alaranjado de metila, da rodamina B e do azul de metileno nos testes de atividade catalítica, com percentual de 97,29%, 98,96% e 95,83% com períodos de 3, 9 e 16 minutos, respectivamente [93].

### 3.2.1 - Polímeros como agentes estabilizantes de nanopartículas metálicas

Para garantir a formação de nanopartículas em dimensões menores, evitando a formação de aglomerados maiores, o uso de agente estabilizante é uma etapa importante

no processo, pois evita grandes aglomerados. Além disso, as nanopartículas metálicas (M-NPs), possuem elevada área superficial em relação ao seu volume e massa, com excesso de energia livre, sendo instável termodinamicamente. Portanto, o agente estabilizante, através de repulsão eletrostática e estérica - eletroestérica -, como ilustrado na FIG. 2, deve compensar as forças de van der Waals, porém, as interações não podem ser demasiadas fortes, para que o agente da superfície, não se ligue as nanopartículas, o que poderia limitar o crescimento e as propriedades das mesmas [17, 24, 30].



**Figura 2:** Esquema de estabilização eletrostática (a), estérica (b) e eletroestérica (c).  
**Fonte:** A Autora.

A estabilização pode-se ocorrer de três maneiras, a eletrostática (FIG. 2-A), que é baseada na repulsão Coulômbiana entre os íons presentes na superfície das M-NPs, a estérica (FIG. 2-B), acontece através de moléculas orgânicas que agem como escudo na superfície das M-NPs e, a eletroestérica (FIG. 2-C), uma combinação das estabilizações eletrostática e estérica, onde ocorre a repulsão entre os íons ao mesmo tempo em que a molécula orgânica age como escudo na superfície das M-NPs, evitando a formação de agregados maiores [24, 30].

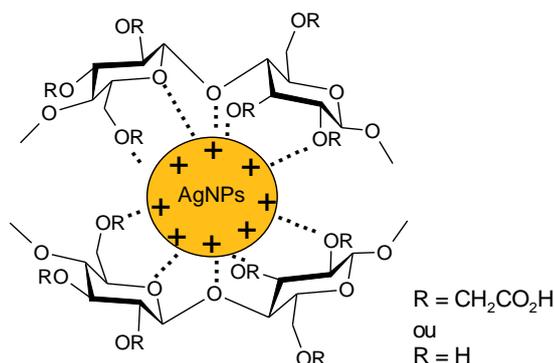
Diversos compostos podem ser utilizados como agentes estabilizantes de M-NPs através da interação eletroestérica, estes ainda podem também se comportar como agente redutor e fazem parte do princípio da química verde, destacando moléculas orgânicas como carboidratos, polímeros e biopolímeros [31].

O uso de agentes biodegradáveis e renováveis de matéria-prima vegetal, como a celulose e seus derivados, amido, quitosana, entre outros, tem cada vez mais interesse devido aos problemas ambientais e socioeconômicos envolvidos [31, 32]. O uso de polímeros e biopolímeros como agentes estabilizantes de M-NPs, acontece através da formação de uma solução polimérica gelatinosa, onde os metais são aprisionados através da polimerização com radical livre [31, 33].

Elsupikhe et al. (2015) utilizaram um método sonoquímico para a obtenção de nanopartículas de prata (AgNPs) com a *k*-carragenina, um polissacarídeo presente em algas vermelhas, como agente estabilizante, os autores observaram que com o aumento

da concentração da *k*-carragenina, aumentou a formação das AgNPs esféricas, sem impurezas e com tamanho médio de 4,21 nm [34].

A carboximetilcelulose (CMC) é um polímero que está de acordo com métodos verdes, por ser renovável e biodegradável, e devido as suas propriedades de redução e estabilização, vem sendo utilizado para síntese de AgNPs. Marzouk et al. (2016) utilizaram a CMC como agente redutor e estabilizante para a síntese da AgNPs, inicialmente, obtiveram a CMC através da celulose isolada de uma tamareira [35]. Na FIG.3, temos uma representação da CMC como agente estabilizante das AgNPs.



**Figura 3:** Representação da AgNP estabilizada com CMC.  
**Fonte:** A Autora.

Prema et al. (2017) utilizaram a CMC como agente estabilizante e a *D*-glicose como agente redutor do sal AgNO<sub>3</sub>, para a síntese de AgNPs, e aplicação em testes de atividade antimicrobiana, como, *Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus*, *S. epidermidis*, entre outros [36].

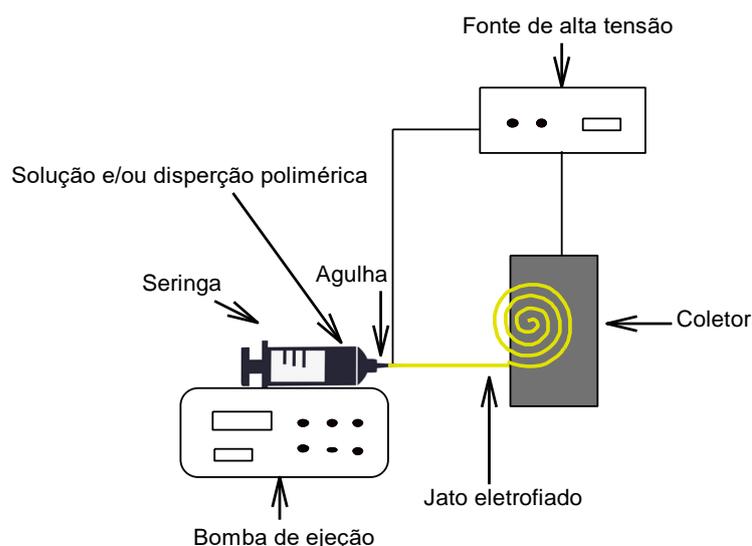
### 3.3 - PRODUÇÃO DE FIBRAS POR ELETROFIAÇÃO

A produção de fibras através do processo de eletrofiação, produz fibras muito finas, em escalas micrométricas e nanométricas, com diversas tecnologias de fiação, resultando em diversas propriedades e composições morfológicas, dependendo dos parâmetros e das condições utilizadas, além disso, essas fibras são interligadas, diferente das fibras produzidas de maneiras convencionais, por isso, são conhecidas como membranas ou mantas não tecidas, com elevada área superficial, porosidade e flexibilidade, contribui para as diversas aplicações, como, roupas protetoras, curativos e aplicações medicinais, filtração, implantes dentários, liberação de fármacos, entre outros. Devido a esses apontamentos, na última década houve um aumento nos estudos e produções de fibras eletrofiadas, tanto em escala industrial, quanto em laboratórios, sendo

observado um aumento de mais de 500% entre 2011-2020, em relação a 2001-2010 [6, 37, 38].

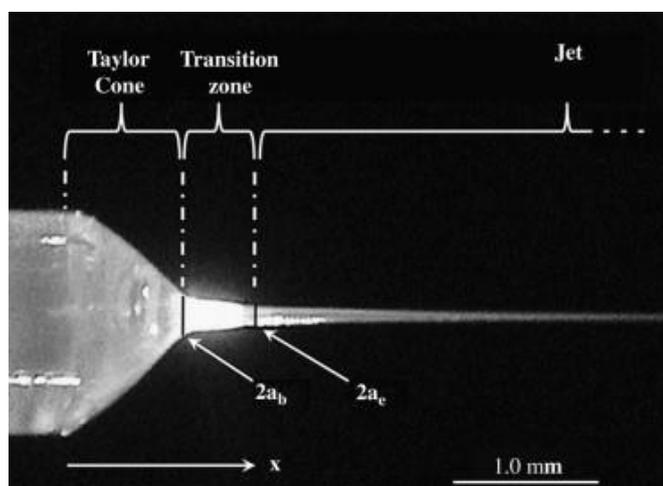
Apesar de que a técnica de eletrofiação teve um grande avanço e buscas nas últimas décadas, sendo denominada a partir de 1990, derivado de “rotação eletrostática”, tem-se registros da técnica a mais de um século, o primeiro a observar, foi Rayleigh em 1897, induzindo cargas elétricas em jatos de água, detalhado por Zeleny em 1914, e Formhals descreveu o processo experimental para a formação de filamentos a partir de polímeros utilizando a força eletrostática, e publicou algumas patentes, entre 1934 e 1944. A partir da década de 1950, começou o desenvolvimento de um aparelho que produzia fluxo de gotas eletrofiadas. Taylor, em 1969, tinha um grande interesse no comportamento das gotas em um campo elétrico e devido as suas observações, o denominado cone de Taylor deu a base para a eletrofiação. Desde a década de 1980, com a ascensão da nanotecnologia, e a capacidade de produzir fibras em nanoescalas, a técnica de eletrofiação chamou a atenção de diversos pesquisadores [2, 37, 45-47].

A eletrofiação é considerada um processo eletrohidrodinâmico, resultado pela movimentação de um fluido através de um campo eletrostático. O sistema consiste, de uma maneira geral, por uma fonte de alta tensão, um coletor metálico que pode ser estático ou rotativo, e um frasco contendo a solução polimérica e um capilar, geralmente seringa e agulha respectivamente, como representado na FIG. 4, estes podem estar posicionados na vertical ou na horizontal, no primeiro, a vazão é controlada por uma bomba de ejeção, e no segundo, a vazão pode ocorrer somente pela força da gravidade [6, 39, 40, 65].



**Figura 4:** Representação do processo de eletrofiação.  
**Fonte:** A autora.

O processo de formação das fibras pode ser dividido basicamente em quatro etapas: i) a solução contida no frasco passa pelo capilar devido a força da bomba de ejeção ou da gravidade, na ponta do capilar forma-se uma gota que recebe cargas elétricas negativas, transmitidas pela fonte de alta tensão, que é distorcida pela força de Coulomb e repulsão eletrostática, quando o campo atinge o ponto crítico, as forças elétricas superam a tensão superficial da gota, que adquire um formato cônico, denominado cone de Taylor, ilustrado na FIG. 5; ii) com a formação do cone de Taylor, forma-se um jato que estende-se em linha reta; iii) durante o trajeto até o coletor, o jato afina-se e ocorre um aumento na instabilidade das cargas elétricas, nesse processo, ocorre a evaporação do solvente e a solidificação das fibras; iv) coleta do jato de fibras solidificadas na forma de membrana em um coletor aterrado onde estabiliza as cargas negativas com cargas positivas [2, 6, 41-44, 65, 66].



**Figura 5:** Cone de Taylor.  
**Fonte:** Adaptado de HAN, T. *et al.* (2008).

Desde que a técnica de eletrofiação teve um aumento na sua demanda, bem como o desenvolvimento da nanotecnologia, as indústrias buscam meios de produzir nanofibras, mas algumas dificuldades são observadas também nos laboratórios, como a baixa vazão, resultando em longos períodos de eletrofiação, o entupimento do capilar, também a instabilidade dos parâmetros e das condições. Para que seja possível a produção em escala industrial, algumas adaptações já são realizadas a fim de que este material promissor chegue ao comércio, como, o aumento da vazão, logo, o aumento da tensão aplicada, diminuindo o tempo de eletrofiação, a retirada do capilar e aplicação da tensão diretamente na gota do frasco, além disso, as condições e os parâmetros devem ser estáveis, para que durante o processo não ocorra interferência na produção [6, 48].

### 3.3.1 - Parâmetros da eletrofiação

Para a produção de fibras através do processo de eletrofiação, é necessário considerar alguns parâmetros, esses parâmetros são divididos em três classes, parâmetros ambientais, parâmetros do processo e parâmetros da solução [45].

Os parâmetros ambientais, como, umidade, temperatura e composição do ar, podem influenciar na composição morfológica das fibras. Vrieze et al. (2009) avaliaram a influência da umidade e da temperatura do ar na produção de fibras de acetato de celulose e PVP, e observaram que o aumento da umidade formou fibras de PVP com diâmetros menores, e diâmetros maiores para as fibras de acetato de celulose [49, 50].

Além do diâmetro das fibras, as condições ambientais também interferem na morfologia das fibras, que foi investigado por Medeiros et al. (2008), os autores observaram que com a umidade relativa do ar acima de 30%, forma-se fibras porosas de poli(metilmetacrilato), poli(cloreto de vinila), poliestireno e poli(ácido láctico), mas para o poli(álcool vinílico) não observaram estrutura porosa. A porosidade é definida pela separação do solvente do polímero, quando o polímero é hidrofóbico e a umidade do ar está alta, forma-se uma camada com contornos na superfície do jato que está sendo eletrofiado, em situações em que a umidade do ar está baixa, não ocorre a formação de camadas, mas sim, uma fina estrutura que permite a evaporação do solvente [50, 51].

Os parâmetros do processo envolvem a tensão elétrica aplicada, o fluxo de vazão do polímero, o tipo de coletor e a distância da ponta do capilar ao coletor. Alguns autores relatam que a tensão muito alta, pode acarretar fibras com diâmetros maiores, outros, que o diâmetro pode ser menor, porém isso, depende da viscosidade do polímero utilizado, mas o que realmente ocorre com tensões elevadas na maioria dos casos, é um estiramento maior dos jatos poliméricos, pois a solução está recebendo uma força eletrostática e de Coulomb maior, rompendo mais facilmente a tensão superficial [37, 47, 52].

O fluxo de vazão também influencia no diâmetro da fibra, quanto maior o fluxo, maior o volume de solução a ser eletrofiado, e isso pode ocasionar defeitos nas fibras, portanto, fluxo de vazão baixos geralmente são mais utilizados, pois assim, pode-se formar o cone de Taylor mais estável [37, 53].

O coletor geralmente possui composição metálica, e o modelo de coletor, pode resultar em diferentes arranjos de fibras, no caso do coletor estático, as fibras possuem arranjo desordenado e aleatório, devido aos movimentos dos jatos que são chicoteados e flexionados, já no coletor rotativo é possível observar um arranjo mais ordenado e alinhado das fibras. As fibras alinhadas demonstram ter uma potencialidade nas suas propriedades

e aplicabilidades, como engenharia de tecidos, sensores químicos, biomedicina, entre outros [2, 37, 54].

Xie et al. (2009) relataram a formação de fibras com diferentes coletores, mostraram que utilizando coletor rotativo, é possível obter fibras com alinhamento paralelo, além disso, destaca-se que a velocidade de rotação do coletor também pode influenciar na formação das fibras, velocidades muito baixas, pode resultar em alinhamentos menos precisos, por outro lado, velocidade muito elevada pode ocasionar a quebra das fibras devido a força de tração. Portanto, deve-se considerar que a velocidade de rotação do coletor, seja correspondente com o fluxo de vazão do jato eletrofiado [55].

Assim como os parâmetros ambientais, a distância da ponta do capilar ao coletor, pode influenciar muito na morfologia das fibras, isso porque, é necessário um espaço/tempo para que o solvente evapore, distância muito curtas podem não ser o suficiente para que ocorra a evaporação do solvente, distâncias muito longas pode ocorrer a quebra das fibras devido ao elevado peso moléculas das mesmas, porém, muitos trabalhos relatam que distâncias mais longas favorecem a evaporação do solvente e estiramento das fibras [37, 56-58].

Os parâmetros da solução envolvem a concentração, viscosidade, tensão superficial, condutividade e efeito dielétrico do solvente da solução. Quanto maior a concentração, maior pode ser o diâmetro das fibras, além disso, aumenta a tensão superficial e a viscosidade, se a concentração for muito baixa, a viscosidade também será muito pequena, levando facilmente ao rompimento das fibras antes de chegar ao coletor, resultando em gotejamento e formação de *spray*, já se a concentração for muito alta, a viscosidade também será elevada, dificultando a quebra da tensão superficial devido ao peso molecular, e formação do cone de Taylor, ocorrendo também o gotejamento. A tensão superficial depende do polímero e do solvente utilizado, uma tensão superficial muito elevada, reduz a área superficial, alterando os jatos de fibras por esferas - gotículas -, ao aplicar uma tensão mais elevada, aumenta-se a superfície favorecendo a formação de jatos eletrofiados. Um método muito utilizado para diminuir a tensão superficial de polímeros, é a adição de etanol como solvente [50, 59-62].

A condutividade das soluções está relacionada com a capacidade do polímero transportar cargas elétricas do capilar e ser descarregado no coletor, também pode ser utilizado sais para o aumento da condutividade da solução. A condutividade está relacionada com o diâmetro e com o estiramento da fibra, condutividade mais elevada, diminui o diâmetro e aumento o estiramento da fibra, por outro lado, condutividade menor,

umenta o diâmetro da fibra e o alongamento é insuficiente para a uniformização das fibras [45, 50, 63].

O solvente além de dissolver o composto a ser eletrofiado, ele também deve ser capaz de transportar as moléculas do composto até o coletor através do jato carregado eletricamente enquanto é evaporado, os solventes que geralmente são utilizados, são: água, clorofórmio, etanol, dimetilformamida e acetona. A constante dielétrica reduz a formação de grânulos, formando fibras mais lisas e com diâmetros menores [37, 50, 60, 64].

Além da influência dos parâmetros ambientais, de solução e de eletrofiação, outro aspecto que pode gerar diferentes arranjos de fibras, são os tipos de eletrofiação realizada, pode ocorrer de diversas maneiras, cada uma, resultando em diferentes morfologias e estruturas, os principais métodos de eletrofiação são, axial, que consiste em um único capilar, também denominado de eletrofiação por emulsão e, a coaxial que possui um capilar dentro de outro, conhecidos como *scaffolds*, onde um polímero estará dentro do outro [67].

### 3.4 - POLÍMEROS NA PRODUÇÃO DE FIBRAS ELETROFIADAS

Os materiais mais utilizados na produção das fibras, são polímeros orgânicos naturais ou sintéticos. Os polímeros naturais, como, quitosana, celulose, colágeno, alginato, ácido hialurônico, entre outros, apesar de serem muito utilizados para diversas aplicações, à eletrofiação ainda é um desafio, pois apresentam um peso molecular baixo, além da dificuldade de solvatação em solventes ideais para o processo. Já para os polímeros sintéticos, esses destacam-se no processo de eletrofiação, pois apresentam elevado peso molecular e podem ser solubilizados facilmente em diversos solventes, inclusive água, como o poli(álcool vinílico) (PVA), poli(óxido de etileno) (PEO) e poli(ácido láctico) (PLA) [6, 45, 50].

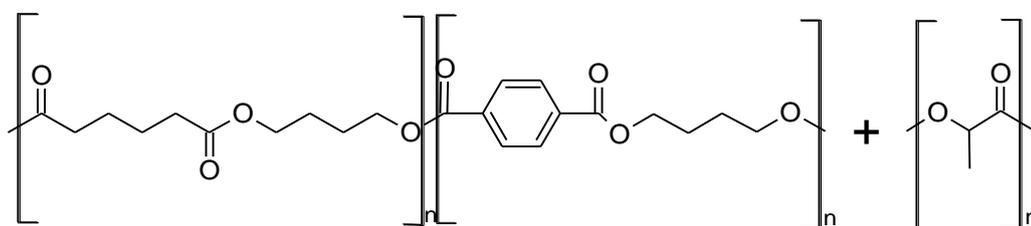
Goes et al. (2012) utilizaram três polímeros biodegradáveis para a produção de mantas não tecidas de poli(ácido láctico) (PDLLA), poli(*E*-caprolactona) (PCL) e poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) e seus nanocompósitos, com potencial para aplicação em regeneração celular, dentre esses, as mantas de PBAT mostraram-se ainda mais favorável para o desenvolvimento celular nas condições analisadas [68].

Os polímeros possuem diversas propriedades e características físico-químicas, e para que a eletrofiação ocorra, alguns parâmetros devem ser considerados, como viscosidade, tensão superficial e entre outros já mencionados anteriormente, esses parâmetros estão diretamente relacionados com a morfologia das fibras, bem como os

parâmetros do processo, que devem ser considerados e avaliados na escolha do polímero de acordo com a finalidade de aplicação das fibras.

### 3.4.1 - Ecovio®

O Ecovio® é um copolímero, produzido e comercializado pela BASF, a partir do co-poliéster Ecoflex, denominado poli (adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) e do ácido polilático (PLA), representados respectivamente na FIG. 6, provenientes de matéria prima renovável e vegetal a base do milho, e que se, descartado corretamente para a compostagem, se torna adubo em 180 dias, e completa o ciclo ambientalmente amigável, por isso, tem sido muito utilizado na produção de copos descartáveis, sacola plásticas biodegradáveis, entre outras embalagens e tubetes de reflorestamento [15, 69-73].



