



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO BACHARELADO EM QUÍMICA

Renata Dalcanale Araujo

Desenvolvimento de Nanofibras de Poliuretano com TiO_2 -P25/AgNPs
Almejando a Obtenção de Não-Tecidos de Proteção

Florianópolis

2024

Renata Dalcanale Araujo

Desenvolvimento de Nanofibras de Poliuretano com TiO_2 -P25/AgNPs
Almejando a Obtenção de Não-Tecidos de Proteção

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao curso de Química Bacharelado do Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Adriana Passarella Gerola

Florianópolis

2024

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Araujo, Renata Dalcanale

Desenvolvimento de Nanofibras de Poliuretano com TiO₂-P25/AgNPs Almejando a Obtenção de Não-Tecidos de Prata
Renata Dalcanale Araujo ; orientadora, Adriana Passarella Gerola, 2024.

90 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Graduação em Química - Bacharelado, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

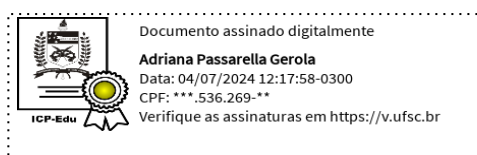
1. Química - Bacharelado. 2. Nanofibras. 3. Dióxido de Titânio P-25. 4. Nanopartículas de Prata. 5. Não-tecido multifuncional. I. Gerola, Adriana Passarella. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Química - Bacharelado. III. Título.

Renata Dalcanale Araujo

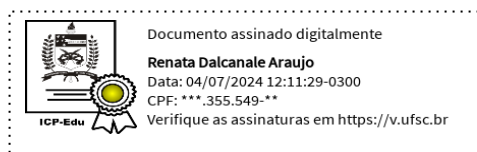
**Desenvolvimento de Nanofibras de Poliuretano com TiO₂-P25/AgNPs
Almejando a Obtenção de Tecidos de Proteção**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de Bacharela e aprovado em sua forma final pelo Curso Química Bacharelado.

Florianópolis, 27 de Junho de 2024.



Prof.(a) Adriana Passarella Gerola, Dr.(a)
Orientador(a)



Discente Renata Dalcanale Araujo

Florianópolis, 2024.

AGRADECIMENTOS

À minha família. Aos meus pais, que sempre me incentivaram, acreditaram e fizeram de tudo para que isso fosse possível. À minha irmã, Rafaela, por toda cumplicidade e conexão que existe entre nós.

Ao meu companheiro, Thiago Rial, pelo apoio constante, cuidado, força e por principalmente me fazer confiar que tudo daria certo. À família Rial, por me fazer pertencer.

À minha primeira inspiração científica, professora e madrinha Sandra Ap. dos Santos, que regou a semente da pesquisa e acompanha o seu florescer.

Aos amigos com quem dividi essa trajetória, Laura, Marcella, Ana Beatriz, Carolina, Guilherme, Lucas e Matheus. Aos que fizeram-me sentir em casa Maria Eduarda, Arthur, Cilene, Lucas e Pedro. Às irmãs da dança Maria Eduarda, Fernanda, Joana, Larissa e Miriam.

À minha orientadora, a Profa. Dra. Adriana Passarella Gerola, pela oportunidade de aprender contigo. Espelho-me e inspiro-me em você. Obrigada sempre!

À Profa. Dra. Camila Fabiano de Freitas Marin, pela oportunidade de trabalharmos em conjunto.

Aos colegas do LACFI, principalmente à doutoranda Patrícia Sangaletti, pelos ensinamentos e por me acolher desde o primeiro momento.

À pós-doutoranda Juliana Dreyer, por me ajudar durante todo o processo do trabalho, sem você este trabalho não aconteceria.

À UFSC e ao departamento de química, pela infraestrutura e pela oportunidade para desenvolver este trabalho.

Por fim, à Coordenação de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação de Santa Catarina (FAPESC) e ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Catálise (INCT-Catálise), pelo apoio financeiro.

RESUMO

O câncer é considerado um dos principais problemas relacionados à saúde pública no mundo. No Brasil, principalmente na região Sul, a maior incidência de casos de câncer relaciona-se ao câncer de pele, melanoma e não melanoma. O principal fator extrínseco para o desenvolvimento da doença, é a radiação eletromagnética na região do ultravioleta (UV). Para reduzir os danos associados à radiação UV, a Organização Mundial de Saúde recomenda a utilização de roupas de proteção. Neste sentido a nanotecnologia integra-se a este contexto através do desenvolvimento de nanofibras poliméricas, através da técnica de eletrospinning, sendo capaz de gerar tecidos inteligentes e multifuncionais. À luz deste cenário, o trabalho desenvolvido propôs a desenvolver um não-tecido multifuncional, contendo PU/TiO₂-P25/AgNPs, através da técnica de eletrospinning, resultando em um material capaz de bloquear a radiação UV e atuar como agente antimicrobiano. Avaliaram-se os parâmetros de condutividade, viscosidade e tensão superficial da solução utilizada na eletrospinning. Com os resultados obtidos tornou-se possível a otimização dos parâmetros para eletrospinning, dessa forma, gerando nanofibras com excelentes características, como homogeneidade e ausência de contos, as quais foram avaliadas por meio de diversas técnicas como SEM, indicando diâmetros com aproximadamente 140 nm, FTIR-ATR apresentando as bandas características dos componentes, TGA avaliando as propriedades térmicas das amostras e DSC. Além das medidas de ângulo de contato, comprovando a mudança da hidrofobicidade das nanofibras ao realizar as incorporações, e propriedades mecânicas. Os resultados evidenciaram o potencial da nanofibra PU/TiO₂-P25/AgNPs para o desenvolvimento de não-tecidos de proteção, visando como próximas etapas do trabalho experimentos utilizando espectroscopia de reflectância difusa e testes biológicos *in vitro*.

Palavras-chave: Nanofibras; Dióxido de Titânio P-25; Nanopartículas de Prata; Não-tecido multifuncional.

ABSTRACT

Cancer is considered one of the major public health problems worldwide. In Brazil, particularly in the southern region, the highest incidence of cancer cases is related to skin cancer, both melanoma and non-melanoma. The main extrinsic factor for the development of the disease is electromagnetic radiation in the ultraviolet (UV) region. To reduce the damage associated with UV radiation, the World Health Organization recommends the use of protective clothing. In this context, nanotechnology integrates into this scenario through the development of polymeric nanofibers via the electrospinning technique, capable of generating intelligent and multifunctional fabrics. In light of this scenario, the developed work proposed the creation of a multifunctional nonwoven fabric containing PU/TiO₂-P25/AgNPs through the electrospinning technique, resulting in a material capable of blocking UV radiation and acting as an antimicrobial agent. The conductivity, viscosity, and surface tension parameters of the solution used in electrospinning were evaluated. With the obtained results, it was possible to optimize the parameters for electrospinning, thus generating nanofibers with excellent characteristics such as homogeneity and the absence of beads, which were evaluated using various techniques like SEM, indicating diameters of approximately 140 nm, FTIR-ATR presenting the characteristic bands of the components, TGA evaluating the thermal properties of the samples, and DSC. In addition to contact angle measurements, confirming the change in hydrophobicity of the nanofibers upon incorporation, and mechanical properties. The results demonstrated the potential of PU/TiO₂-P25/AgNPs nanofiber for the development of protective nonwoven fabrics, aiming for future experiments involving diffuse reflectance spectroscopy and *in vitro* biological tests.