**Figura 6:** Estrutura do PBAT e do PLA na formação do Ecovio®.

**Fonte:** A autora.

Além de ser biodegradável, o Ecovio® é hidrofóbico e para ser solubilizado necessita de solventes como clorofórmio, dimetilformamida, diclorometano, ácido fórmico, entre outras, geralmente utilizado uma mistura de dois solventes para a solubilização, o que possibilita, por exemplo, o uso como curativo, não se desintegrando facilmente, além de possuir elevada resistência mecânica e elástica [15, 73].

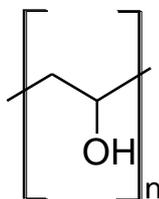
Devido a essas características, o Ecovio® tem atraído atenção para uso em técnicas de eletrofiação, formando fibras finas e com propriedades mecânicas que outros polímeros em sua maioria, não possuem, dessa forma, a produção de fibras eletrofiadas de Ecovio® possuem um potencial para aplicação na indústria farmacêutica e médica, como curativos com liberação controlada de fármacos, regeneração de tecidos, entre outros [70].

Carvalho et al. (2021) utilizaram Ecovio® (PBAT e PLA) para a produção de nanofibras eletrofiadas para liberação do fármaco aceclofenaco, medicamento analgésico e anti-inflamatório, os autores observaram através de difratogramas de DRX que o fármaco ficou disperso pela matriz o que diminui a interação com o meio e aumenta a eficiência da liberação para o tratamento da dor [70].

Pascoalino et al. (2020) estudaram fibras de Ecovio®/PNIPAAm com potencial para aplicação em crescimento celular, avaliaram as propriedades das fibras utilizando poli(*N*-isopropilacrilamida) (PNIPAAm) de alta massa molar (AMM) e de baixa massa molar (BMM), as fibras com PNIPAAm AMM teve maior favorecimento da eletrofiabilidade, apresentando morfologia esférica e termosensíveis, que foi avaliado através do ângulo de contato da gota de água em relação a temperatura, diminuindo a molhabilidade em temperaturas acima de 32 °C, entretanto, as fibras com PNIPAAm BMM, apesar de apresentarem uma melhora na molhabilidade, não apresentou comportamento termosensível, portanto, as fibras com PNIPAAm AMM, são as mais indicadas para o uso de crescimento celular [15].

### 3.4.2 - Poli (vinil álcool) - PVA

O poli (vinil álcool) ou álcool polivinílico, abreviado como PVA ou ainda PVOH, é um polímero hidrofílico e semicristalino, que contém grupos hidroxilados, representado na FIG. 7, também biodegradável e biocompatível, por isso, é muito utilizado na fabricação de filmes, fibras e mantas eletrofiadas, entre outros, além disso, devido a capacidade de formar hidrogéis, vem sendo aplicado como lentes de contato e curativos [74, 75].

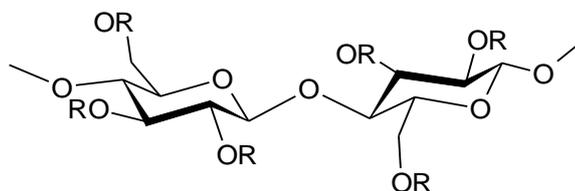


**Figura 7:** Estrutura do PVA.  
**Fonte:** A autora.

Existem diversos tipos de PVA produzidos industrialmente, com diferentes graus de polimerização e de hidrólise. Para a produção fibras, geralmente é utilizado o PVA parcialmente hidrolisado - 88% mol - ou o totalmente hidrolisado - 98-99% mol - resultando em fibras com forte resistência química e física [74]. Guerrini et al. (2006) sintetizaram o PVA da hidrólise do poli (acetato de vinila) e posteriormente submeteram ao processo de eletrofiação, utilizando água como solvente e acrescentando cloreto de alumínio, portanto, obtiveram fibras de PVA/água e PVA/água/cloreto de alumínio, e observaram que devido a condutividade elétrica das soluções, as fibras na presença do cloreto de alumínio apresentaram diâmetros menores [74].

### 3.4.3 - Carboximetilcelulose

A carboximetilcelulose (CMC), representada na FIG. 8, é um polímero biodegradável, renovável de origem vegetal e atóxico, derivado da celulose, um dos polímeros mais abundantes, onde o substituinte hidroxila - OH - é substituído por um grupo carboximetil - OCH<sub>2</sub>COOH [31].



**Figura 8:** Estrutura da CMC.

**Fonte:** A autora.

Apesar de ser aplicada em diversos setores, como cosméticos, indústrias têxteis, tintas e fabricação de papel, quando se refere a eletrofiação, a CMC ainda é um desafio, pois possui estrutura muito rígida, impedindo a formação de cadeias emaranhadas, por isso, para aplicação na formação de fibras eletrofiadas, geralmente é utilizado outro polímero junto a CMC, garantindo a formação de emaranhados e acentuando as propriedades físico-químicas através da formação de blendas poliméricas [76, 77].

No trabalho relatado por Allafchian et al. (2020) para a eletrofiação da CMC, utilizaram poli(álcool vinílico) (PVA), carregando a solução com o fármaco ácido flufenâmico (FFA) que apresentaram diâmetro entre 176-285 nm [76]. El-Newehy et al. (2016) adicionaram o medicamento diclofenaco de sódio para o preparo das membranas CMC/PVA, e relataram boas interações entre os polímeros e o medicamento, além disso, nas fibras com proporção de CMC superior a 5% foi observado a formação de grânulos [77].

### 3.4.4 - Formação de blendas poliméricas

As blendas poliméricas são sistemas em misturas, compostos por dois ou mais polímeros, estas são consideradas um método alternativo na obtenção de novos materiais poliméricos, com diversos custos-benefícios, como, a combinação de diferentes propriedades físicas, químicas, mecânicas e térmicas, a facilidade e o custo de obtenção de uma blenda é muito vantajosa em relação ao desenvolvimento de um novo polímero, além de poder reutilizar outros materiais e a capacidade de ajustar a sua composição de acordo com as necessidades [78, 79].

Pachekoski et al. (2014) avaliaram as propriedades do poli(hidroxibutirato) (PHB) e do poli(ácido lático) (PLA) como blenda polimérica, para aplicação no preparo de filmes finos, os dois polímeros, apresentam propriedades limitadas, e com a formação de blendas, é possível melhorar algumas propriedades, porém, para produção em escala industrial, os autores apontam a necessidade de algumas modificações [80].

Ferreira et al. (1997) relatam o comportamento mecânico e termo-mecânico de blendas de poli(tereftalato de butileno) (PBT) e copolímero ABS, os autores observaram que a composição do ABS influenciava no comportamento das blendas, além disso, blendas formadas com mais de 50% de ABS, apresentaram maior resistência a impactos, em relação ao PBT puro ou em porcentagens maiores [81].

### 3.5 - FIBRAS COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Atualmente uma das áreas mais estudadas na ciência dos materiais, é o uso de nanopartículas, principalmente as de prata, por possuírem diversas aplicações, médicas, biotecnológicas, catalíticas, eletrônicas, antibacteriana, entre outras, além do método de obtenção simples e de acordo com os princípios da química verde. Além disso, as nanopartículas de prata vêm sendo incorporadas em membranas poliméricas, acentuando as propriedades tanto das partículas, quanto das fibras, ampliando o escopo de aplicações e tomando mais controle das ações dos mesmos [82].

Como as nanopartículas de prata possuem capacidade de inibir ações de micro-organismos, o interesse por polímeros com essa mesma propriedade cresceu de acordo com o desenvolvimento da nanotecnologia e da técnica de eletrofiação, por isso, membranas poliméricas eletrofiadas empregando nanopartículas metálicas vem sendo desenvolvidas com promissor potencial para curativos e diversas outras aplicações [82-85].

Segala et al. (2015) avaliaram a atividade antimicrobiana de nanofibras produzidas a partir de acetato de celulose (CA) incorporadas com nanopartículas de prata e mistura de quitosana (CTS) e poli (óxido de etileno) (CTS), a síntese das nanopartículas foi controlado por espectroscopia UV-Vis, e a presença das nanopartículas nas nanofibras foram observadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de emissão de campo (FEG), as membranas apresentaram ação contra com os micro-organismos gram-positivos *Escherichia coli* e *Propionibacterium acnes* [82].

Zhang et al. (2010) obtiveram nanofibras de poli(acrilonitrila) com nanopartículas de prata (Ag/PAN), o PAN foi solubilizado em DMF e eletrofiado em condições de 15 kV a tensão, 2,0 mL/h a vazão e distância de 15 cm da ponta do capilar até o coletor, e a

obtenção das AgNPs foi realizada sobre os filmes. As nanofibras de Ag/PAN foram aplicadas à redução do corante azul de metileno e utilizando o redutor NaBH<sub>4</sub> foi possível visualizar a redução do corante em até 10 minutos na presença do nanocatalisador [94].

Gouda et al. (2016) relataram a síntese da carboximetilcelulose (CMC) a partir da celulose, e quelado com diferentes metais sais metálicos, obtendo nanopartículas de ferro, cobre, cobalto, cádmio e zinco. A CMC-MPs foram eletrofiadas juntamente com CMC, e o diâmetro nas nanopartículas foi entre 22-39 nm e das nanofibras foi de 300-450 nm [83].

Martínez-Rodrigues et al. (2016) mostraram que as nanofibras eletrofiadas a partir de CMC-AgNPs/PVA possuem o diâmetro mais fino já relatado na literatura, que pode ocorrer devido as interações entre AgNPs e os grupos carboxi da CMC, que por sua vez, interage com os grupos acetila do PVA. As nanofibras foram obtidas com diferentes razões volumétrica e PVA e CMC-AgNPs, com tensão aplicada de 15 kV, vazão de 1,00 mL/h e a distância da ponta do capilar ao coletor de 8,0 cm, o diâmetro das nanofibras foi entre 103,3-153,4 nm, além disso, quando as fibras atingiam o peso de 32,3% de CMC, o diâmetro diminui de 153 nm para 103 nm [85].

### 3.6 - MÉTODOS APLICADOS À CARACTERIZAÇÃO

Diante do fato de que a química é a área da ciência que busca entender e resolver problemas da matéria e suas transformações, especialmente em nível atômico, o conhecimento da organização e arranjo dos átomos e moléculas é muito importante para compreender as propriedades químicas, físicas e biológicas. Devido a incompatibilidade dos nossos olhos em visualizarem a matéria em escalas atômicas, acerto da diferença de comprimentos de ondas dos átomos, se quisermos entender e conhecer as estruturas em níveis atômicos, é necessário a utilização de meios e métodos que permitam essa visualização, mesmo que de maneira indireta [91]. Perante a isto, os métodos espectroscópicos, espectrométricos e difratométricos auxiliam nesse entendimento.

Considerando os diferentes materiais e os métodos utilizados na obtenção das nanopartículas e de fibras eletrofiadas, resultando em diversas estruturas morfológicas e estruturais, a caracterização é uma etapa importante no processo, pois possibilita a compreensão e observação da organização e do arranjo das mesmas. Diante disso, pode-se entender melhor as suas naturezas e indicar possíveis aplicações.

A espectrometria UV-Vis é um método que fornece informações a respeito da composição química a partir dos comprimentos de ondas da radiação eletromagnética, que ao interagir com o material a ser estudado, é absorvido. É um dos métodos mais utilizados

na caracterização de M-NPs, pois, pode fornecer informações sobre a forma, o tamanho, composição e porosidade das nanopartículas, por meio, de uma banda intensa de absorção que é denominada *Surface Plasmon Resonance* - SPR (banda de ressonância de Plasmon de superfície) [95-98].

A banda de Plasmon surge com a oscilação dos elétrons livres da superfície da nanopartícula, diante da emissão da radiação eletromagnética a nuvem eletrônica desloca-se do núcleo para a superfície do metal. Dispersões coloidais de prata (AgNPs) apresentam banda de Plasmon em torno de 400 nm, devido a sua coloração amarelada, absorve radiação na cor azul do visível, além disso, a cor amarela também indica a formação de AgNPs com formatos esféricos [95-98].

A radiação infravermelha (IV) é uma das técnicas espectrométricas mais utilizada para identificação de compostos, especialmente orgânicos, cada composto possui o seu espectro, sendo impossível que compostos diferentes resultem em um mesmo espectro, por isso, o IV também é conhecido como impressão digital dos compostos. A faixa espectral mais utilizada para espectro de infravermelho está entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , mas pode chegar de 14290 a 200  $\text{cm}^{-1}$ , com as regiões do IV próximo e distante [99].

Quando a radiação é absorvida, está é convertida em energia de vibração molecular e a cada mudança no nível de energia vibracional, tem-se também uma mudança no nível de energia rotacional, formando as bandas observadas no espectro, e a sua frequência relativa ou comprimento de onda, depende da massa dos átomos, da força de ligação e da geometria atômica e molecular [99].

A difração de raios-X (DRX), é uma técnica onde comprimentos de ondas pequenos com alta energia, são incididos sobre a amostra através de ondas eletromagnéticas, neste caso, ondas de raios-X. Quando os raios interagem com os elétrons da amostra, ocorre a formação de feixes difratados, permitindo identificar a composição química e o tipo de estrutura da amostra [100, 101].

A análise termogravimétrica (TGA), é utilizada para verificar a estabilidade térmica das amostras, ou seja, como o material se comporta com a variação da temperatura e também, visualizar se ocorre a degradação em elevadas temperaturas [102]. Outra técnica termoanalítica muito utilizada é a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), a qual mede a variação da entalpia das amostras em relação a um referencial durante o processo de variação da temperatura [103].

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) possibilita a visualização da estrutura morfológica de amostras com diâmetros em escalas micrométricas e nanométricas, com aproximação e alta qualidade de resolução. A imagem é gerada quando

um feixe de elétrons é incidido sobre a amostra e realiza a varredura de cada linha em um ponto individual da amostra, então, os denominados 'elétrons secundários', são emitidos, ou seja, ocorre a interação do feixe com a superfície da amostra. As imagens apresentam uma coloração no tom cinza, e quanto mais claro o tom do cinza, maior a incidência dos elétrons sobre aquela linha, quanto mais escuro o cinza, maior a profundidade da amostra e menor é a incidência de elétrons naquela região <sup>[104-106]</sup>.

A microscopia eletrônica de transmissão (MET), também permite a visualização da morfologia de amostras, um feixe de luz é emitido sobre a amostra e os elétrons são difratados na parte inferior da amostra e uma lente realiza a captura dos feixes eletrônicos difratados distribuídos em diferentes direções, ângulos e sentidos <sup>[105-107]</sup>.

Uma análise direta para verificar a presença de metal em uma amostra, pode ser realizada através da espectroscopia de emissão ótica com plasma induzido por laser (do inglês, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy – LIBS), nessa técnica, um pulso de laser excita os átomos da amostra e parte da superfície da amostra é removida com a formação de um plasma, produzindo íons e elétrons livres que liberam energia na forma de radiação, então coletada e realizada a leitura pelo espectrômetro <sup>[111, 112]</sup>.

## 4 - METODOLOGIA

A síntese das AgNPs-CMC foi realizada através da síntese verde, de acordo com o procedimento descrito por Reolon (2019).

### 4.1 - SÍNTESE DAS AgNPs-CMC

Inicialmente foi preparada a solução de CMC de grau de substituição de 0,80-0,95 (Sigma-Aldrich, P.A.) [0,50 g/L] com água deionizada em um *erlenmeyer* para agitação em incubadora *shaker* por 12 horas em 25°C. Em seguida, 70 mL da solução de CMC foi adicionada a um béquer, coberto com papel alumínio para que a passagem da luz não interferisse na formação das nanopartículas e adicionou-se 10 mL de AgNO<sub>3</sub> (Neon, 99,9%) [0,20 mmol/L] e 10 mL de *D*-glicose (Neon, P.A.) [50,0 mmol/L], agitou-se e após 10 minutos de repouso, adicionou-se 10 mL de KOH (Neon, 85,09%) [25,0 mmol/L], agitou-se e a solução permaneceu em repouso por 48 horas para a formação das nanopartículas, após esse período, realizou-se uma análise de absorção UV-Vis, equipamento da marca Shimadzu, com varredura de 300-800 nm para observar a banda em torno de 400 nm no espectro que indica a formação das AgNPs.

### 4.2 - PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AgNPs-CMC

Para realizar a purificação das AgNPs-CMC, as mesmas foram centrifugadas, para isso, 100 mL da solução de nanopartículas, foi dividida em tubos *falcons* e estes foram centrifugados a 4000 rpm durante 20 minutos em uma centrífuga Hermle Z 200 A. Observou-se a formação de um sedimento escuro que foi coletado com o auxílio de uma micropipeta e transferido para outro tubo *falcon*, repetiu-se o procedimento até que não ocorresse mais a formação do sedimento (AgNPs-CMC).

Após a centrifugação, repetiu-se a análise de absorção UV-Vis com varredura em 300-800 nm. Para melhor visualização da morfologia das AgNPs, foi realizada a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), utilizando um microscópio eletrônico de transmissão JEM-1011. Para o preparo das amostras utilizou-se grades de cobre recobertas com filme de carbono de 200 mesh e gotejou-se 4 µL da amostra de AgNPs-CMC por oito vezes. As análises foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME-UFSC) em Florianópolis/SC.

De modo a remover o excesso de água nas amostras de AgNPs-CMC, a suspensão coloidal após a centrifugação, foi redispersa em água e congelada a -80 °C e posteriormente submetida a liofilização, o equipamento da marca Terroni modelo LS6000, localizado nas dependências do Parque Científico e Tecnológico de Biociências – BIOPARK em Toledo/PR.

#### 4.3 - PREPARO DA AgNPs-CMC/PVA

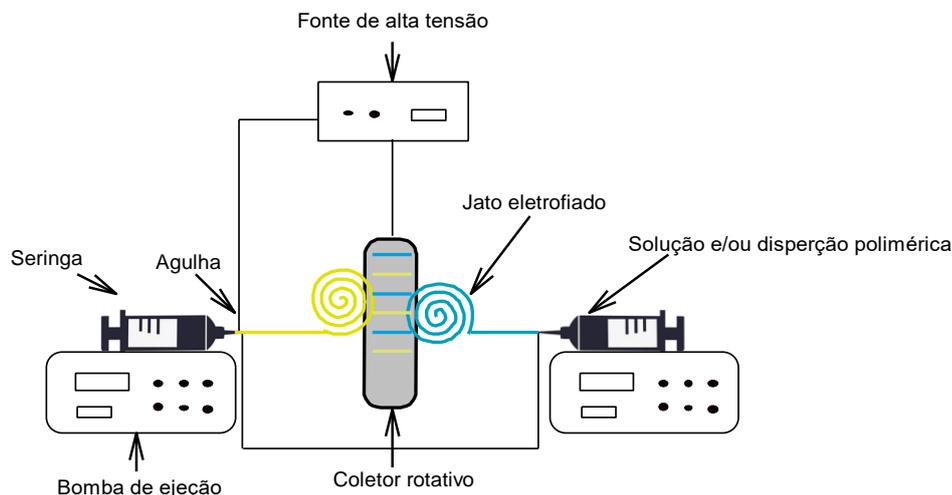
A solução de PVA (Neon, 88%) [0,93 mol/L - 8%] foi preparada sob agitação constante durante 30 minutos e aquecimento em torno de 90 °C, com a adição de 15% de etanol (Êxodo científica, P.A.) em relação ao volume total, a fim de diminuir a tensão superficial do PVA e garantir a estabilidade do jato eletrofiado. Após a completa dissolução e atingir a temperatura ambiente, adicionou-se as AgNPs-CMC liofilizadas em diferentes massas. Portanto, foram preparados 3 filmes com diferentes concentrações de AgNPs-CMC, sendo, 25, 30 e 35 mg, respectivamente, estes permaneceram em agitação magnética constante em temperatura ambiente, por pelo menos duas horas, até a completa dispersão das AgNPs-CMC no PVA.

#### 4.4 - PREPARO DO ECOVIO®

Pesou-se 0,75 g de Ecovio® (BASF) e adicionou-se 4,25 mL de clorofórmio (CHCl<sub>3</sub>, Synth, P.A.) e 0,75 mL de dimetilformamida (DMF, HCON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Anidrol, P.A.) (85/15% v/v), a solução permaneceu em agitação magnética por 18 horas em temperatura ambiente até a completa solubilização.

#### 4.5 - PARÂMETROS DA ELETROFIAÇÃO

Para a eletrofiação, necessitou-se de duas bombas de ejeção, duas seringas de 15 mm e duas agulhas, uma fonte de alta tensão, um coletor rotativo coberto com papel alumínio, como representado na FIG. 9. Em uma seringa, adicionou-se 5 mL do PVA contendo a dispersão AgNPs-CMC, e na outra, 5 mL de Ecovio®, após a eletrofiação, as membranas foram retiradas do papel alumínio, e armazenadas em papel manteiga e recoberto com papel alumínio.



**Figura 9:** Representação da montagem do eletrofiador biaxial.  
**Fonte:** A autora.

Inicialmente, realizou-se testes para definir os parâmetros ideais para a eletrofiação de ambos os polímeros, simultaneamente. Preparou-se os polímeros como descrito nos tópicos 4.3 e 4.4 e montou-se o eletrofiador como representado na FIG. 9, contendo em uma seringa a dispersão AgNPs-CMC/PVA e na outra seringa, o Ecovio®. Variou-se a tensão entre 10 e 15 kV, a vazão entre 0,2 e 1,5 mL/h e a distância da ponta das agulhas até o coletor, entre 10 e 15 cm. Os testes para definir os parâmetros da eletrofiação, foram realizados a fim de garantir a estabilidade do jato eletrofiado e a formação das fibras, sendo nesse caso, ignorada a avaliação para verificar a influência dos diferentes parâmetros e condições na formação das fibras.

#### 4.6 - ANÁLISE DE FTIR-ATR

Para observar a interação dos polímeros eletrofiados, realizou-se a leitura de espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) utilizando o modo de Refletância Total Atenuada (ATR). As análises foram realizadas utilizando Espectrômetro Perkin-Elmer FTIR, com leitura na região de 600 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , em temperatura ambiente.

#### 4.7 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia das fibras eletrofiadas, foram avaliadas através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As análises foram realizadas nas dependências da Universidade Estadual de Maringá – Campus de Umuarama/PR – Comcap UEM. O equipamento utilizado foi da marca FEI da linha Quanta 250, as amostras foram depositadas sobre uma fita de carbono adesiva de dupla face e metalizadas com ouro, a

fim de torná-las, eletricamente carregadas. As imagens foram obtidas com tensão de elétrons aplicada entre 12 e 20 kV em ampliações de 2000x, 10000x e 20000x. As medidas dos diâmetros médios das fibras foram obtidas utilizando o *software* ImageJ, foram realizadas aproximadamente 100 medidas para cada membrana, em diferentes regiões das imagens e do comprimento das fibras.

#### 4.8 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Para avaliar a estabilidade térmica, as membranas foram submetidas à análise termogravimétrica (TGA), nas dependências da Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UTFPR - Campus de Medianeira/PR. As condições foram: temperatura de 30 a 800 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min, atmosfera de N<sub>2</sub> com vazão de 50 mL/min, a massa das amostras foi de 10 mg.

#### 4.9 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

O difratograma de raios-X foi obtido utilizando um equipamento SmartLab SE 3kW, da marca Rigaku, localizado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UTFPR - Campus de Toledo/PR. As condições experimentais foram, passo de 0,05° de 10-80° e velocidade de leitura de 5°/min. Para que o difratograma mostrasse sinais de AgNPs, várias camadas da membrana com 35 mg de AgNPs-CMC foram colocadas uma sobre a outra e prensadas em plaquinhas de vidro, então, foi realizada a leitura.

#### 4.10 - ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS)

Para confirmar a presença da prata nas fibras eletrofiadas, foi realizado o LIBS (do inglês - *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*), as análises foram realizadas na Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UTFPR – Campus de Toledo/PR. O equipamento J200 Tandem da Applied Spectra, as condições utilizadas foram, disparos de *lasers* de 9.000, duração de pulso de 1 µs com energia de 80% de 25 mJ em 266 nm. A amostra utilizada foi mesma do DRX, e a leitura foi realizada em três pontos diferentes.

#### 4.11 - ATIVIDADE CATALÍTICA

A avaliação da atividade catalítica foi por meio da redução do corante azul de metileno. Para isso, preparou-se a solução de azul de metileno (Neon, P.A.) [ $2 \cdot 10^{-4}$  mol/L] e de NaBH<sub>4</sub> (Neon, P.A./ACS) [0,1 mol/L], com proporção 2:1, portanto, adicionou-se em um Erlenmeyer 100 mL da solução de azul de metileno e 0,15 g do filme contendo 25 mg de AgNPs-CMC, em seguida, adicionou-se 50 mL de NaBH<sub>4</sub> sob agitação magnética e temperatura controlada em 15°C. Acompanhou-se a redução através da leitura no espectrofotômetro em 665 nm durante 30 minutos, para realizar a leitura, retirou-se alíquotas de 500 µL, adicionou-se na cubeta e completou-a com 3,5 mL de água destilada.

#### 4.12 - ATIVIDADE ANTIMICROBIANA

A atividade antimicrobiana das fibras eletrofiadas com AgNPs-CMC/PVA/Ecovio®, foi avaliada mediante o crescimento de bactérias em meios de cultivo, as bactérias utilizadas, foram, *Escherichia Coli* (*E. c.*), *Pseudomonas aeruginosa* (*P. a.*) e *Staphylococcus aureus* (*S. a.*).

Inicialmente, uma alçada das culturas foi adicionada ao tubo de ensaio contendo solução salina para obtenção de uma suspensão, que foram homogeneizadas no vórtex e realizada a leitura no espectrofotômetro a 625 nm com absorvância entre 0,08 e 0,13A. Em seguida, as suspensões foram diluídas em solução salina.

Com uma micropipeta, 1,5 mL da suspensão diluída foi adicionada em *ependorfs*, sendo oito *ependorfs* para cada bactéria, pois as análises foram realizadas em duplicatas, sendo três pares de amostras das fibras contendo AgNPs-CMC (25, 30 e 35 mg) e um par de amostra sem AgNPs-CMC. Após adicionar a suspensão diluída e as amostras nos *ependorfs*, estes permaneceram na incubadora *Shaker* por 24 horas a 35 °C com agitação de 100 rpm. Enquanto isso, em 24 placas de Petri foram adicionadas o meio TSA e permaneceram em repouso para a secagem.

Após 24 horas, os *ependorfs* foram retirados da incubadora e as amostras das fibras foram depositadas sobre as placas de Petri contendo TSA, junto com alíquotas da suspensão diluída presente nos *ependorfs*. Portanto, as placas de Petri foram divididas ao meio com uma linha, na metade da placa, foi adicionado 100 µL da suspensão e espalhada com uma alça metálica esterilizada a cada amostra, na outra metade da placa, adicionou-se a amostra da fibra e ao lado 10 µL da suspensão em forma de gota. O procedimento foi realizado para todas as amostras, em seguida, as placas foram levadas para estufa, onde permaneceram por 24 horas a 37 °C para o crescimento das bactérias. Após esse período, as placas foram retiradas da estufa e realizada a contagem do crescimento das bactérias.

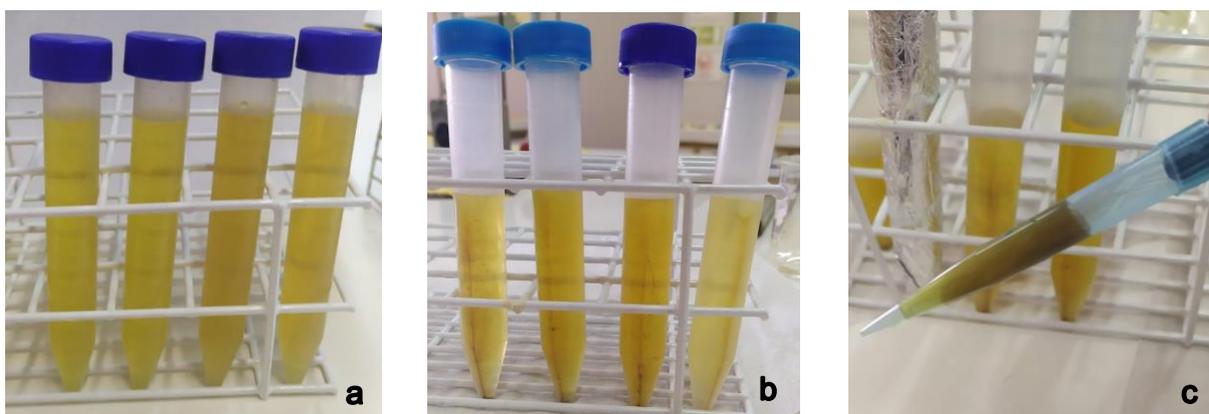
## 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nessa seção, será abordado os resultados obtidos com suas respectivas discussões, sendo dividida de acordo com as etapas realizadas. Inicialmente, aborda a obtenção das AgNPs, seguida da obtenção das fibras eletrofiadas com AgNPs-CMC/PVA/Ecovio®, em seguida, a caracterização das fibras utilizando os métodos FTIR-ATR, MEV, TGA, DSC, DRX e LIBS, para finalizar, os testes de atividade catalítica e antimicrobiana.

### 5.1 - SÍNTESE, PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE AgNPs-CMC

A síntese e centrifugação das nanopartículas de prata estabilizadas com carboximetilcelulose (AgNPs-CMC) foi realizada com base no trabalho descrito por Reolon (2019) [92]. A fonte de prata foi o sal  $\text{AgNO}_3$ , que ao ser reduzido pela glicose, converte os íons  $\text{Ag}^+$  em  $\text{Ag}^0$ , que ao se aglomerarem formam *nanoclusters* que são estabilizados pela CMC, impedindo a aglomeração das nanopartículas. Durante a síntese, observou-se uma alteração na coloração da solução para amarelo (FIG. 10-a), sendo inicialmente incolor. Essa mudança já indica a formação das nanopartículas, especialmente com formato esférico.

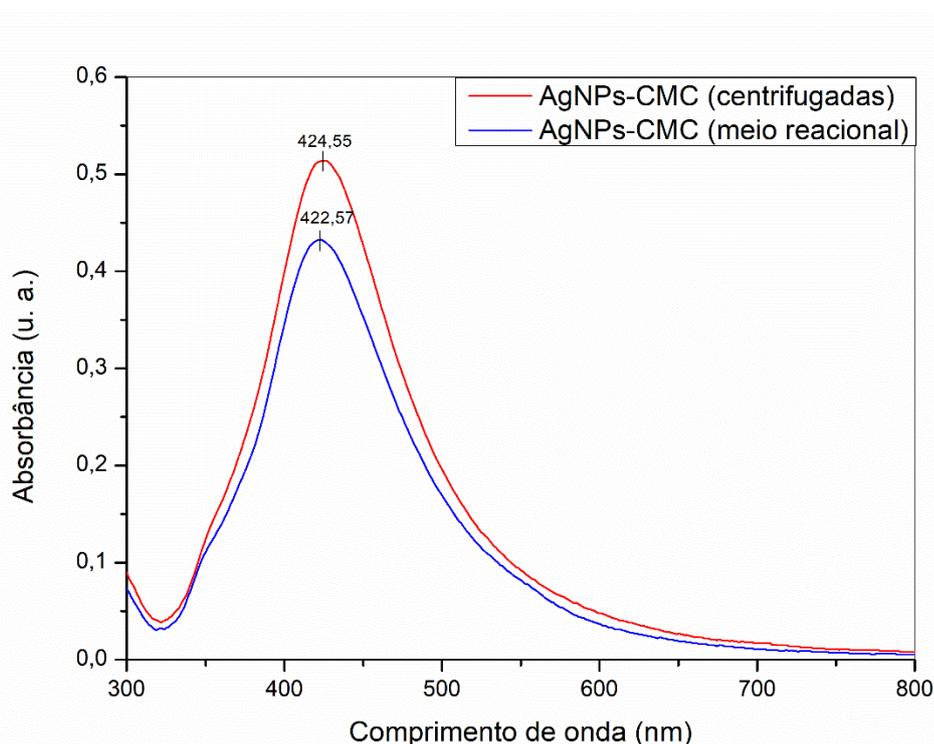
Durante a centrifugação, observou-se a formação de um sedimento escuro no fundo do tubo (FIG. 10-b) o qual foi coletado com o auxílio de micropipetas (FIG. 10-c), esse sedimento escuro são as nanopartículas que estavam em dispersão. O procedimento foi repetido até que não ocorresse mais a formação do sedimento.



**Figura 10:** a) AgNPs-CMC antes da purificação; b) AgNPs-CMC durante a purificação; c) Coleta das AgNPs-CMC purificadas.

Para verificar a formação das AgNPs, realizou a análise UV-Vis, antes e após a centrifugação. Observando as bandas no espectro da FIG. 11, é possível perceber que de acordo com relatos da literatura, as nanopartículas tendem a possuir formato esférico, com banda do comprimento de onda em torno de 400 nm. O formato das AgNPs pode influenciar no seu tamanho, logo possuindo outra coloração e indicando a banda em outra região do espectro. A formação de nanopartículas esféricas, é importante, pois permite uma área de contato maior [86, 87].

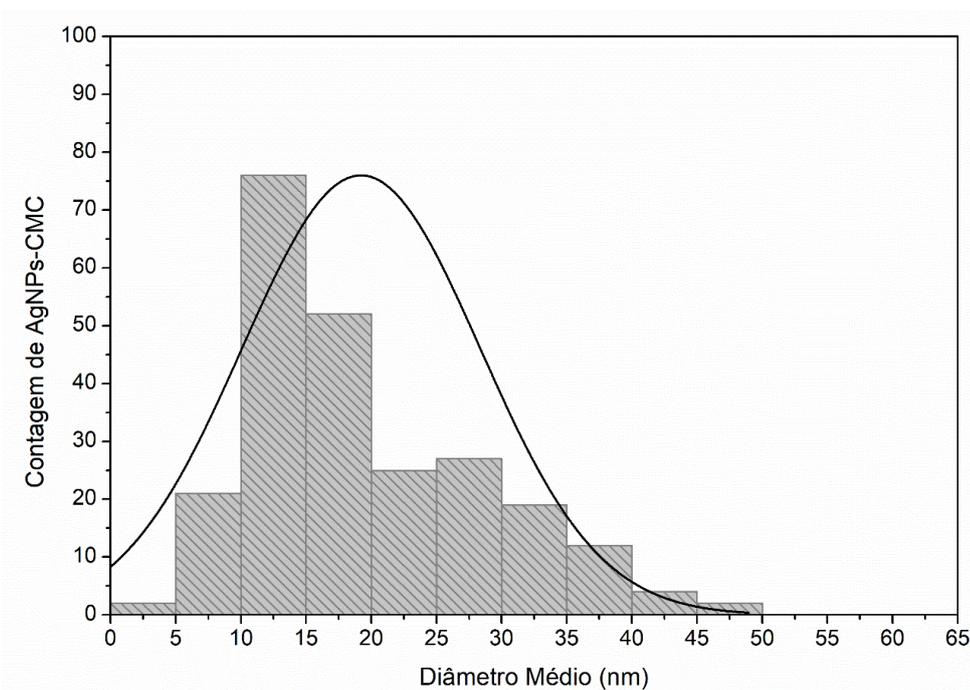
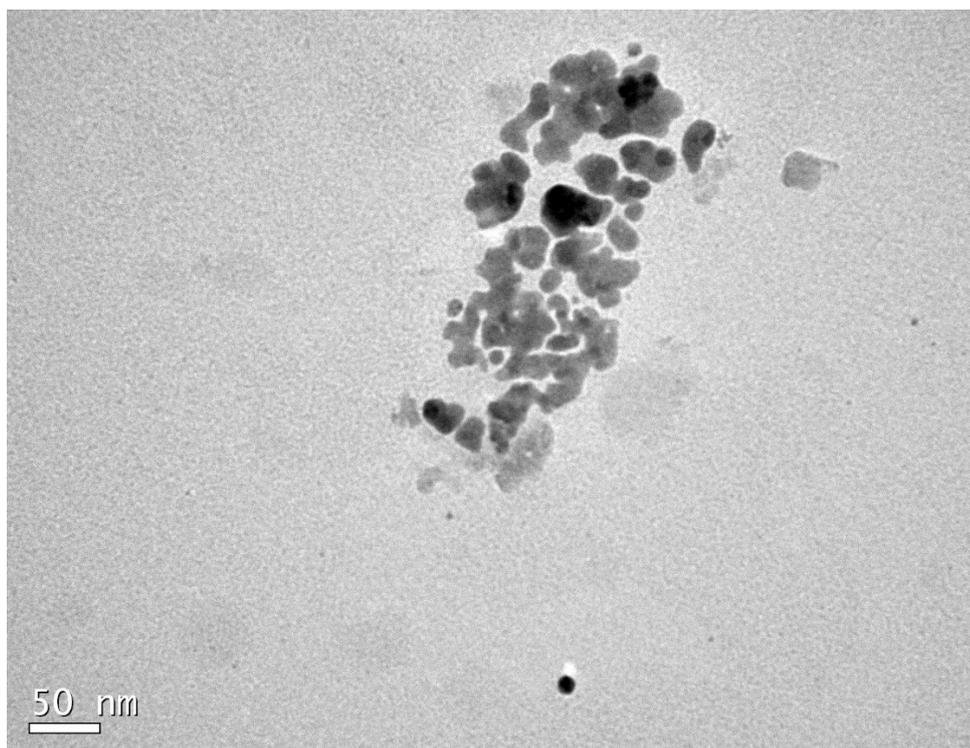
Após a centrifugação, as AgNPs-CMC, foram redispersas em água deionizada e realizou-se novamente a análise UV-Vis (FIG. 11). A espectroscopia UV-Vis é uma técnica analítica simples e que requer baixo custo com elevada confiabilidade, e que no caso da aplicação em AgNPs, é possível medir a concentração e o tamanho das nanopartículas através do comprimento de onda ( $\lambda_{max}$ ). As propriedades e características químicas e físicas das AgNPs podem variar dependendo do seu tamanho, formato, porosidade e área de contato [88, 89].