Keywords: Nanofibers; Titanium Dioxide P-25; Silver Nanoparticles, Multifunctional Nonwoven.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática dos estágios do desenvolvimento do câncer.	18
Figura 2 – Representação esquemática de diferenciação entre a morfologia de (A) células saudáveis e (B) cancerígenas.	18
Figura 3 – Fotografias de cada câncer de pele: (A) CBC, (B) CEC e (C) Melanoma.	20
Figura 4 – Capacidade de penetração da radiação ultravioleta (UV) do tipo A (UVA) e tipo B (UVB) nas camadas da pele.	21
Figura 5 – Progresso da produção de publicações ao longo dos anos sobre eletrofiação. Dados obtidos do Scopus (palavra-chave: <i>electrospinning</i>).	24
Figura 6 – Representação esquemática do equipamento utilizado na eletrofiação.	24
Figura 7 – Representação esquemática da evolução do cone de Taylor com o aumento da tensão aplicada. Primeiramente não há influência da tensão elétrica ($T=0$), após aplicar uma tensão a gota deforma-se até assumir uma forma cônica ($T=T_c$), quando a tensão aplicada supera esta tensão crítica ($T>T_c$) há prospecção da solução até o coletor.	25
Figura 8 – Identificação das zonas do jato de solução.	26
Figura 9 – Representação estrutural de um tipo de PU.	31
Figura 10 – Reação geral para obtenção do PU.	32
Figura 11 – Representação das células unitárias das fases (A) rutilo, (B) broquita e (C) anatase.	34
Figura 12 – Diferença entre materiais condutores, semicondutores e não condutores.	35
Figura 13 – Mecanismo de separação elétron-buraco para $\text{TiO}_2\text{-P25}$ durante a fotocatalise.	36
Figura 14 – Representação esquemática da atenuação do $\text{TiO}_2\text{-P25}$ incorporado em não-tecidos de proteção.	37
Figura 15 – Representação da Ressonância de Plasmon de Superfície em NPs metálicas.	38
Figura 16 – (A) Espectros de absorção eletrônica de AgNPs com diferentes diâmetros e (B) foto das soluções com coloração presentes no espectro de absorção.	39

Figura 17 – Representação esquemática da metodologia para obtenção de AgNPs.	43
Figura 18 – Representação esquemática da metodologia para obtenção de nanofibras eletrofiadas.....	45
Figura 19 – Fotografias de (A) aparelhagem utilizada para a eletrofiação, (B) fonte de tensão e (C) bomba de vazão.	46
Figura 20 – Medidas de Ângulo de contato realizadas em três regiões distintas da amostra.	52
Figura 21 – Comportamento do material através da curva de tensão versus deformação.	53
Figura 22 – Texturômetro utilizado para ensaio de tração das nanofibras.	54
Figura 23 – Espectro de absorção UV-Vis das AgNPs ($\lambda_{\text{máx}} = 408 \text{ nm}$).....	55
Figura 24 – Espectros de absorção no UV-Vis das AgNPs no dia 0 (amarelo), 30 dias (vermelho) e 60 dias (preto) após a síntese.....	56
Figura 25 – Espectro de absorção no UV-Vis das AgNPs após 60 dias de síntese sob agitação em determinados períodos de tempo.	58
Figura 26 – Fotografia das soluções utilizadas na eletrofiação contendo (A) PU, (B) PU/TiO ₂ -P25, (C) PU/AgNPs e (D) PU/TiO ₂ -P25/AgNPs. A concentração de PU em todas as soluções foi de 24% (m/m).	59
Figura 27 - Espectro de absorção no UV-Vis para (A) formulações de PU 24% e (B) formulação de PU puro e PU/AgNPs 24% para visualização da banda referente às AgNPs ($\lambda \sim 400 \text{ nm}$)	60
Figura 28 - Imagens fotográficas das lâminas usadas para conferir a eletrofiação das fibras de PU em diferentes concentrações: (A) PU 15%; (B) PU 20% e (C) PU 24%.	65
Figura 29 – Fotografias das nanofibras produzidas (A) PU/TiO ₂ -P25 24% e (B) PU/TiO ₂ -P25/AgNPs 24%.	66
Figura 30 – Para soluções de PU com diferentes concentrações (A) micrografia de SEM das fibras de PU 15%; (B) micrografia de SEM das fibras de PU 20%; (C) histogramas obtidos da análise das micrografias das fibras de PU 20%; (D) micrografia de SEM das fibras de PU 24% e (E) histogramas obtidos da análise das micrografias das fibras de PU 24%. Imagens de SEM possuem magnificação de 7000x.	67
Figura 31 - Para formulações de PU 20% (A) micrografias de SEM das fibras de PU/TiO ₂ -P25; (B) histogramas obtidos da análise das micrografias das fibras de	

PU/TiO ₂ -P25; (C) micrografias de SEM das fibras de PU/AgNPs; (D) histogramas obtidos da análise das micrografias das fibras PU/AgNPs; (E) micrografias de SEM das fibras de PU/TiO ₂ -P25/AgNPs e (F) histogramas obtidos da análise das micrografias das fibras de PU/TiO ₂ -P25/AgNPs.....	68
Figura 32 - Para formulações de PU 24% (A) micrografias de SEM das fibras de PU/TiO ₂ -P25; (B) histogramas obtidos da análise das micrografias das fibras de PU/TiO ₂ -P25; (C) micrografias de SEM das fibras de PU/AgNPs; (D) histogramas obtidos da análise das micrografias das fibras PU/AgNPs; (E) micrografias de SEM das fibras de PU/TiO ₂ -P25/AgNPs e (F) histogramas obtidos da análise das micrografias das fibras de PU/TiO ₂ -P25/AgNPs.....	69
Figura 33 - Espectros FTIR-ATR dos padrões sólidos puros de (A) PU e (B) TiO ₂ -P25.	72
Figura 34 - Espectro FTIR-ATR do (A) PU sólido puro e da nanofibra PU 24%, (B) nanofibras de PU e PU aditivos e (C) das nanofibras com linha base ajustada.....	73
Figura 35 – Curva termogravimétrica e primeira derivada de decomposição das nanofibras de PU 24% contendo em (A) PU, (B) PU/TiO ₂ -P25 (C) PU/AgNPs e (D) PU/TiO ₂ -P25/AgNPs.....	74
Figura 36 – Termograma DSC de aquecimento para as nanofibras de PU 24% obtidas.	76
Figura 37 - Imagens das medidas de ângulo de contato para as nanofibras de PU 24%: (A) PU 24%, (B) PU/TiO ₂ -P25, (C) PU/AgNPs e (D) PU/TiO ₂ -P25/AgNPs. t = tempo que passou do momento em que a gota foi liberada sobre a nanofibra.	78
Figura 38 - Curva de tensão versus deformação das nanofibras de (A) PU 20% e (B) 24%.	79

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Resumo dos parâmetros da eletrofiação e seus efeitos sobre as fibras.	30
Quadro 2 – Ajustes os parâmetros de processamento a fim de corrigir propriedades da solução.	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Massa de PU e DMF adicionadas para o preparo das soluções com concentrações distintas de PU.	44
Tabela 2 – Condições padrão para eletrofição.	47
Tabela 3 - Medidas de condutividade das soluções de PU 20% e PU 24% a 23 °C.	61
Tabela 4 – Medidas de viscosidade das soluções de PU 20% e PU 24%.	62
Tabela 5 - Medidas de tensão superficial das soluções de PU 20% e PU 24%.	64
Tabela 6 - Valores de diâmetro médio para as amostras de nanofibras.	70
Tabela 7 – Valores de temperatura de fusão e entalpia de fusão das nanofibras de PU 24% obtidas.	76
Tabela 8 – Valores de Módulo de Young, tensão máxima e deformação em porcentagem das amostras de nanofibra PU 20%.	80
Tabela 9 - Valores de Módulo de Young, tensão máxima e deformação em porcentagem das amostras de nanofibra PU 24%.	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

(em ordem alfabética)

AA	Ácido ascórbico
AgNPs	Nanopartículas de prata
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
DDP	Diferença de potencial
DLS	Espalhamento de luz dinâmico (do inglês <i>“dynamic lighth scattering”</i>)
DMF	<i>N-N</i> -dimetilformamida
DNA	Ácido desoxirribonucleico (do inglês <i>deoxyribonucleic acid</i>)
DRX	Difração de raio X (do inglês <i>X ray diffraction</i>)
DSC	Calorimetria exploratória diferencial (do inglês <i>differential scanning calorimetry</i>)
CBC	Carcinoma basocelular
CEC	Carcinoma espinocelular
CIM	Concentração inibitória mínima
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raio X (do inglês <i>energy dispersive spectroscopy</i>)
EROs	Espécies reativas de oxigênio
ES	Eletrofiação (do inglês <i>electrospinning</i>)
EQA	Departamento de engenharia química e engenharia de alimentos
FTIR-ATR	Espectroscopia de refletância atenuada por infravermelho com transformada de fourier (do inglês <i>attenuated total reflectance-fourier transform infrared</i>)
Globocan	Observatório global do câncer (do inglês <i>global cancer observatory</i>)
GO	Óxido de grafeno
IARC	Agência internacional de pesquisa em câncer (do inglês <i>international agency of research on cancer</i>)
IDH	Índice de desenvolvimento humano
IUPAC	União internacional de química pura e aplicada (do inglês <i>international union of pure and applied chemistry</i>)
LACFI	Laboratório de catálise e fenômenos interfaciais
LSPR	Superfície localizada de ressonância de plasmon (do inglês <i>localized surface plasmon resonance</i>)