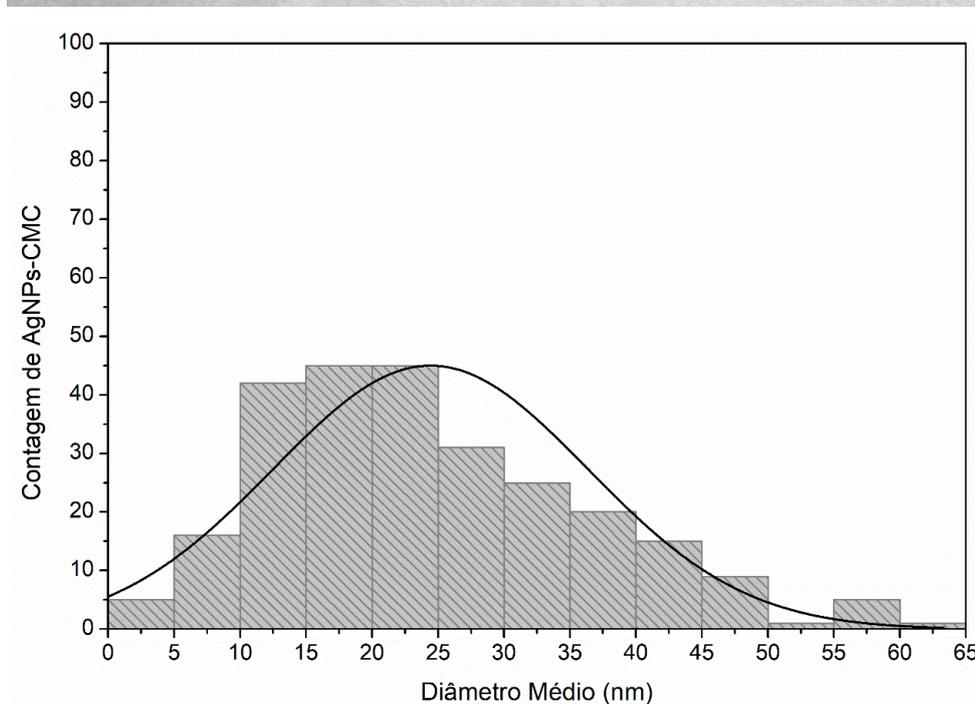
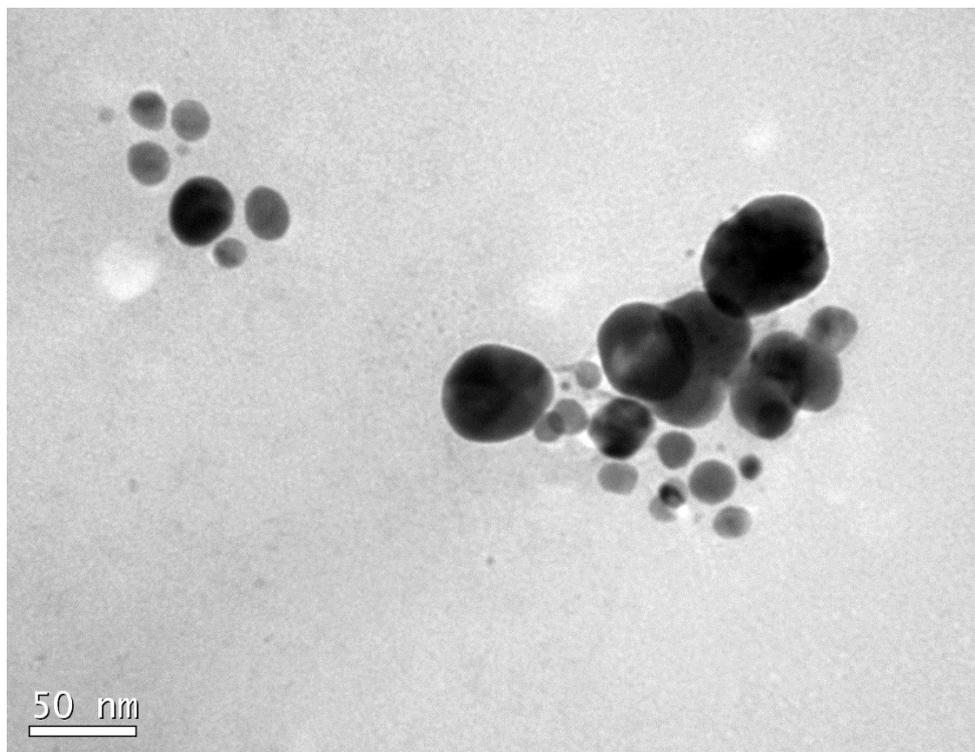
**Figura 11:** Espectro UV-Vis das AgNPs-CMC.

No espectro UV-Vis das AgNPs-CMC, a banda do meio reacional apresentou o pico de 422,57 nm e o espectro após a centrifugação, apresentou o pico de 424,55 nm, logo, não houve muito deslocamento da banda após a centrifugação, ou seja, após a centrifugação, o diâmetro médio das AgNPs-CMC pode permanecer próximo ao diâmetro inicial. Também, observa-se que a banda de absorção após a centrifugação, possui largura

maior do que a banda antes da centrifugação, podendo indicar que o diâmetro médio das AgNPs-CMC, seja maior após a centrifugação, devido ao tempo de repouso e o processo de centrifugação, pode gerar *nanoclusters* maiores. Além disso, o pico de absorção de AgNPs na região de 420 nm, pode indicar nanopartículas com formato esférico [28, 96]. Para confirmar o tamanho e o formato das AgNPs, foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Na FIG. 12 temos a imagem das AgNPs-CMC em meio reacional e na FIG. 13 após a centrifugação.



**Figura 12:** MET e histograma das AgNPs-CMC antes da centrifugação.



**Figura 13:** MET e histograma das AgNPs-CMC após a centrifugação.

Analisando as imagens do MET, podemos confirmar a premissa que as AgNPs-CMC possuem formato esférico, além disso, antes da centrifugação (FIG. 12), o diâmetro médio das AgNPs-CMC era de  $19,21 \pm 9,14$  nm e há uma homogeneidade nos tamanhos, porém, existe a formação de muitos aglomerados indefinidos, após a centrifugação, o diâmetro médio aumentou para  $24,43 \pm 11,95$  nm, mas, vemos agora formatos mais definidos e a menos aglomerados.

## 5.2 - PARÂMETROS E CONDIÇÕES DA ELETROFIAÇÃO

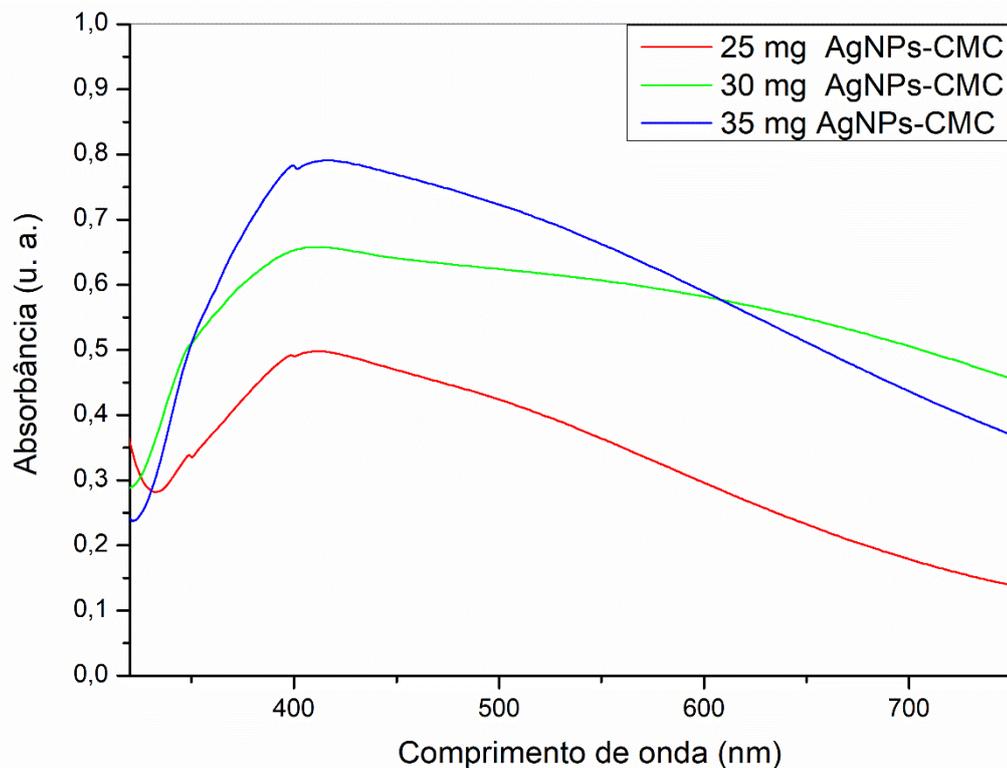
Para a obtenção das fibras, os parâmetros do processo foram variados a fim de encontrar as condições ideais para a eletrofiação de ambos os polímeros em proporções semelhantes. Diante disso, variou-se a tensão entre 10-15 kV, a vazão entre 0,2-1,5 mL/h e a distância da ponta da agulha até o coletor entre 8-15 cm. Além disso, as membranas preparadas possuem diferentes massa de AgNPs-CMC, sendo, 25, 30 e 35 mg, dispersas em PVA, as quais foram eletrofiadas pelo método biaxial, utilizando Ecovio® como segundo polímero, e um coletor rotativo.

A adição de PVA ao AgNPS-CMC, melhora a fiabilidade da fibra e facilita o estiramento do jato, apesar da CMC possuir elevada viscosidade e tensão superficial, está não é rompida facilmente com a aplicação da tensão elétrica, também, possui estrutura rígida, impedindo a formação do emaranhado da cadeia, desta forma, o PVA age como tensoativo, com efeitos dispersivos e torna-se um suporte para a CMC, sem alterar as suas propriedades [76, 85].

O coletor utilizado, foi o rotativo, recoberto com papel alumínio, assim, os dois jatos eletrofiados poderiam ser depositados de maneira mais uniforme possível e possibilitando a formação de algum alinhamento das fibras, devido a relatos observados na literatura, fibras com maior ordenação e alinhamento, possuem área de contato mais elevada e as propriedades químicas e físicas são acentuadas.

Para verificar a interação das AgNPs-CMC redispersas em PVA e confirmar a presença e concentração das mesmas, realizou-se a análise UV-Vis, onde os espectros estão dispostos na FIG. 14. Para realizar essas análises, 0,5 mL de AgNPs-CMC-PVA foram coletadas e adicionadas a cubeta que então foi completada com água destilada. No espectro verificamos que a absorção das AgNPs aumenta conforme a concentração das nanopartículas aumenta, além disso, confirma-se a presença de AgNPs em PVA, com o pico das bandas entre 400-415 nm. A largura da banda se dá devido a presença do polímero e a elevada concentração de AgNPs-CMC redispersa.

Durante a eletrofiação, observou-se que as condições não eram semelhantes para ambos os polímeros, enquanto o Ecovio® era facilmente eletrofiado com vazão de 1 mL/h com tensão de 15 kV, a vazão aplicada à AgNPs-CMC-PVA era de 0,2 mL/h. Devido a diferença de vazão, o tempo de estiramento dos jatos seriam diferentes, logo, necessitaria de um tempo diferente para completar a eletrofiação.



**Figura 14:** Espectros UV-Vis da quantidade de AgNPs-CMC redispersas em PVA [0,93 mol/L].

Essa diferença pode ser compreendida devido à dificuldade do PVA romper a tensão superficial e formar o cone de Taylor, por isso, a fim de diminuir a sua tensão superficial, adicionou-se etanol (15% v/v), com a adição do etanol, foi possível eletrofiar ambos os polímeros com as mesmas condições de 1 mL/h a vazão e 15 kV a tensão, possibilitando a formação de fibras mais homogêneas.

Durante a eletrofição das três membranas com as AgNPs-CMC, observou-se uma diferença nos respectivos jatos, na FIG. 15 apresento uma imagem de cada uma das membranas. A membrana 1 (FIG. 15-a), com 25 mg de AgNPs-CMC, foi observado jatos muito bem distribuídos na forma de leque a olho nu, estas indicavam possuir diâmetros menores em relação ao Ecovio®. A membrana 2, com 30 mg de AgNPs-CMC, também formou jatos muito bem distribuídos, mas foi necessária uma atenção maior para que não ocorresse o entupimento da agulha e a formação de gotículas que atingiam a superfície da membrana, como observado na FIG. 15-b. A membrana 3, com 35 mg de AgNPs-CMC, FIG. 15-c, também foi necessária maior cuidado durante o processo de eletrofição, mas, está não apresentou a formação de gotículas na superfície da membrana. O entupimento da agulha e formação de gotículas, são situações corriqueiras que podem ocorrer devido a elevada concentração de nanopartículas e o aumento da viscosidade do polímero.



**Figura 15:** Membranas eletrofiadas AgNPs-CMC/PVA/Ecovio<sup>®</sup>. **a)** 25 mg de AgNPs-CMC em PVA; **b)** 30 mg de AgNPs-CMC em PVA; **c)** 35 mg de AgNPs-CMC em PVA.

Os parâmetros da eletrofiação influenciam na formação das fibras, vazões muito elevadas podem acarretar diâmetros maiores das fibras, além da formação de gotículas na superfície da membrana, pois a tensão aplicada pode não ser capaz de romper a tensão superficial da gota, assim, como a aplicação de tensões mais baixas, impossibilitando a formação do estiramento do jato eletrofiado [37].

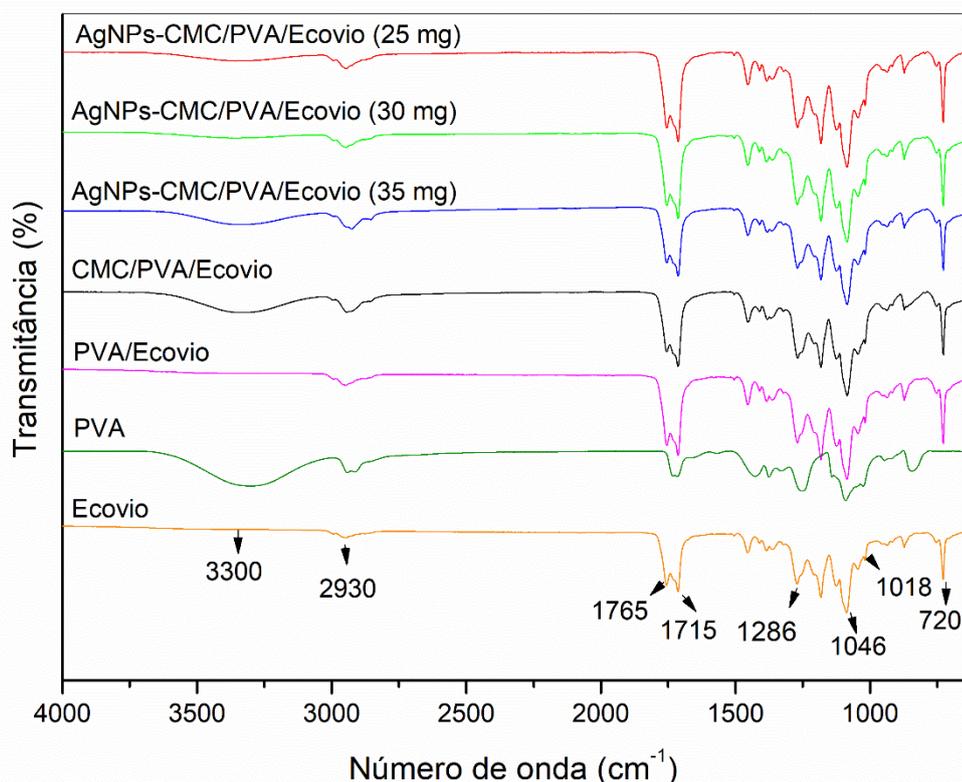
Outro fator que influencia na morfologia, é a distância da ponta da agulha até o coletor, a distância deve ser o suficiente para que ocorra a evaporação do solvente e jato deposite-se corretamente ao coletor, distâncias muito curtas podem carregar junto ao estiramento, os solventes que se depositam junto as fibras, e distâncias muito longas pode levar a quebra das fibras devido ao elevado peso molecular [37].

Além das membras de AgNPs-CMC-PVA/Ecovio<sup>®</sup>, foram preparadas membranas de PVA, Ecovio<sup>®</sup>, PVA/Ecovio<sup>®</sup> e CMC-PVA/Ecovio<sup>®</sup>, para comparar e compreender a morfologia e organização das membranas.

### 5.3 - ANÁLISE DE FTIR-ATR

Para verificar a interação entre as fibras e os polímeros, foi realizada a análise de FTIR-ATR. Analisando os espectros da FIG. 16, observa-se alguns pontos mais acentuados, como o pico entre 1715-1765  $\text{cm}^{-1}$ , característicos de C-O e C=O. A banda em torno de 3300  $\text{cm}^{-1}$ , é característica das vibrações de OH, observa-se que, no espectro de PVA, a banda em 3300  $\text{cm}^{-1}$  apresentou uma banda mais alongada, indicando a presença das hidroxilas do PVA. Além disso, nas demais fibras com o PVA é possível visualizar a formação da banda de OH, em alguns casos, a banda apresentou maior absorção, pois em

determinadas regiões das fibras, é possível haver maior volume de Ecovio® e menor volume de PVA, indicando a não homogeneidade das fibras.



**Figura 16:** Espectros de FTIR para as membranas eletrofiadas.

Além disso, o espectro de Ecovio® não apresenta banda em  $3300\text{ cm}^{-1}$ , pois este, não possui hidroxilas, mas sim, diversos grupos de C-O e C=O, por isso, apresenta picos mais estreitos e finos em torno de  $1715\text{-}1765\text{ cm}^{-1}$ . Os picos entre  $2930\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ , representam as vibrações dos grupos  $\text{CH}_2$ , que estão bem presentes no Ecovio® e na CMC devido ao grupo carboximetil.

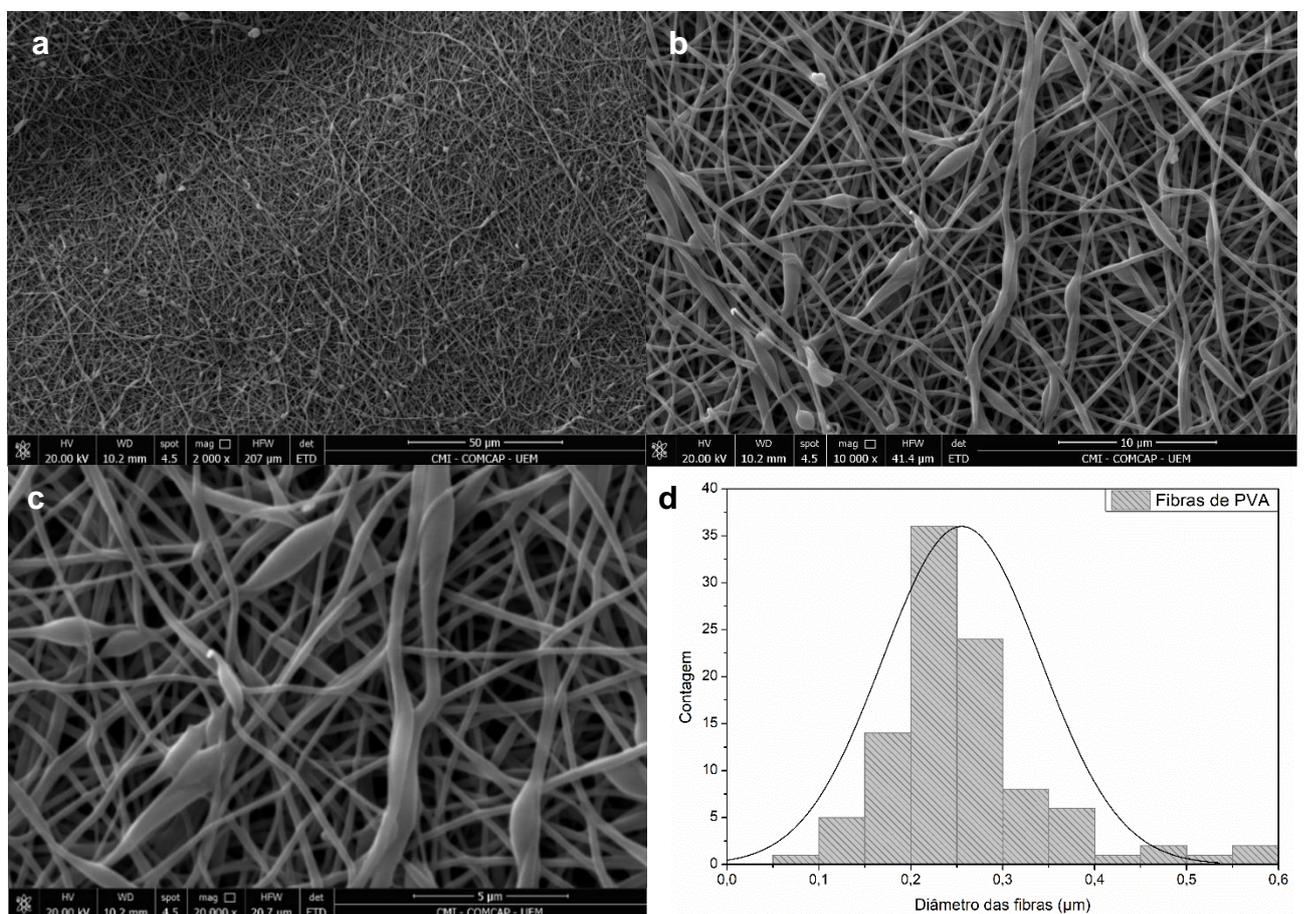
As bandas em torno de  $720\text{ cm}^{-1}$  e  $1018\text{ cm}^{-1}$ , apresentam as vibrações de CH em anéis benzênicos. Os estiramentos na região entre  $1046$  e  $1286\text{ cm}^{-1}$ , indicam as vibrações de C-O-C e C-O, esses são grupos presentes em todos os polímeros utilizados na eletrofição das fibras.

Pelos espectros, podemos visualizar que, o processo de eletrofição biaxial não causou alterações estruturais, ou seja, as estruturas mantiveram-se intactas apesar de haver possíveis interações entre os polímeros. Porém, algumas regiões das membranas apresentaram maior porcentagem de massa e volume de um dos polímeros, causando interferências em alguns sinais. Podemos visualizar a organização das fibras pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

## 5.4 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

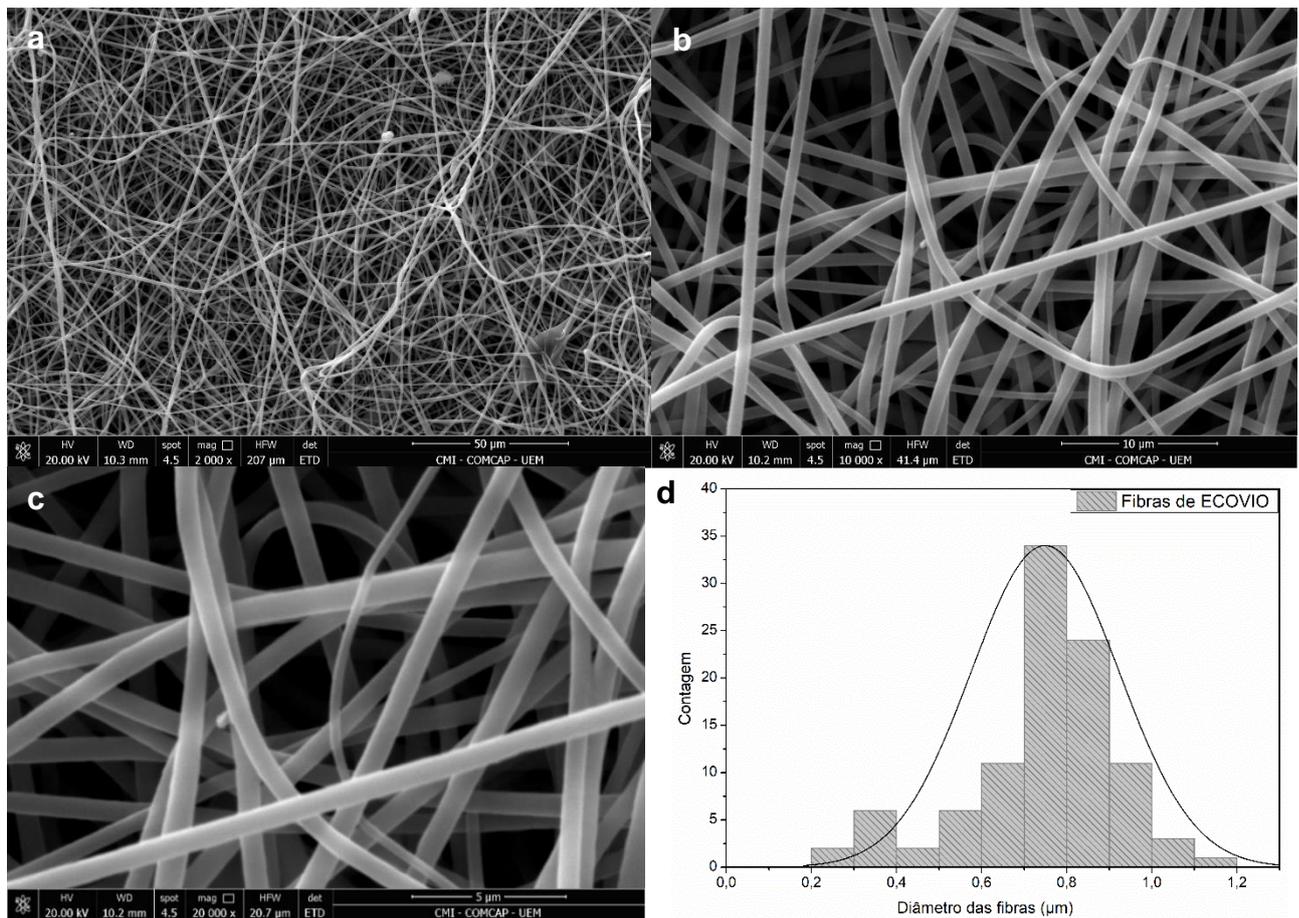
Para visualizar a morfologia das fibras eletrofiadas, foi realizado a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e o diâmetro médio das fibras eletrofiadas foram determinados através de histogramas.

Na FIG. 17, temos as imagens do MEV para a membrana de PVA. Esta apresentou um diâmetro médio das fibras de  $0,255 \pm 0,086 \mu\text{m}$ , observou-se a formação de alguns grânulos brancos e a formação de *beads*, provavelmente causados pela dissolução parcial do PVA ou devido as condições da eletrofiação que foram aplicadas. Devido a elevada viscosidade do PVA, este necessita de alta tensão para um estiramento maior.



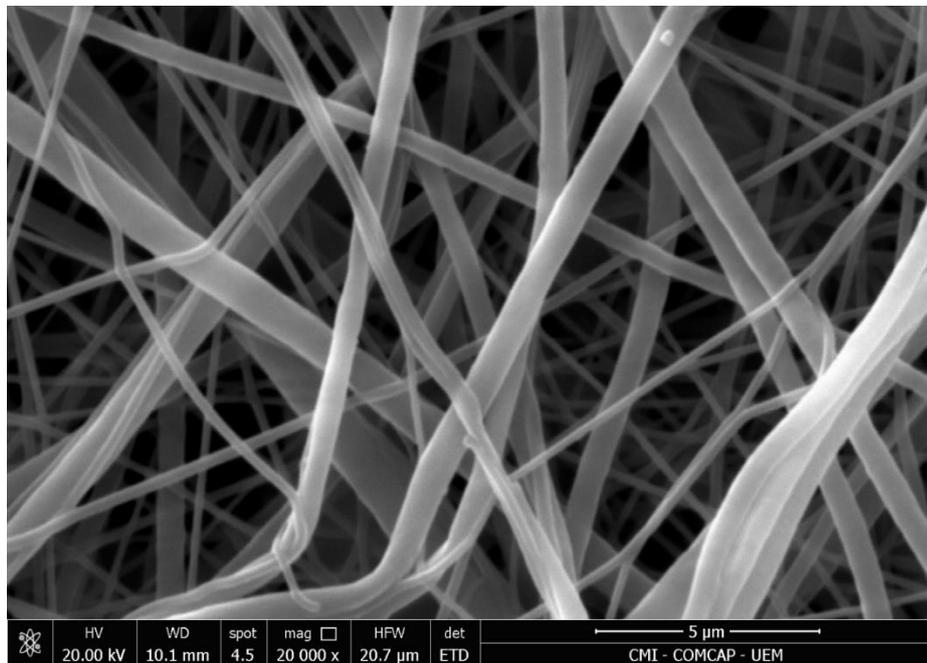
**Figura 17:** Imagens de MEV da membrana de PVA: **a)** 2.000x; **b)** 10.000x; **c)** 20.000x; **d)** histograma.

Já na FIG. 18, temos as imagens para a membrana de Ecovio<sup>®</sup>, através do histograma determinou-se que o diâmetro médio das fibras de Ecovio é de  $0,749 \pm 0,174 \mu\text{m}$ , sendo maior que o diâmetro médio das fibras de PVA.

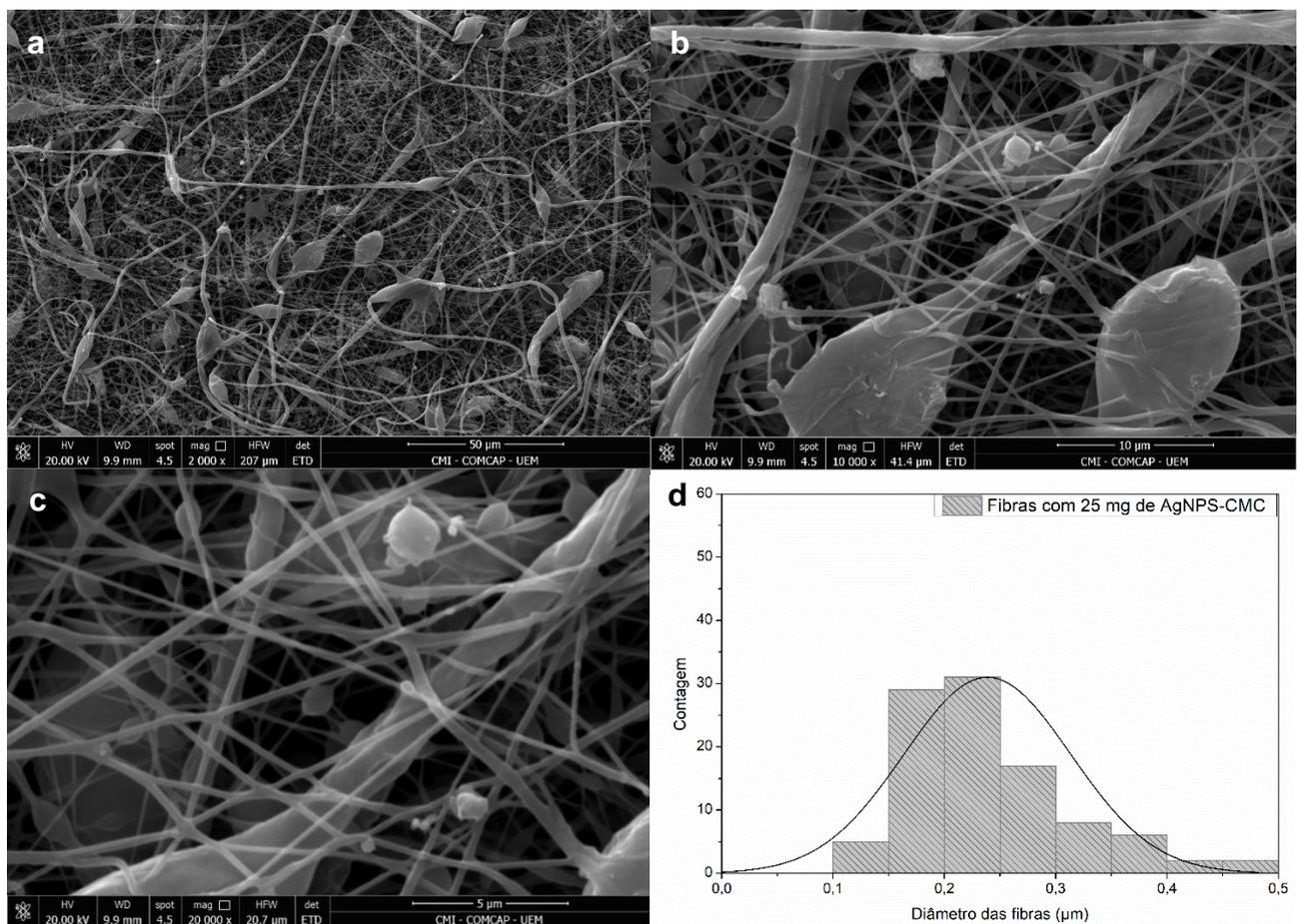


**FIGURA 18:** Imagens de MEV da membrana de Ecovio®: **a)** 2.000x; **b)** 10.000x; **c)** 20.000x; **d)** histograma.

Podemos comparar a morfologia e a diferença do tamanho das fibras de PVA e Ecovio® na FIG. 19, como já observado, as fibras menores são as de PVA, e as fibras maiores, são as de Ecovio®. Apesar de ambos os polímeros (PVA e Ecovio®), terem sido eletrofiados simultaneamente e com as mesmas condições, estes apresentam estruturas morfológicas diferentes, devido a diferença da estrutura molecular de cada polímero, como a estrutura e a massa molecular, além disso, o solvente utilizado para o PVA foi água e etanol, e para o Ecovio®, foi DMF e clorofórmio. O etanol diminui a tensão superficial do PVA, por isso, este acaba possuindo uma viscosidade menor do que o Ecovio® e pode ser carregado mais facilmente até o coletor.



**Figura 19:** Imagem de MEV 20.000x da membrana PVA/Ecovio®.



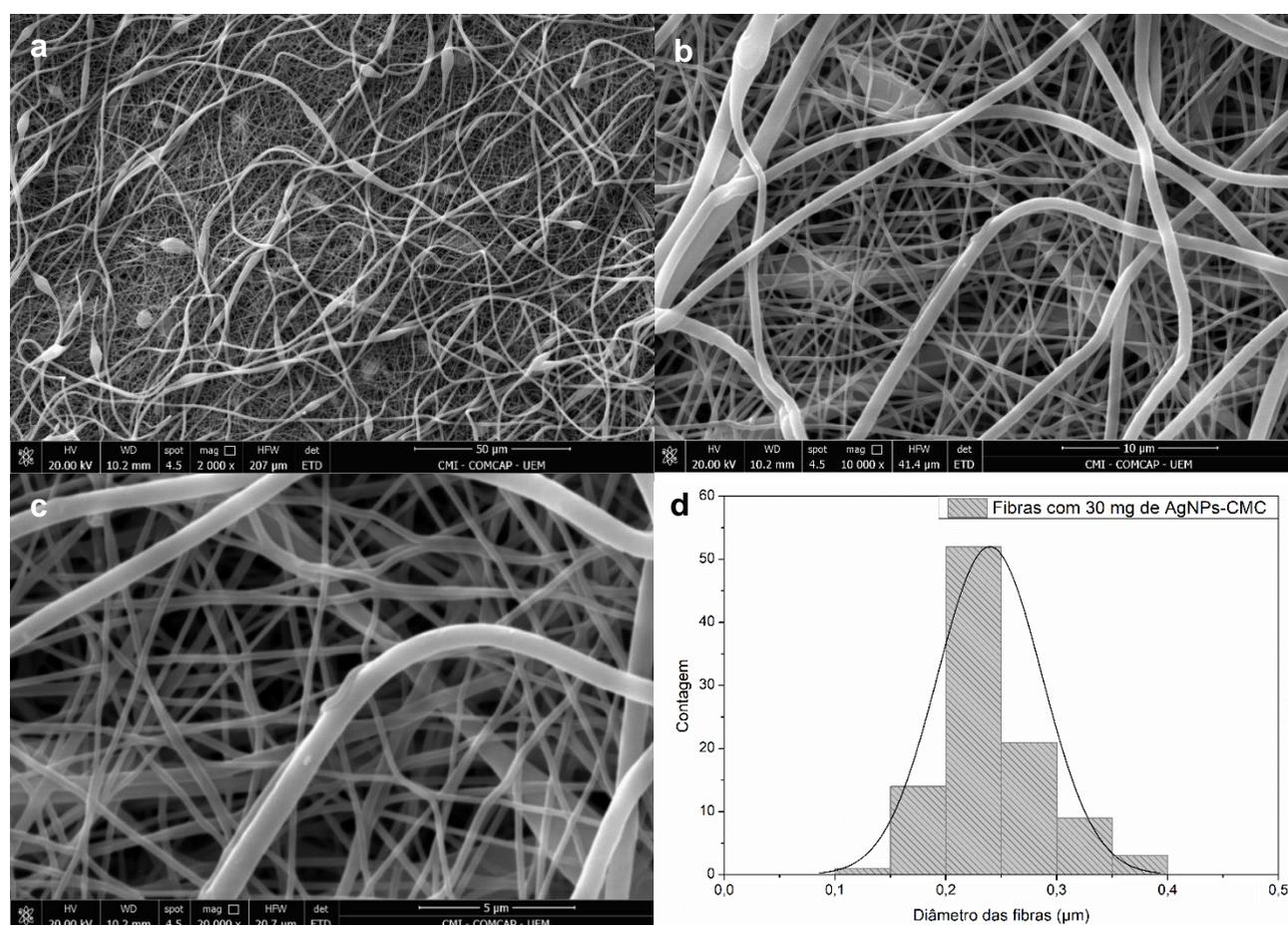
**Figura 20:** Imagens de MEV da membrana AgNPs-CMC/PVA/Ecovio® com 25 mg de AgNPs-CMC: **a)** 2.000x; **b)** 10.000x; **c)** 20.000x; **d)** histograma.

As membranas eletrofiadas com AgNPs-CMC, apresentaram diferentes estruturas morfológicas, devido as diferentes quantidades de nanopartículas e o processo

de eletrofiação, estas apresentaram a formação de *beads* e também alguns grânulos brancos, isso pode ocorrer devido a presença das AgNPs-CMC em PVA.

Na FIG. 20, vemos a formação de *beads* volumosos, mas analisando as imagens, os *beads* são das fibras de Ecovio, as fibras de AgNPs-CMC/PVA com 25 mg de AgNPs-CMC apresentaram diâmetro médio de  $0,238\pm 0,075\ \mu\text{m}$ , comparando com as fibras de somente PVA, vemos uma diminuição no diâmetro das fibras, que pode ser explicada devido a presença das nanopartículas de prata, que possibilita maior condutividade, logo, aumento das cargas que auxiliam no transporte do polímero com maior estiramento.

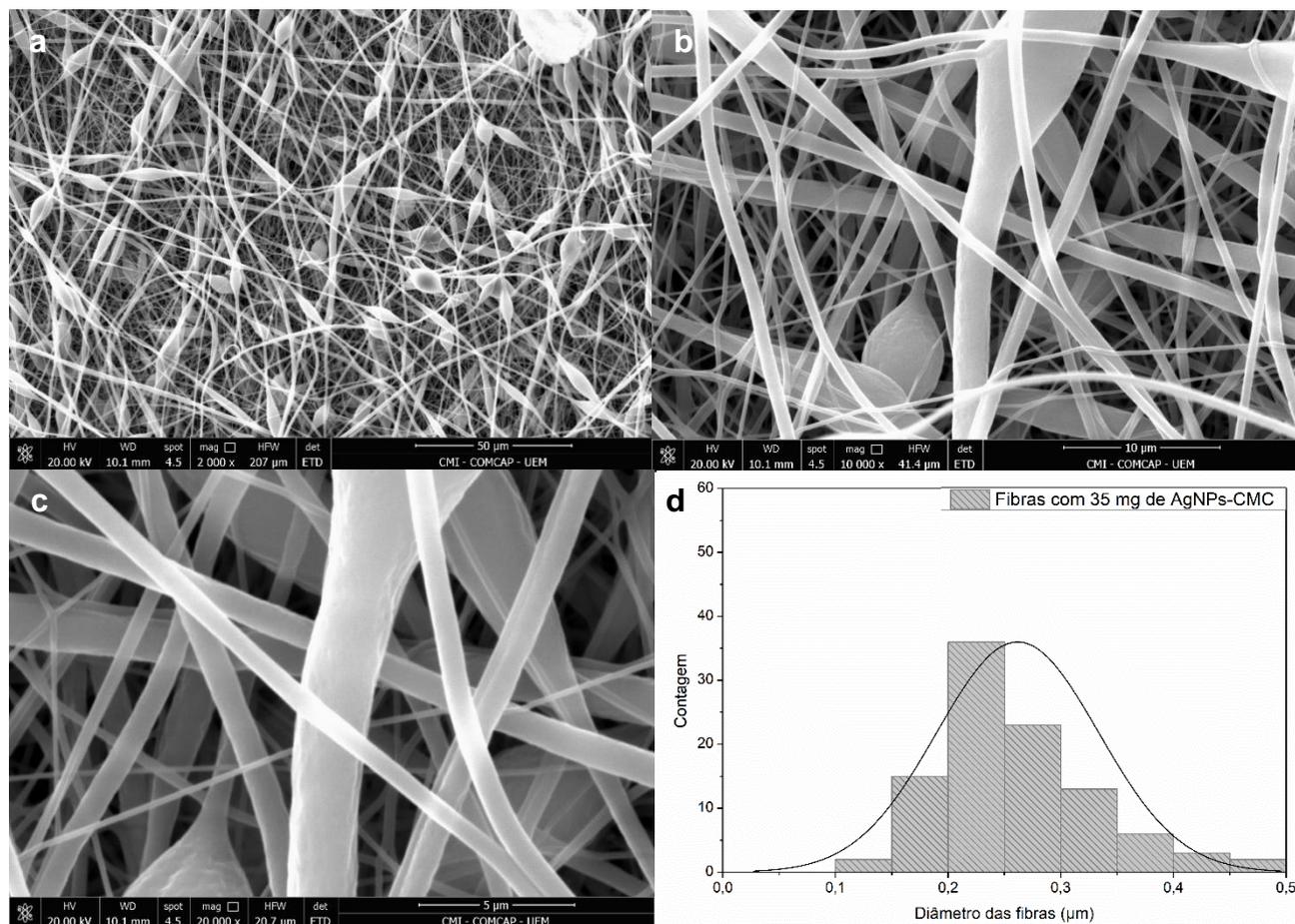
As fibras com 30 mg, FIG. 21, de AgNPs-CMC apresentaram diâmetro médio de  $0,239\pm 0,047\ \mu\text{m}$ , ficando bem próximo da membrana com 25 mg de AgNPs-CMC, além disso, o desvio padrão foi menor.