MEO	Geração de oxigênio singlete reforçada com metal (do inglês <i>metal enhanced singlet oxygen generation</i>)
MgO	Óxido de magnésio
MOFs	Redes metalorgânicas (do inglês <i>metal organic frameworks</i>)
NPs	Nanopartículas
OMS	Organização mundial de saúde
PCL	Poli-ε-caprolactona (do inglês <i>poly-ε-caprolactone</i>)
Pnud	Programa das nações unidas para o desenvolvimento humano
Polimat	Laboratório de materiais poliméricos
PU	Poliuretano (do inglês <i>polyurethane</i>)
QS	Quitosana
RNA	Ácido ribonucleico (do inglês <i>ribonucleic acid</i>)
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura (do inglês <i>scanning electron microscope</i>)
Solvuntur	Laboratório de estudos e efeitos do solvente e em processos supramoleculares
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão (do inglês <i>transmission electron microscopy</i>)
TiO₂	Dióxido de titânio
TiO₂-P25	Dióxido de titânio composto por 75% anatase e 25% rutilo
TGA	Análise termogravimétrica (do inglês <i>thermogravimetric analysis</i>)
UV	Ultravioleta, região no espectro eletromagnético correspondente aos comprimentos de onda na faixa de 200 – 400 nm (do inglês <i>ultraviolet</i>)
UVA	Ultravioleta tipo A, região no espectro eletromagnético correspondente aos comprimentos de onda na faixa de 315 – 400 nm
UVB	Ultravioleta tipo B, região no espectro eletromagnético correspondente aos comprimentos de onda na faixa de 280 – 315 nm
UVC	Ultravioleta tipo C, região no espectro eletromagnético correspondente aos comprimentos de onda na faixa de 200 – 280 nm
UV-Vis	Ultravioleta-visível, regiões no espectro eletromagnético correspondentes aos comprimentos de onda na faixa de 200 – 400 nm (UV) e 400 – 800 (visível) (do inglês <i>ultravioleta-visible</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

E	Módulo de young
E_g	Band gap
e^-	Elétron
h^+	Buraco
M_w	Massa molar média ponderal
$\bullet O^{-2}$	Radical superóxido
$\bullet OH$	Radical hidroxila
T	Tensão elétrica
T_c	Tensão elétrica crítica aplicada no injetor
T_f	Temperatura de fusão
ΔH_f	Variação da entalpia de formação
ε	Coeficiente de absorção molar
λ	Comprimento de onda
ζ	Potencial zeta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	17
2.1	CÂNCER.....	17
2.1.1	Câncer de pele.....	19
2.2	ROUPAS DE PROTEÇÃO.....	21
2.3	ELETROFIAÇÃO.....	23
2.3.1	Parâmetros de solução.....	26
2.3.1.1	Concentração.....	26
2.3.1.2	Condutividade.....	27
2.3.1.3	Viscosidade.....	27
2.3.1.4	Tensão superficial.....	28
2.3.2	Parâmetros de processo.....	28
2.3.2.1	Tensão aplicada.....	28
2.3.2.2	Fluxo da bomba de vazão.....	29
2.3.2.3	Distância do injetor ao coletor.....	29
2.3.2.4	Natureza do coletor.....	29
2.3.3	Parâmetros ambientais.....	30
2.4	POLIURETANO.....	31
2.5	DIÓXIDO DE TITÂNIO.....	33
2.6	NANOPARTÍCULAS DE PRATA.....	37
3	OBJETIVOS.....	41
3.1	OBJETIVO GERAL.....	41
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	41
4	METODOLOGIA.....	42
4.1	MATERIAIS E REAGENTES.....	42
4.2	SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA.....	42
4.3	OBTENÇÃO DAS NANOFIBRAS.....	43
4.3.1	Preparação das soluções de poliuretano com diferentes concentrações com e sem incorporações.....	43
4.3.2	Eletrofiação das soluções de poliuretano com e sem incorporações.....	45
4.4	CARACTERIZAÇÕES.....	47
4.4.1	Nanopartículas de Prata (AgNPs).....	47

4.4.1.1	<i>Espectroscopia de Absorção Eletrônica</i>	47
4.4.1.2	<i>Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)</i>	48
4.4.2	Soluções para eletrofiação	48
4.4.2.1	<i>Condutividade</i>	49
4.4.2.2	<i>Viscosidade</i>	49
4.4.2.3	<i>Tensão superficial</i>	49
4.4.3	Nanofibras	50
4.4.3.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)</i>	50
4.4.3.2	<i>Espectroscopia de Refletância Atenuada por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR)</i>	50
4.4.3.3	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	51
4.4.3.4	<i>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i>	51
4.4.3.5	<i>Ângulo de Contato</i>	51
4.4.3.6	<i>Propriedades mecânicas</i>	52
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA	55
5.2	AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS SOLUÇÕES UTILIZADAS PARA ELETROFIAÇÃO	58
5.2.1	Condutividade	60
5.2.2	Viscosidade	61
5.2.3	Tensão Superficial	63
5.3	NANOFIBRAS.....	64
5.3.1	Produção das nanofibras	64
5.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	66
5.3.3	Espectroscopia de Refletância Atenuada por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR)	71
5.3.4	Análise Termogravimétricas (TGA)	73
5.3.5	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	75
5.3.6	Ângulo de Contato	77
5.3.7	Propriedades Mecânicas	78
6	CONCLUSÃO	82
7	PERSPECTIVAS	83
8	REFERENCIAS	84

1 INTRODUÇÃO

Uma a cada cinco pessoas no mundo desenvolvem câncer. No Brasil, principalmente na região Sul, a maior incidência de casos de câncer relaciona-se ao câncer de pele, melanoma e não melanoma. O principal fator extrínseco capaz de desencadear o desenvolvimento da doença, é a radiação eletromagnética na região do ultravioleta (UV).

Neste sentido, a fim de reduzir riscos associados à radiação UV, a Organização Mundial de Saúde (OMS), dentre suas recomendações propõe a utilização de roupas de proteção, as quais são capazes de proteger o corpo humano de ameaças externas e ter capacidade de responder a diferentes estímulos e interações com o ambiente.

A nanotecnologia se integra neste contexto com o desenvolvimento de nanofibras poliméricas, através da técnica de eletrofiação, formando fibras com propriedades morfológicas e mecânicas interessantes. Nesse panorama, a técnica vem se destacando, principalmente no que concerne à preparação de não-tecidos multifuncionais e de alto desempenho, uma vez que permite a incorporação de substâncias, direcionando a aplicação do material. Dentre as incorporações realizadas as nanopartículas metálicas (NPs) apresentam uma pluralidade de atuações.

Visando a problemática, o presente trabalho busca a realização de nanofibras poliméricas de poliuretano (PU) contendo dióxido de titânio P-25 (TiO_2 -P25) e nanopartículas de prata (AgNPs) incorporadas, por meio da eletrofiação. A combinação dos agentes incorporados PU/ TiO_2 -P25/AgNPs, pode proporcionar ao material multi-funcionalidades, sendo capaz de atuar como bloqueador da radiação UV e atuar como agente antimicrobiano, dessa forma, desenvolvendo uma barreira física e eficaz para proteção, retardo e cuidado de casos de câncer de pele. Ademais o material direciona-se também a indivíduos que passam tempos prolongados ao sol.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 CÂNCER

O câncer é considerado um dos principais problemas relacionados à saúde pública no mundo, uma vez que a incidência e mortalidade por câncer vem aumentando rapidamente. Sendo assim, ela é considerada uma das principais causas de morte prematura, antes dos 70 anos de idade.^{1,2} Por consequência, a doença acaba sendo uma barreira para o aumento da expectativa de vida, que é um dos principais pontos para determinação do Índice de Desenvolvimento Humano (IDH) avaliado pelo Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento Humano (Pnud).

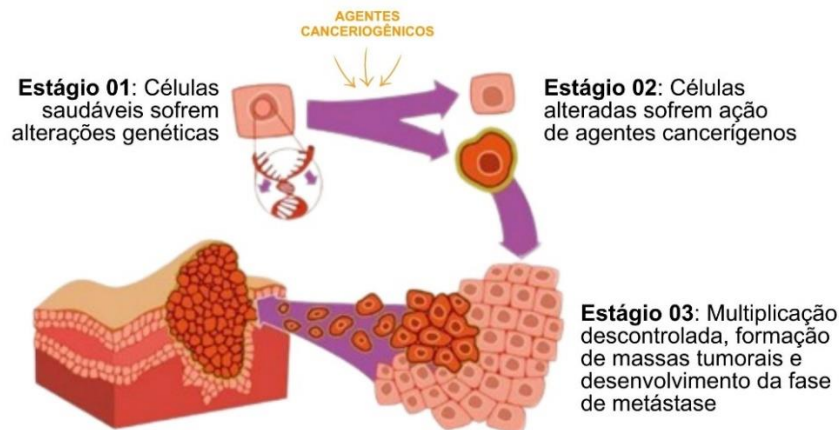
Baseados nas estimativas do Observatório Global do Câncer (Globocan), elaborados pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC), tem-se que até 2040, o número de novos casos de câncer deverá crescer para 27,5 milhões e o número de óbitos para 16,3 milhões.¹

Sendo caracterizado como um conjunto de doenças o câncer causa mudanças nos mecanismos que regulam o crescimento e divisão celular. O acúmulo de mutações desordenadas em uma célula pode levá-la a perder o controle de seu ciclo celular, resultando em uma proliferação desordenada, resistência à morte e alta capacidade de invasão tecidual.^{3,4}

O surgimento e desenvolvimento do câncer é desencadeado por fatores extrínsecos, como: uso de tabaco e álcool em excesso, obesidade, incidência a radiação ultravioleta (UV) e ionizante e infecções (Hepatite B e C, Papilomavírus humano e *Helicobacter pylori*) e intrínsecos, como mutações genéticas hereditárias e condições hormonais.⁴

A formação do câncer, carcinogênese, pode ser dividida em três estágios: iniciação, promoção e progressão.² Para cada estágio as células cancerígenas devem se adaptar a ambientes metabólicos distintos e passar por uma reprogramação metabólica.^{5,6} Os estágios são mostrados na Figura 1.

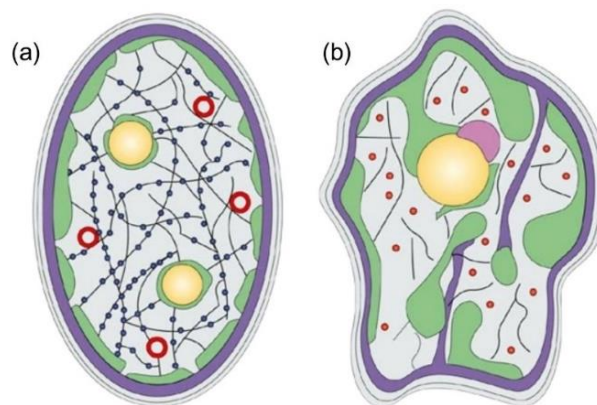
Figura 1 – Representação esquemática dos estágios do desenvolvimento do câncer.



Fonte: Adaptado de KOBAYASHI, WATANABE e CHOYKE, 2014.⁷

No estágio de iniciação, os genes presentes nas células sofrem ação dos agentes cancerígenos resultando em uma alteração genética. Neste estágio tem-se as células “preparadas” para o próximo estágio, não sendo possível a detecção do tumor clinicamente. Já no segundo estágio, promoção, as células alteradas sofrem efeitos dos oncopromotores, agente cancerígeno, iniciando um processo lento e gradual de multiplicação. Vale ressaltar que se faz necessário um contato longo e contínuo com o agente promotor para que o desenvolvimento das células anormais continue. O terceiro e último estágio é denominado progressão. Nele ocorre a multiplicação celular descontrolada e irreversível, formando massas tumorais, alterando significativamente a morfologia celular, como apresentado pela Figura 2.

Figura 2 – Representação esquemática de diferenciação entre a morfologia de **(A)** células saudáveis e **(B)** cancerígenas.



Fonte: Adaptado de ZINK, FISCHER e NICKERSON, 2004.⁸

Para além, é no terceiro estágio que surgem as primeiras manifestações clínicas da doença. Com o avanço do câncer é possível que as células alteradas possam se inserirem para outros tecidos, invadindo o fluxo sanguíneo e linfático, podendo ser inserido em outros órgãos do corpo, caracterizando a fase de metástase da doença.⁵

Devido à rápida multiplicação as células tumorais acarretam uma má formação morfológica, gerando tumores diversificados e heterogêneos, pois variam suas características histopatológicas, como tamanho, densidade vascular, localização anatômica, entre outros.^{5,6}

2.1.1 Câncer de pele

O câncer de pele é o mais comum dos tipos de câncer e incorpora diversas entidades patológicas originadas em células da epiderme e derme.^{1,2} Em relação ao Brasil, o câncer de pele corresponde a 33% de todos os diagnósticos, apresentando maior índice de incidência na Região Sul comparada com as demais regiões.²

Existem três classificações do câncer de pele, diferenciando-se de acordo com a tipagem celular em que ocorreu a mutação genética.⁸ Os cânceres considerados não-melonama, são representados pelos carcinomas basocelular (CBC), considerado o mais prevalente e de baixa letalidade, sendo desenvolvido nas células basais, e o carcinoma espinocelular (CEC), o qual manifesta-se nas células escamosas, que constituem a maior parte das camadas superiores da pele. Já o câncer tipo melanoma, tem origem nos melanócitos e representa apenas 3% das neoplasias malignas do órgão, conseqüentemente sendo o menos frequente, entretanto tendo pior prognóstico e alto índice de mortalidade. As diferenciações morfológicas dos cânceres citados são mostradas pela Figura 3.

Figura 3 – Fotografias de cada câncer de pele: **(A)** CBC, **(B)** CEC e **(C)** Melanoma.

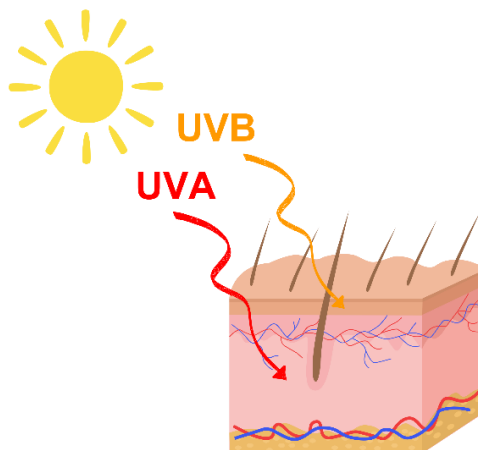


Fonte: Adaptado de JONES *et al*, 2020.⁹

O principal fator de risco para todos os tipos de câncer de pele é a radiação ultravioleta (UV), a qual induz lesões no DNA, apresentando um dano cumulativo.^{2,10} A radiação UV corresponde a faixa de comprimento de onda de 200 – 400 nm, sendo mais energética que a radiação da visível. Esse tipo de radiação é comumente dividido em três faixas: UVC (200 – 280 nm), UVB (280-315 nm) e UVA (315-400 nm).^{8,11}

Devido à camada de ozônio, a radiação UVC não atinge a superfície da Terra, assim não resultando em efeitos danosos significativos sobre a pele.⁸ Já as radiações UVB e UVA são absorvidas por diferentes cromóforos da pele, como melanina, DNA, RNA, proteínas, lipídios e aminoácidos aromáticos (tirosina e triptofano). A absorção de fótons resulta em diferentes reações fotoquímicas e interações secundárias, podendo ocorrer a geração de espécies reativas de oxigênio (EROs), as quais são capazes de oxidar moléculas resultando em um estresse oxidativo celular e contribuindo para o desenvolvimento do câncer.^{11,12} Ressalta-se que mesmo que a radiação UVB seja mais energética que a UVA, há maior absorção de UVA por moléculas como DNA e RNA, possibilitando a maior penetração tecidual, podendo penetrar até a camada da derme, como exposto na Figura 4.