**Figura 21:** Imagens de MEV da membrana AgNPs-CMC/PVA/Ecovio® com 30 mg de AgNPs-CMC: **a)** 2.000x; **b)** 10.000x; **c)** 20.000x; **d)** histograma.

As membranas com 35 mg de AgNPs-CMC, FIG. 22, apresentaram diâmetro médio de  $0,262\pm 0,072\ \mu\text{m}$ , comparando com as fibras de PVA, aqui vemos um aumento no diâmetro das fibras, esse aumento pode ter ocorrido devido a elevada massa de AgNPs-

CMC, e teve algumas dificuldades no momento da redispersão das nanopartículas e da eletrofiação, podendo a dispersão estar saturada.



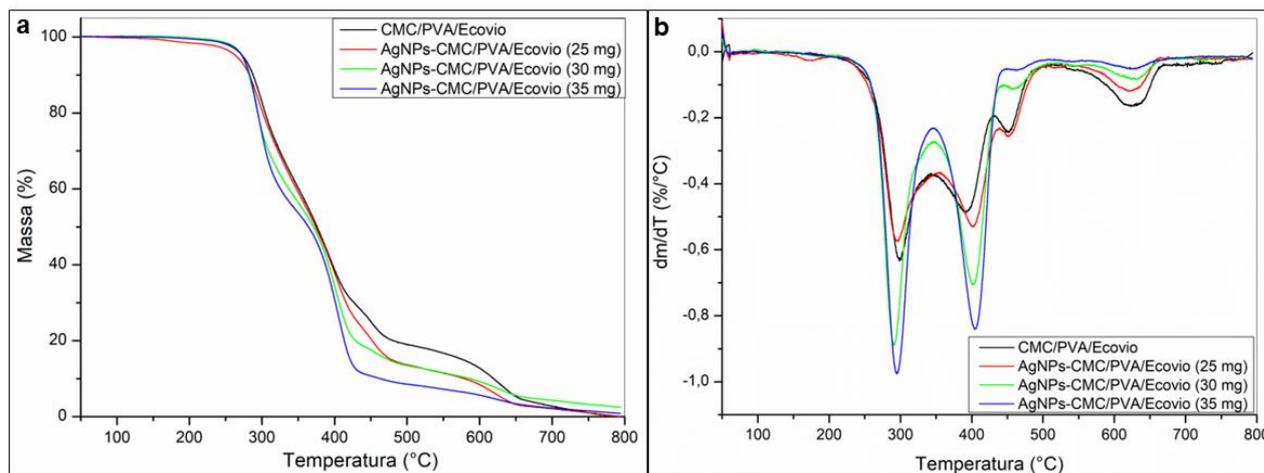
**Figura 22:** Imagens de MEV da membrana AgNPs-CMC/PVA/ECOVIO® com 35 mg de AgNPs-CMC: **a)** 2.000x; **b)** 10.000x; **c)** 20.000x; **d)** histograma.

Podemos considerar que a prata possibilita maior estiramento das fibras devido ao aumento da condutividade, porém, com excesso de nanopartículas, essas não se dispersam completamente, causando maiores deformações e modificando a morfologia das fibras.

## 5.5 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA/dTGA) mostra a degradação das membranas, representadas na FIG. 23. Observa-se na FIG. 23-a, que as curvas apresentam certa semelhança, ou seja, apesar de a adição de AgNPS-CMC em diferentes concentrações, o perfil de degradação permaneceu, porém, ao observar a FIG. 23-b, vemos que para as fibras com 30 e 35 mg de AgNPs-CMC, a degradação ocorreu mais rapidamente nos dois

primeiros estágios, provavelmente devido a presença de AgNPs, que por conta do aumento da condutividade, aumentou o estiramento do jato eletrofiado, possibilitando o desprendimento dos grupos mais facilmente.



**Figura 23:** Análises termogravimétricas das fibras eletrofiadas: **a)** curvas de TGA; **b)** curvas de dTGA.

As curvas de dTGA mostram duas etapas bem definidas, a primeira com pico máximo em torno de 295 °C, essa região está relacionada com a degradação do grupo carboxilato presente na CMC e ao grupo carbonila do PVA <sup>[120]</sup>, além disso, a primeira etapa pode estar relacionada com a degradação do PLA presente no Ecovio® <sup>[121]</sup> um polímero possui diversos grupos C-O e C=O.

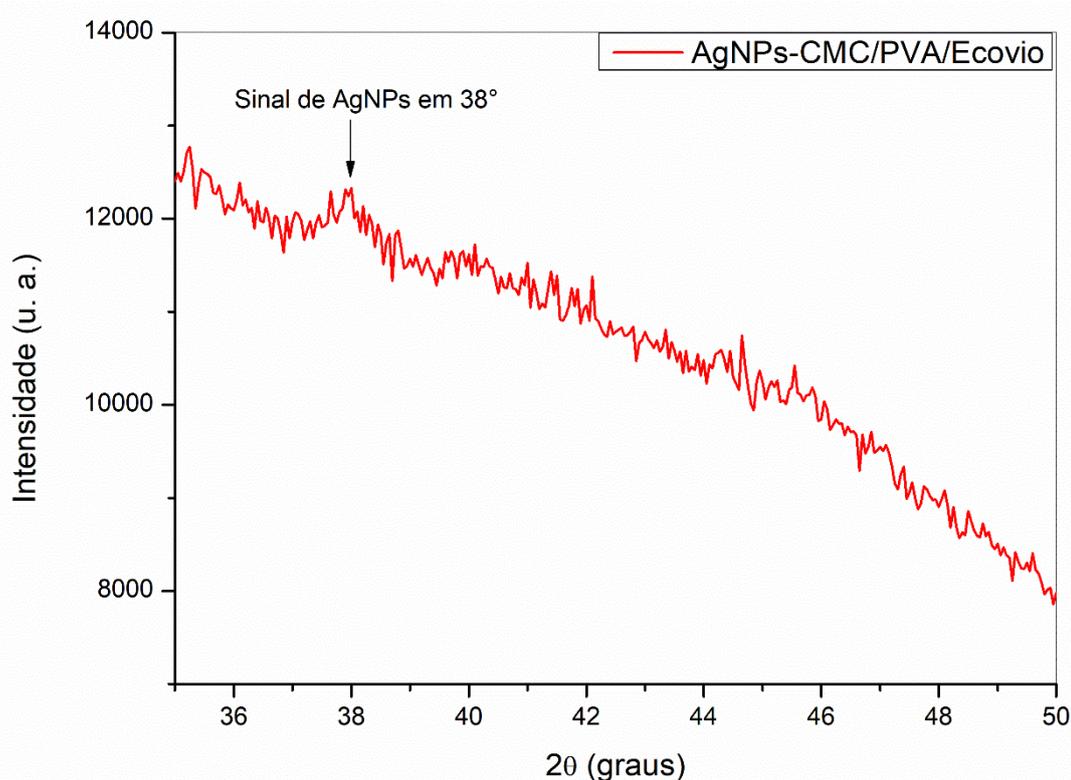
A segunda etapa da degradação, ocorre com pico máximo em 405 °C, está em uma região de degradação, característica do PBAT, outro polímero que compõe o Ecovio® <sup>[122]</sup>, até essa faixa, temos 65-85% das fibras degradadas. As faixas entre 400 e 700 °C, são atribuídas a grupos carbonatos e a solventes residuais <sup>[123]</sup>.

A literatura trás diferentes temperaturas de degradação para os polímeros, mas Chattopadhyay e Webster (2009) <sup>[124]</sup>, no trabalho onde estudaram os poliuretanos, explicam que a temperatura de degradação pode variar de acordo com o nível de rigidez dos polímeros. Como nas fibras aqui obtidas, temos diversos polímeros, e diferentes quantidades de nanopartículas, a estrutura das fibras pode variar as temperaturas de degradação.

## 5.6 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Para verificarmos a presença de AgNPs-CMC nas fibras eletrofiadas, realizou-se a Difração de Raios-X, na FIG. 24, vemos o difratograma de raios-X e este mostra um

sinal que indica a presença de AgNPs em torno de  $2\theta = 38^\circ$ , assim como descrito por Nogueira (2022) [113].

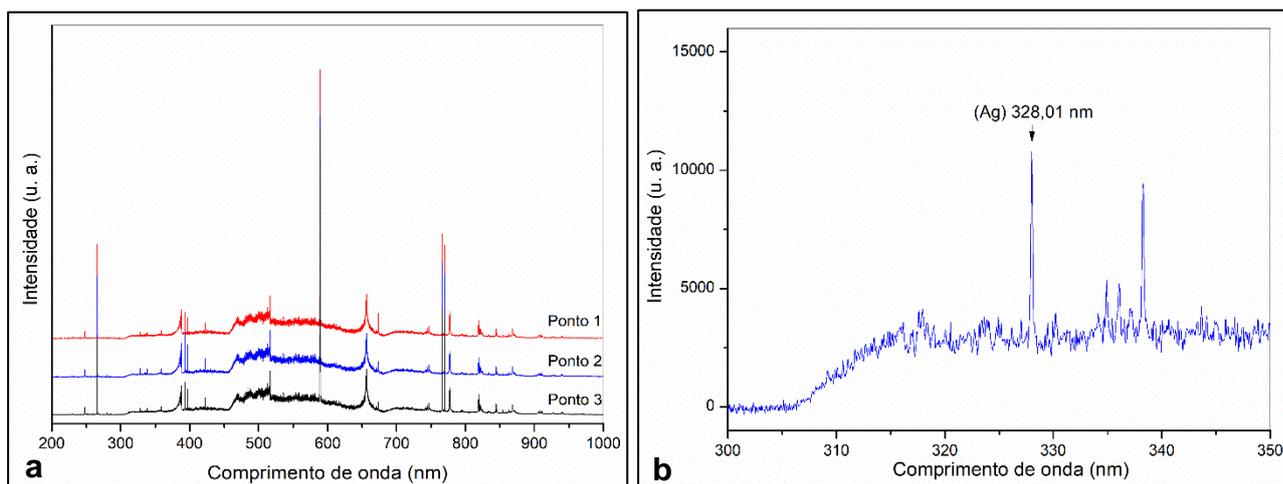


**Figura 24:** Difratograma de raios-X da membrana eletrofiada com 35 mg de AgNPs-CMC.

Devido à baixa concentração de AgNPs, os sinais que indicam a presença das nanopartículas foram muito baixos. Por isso, a fim de intensificar o sinal de AgNPs no difratograma de raios-X, várias camadas da membrana com maior quantidade AgNPs-CMC, foram prensadas em plaquinhas de vidro, dessa forma, foi possível obter maior quantidade de prata em um pequeno raio.

## 5.7 - ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS)

Devido a intensidade do sinal que demonstra a presença das AgNPs no DRX ter sido muito fraca, realizou-se a análises de LIBS para confirmar a presença da prata nas membranas eletrofiadas. Na FIG. 25-a, temos os espectros do LIBS, a leitura foi realizada em três pontos da amostra, podemos ver a semelhança em todos os pontos da amostra, indicando que as nanopartículas e as fibras estavam bem dispersas.



**Figura 25:** Espectros de LIBS para amostra de AgNPs-CMC/PVA/Ecovio® com 35 mg de AgNPs. **a)** Análises dos três pontos da amostra; **b)** Ampliação do Ponto 2 da FIG. 25-a na região de 300 a 350 nm para melhor visualização o sinal de Ag.

O LIBS mostrou a presença de prata nos filmes, mas com uma intensidade muito menor em relação aos outros sinais, podemos ver melhor o sinal indicando a presença de AgNPs na FIG. 25-b, isso nos confirma a presença de AgNPs, porém, uma porcentagem muito pequena. O sinal que indica a presença de Ag está em torno de 328,01 nm, esse também foi visualizado por Krajcarová et al. (2017) <sup>[114]</sup> e por de Giacomo et al. (2020) <sup>[115]</sup>. O ponto 2 foi o que apresentou maior intensidade de prata.

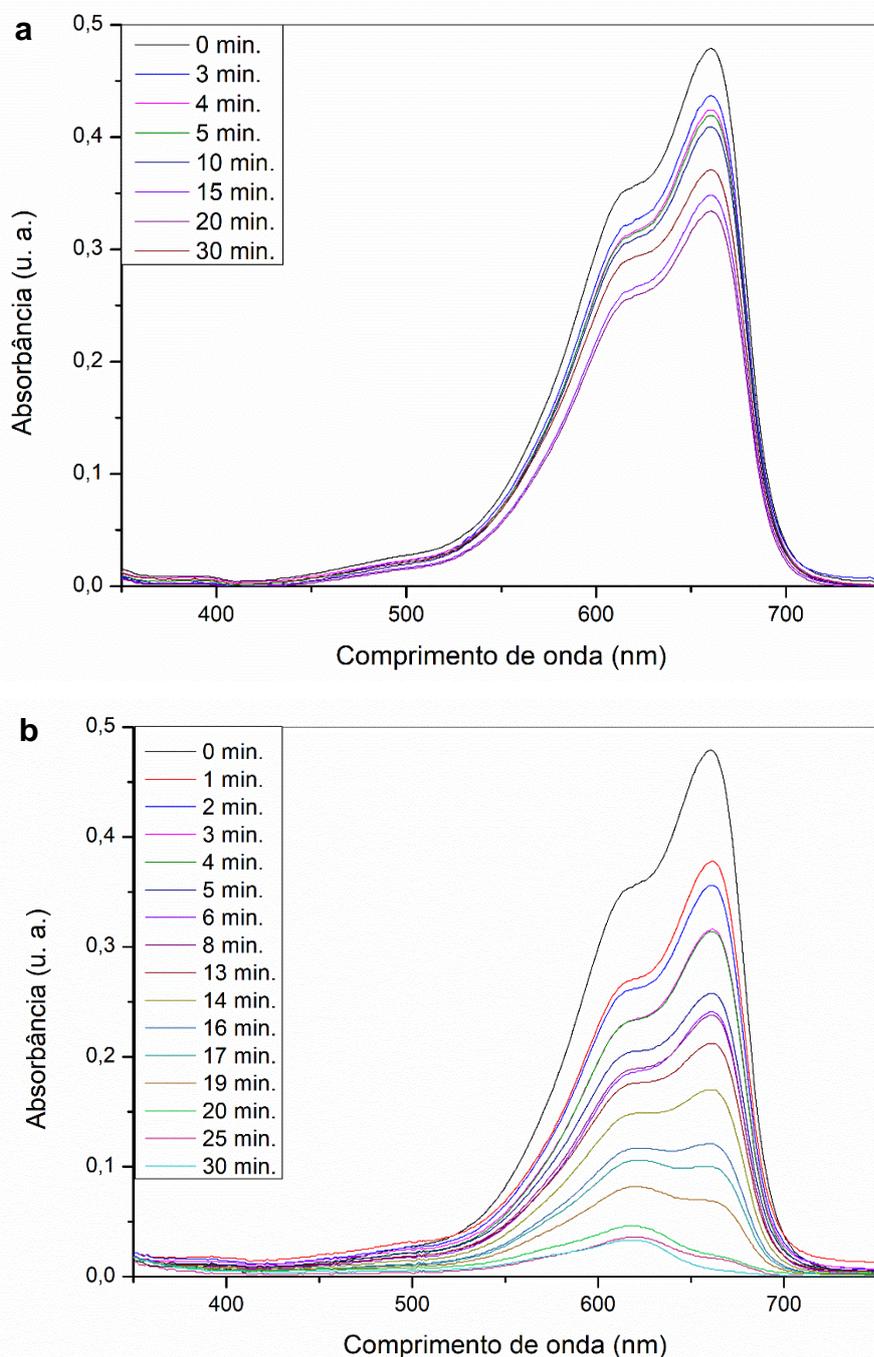
## 5.8 - ATIVIDADE CATALÍTICA

Para definir os parâmetros da atividade catalítica, inicialmente foram realizados alguns testes para visualizar a redução do azul de metileno e escolher qual dos filmes apresenta maior eficiência. Diante disso, observou-se que a membrana com 25 mg de AgNPs-CMC apresentou maior capacidade catalítica, apesar de ser o filme com menos massa de nanopartículas.

Os filmes com 30 e 35 mg de AgNPs-CMC não apresentaram maior eficiência catalítica como o esperado, provavelmente, devido as dificuldades encontradas no processo de eletrofição por causa da grande quantidade de nanopartículas, onde ocorreu a formação de gotículas na superfície das membranas, FIG.15. Já a membrana com 25 mg de AgNPs-CMC, não apresentou problemas no processo, inclusive, teve maior estiramento e formação de jatos chegando ao coletor.

O acompanhamento da redução do azul de metileno foi realizado durante 30 minutos em diferentes intervalos de tempo, como visualizamos na FIG. 26. Na FIG. 26-a, o

processo de redução do azul de metileno ocorre lentamente na membrana sem a presença de AgNPs-CMC, apresentou uma taxa de 30% da redução em relação a FIG. 26-b, onde a redução foi realizada na presença de AgNPs-CMC, durante os primeiros 16 minutos ocorreu a maior parte da reação e a absorbância foi muito próxima a zero em 30 minutos.

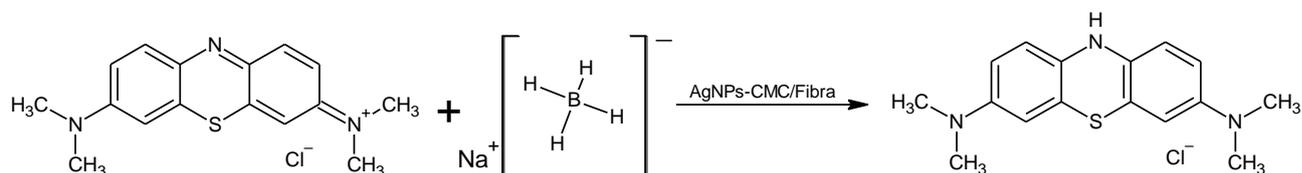


**Figura 26:** Redução do azul de metileno em  $\text{NaBH}_4$ . **a)** Membrana sem a presença de AgNPs; **b)** Membrana com 25 mg de AgNPs-CMC.

O sinal de maior intensidade está próximo a  $\lambda_{\text{máx}} = 665 \text{ nm}$ , e junto a este possui um ombro em torno de 615 nm, devido as vibrações moleculares [116]. Ganapuram et al.

(2015) <sup>[117]</sup> relataram a redução do corante azul de metileno e a descreveram através da transferência de elétrons utilizando como catalisador AuNPs.

Durante a redução do corante, ocorre a transferência de elétrons (FIG. 27) e devido a presença das AgNPs que atua como eletrófilo, aceitando os íons BH<sub>4</sub><sup>-</sup> presentes no meio reacional e transferindo para o azul de metileno que age como nucleófilo.



**Figura 27:** Reação de redução do azul de metileno por NaBH<sub>4</sub>.

Neste processo temos uma catálise heterogênea e nesse meio ocorre diversas etapas e reações, segundo Fogler (2009) <sup>[118]</sup> e Klaewkla et al. (2011) <sup>[119]</sup>, a catálise heterogênea é dividida em sete partes que podemos observar: i) difusão dos reagentes na superfície externa do catalisador; ii) difusão dos reagentes nos poros do catalisador; iii) adsorção do reagente na superfície do catalisador; iv) reação na superfície do catalisador; v) dessorção dos produtos; vi) difusão dos produtos no interior da partícula e passa para a superfície externa; vii) transferência dos produtos da superfície externa para o meio reacional.