Figura 4 – Capacidade de penetração da radiação ultravioleta (UV) do tipo A (UVA) e tipo B (UVB) nas camadas da pele.



Fonte: Elaborada pela autora, 2024.

O alto dano gerado por este tipo de radiação traz consigo recomendações sugeridas pela Organização Mundial da Saúde (OMS) com a intenção de minimizar seus impactos no organismo humano, como evitar exposição prolongada ao sol, utilização de protetor solar e roupas de proteção.

2.2 ROUPAS DE PROTEÇÃO

As roupas de proteção são descritas como construções têxteis que protegem o corpo humano de ameaças externas.¹³ O avanço tecnológico e exploração de materiais de escala nanométrica, fizeram-se aspectos fundamentais para o desenvolvimento de tecidos e não-tecidos multifuncionais e inteligentes. Assim, busca-se características alvo, como a capacidade de responder a diferentes estímulos (físicos, mecânicos, elétricos e térmicos) e a sua interação (sentir, responder e adaptar-se) com o ambiente.¹⁴ O direcionamento da finalidade proposta para o vestuário vai de encontro com modificações e incorporações de substâncias bioativas realizadas nas fibras têxteis, proporcionando desde proteção contra radiações ultravioleta (UV), agentes patogênicos, eventos climáticos, materiais balísticos, resistência ao calor e a produtos químicos e até armazenamento de energia.^{15,16}

Tecidos à base de celulose, como algodão, e não-tecidos constituídos por fibras/nanofibras poliméricas, como poliuretano (PU), quitosana (QS) e policaprolactona (PCL),¹⁷ têm sido amplamente estudados para aplicação na fabricação de roupas de proteção.¹⁵

O processo de incorporação de substâncias inicia-se no tratamento e funcionalização do tecido/não-tecido, a fim de melhorar a imobilização e durabilidade da substância nas fibras têxteis. Posteriormente, a incorporação de substâncias pode ocorrer de maneiras distintas, como aplicação de hidrossóis,¹⁸ e sol géis.¹⁹ No entanto, estudos mais recentes utilizam a técnica de eletrofiação para incorporação de ativos, obtendo têxteis com propriedades específicas e de alto desempenho.^{15,20}

A eletrofiação apresenta-se como uma abordagem direta e simples, evidenciando um bom desempenho na incorporação de agentes ativos em relação as outras metodologias citadas. As nanofibras geradas pela técnica apresentam elevada área superficial e presença de porosidade, o que segundo Ahmad *et al.* (2019) facilita e melhora a incorporação de nanopartículas na estrutura da fibra.^{21,22}

As principais incorporações realizadas são feitas por meio da inserção de MOFs, termo derivado do inglês (*Metal-Organic Framework*), nanopartículas inorgânicas (NPs), nanotubos de carbono, partículas orgânicas, grafenos e derivados.²³

Dentre as NPs, as nanopartículas de prata (AgNPs) são um dos agentes mais estudados. Sheikh *et al.* (2009) testou a eficácia das AgNPs em *E. coli* e *Salmonella typhimurim*, descobrindo desempenho antibacteriano,²⁴ o que também foi identificado por Lakshman *et al.* (2010) por meio de eletrofiação de PU/AgNPs em *E. coli*, *S. aureus* e bactéria *Klebsiella*, evidenciando que a incorporação de AgNPs em matrizes poliméricas não altera a sua capacidade de atuação.²⁵

Em adição, diversos óxidos metálicos, como óxido de zinco (ZnO), óxido de magnésio (MgO), óxido de grafeno (GO) e dióxido de titânio (TiO₂), são incorporados em fibras eletrofiadas, pois, além de possuírem atividade antimicrobiana, podem apresentar proteção de radiação UV, retardo de chamas e propriedades autolimpantes.¹⁷

Para além disso, é possível combinar NPs a fim de aumentar a sua eficiência, Mamtha *et al.* (2023) realizaram matrizes de PU contendo MgO/AgNPs resultando na

inibição de *E.coli* e *S.aureus*.²⁶ Já Pant *et al.* (2017) incorporaram GO/AgNPs em nanofibras de PU apresentando eficiência de inibição de 79% de bactérias *E.coli*.²⁷

Dessa maneira, a eletrofiação se confirma como uma técnica eficiente para incorporação de NPs em nanofibras, principalmente pelas possibilidades de aplicações, e mostra-se difundida na comunidade científica.

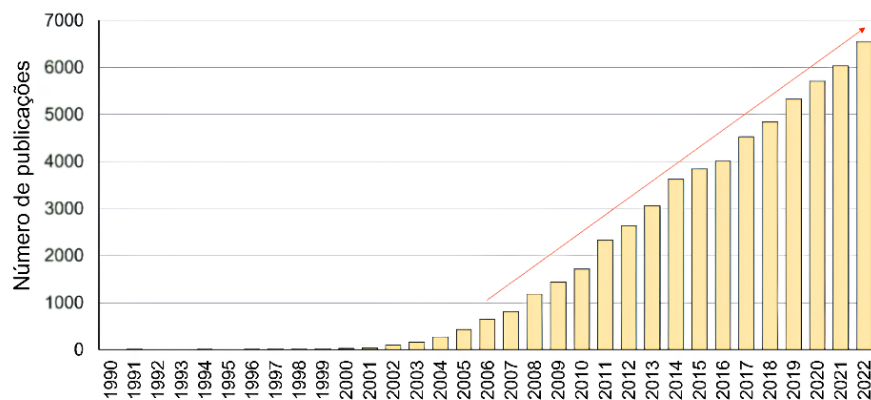
2.3 ELETROFIAÇÃO

Sendo uma das vertentes da nanotecnologia, a eletrofiação (ES), termo derivado do inglês (*electrospinning*), apresenta-se como uma técnica capaz de formar fibras poliméricas em escalas nano e/ou micrométricas com elevada permeabilidade, porosidade, área superficial e alta flexibilidade estrutural.^{28,29}

A base da técnica resulta do fenômeno primeiramente observado por William Gilbert, no século XVI, que, ao aproximar uma gota de água de uma superfície carregada estaticamente, constatou deformações em sua morfologia.³⁰ O avanço e entendimento da técnica foram desenvolvidos por inúmeros trabalhos, visando primordialmente a produção de equipamentos capazes de fiar polímeros ao se aplicar um campo elétrico.³¹

Vale ressaltar as contribuições significativas de Coolley e Morton em 1902, pela fabricação dos primeiros dispositivos capazes de pulverizar líquidos por aplicações de carga elétrica, e estudos teóricos relacionados à estabilidade eletrodinâmica de fluídos realizado por Geoffrey Taylor.^{28,30} A retomada da popularidade da técnica ocorreu na década de 90, por meio de trabalhos publicados por Reneker e colaboradores, que resultaram na obtenção de materiais poliméricos altamente funcionais.^{30,32} A partir dos anos 2000, a técnica foi explorada por grupos de estudos, atentando-se a olhar aspectos que alteravam a estabilidade e qualidade das fibras poliméricas, assim aumentando expressivamente o número de publicações na área, como visto através da Figura 5.^{29,33}

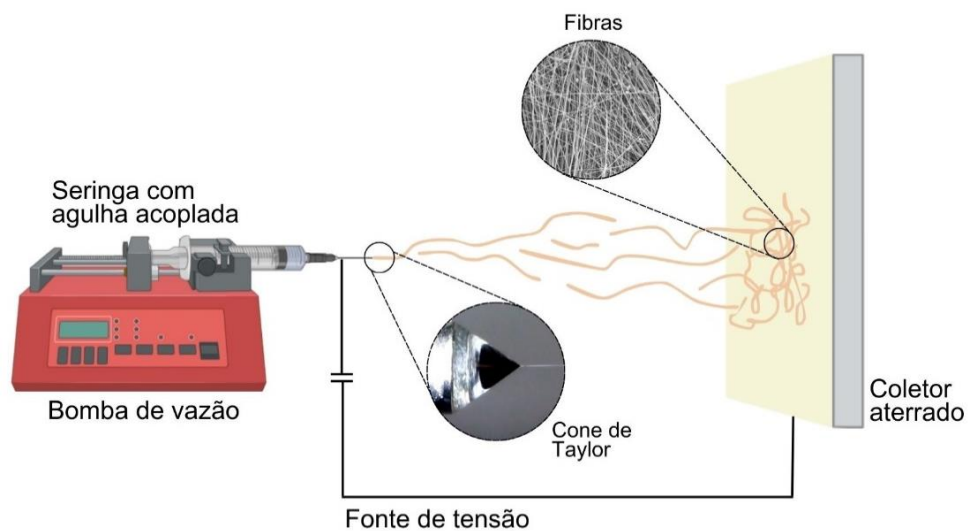
Figura 5 – Progresso da produção de publicações ao longo dos anos sobre eletrofiação. Dados obtidos do Scopus (palavra-chave: *electrospinning*).