Assim podemos compreender o que ocorreu durante a redução do azul de metileno e em alguns momentos da reação, algumas leituras indicavam sinais menos intensos a cada momento e em alguns, os sinais eram mais intensos. Isso ocorreu, pois durante a catálise, também estava ocorrendo o processo de adsorção e dessorção do corante. Então, para que a catálise ocorra, inicialmente ocorre a adsorção dos reagentes, então a redução do corante e pôr fim, a liberação do produto.

Por este motivo, as membranas com 30 e 35 mg de AgNPs-CMC que acabaram por formar gotículas e parte das AgNPs estarem na superfície do filme, podem ter perdido a sua capacidade catalítica por estarem muito expostas. Zhang et al. (2010) <sup>[94]</sup> realizaram a redução do azul de metileno utilizando fibras com AgNPs, que foi completa em dez minutos, os autores obtiveram as nanopartículas sobre o filme quelado, por isso, a quantidade de catalisador disponível era maior.

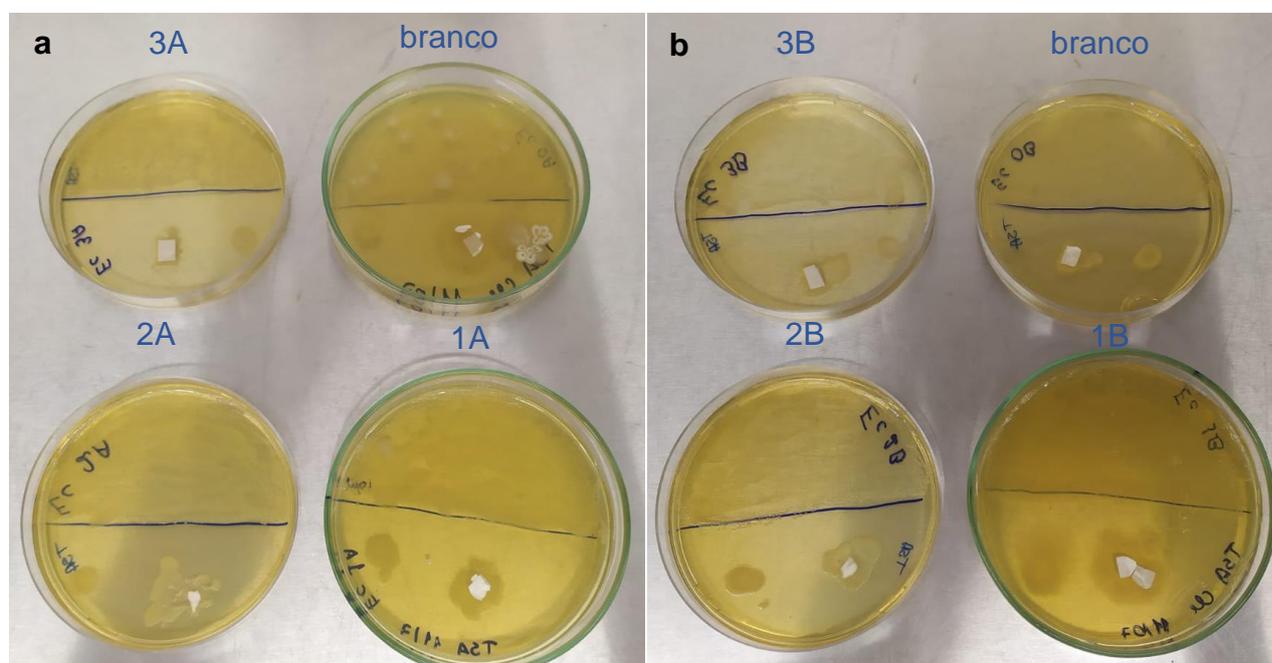
Devido a estrutura do nosso catalisador ser em forma de membrana eletrofiada, com uma grande quantidade de polímeros para uma porcentagem pequena de nanopartículas, e como os filmes possuem caráter hidrofílicos, adsorvem grande quantidade do azul de metileno. Além disso, quando os produtos são liberados para o meio

reacional, ele está liberando um novo composto e junto com essa dessorção, pode também estar liberando parte das fibras, podendo assim, parte do sinal ser diminuído mais rapidamente. Contudo, as fibras AgNPs-CMC/PVA/ECOVIO® atuam na superfície externa do catalisador e as AgNPs como sítio ativo da reação

## 5.9 - ATIVIDADE ANTIMICROBIANA

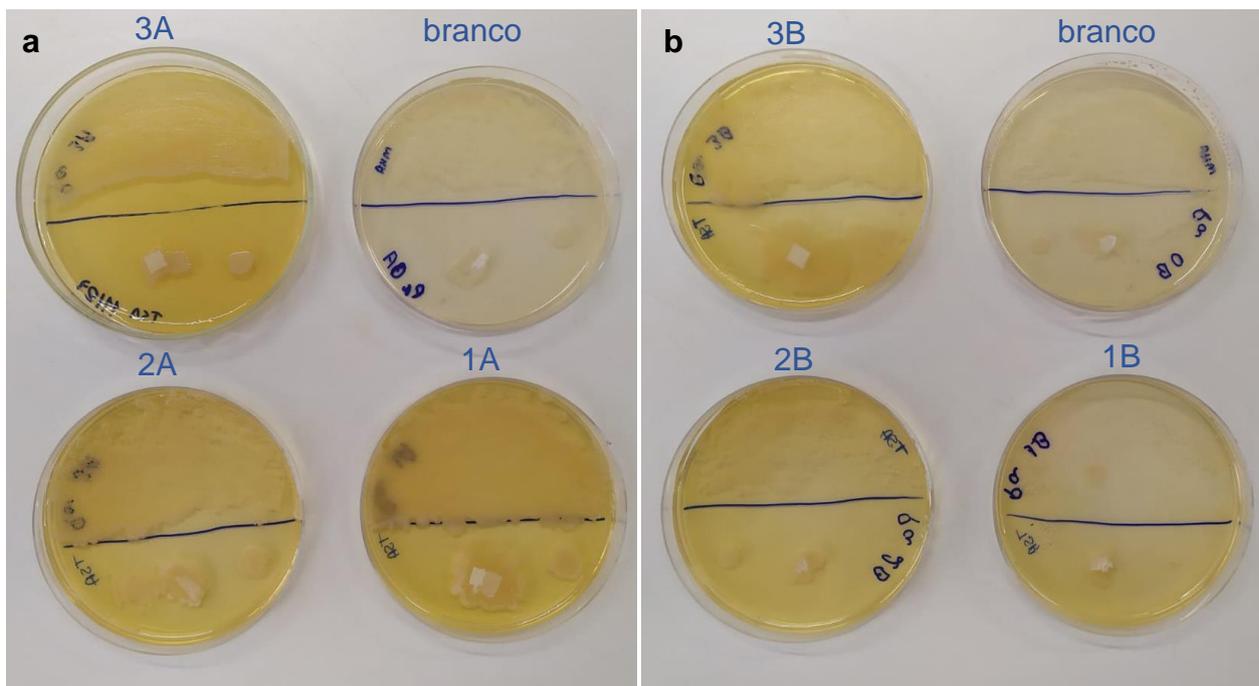
Os testes de atividade antimicrobiana foram realizados com bactérias Gram-positivas, *Escherichia Coli* (*E. c.*) e *Pseudomonas aeruginosa* (*P. a.*), e Gram-negativa, *Staphylococcus aureus* (*S. a.*). Os testes foram realizados em duplicatas para as membranas eletrofiadas com AgNPs-CMC/PVA/ECOVIO® com 25 (amostras 1), 30 (amostras 2) e 35 (amostras 3) mg de AgNPs-CMC e para a membrana de CMC/PVA/ECOVIO®, sem a presença das AgNPs, utilizada como branco dos testes.

Na FIG. 28 temos o crescimento da *Escherichia Coli* (*E. c.*), e podemos ver a formação de diversos pontos e manchas provenientes da bactéria, na parte esquerda da imagem temos as amostras A, e estas indicaram que em relação ao branco, o crescimento foi um pouco menor. Já as amostras B, na parte direita da imagem, a 1B teve um crescimento maior em comparação com as outras amostras B, mas em todos os casos, o crescimento foi bem significativo.

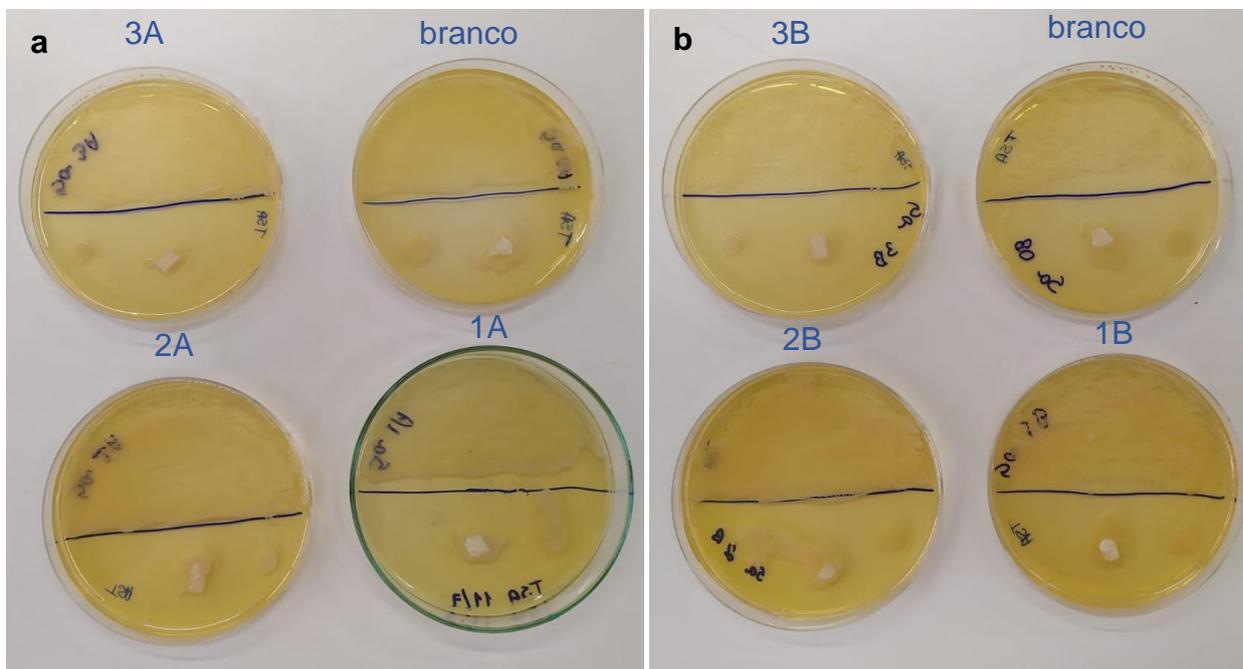


**Figura 28:** Crescimento da bactéria *Escherichia Coli* (*E. c.*) em meio TSA; **a)** amostras A; **b)** amostras B.

Na bactéria *Pseudomonas aeruginosa* (*P. a.*), FIG. 29, estas não apresentaram nenhuma inibição, com grande crescimento em todos os casos.



**Figura 29:** Crescimento da bactéria *Pseudomonas aeruginosa* (*P. a.*) em meio TSA; **a)** amostras A; **b)** amostras B.



**Figura 30:** Crescimento da bactéria *Staphylococcus aureus* (*S. a.*) em meio TSA; **a)** amostras A; **b)** amostras B.

Na FIG. 30, temos *Staphylococcus aureus* (*S. a.*), vemos maior crescimento nas amostras 2A e 2B, mas ainda, em todos os casos houve crescimento e a inibição é desprezível.

Das três bactérias estudadas, apenas a *Escherichia Coli* (*E. c.*) apresentou um crescimento menor em relação as outras bactérias, também relatado por Segala et al. (2015) <sup>[82]</sup>, os autores realizaram testes de atividade antimicrobiana para diversas bactérias, e somente a *Escherichia Coli* (*E. c.*), apresentou inibição.

Qiao et al. (2022) <sup>[93]</sup> realizaram a biossíntese de AgNPs utilizando fungos, as AgNPs obtidas apresentaram ralo de inibição para as bactérias *E. coli*, *P. aeruginosa*, *B. subtilis* e *S. aureus*, e atividade antibacteriana para a *P. aeruginosa*.

O crescimento das bactérias ocorreu, provavelmente devido a quantidade de AgNPs-CMC ser muito baixa nos filmes, por isso, para que ocorra uma inibição significativa, a quantidade de AgNPs-CMC deverá ser maior para que as nanopartículas estejam mais disponíveis ocorrendo a liberação das mesmas mais facilmente.

## 6 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

A obtenção de fibras eletrofiadas pelo método biaxial foi relatada, obteve-se membranas com diferentes polímeros, que possibilita o desenvolvimento de um material com propriedades únicas. Durante a eletrofiação, observou-se algumas dificuldades devido a grande quantidade de AgNPs-CMC dispersas em PVA, entretanto, observou-se que as AgNPs-CMC aumentaram o estiramento do jato eletrofiado formando fibras mais lisas e esticadas, como visualizadas nas imagens do MEV, assim, a área de contato é maior.

Nos espectros de FTIR observou-se os sinais e as bandas características de cada polímero, indicando que as estruturas permaneceram intactas. O DRX apresentou um sinal pouco intenso de Ag, mas no LIBS foi possível confirmar a presença de Ag nas fibras.

Foi possível concluir que as fibras eletrofiadas com AgNPs-CMC possuem capacidade catalítica através da degradação do azul de metileno, o filme que teve maior eficiência foi o filme com 25 mg de AgNPs.

Os testes de atividade antimicrobiana não apresentaram inibição suficiente das bactérias, somente a bactéria *Escherichia Coli* (*E. c.*) teve um crescimento menor em comparação com as outras bactérias.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FEYNMAN, Richard P. Da Pedra Lascada aos Nanomateriais. In: **Conferência. Instituto Inovação**. 2010. Disponível em: <<http://www.pmt.usp.br/nanomateriais.pdf>>. Acesso em: 19 out. 2021.
- [2] BARBOZA, K. R. A; MENEZES, R. R; MEDEIROS, E. L. G; MEDEIROS, E. S. S. Alinhamento de nanofibras produzidas por eletrofição: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 13, n. 3, 2018.
- [3] QUINTANILHA, Ronaldo C. *et al.* Eletrocromismo: fundamentos e a aplicação de nanomateriais no desenvolvimento de eletrodos de alto desempenho. **Química Nova**, v. 37, p. 677-688, 2014.
- [4] ALVES, Oswaldo L. Nanotecnologia, nanociência e nanomateriais: quando a distância entre presente e futuro não é apenas questão de tempo. **Parcerias estratégicas**, v. 9, n. 18, p. 23-40, 2010.
- [5] ZARBIN, Aldo J. G. Química de (nano)materiais. **Química nova**, v. 30, p. 1469-1479, 2007.
- [6] MERCANTE, Luiza A. *et al.* Nanofibras eletrofiadas e suas aplicações: avanços na última década. **Química Nova**, v. 44, p. 717-736, 2021.
- [7] POKROPIVNY, V. V; SKOROKHOD, V. V. New dimensionality classifications of nanostructures. **Physica E: Low-dimensional Systems and nanostructures**, v. 40, n. 7, p. 2521-2525, 2008.
- [8] LI, Peng *et al.* Green synthesis of  $\beta$ -CD-functionalized monodispersed silver nanoparticles with enhanced catalytic activity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 520, p. 26-31, 2017.
- [9] ATALAY, S; ERSÖZ, G. Green Chemistry and Catalysis. In: Novel Catalysts in Advanced Oxidation of Organic Pollutants. Springer Briefs in Molecular Science. Springer, Cham. p. 7-22. 2016. DOI: [https://doi.org/10.1007/978-3-319-28950-2\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-28950-2_2).
- [10] TOSHIMA, Naoki. Metal Nanoparticles for Catalysis. In; Liz-Maezán, L. M; Kamat, P. V. (eds) Nanoscale Materials. Springer, Boston, MA. p. 79-96. 2004. DOI: [https://doi.org/10.1007/0-306-48108-1\\_3](https://doi.org/10.1007/0-306-48108-1_3).
- [11] MELO, Rafael L. F. *et al.* As nanopartículas como ferramentas biológicas: uma revisão exploratória. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 7, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v9i7.4155>
- [12] MOHAN, Sneha *et al.* Completely green synthesis of dextrose reduced silver nanoparticles, its antimicrobial and sensing properties. **Carbohydrate polymers**, v. 106, p. 469-474, 2014.
- [13] HASSANIEN, A. S; KHATOON, U. T. Synthesis and characterization of stable silver nanoparticles, Ag-NPs: Discussion on the applications of Ag-NPs as antimicrobial agents. **Physica B: Condensed Matter**, v. 554, p. 21-30, 2019.

- [14] RAJKUMAR, S; PRABAHARAN, M. Multi-functional core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ Au nanoparticles for cancer diagnosis and therapy. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 174, p. 252-259, 2019.
- [15] PASCOALINO, L. A; SOUZA, R. L. de; MARQUES, N. do N; CURTI, P. S. Caracterização e avaliação do comportamento termorresponsivo de fibras de Ecovio®/PNIPAAm eletrofiadas. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, n. 3, 2020.
- [16] TOSHIMA, N. Chapter 3 - Metal nanoparticles for catalysis. *Nanoscale Materials*. In: Liz-Marzán LM, Kamat PV (eds). Springer, Boston, MA. 2004; 79-96. Online ISBN: 978-0-306-48108-6.
- [17] ZHANG, J. Z; NOGUEZ, C. Plasmonic optical properties and applications of metal nanostructures. **Plasmonics**, v. 3, n. 4, p. 127-150, 2008.
- [18] ZEWDI, B; AMBAYE, A; STUBBS, J. 3rd; RAGHAVAN, D. A review of Stabilized Silver Nanoparticles – Synthesis, Biological properties, Characterization, and Potential Areas of Application. **JSM Nanotechnology & Nanomedicine**, 2 ed., n. 2, p. 1-15, dez. 2016.
- [19] MOHAREKAR, T. S. *et al.* Exploitation of *Aspergillus Niger* for Synthesis of Silver Nanoparticles and their use to Improve Shelf Life of Fruits and Toxic Dye Degradation. **International Journal of Innovative Pharmaceutical Sciences and Research**, Índia, p. 2106-2118, set. 2014.
- [20] KAPOOR, S. *et al.* Reduction and Aggregation of Silver Ions in Aqueous Gelatin Solutions. **Langmuir**, 10 ed., vol. 9, p. 3018-3022, set. 1994.
- [21] VENUGOPAL, K. *et al.* Synthesis of silver nanoparticles (AgNPs) for anticancer activities (MCF 7 breast and A549 lung cell lines) of the crude extract of *Syzygium aromaticum*. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 167, p. 282-289, 2017.
- [22] RAVEENDRAN, P; FU, J; WALLEN, S. L. Completely “green” synthesis and stabilization of metal nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 46, p. 13940-13941, 2003.
- [23] TURKEVICH, J; STEVENSON, P. C; HILLIER, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. **Discussions of the Faraday Society**, v. 11, p. 55-75, 1951.
- [24] BÖNNEMANN, H; NAGABHUSHANA, K. S. Capítulo 2 - Metal Nanoclusters: Synthesis and Strategies for their Size Control. *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size Control*. 1ª edição. 2008; 21-48. ISBN: 9780080555003.
- [25] DURÁN, Nelson *et al.* Nanotoxicologia de nanopartículas de prata: toxicidade em animais e humanos. **Química Nova**, v. 42, p. 206-213, 2019.
- [26] GARCIA, Danyelle Guedes *et al.* Síntese de Nanopartículas de Prata pela Técnica de Eletrodeposição para Desenvolvimento de Biossensores. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 3, p. 31130-31145, 2021.