Fonte: Adaptado de KEIROUZ *et al*, 2023.³³

O sistema de eletrofiação consiste em quatro componentes principais: fonte de alta tensão, bomba de vazão, capilar (agulha metálica acoplada à seringa) que contém a solução polimérica e um coletor metálico aterrado,^{34,35} conforme mostrado pela Figura 6.

Figura 6 – Representação esquemática do equipamento utilizado na eletrofiação.

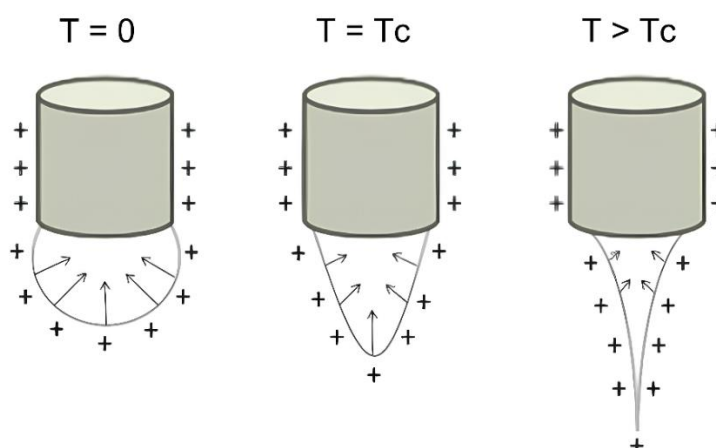


Fonte: Elaborada pela autora.

Em um processo típico, ao aplicar uma alta tensão na ponta da seringa, origina-se uma diferença de potencial (DDP) entre a carga pontual e o coletor aterrado e, ao aumentar a DDP, a gota da solução sofre uma deformação longitudinal em

direção ao coletor.³¹ A gotícula eletrificada é deformada, assumindo uma forma aproximadamente cônica, originando o cone de Taylor (Figura 7).³⁶ A tensão mínima aplicada para que isso ocorra é chamada de tensão crítica (T_c). Ao ultrapassar as forças de tensão superficial da gota em virtude do aumento significativo da DDP, ocorre a ejeção de um jato contínuo da solução. À medida que ocorre a aproximação, solução polimérica – coletor, o solvente é evaporado, resultando na obtenção de fibras poliméricas depositadas no coletor.^{28,34}

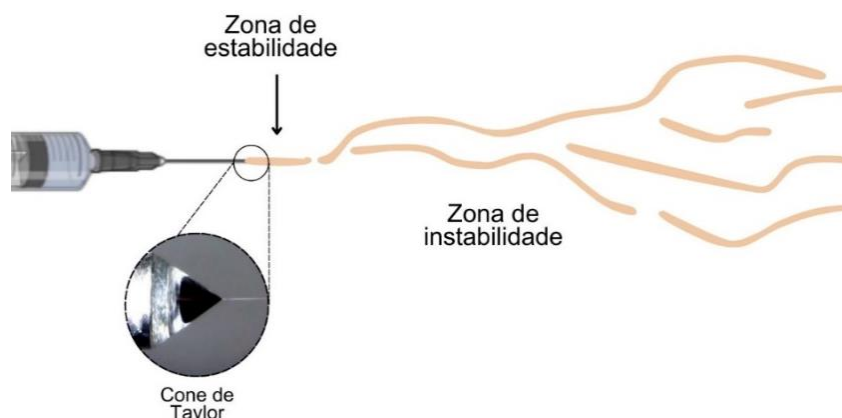
Figura 7 – Representação esquemática da evolução do cone de Taylor com o aumento da tensão aplicada. Primeiramente não há influência da tensão elétrica ($T=0$), após aplicar uma tensão a gota deforma-se até assumir uma forma cônica ($T=T_c$), quando a tensão aplicada supera esta tensão crítica ($T>T_c$) há prossecção da solução até o coletor.



Fonte: Elaborado pela autora.

Ressalta-se que o jato da solução pode ser dividido simplificadamente em duas regiões: zona de estabilidade, onde o campo elétrico tem uma maior influência e a solução apresenta um segmento linear, e a zona de instabilidade, na qual a influência do campo elétrico é menor, tendo uma aleatoriedade no segmento da solução, assim implicando na morfologia da fibra formada (Figura 8).

Figura 8 – Identificação das zonas do jato de solução.



Fonte: Elaborada pela autora.

O comportamento da solução polimérica altera de forma significativa a morfologia e propriedades das nanofibras eletrofiadas. Tem-se três grupos de parâmetros que orientam as condições adequadas para a realização da técnica, estes são divididos em parâmetros de solução, processamento e ambiental,³⁷ que serão elucidados nas próximas sessões.

2.3.1 Parâmetros de solução

Propriedades relacionadas com as características da solução polimérica, como polímero utilizado, força iônica, presença de surfactantes, solvente e co-solvente utilizados, influenciam diretamente os parâmetros de solução. Estes são divididos em: concentração, condutividade, viscosidade e tensão superficial.

2.3.1.1 Concentração

A concentração da solução polimérica está atrelada a outros parâmetros de solução, como a tensão superficial e viscosidade. De maneira específica, a concentração influencia o grau de emaranhamento das cadeias do polímero, o que determina a formação das nanofibras e sua homogeneidade.²⁸

Uma concentração mínima de polímero é necessária para que ocorra a formação de fibras, uma vez que em concentrações muito baixas tem-se cadeias poliméricas não emaranhadas e a ejeção da solução se dá em forma de *spray*,

depositando apenas nanopartículas no coletor. Por sua vez, o aumento da concentração gera maior emaranhamento, resultando em fibras com maiores diâmetros.^{28,34}

2.3.1.2 *Condutividade*

Um eletrólito é uma espécie química que apresenta uma carga positiva ou negativa. Com isso, apresenta propriedade de conduzir eletricidade estando em uma solução. Essa capacidade do eletrólito é definida como condutividade eletrolítica.

A condutividade elétrica é essencial para o processo de eletrofiação.³⁴ Para que seja possível o alongamento da solução polimérica até o coletor é necessário que haja uma transferência de cargas elétricas da carga pontual aplicada na agulha acoplada até a seringa para a gota da solução polimérica. Soluções com baixa condutividade apresentam fibras não uniformes.^{33,34} Uma estratégia adotada para o aumento desta propriedade é optar pela adição de íons ou polieletrólitos, ocasionando um aumento na mobilidade iônica, consequentemente permitindo orientação das cargas fazendo com que a gota na ponta da agulha sofra maior alongamento e resulte em fibras com menores diâmetros.^{28,34}

2.3.1.3 *Viscosidade*

A viscosidade é definida como sendo a resistência de um fluído ao fluxo de escoamento. Para soluções poliméricas, a viscosidade é considerada como a soma da contribuição da viscosidade do solvente com as restrições que a cadeia polimérica impõe ao movimento de escoamento do líquido em uma determinada temperatura.

A viscosidade da solução polimérica altera a capacidade do solvente de arrastar as cadeias poliméricas até o coletor quando aplicado a DDP.²⁸ Soluções menos viscosas apresentam um menor grau de emaranhamento das cadeias poliméricas, sendo assim, há a formação de um gradiente de concentração ao longo do jato de eletrofiação formando fibras com contas no coletor.³³ Em contrapartida, o aumento da viscosidade gera fibras mais homogêneas, sem a presença de contas, entretanto um aumento em excesso pode levar ao entupimento da seringa e dificultar a ejeção da solução polimérica.³⁷

2.3.1.4 *Tensão superficial*

A tensão superficial ocorre devido às forças de coesão entre as moléculas do líquido, sendo mais fortes na superfície do que em seu interior. A formação do cone de Taylor ocorre quando a tensão elétrica causada pela DDP se iguala a tensão superficial.^{28,36}

A aplicação de tensões muito altas dificultam a formação do cone de Taylor levando a uma descontinuidade na ejeção da solução.³⁶ Nesse caso, é comum as fibras formadas apresentarem contas ou a formação de multi-jatos (*multi-jets*) na ponta do injetor ocasionando diâmetros e morfologias distintas ao longo das fibras. À medida que a tensão superficial é reduzida, a formação do cone ocorre com maior facilidade, entretanto o jato na eletrofiação fica mais carregado, resultando em fibras com maiores diâmetros.²⁸

Estratégias podem ser adotadas para contornar situações em que as soluções poliméricas apresentem uma tensão superficial muito alta. O uso de “maus solventes”, co-solventes, polímeros carregados e surfactantes leva à diminuição das interações entre polímero-solvente e solvente-solvente, proporcionando uma diminuição da tensão.²⁸

2.3.2 **Parâmetros de processo**

Parâmetros provenientes do sistema de equipamentos também são observados e considerados para a realização da eletrofiação. Estes são divididos em: tensão aplicada, fluxo da bomba de vazão, distância do injetor ao coletor e natureza do coletor.

2.3.2.1 *Tensão aplicada*

A tensão aplicada durante o processo de eletrofiação está relacionada à migração de cargas para a superfície do jato, intervindo principalmente na formação e estabilidade do cone de Taylor. Altas tensões podem gerar fibras com maiores diâmetros e formação de contas, sucedendo fibras com baixa homogeneidade.^{33,36}

2.3.2.2 *Fluxo da bomba de vazão*

O fluxo da bomba de vazão determina a quantidade de solução disponível para a eletrofiação.²⁹ Ressalta-se que cada solução polimérica tem características que modificam a taxa de vazão, quantidade de amostra injetada, tempo de ejeção e sua interação com o solvente. Baixas taxas podem resultar em um entupimento da ponta do injetor e gerar instabilidades durante a ejeção. Por outro lado, vazões altas não permitem a evaporação eficiente do solvente, resultando em fibras fundidas na superfície do coletor.^{28,34}

2.3.2.3 *Distância do injetor ao coletor*

Para a obtenção de fibras, é necessário encontrar uma distância ideal entre injetor e coletor, conhecida como *gap*, com o objetivo de que promova a evaporação do solvente.^{28,34} Além disso a distância entre os aparatos influencia na força do campo elétrico aplicado ao longo da trajetória da solução polimérica. A aplicação de um campo elétrico alto resulta na formação de *multi-jets* e causando pontos de concentração do polímero no jato da eletrofiação, formando fibras não homogêneas e com alta dispersão de diâmetro.^{29,34}

2.3.2.4 *Natureza do coletor*

Para que a fibra seja depositada no coletor aterrado é fundamental que o material do coletor seja condutor. Os coletores mais comumente utilizados são feitos de alumínio ou cobre.²⁸ Estratégias alternativas podem ser adotadas para melhorar a eficiência e retirada da fibra do coletor, como por exemplo a utilização de folhas de alumínio ou papel manteiga sob o coletor. Contudo, ao realizar este tipo de intervenção as características do coletor são alteradas, podendo assim influenciar a qualidade de fibras depositadas.

2.3.3 Parâmetros ambientais

Neste grupo, engloba-se parâmetros relacionados a condições atmosféricas, como temperatura e umidade, os quais podem ser parcialmente ajustados e controlados em um laboratório.

A temperatura afeta diretamente a viscosidade, tensão superficial e consequentemente o diâmetro das fibras eletrofiadas. Geralmente altas temperaturas promovem um aumento na taxa de evaporação do solvente, formando fibras com menor diâmetro.²⁸ Já a umidade do ar influencia na morfologia das fibras. Ambientes úmidos predispõem o surgimento de quantidades maiores de poros, por outro lado, ambientes secos podem secar a solução rapidamente devido à volatilidade do solvente, causando entupimento da agulha de ejeção.^{28,36} Logo, busca-se realizar o processo de eletrofiação com a temperatura controlada na faixa de 22 °C – 25 °C e mantendo a umidade de 44 – 50%.

Reconhecendo e identificando cada parâmetro torna-se possível otimizar o processo da técnica garantindo a geração de fibras com menos defeitos. Os Quadros 1 e 2 apresentam de forma resumida a influência e efeito de cada parâmetro nas nanofibras formadas e ajustes que podem ser realizados para corrigir propriedades das soluções utilizadas na eletrofiação.

Quadro 1 – Resumo dos parâmetros da eletrofiação e seus efeitos sobre as fibras.

	Parâmetro	Efeito na fibra
Solução	↑ Concentração polimérica	↑ Diâmetro da fibra
	↑ Condutividade	↓ Diâmetro da fibra
	↑ Viscosidade	↑ Diâmetro da fibra Fibras homogêneas
	↑ Tensão superficial	↑ Diâmetro da fibra Formação de contas
Processamento	↑ Tensão aplicada	↓ Diâmetro da fibra
	↑ Fluxo de vazão	↑ Diâmetro da fibra Formação de contas

	↑ Distância agulha-coletor	↓ Diâmetro da fibra
	↑ Temperatura	↓ Diâmetro da fibra
Ambiental	↑ Umidade	↑ Diâmetro da fibra

Quadro 2 – Ajustes os parâmetros de processamento a fim de corrigir propriedades da solução.

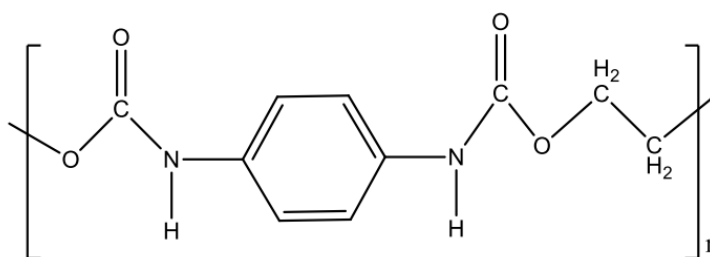
Propriedades da solução	Ajuste no parâmetro de processamento
Solvente pouco volátil	↑ Distância agulha-coletor
Solução pouco viscosa	↓ Fluxo de vazão
Solução muito condutora	↑ Tensão aplicada
Solução com elevada tensão superficial	↑ Tensão aplicada

O ajuste de todos os parâmetros listados anteriormente, pode otimizar o processo de eletrofiação. Assim, neste trabalho, propõe-se a obtenção de nanofibras de poliuretano (PU) incorporadas por dois compostos inorgânicos, nanopartículas de prata (AgNPs) e dióxido de titânio P-25. As especificidades do polímero e compostos a serem incorporados são apresentados a seguir.

2.4 POLIURETANO

O poliuretano (PU), Figura 9, não apresenta um monômero específico, sendo caracterizado apenas pela presença do grupo uretano (-NHCOO-).³⁸ Devido à estrutura polimérica depender da rota sintética adotada, o polímero é considerado multifuncional. Permitindo que suas propriedades possam ser ajustadas, podendo ser classificado tanto como um termoplástico quanto termofixo.^{39,40}

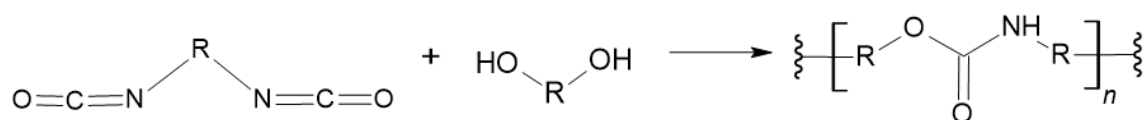
Figura 9 – Representação estrutural de um tipo de PU.



Fonte: Elaborado pela autora.

De maneira geral, a síntese do PU parte de uma polimerização por poliadição de isocianatos com polióis,⁴⁰ Figura 10. Os isocianatos são compostos que possuem em sua estrutura um ou mais grupos NCO, R-(NCO)_n, os quais, dependendo do agrupamento R presente, modificam a rigidez do polímero. Grupos aromáticos, por exemplo, aumentam a rigidez da estrutura. Por sua vez, os polióis são compostos que apresentam dois ou mais grupos hidroxila (OH⁻) e quanto menor a sua massa molar, maiores concentrações de grupos uretânicos por unidade de cadeia do polímero são obtidas, tornando a estrutura mais rígida.^{40,41}

Figura 10 – Reação geral para obtenção do PU.