- [27] ANTUNES, F. S; DAL'ACQUA, N; BERGMANN, C. P; GIOVANELA, M. Síntese, caracterização e aplicação de nanopartículas de prata como agentes antimicrobianos. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v. 9, n. 1, p. 20-26, 2013.
- [28] DARROUDI, M; AHMAD, M. B; ABDULLAH, A. H; IBRAHIM, N. A; Green synthesis and characterization of gelatin-based and sugar-reduced silver nanoparticles. **International journal of nanomedicine**, v. 6, p. 569, 2011.
- [29] LIU, J; QIN, G; RAVEENDRAN, P; IKUSHIMA, Y. Facile "green" synthesis, characterization, and catalytic function of  $\beta$ -D-glucose-stabilized Au nanocrystals. **Chemistry–A European Journal**, v. 12, n. 8, p. 2131-2138, 2006.
- [30] DE CASTRO, A. L; PANDOLFELLI, V. C. Revisão: Conceitos de dispersão e empacotamento de partículas para a produção de concretos especiais aplicados na construção civil. **Cerâmica**, v. 55, p. 18-32, 2009.
- [31] VIRKUTYTE, J; VARMA, R. S. Green synthesis of metal nanoparticles: biodegradable polymers and enzymes in stabilization and surface functionalization. **Chemical Science**, v. 2, n. 5, p. 837-846, 2011.
- [32] BRITO, G. F; AGRAWAL, P; ARAÚJO, E. M; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista eletrônica de materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.
- [33] MORONES, J. R; FREY, W. Environmentally sensitive silver nanoparticles of controlled size synthesized with PNIPAM as a nucleating and capping agent. **Langmuir**, v. 23, n. 15, p. 8180-8186, 2007.
- [34] ELSUPIKHE, Randa Fawzi *et al.* Green sonochemical synthesis of silver nanoparticles at varying concentrations of  $\kappa$ -carrageenan. **Nanoscale research letters**, v. 10, n. 1, p. 1-8, 2015.
- [35] MARZOUK, Wiem *et al.* Ag-nanocomposite based on carboxymethylcellulose for humidity detection: Green synthesis and sensing performances. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 28, 2016.
- [36] PREMA, P; THANGAPANDIYAN, S; IMMANUEL, G. CMC stabilized nano silver synthesis, characterization and its antibacterial and synergistic effect with broad spectrum antibiotics. **Carbohydrate polymers**, v. 158, p. 141-148, 2017.
- [37] SÁNCHEZ, L. M. D; RODRIGUEZ, L; LÓPEZ, M. Electrospinning: la era de las nanofibras. **Revista Iberoamericana de polímeros**, v. 14, n. 1, p. 10-27, 2013.
- [38] SANTOS, C. R. dos; BRETAS, R. E. S; BRANCIFORTI, M. C; CANOVA, T. Preparação e caracterização de nanofibras de nanocompósitos de poliamida 6,6 e argila montmorilonita. **Polímeros**, v. 21, p. 398-408, 2011.
- [39] GHOSAL, K. *et al.* Electrical spinning to electrospinning: a brief history. **The Royal Society of Chemistry**. p. 1-23, 2018.
- [40] ZHANG, Chuan-Ling; YU, Shu-Hong. Nanoparticles meet electrospinning: recent advances and future prospects. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 13, p. 4423-4448, 2014.

- [41] XUE, J; WU, T; DAI, Y; XIA, Y. Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications. **Chemical reviews**, v. 119, n. 8, p. 5298-5415, 2019.
- [42] COSTA, Rodrigo G. F. *et al.* Eletrofiação de polímeros em solução: parte II: aplicações e perspectivas. **Polímeros**, v. 22, p. 178-185, 2012.
- [43] XUE, J; XIE, J; LIU, W; XIA, Y. Electrospun nanofibers: new concepts, materials, and applications. **Accounts of chemical research**, v. 50, n. 8, p. 1976-1987, 2017.
- [44] RENEKER, D. H; CHUN, I. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. **Nanotechnology**, v. 7, n. 3, p. 216, 1996.
- [45] BHARDWAJ, N; KUNDU, S. C. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. **Biotechnology advances**, v. 28, n. 3, p. 325-347, 2010.
- [46] ZELENY, John. The electrical discharge from liquid points, and a hydrostatic method of measuring the electric intensity at their surfaces. **Physical Review**, v. 3, n. 2, p. 69, 1914.
- [47] HUANG, Z. M; ZHANG, Y. Z; KOTAKI, M; RAMAKRISHNA, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. **Composites science and technology**, v. 63, n. 15, p. 2223-2253, 2003.
- [48] THENMOZHI, S; DHARMARAJ, N; KADIRVELU, K; KIM, H. Y. Electrospun nanofibers: New generation materials for advanced applications. **Materials Science and Engineering: B**, v. 217, p. 36-48, 2017.
- [49] DE VRIEZE, Sander *et al.* The effect of temperature and humidity on electrospinning. **Journal of materials science**, v. 44, n. 5, p. 1357-1362, 2009.
- [50] COSTA, Rodrigo G. F. *et al.* Eletrofiação de Polímeros em Solução: parte I: fundamentação teórica. **Polímeros**, v. 22, p. 170-177, 2012.
- [51] MEDEIROS, Eliton S. *et al.* Effect of relative humidity on the morphology of electrospun polymer fibers. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 86, n. 6, p. 590-599, 2008.
- [52] SENCADAS, Vitor *et al.* Determination of the parameters affecting electrospun chitosan fiber size distribution and morphology. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1295-1301, 2012.
- [53] YUAN, X; ZHANG, Y; DONG, C; SHENG, J. Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning. **Polymer international**, v. 53, n. 11, p. 1704-1710, 2004.
- [54] GOU, Yanli *et al.* Nanofiber alignment during electrospinning: effects of collector structures and governing parameters. In: **2014 International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale (3M-NANO)**. IEEE, 2014. p. 62-65.
- [55] XIE, J; MACEWAN, M. R; SCHWARTZ, A. G; XIA, Y. Electrospun nanofibers for neural tissue engineering. **Nanoscale**, v. 2, n. 1, p. 35-44, 2010.

- [56] LI, D; WANG, Y; XIA, Y. Electrospinning of polymeric and ceramic nanofibers as uniaxially aligned arrays. **Nano letters**, v. 3, n. 8, p. 1167-1171, 2003.
- [57] KI, Chang Seok *et al.* Characterization of gelatin nanofiber prepared from gelatin–formic acid solution. **Polymer**, v. 46, n. 14, p. 5094-5102, 2005.
- [58] KANG, Haigang *et al.* Fabrication and electrochemical property of Ag-doped SiO<sub>2</sub> nanostructured ribbons. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 356, n. 1-3, p. 120-125, 2010.
- [59] FONG, H; CHUN, I; RENEKER, D. H. Beaded nanofibers formed during electrospinning. **Polymer**, v. 40, n. 16, p. 4585-4592, 1999.
- [60] DEITZEL, J. M; KLEINMEYER, J; HARRIS, D. E. A; TAN, N. B. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. **Polymer**, v. 42, n. 1, p. 261-272, 2001.
- [61] RAMAKRISHNA, Seeram. **An introduction to electrospinning and nanofibers**. World scientific, 2005.
- [62] FANO, R. M; ADLER, R. B; CHU, L. J. **Electromagnetic fields, energy, and forces**. Taylor & Francis, 1963.
- [63] BARAKAT, N. A. M; KANJWAL, M. A; SHEIKH, F. A; KIM, H. Y. Spider-net within the N6, PVA and PU electrospun nanofiber mats using salt addition: Novel strategy in the electrospinning process. **Polymer**, v. 50, n. 18, p. 4389-4396, 2009.
- [64] OHKAWA, Kousaku *et al.* Electrospun Non-Woven Fabrics of Poly ( $\epsilon$ -caprolactone) and Their Biodegradation by Pure Cultures of Soil Filamentous Fungi. In: **Macromolecular Symposia**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2004. p. 301-306.
- [65] LI, D; XIA, Y. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel?. **Advanced materials**, v. 16, n. 14, p. 1151-1170, 2004.
- [66] HAN, T; YARIN, A. L; RENEKER, D. H. Viscoelastic electrospun jets: Initial stresses and elongational rheometry. **Polymer**, v. 49, n. 6, p. 1651-1658, 2008.
- [67] MAURMANN, N; GIRÓN, J; LEAL, B. B. J; PRANKE, P. 3D electrospinning used in medical materials. **International Journal of Advances in Medical Biotechnology-IJAMB**, v. 2, n. 1, p. 27-32, 2019.
- [68] GOES, Alfredo M. *et al.* Viabilidade celular de nanofibras de polímeros biodegradáveis e seus nanocompósitos com argila montmorilonita. **Polímeros**, v. 22, p. 34-41, 2012.
- [69] **Uma solução da terra para a terra**. Basf. Disponível em: <<https://www.basf.com/br/pt/who-we-are/sustainability/sustentabilidade-na-america-do-sul/sustentabilidade-na-pratica/ECOVIO.html>>. Acesso em: 23 out. 2021.
- [70] CARVALHO, Bruno Marques *et al.* Ecovio®-based nanofibers as a potential fast transdermal releaser of aceclofenac. **Journal of Molecular Liquids**, v. 325, p. 115206, 2021.

- [71] DEL CAMPO, Adolfo *et al.* Accelerated disintegration of compostable Ecovio polymer by using ZnO particles as filler. **Polymer Degradation and Stability**, v. 185, p. 109501, 2021.
- [72] SIEGENTHALER, K. O; KÜNKEL, A; SKUPIN, G; YAMAMOTO, M. Ecoflex® and Ecovio®: biodegradable, performance-enabling plastics. **Synthetic biodegradable polymers**, p. 91-136, 2011.
- [73] FACCHI, Debora P. *et al.* Optimizing the Ecovio® and Ecovio®/zein solution parameters to achieve electrospinnability and provide thin fibers. **Journal of Molecular Liquids**, v. 321, p. 114476, 2021.
- [74] GUERRINI, L. M; BRANCIFORTI, M. C; BRETAS, R. E; OLIVEIRA, M. P. D. Eletrofição do poli (álcool vinílico) via solução aquosa. **Polímeros**, v. 16, p. 286-293, 2006.
- [75] SUPAPHOL, P; CHUANGCHOTE, S. On the electrospinning of poly (vinyl alcohol) nanofiber mats: a revisit. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 108, n. 2, p. 969-978, 2008.
- [76] ALLAFCHIAN, A; HOSSEINI, H; GHOREISHI, S. M. Electrospinning of PVA-carboxymethyl cellulose nanofibers for flufenamic acid drug delivery. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 163, p. 1780-1786, 2020.
- [77] EL-NEWEHY, Mohamed H. *et al.* Preparation of biocompatible system based on electrospun CMC/PVA nanofibers as controlled release carrier of diclofenac sodium. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 53, n. 9, p. 566-573, 2016.
- [78] GOMES, A. S; BARBOSA, R. V; SOARES, B. G. Agentes compatibilizantes não reativos para blendas poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 2, n. 2, p. 19-24, 2013.
- [79] PASSADOR, F. R; PESSAN, L. A; RODOLFO, A. Jr. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. **Polímeros**, v. 16, p. 174-181, 2006.
- [80] PACHEKOSKI, W. M; DALMOLIN, C; AGNELLI, J. A. M. Blendas poliméricas biodegradáveis de PHB e PLA para fabricação de filmes. **Polímeros**, v. 24, p. 501-507, 2014.
- [81] FERREIRA, L. A. S; PESSAN, L. A; HAGE, E. Jr. Comportamento mecânico e termo-mecânico de blendas poliméricas PBT/ABS. **Polímeros**, v. 7, p. 67-72, 1997.
- [82] SEGALA, Karen *et al.* Silver nanoparticles incorporated into nanostructured biopolymer membranes produced by electrospinning: a study of antimicrobial activity. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 51, p. 911-921, 2015.
- [83] GOUDA, M; ALJAAFARI, A; AL-OMAIR, M. A. Functional electrospun cellulosic nanofiber mats for antibacterial bandages. **Fibers and Polymers**, v. 18, n. 12, p. 2379-2386, 2017.
- [84] DARBASIZADEH, Behzad *et al.* Crosslinked-polyvinyl alcohol-carboxymethyl cellulose/ZnO nanocomposite fibrous mats containing erythromycin (PVA-CMC/ZnO-EM): Fabrication, characterization and in-vitro release and anti-bacterial properties. **International journal of biological macromolecules**, v. 141, p. 1137-1146, 2019.

- [85] MARTÍNEZ-RODRÍGUEZ, M. A. *et al.* Silver/polysaccharide-based nanofibrous materials synthesized from green chemistry approach. **Carbohydrate polymers**, v. 136, p. 46-53, 2016.
- [86] ABD EL-KADER, F. H; HAKEEM, N. A; ELASHMAWI, I. S; MENAZEA, A. A. Synthesis and characterization of PVK/AgNPs nanocomposites prepared by laser ablation. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 138, p. 331-339, 2015.
- [87] BRYASKOVA, R; PENCHEVA, D; NIKOLOV, S; KANTARDJIEV, T. Synthesis and comparative study on the antimicrobial activity of hybrid materials based on silver nanoparticles (AgNps) stabilized by polyvinylpyrrolidone (PVP). **Journal of chemical biology**, v. 4, n. 4, p. 185-191, 2011.
- [88] ASWATHY, B. *et al.* Microwave assisted synthesis and UV–Vis spectroscopic studies of silver nanoparticles synthesized using vanillin as a reducing agent. **Journal of Molecular Liquids**, v. 159, n. 2, p. 165-169, 2011.
- [89] SIKDER, M; LEAD, J. R; CHANDLER, G. T; BAALOUSHA, M. A rapid approach for measuring silver nanoparticle concentration and dissolution in seawater by UV–Vis. **Science of the total environment**, v. 618, p. 597-607, 2018.
- [90] SHOLIKHAH, Umi Nur *et al.* Purification Method of Silver Nanoparticles (AgNPs) and its Identification Using UV-Vis Spectrophotometer. In: **Key Engineering Materials**. Trans Tech Publications Ltd, 2020. p. 484-491.
- [91] NAPOLITANO, Hamilton B. *et al.* Análise da difração dos Raios X. **Revista Processos Químicos**, v. 1, n. 1, p. 35-45, 2007.
- [92] REOLON, Caroline M. M. **Síntese de nanopartículas de prata estabilizadas por carboximetilcelulose e avaliação da atividade catalítica**. Dissertação de mestrado - Unioeste. 2019.
- [93] QIAO, Z. P; MING-YUAN, W; JIAN-FU, L; QI-ZHI, W. Green synthesis of silver nanoparticles using a novel endophytic fungus *Letendreaa* sp. WZ07: Characterization and evaluation of antioxidant, antibacterial and catalytic activities (3-in-1 system). **Inorganic Chemistry Communications**, v. 138, p. 109301, 2022.
- [94] ZHANG, Chaoqun *et al.* Silver nanoparticles grown on the surface of PAN nanofiber: Preparation, characterization and catalytic performance. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 362, n. 1-3, p. 58-64, 2010.
- [95] MORENO-MARTIN, G; LEÓN-GONZÁLEZ, M. E; MADRID, Y. Simultaneous determination of the size and concentration of AgNPs in water samples by UV–vis spectrophotometry and chemometrics tools. **Talanta**, v. 188, p. 393-403, 2018.
- [96] SIKDER, M; LEAD, J. R; CHANDLER, G. T; BAALOUSHA, M. A rapid approach for measuring silver nanoparticle concentration and dissolution in seawater by UV–Vis. **Science of the total environment**, v. 618, p. 597-607, 2018.

- [97] ASWATHY, B. *et al.* Microwave assisted synthesis and UV–Vis spectroscopic studies of silver nanoparticles synthesized using vanillin as a reducing agent. **Journal of Molecular Liquids**, v. 159, n. 2, p. 165-169, 2011.
- [98] ABD EL-KADER, F. H. *et al.* Synthesis and characterization of PVK/AgNPs nanocomposites prepared by laser ablation. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 138, p. 331-339, 2015.
- [99] SILVERSTEIN, R. M; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. LTC Editora. ed. 6, cap. 3. pg. 67-76.
- [100] NAPOLITANO, Hamilton B. *et al.* Análise da difração dos Raios X. **Revista Processos Químicos**, v. 1, n. 1, p. 35-45, 2007.
- [101] BLEICHER, L; SASAKI, J. M. Introdução à difração de raios-X em cristais. **Universidade Federal do Ceará**, p. 1-20, 2000.
- [102] MANCIPE, J. M. A; DIAS, M. L; THIRÉ, R. M. da S. M. Avaliação morfológica de fibras eletrofiadas de policaprolactona em função do tipo de solvente. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 24, 2019.
- [103] DENARI, G. B; CAVALHEIRO, É. T. G. Princípios e aplicações de análise térmica. **São Carlos: IQSC**, p. 40, 2012.
- [104] HINRICHS, R; VASCONCELLOS, M. A. Z. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) em baixo vácuo. **Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: IGeo/UFRGS, 2014. p. 93-106**, 2014.
- [105] GROSS, E; PIRES, M; FERNANDES, V. Curso teórico prático de técnicas em microscopia eletrônica. **Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus, Bahia**, 2014.
- [106] GALLETI, Silvia Regina. Introdução à microscopia eletrônica. **Biológico, São Paulo**, v. 65, n. 1/2, p. 33-35, 2003.
- [107] PADILHA, Angelo Fernando. Microscopia eletrônica de transmissão. **Departamento de engenharia metalúrgica e de materiais da EPUSP**, 2020.
- [108] MESSIAS, Diego Batista. *et al.* **Produção de filmes de Ecovio®/quitosana/poli (óxido de etileno) por eletrofição para liberação de ibuprofeno**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2021.
- [109] SUDHAMANI, S. R; PRASAD, M. S; SANKAR, K. Udaya. DSC and FTIR studies on Gellan and Polyvinyl alcohol (PVA) blend films. **Food Hydrocolloids**, v. 17, n. 3, pg. 245-250, 2003.
- [110] MELIN, Giovanna Rodrigues. **Desenvolvimento de membranas à base de quitosana e de carboximetilcelulose para aplicação na área biomédica**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2013.
- [111] CREMERS, D. A; RADZIEMSKI, L. J. **Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy**. John Wiley & Sons, 2013.

- [112] MIZIOLEK, A. W; PALLESCHI, V; SCHECHTER, I. **Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): Fundamental and Applications**. Cambridge University Press, 2006.
- [113] NOGUEIRA, Rodrigo Botinelly. **Green synthesis of silver nanoparticles using extract of seed skins of guaraná (*Paullinia cupana*)**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Santa Catarina. Florianópolis, 2022.
- [114] KRAJCAROVÁ, Lucie *et al.* Mapping of the spatial distribution of silver nanoparticles in root tissues of *Vicia faba* by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). **Talanta**, v. 173, p. 28-35, 2017.
- [115] DE GIACOMO, Alessandro de *et al.* Nanoparticle enhanced laser ablation and consequent effects on laser induced plasma optical emission. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 166, p. 105794, 2020.
- [116] YOGI, Chihiro *et al.* Photocatalytic degradation of methylene blue by TiO<sub>2</sub> film and Au particles-TiO<sub>2</sub> composite film. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 17, p. 5881-5884, 2008.
- [117] GANAPURAM, Bhagavanth Reddy *et al.* Catalytic reduction of methylene blue and Congo red dyes using green synthesized gold nanoparticles capped by salmalia malabarica gum. **International Nano Letters**, v. 5, n. 4, p. 215-222, 2015.
- [118] FOGLER, H. S. Elementos de engenharia das reações químicas. 4. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2009. p. 853
- [119] KLAEWKLA, R.; AREND, M.; F., HOELDERICH, W. A Review of Mass Transfer Controlling the Reaction Rate in Heterogeneous Catalytic Systems. **Mass Transfer - Advanced Aspects**, p.667-684, jul. 2011.
- [120] SAADIAH, M. A. *et al.* Reducing crystallinity on thin film based CMC/PVA hybrid polymer for application as a host in polymer electrolytes. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 511, p. 201-211, 2019.
- [121] MESSIAS, Diego Batista *et al.* Produção de filmes de Ecovio®/quitosana/poli (óxido de etileno) por eletrofiliação para liberação de ibuprofeno. 2021.
- [122] DHAKAL, Kedar Nath *et al.* Electrically conductive nanocomposites based on poly (lactic acid)/flexible copolyester blends with multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 139, n. 4, p. 51554, 2022.
- [123] SILVA, Dany Geraldo Kramer Cavalcanti. Desenvolvimento de nanocompósito (hidroxiapatita/poliuretano) pela gelação (gelling) de poli (álcool vinílico)(PVA) para remoção de metais pesados. 2013.
- [124] CHATTOPADHYAY, D. K; WEBSTER, D. C. Estabilidade térmica e retardamento de chama de poliuretanos. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 10, pág. 1068-1133, 2009.