Fonte: Elaborado pela autora.

Neste sentido, as particularidades de cada estrutura polimérica sintetizada é consequência da natureza dos reagentes, proporcionando alterações em suas propriedades mecânicas (flexibilidade, resistência a tração e dureza), térmicas (temperatura de degradação e temperatura de transição vítrea) e químicas (solubilidade e hidrofobicidade).⁴⁰

De maneira geral, os PUs apresentam alta resistência à abrasão e a impactos, à baixa absorção de umidade, biocompatibilidade e atoxicidade. Além disso, os PUs possuem bom custo-benefício, durabilidade e são um produto ambientalmente amigável.^{38,41}

A versatilidade do PU é bastante explorada na literatura, o trabalho realizado por Hu *et al.* (2007) apresenta o recobrimento de tecidos de algodão com uma matriz polimérica de PU, obtendo tecidos inteligentes com recuperação de forma.⁴² Já no trabalho de Zhuo *et al.* (2008), utilizaram-se diferentes concentrações de PU em solução para sintetizar fibras eletrofiadas a fim de otimizar parâmetros de solução e processamento.⁴³ Em outro estudo realizado por Pant *et al.* (2017), prepararam-se nanofibras de PU contendo GO/AgNPs com atuação antimicrobiana para aplicação em engenharia de tecidos e sistema de *drug delivery*.²⁷

Sendo assim, é notório o potencial de aplicação de nanofibras eletrofiadas produzidas a partir de PUs na medicina, engenharia de tecidos e no desenvolvimento de tecidos multifuncionais e inteligentes.

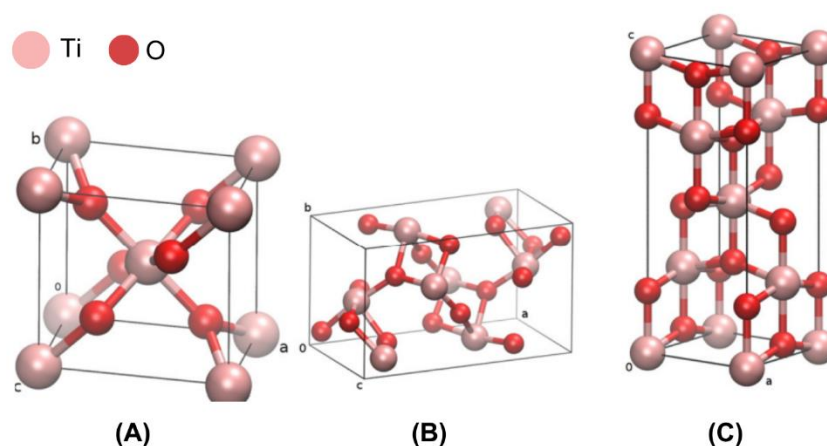
2.5 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O dióxido de titânio (TiO_2) tem sido alvo de diversas pesquisas nas últimas décadas, devido às suas propriedades fotocatalíticas, alta estabilidade, baixo custo e atoxicidade, assim apresentando inúmeras possibilidades de aplicações.⁴⁴

Na natureza, o TiO_2 possui três fases cristalinas, conhecidas como rutilo, anatase e broquita.⁴⁵ A fase rutilo é a mais estável termodinamicamente e, por isso, mais comum na natureza, enquanto as fases anatase e broquita são instáveis. Entretanto vale ressaltar que, dentre todas as fases, a anatase possui maior atividade catalítica. Já a fase broquita é a mais difícil de ser sintetizada e observada na forma pura, uma vez que necessita de altas pressões e temperatura.^{44,45}

Nas três fases cristalinas, cada átomo de titânio é cercado por seis átomos de oxigênio de forma octaédrica, e cada átomo de oxigênio é cercado por três átomos de titânio em um arranjo trigonal. O que as diferencia é a maneira com que os octaédricos se conectam, resultando em uma geometria tetragonal para as fases rutilo e anatase, e uma geometria romboédrica para a fase broquita, como apresentado pela Figura 11.⁴⁵

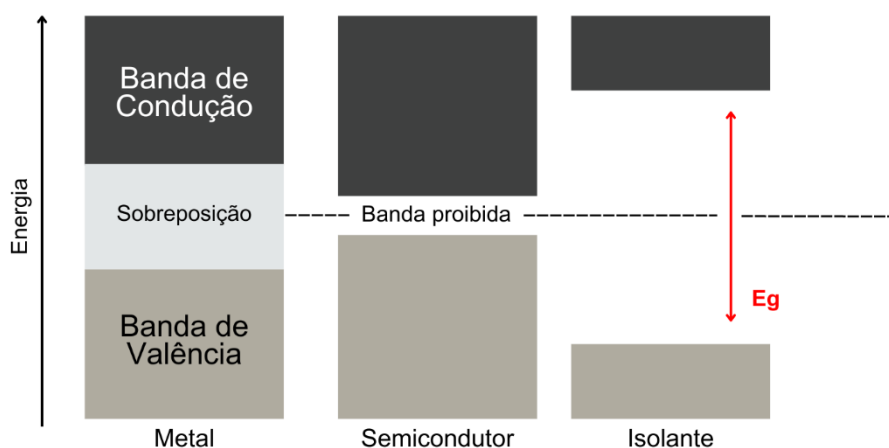
Figura 11 – Representação das células unitárias das fases **(A)** rutilo, **(B)** broquita e **(C)** anatase.



Fonte: Adaptado de MOELLMANN, 2012.⁴⁵

A atividade fotocatalítica deste material provém da natureza semicondutora do TiO_2 . Um semicondutor é caracterizado por ter baixa ou nenhuma condutividade à temperatura ambiente, mas que possui essa propriedade aumentada com aquecimento, incidência de radiação ou com adição de impurezas.⁴⁶ Materiais sólidos cristalinos possuem uma banda de maior energia, denominada de banda de condução (BC), e uma banda de menor energia, denominada de banda de valência (BV), sendo estas separadas por uma banda proibida, denominada de *band gap* (E_g). Os metais condutores não apresentam separação entre a BV e a BC, já os isolantes possuem uma energia de *band gap* muito elevada, sendo difícil que ocorra a promoção eletrônica. Para os semicondutores, a energia de *band gap* pode ser superada, possibilitando promoções eletrônicas entre as bandas.⁴⁶ A diferença entre materiais condutores, semicondutores e não condutores é mostrada por meio da Figura 12.

Figura 12 – Diferença entre materiais condutores, semicondutores e não condutores.

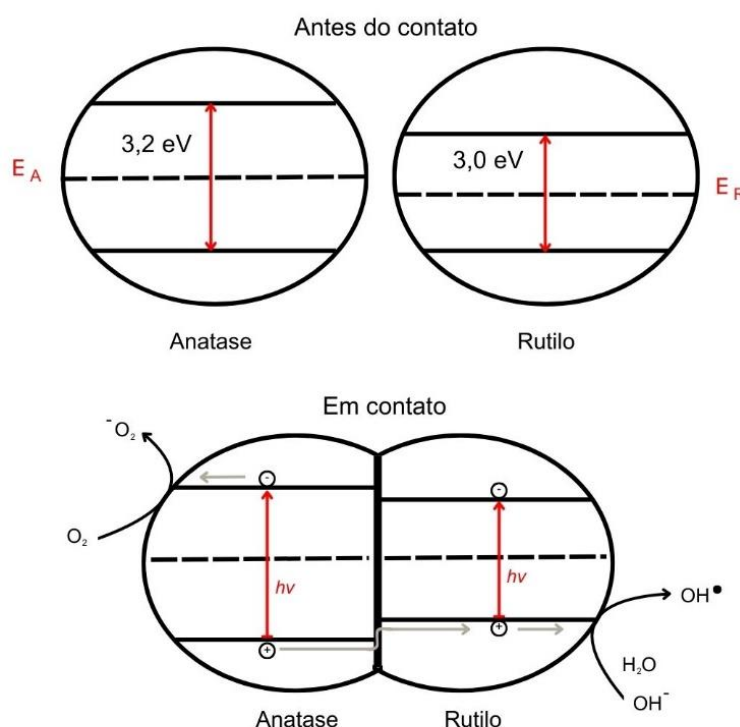


Fonte: Elaborado pela autora.

Quando os elétrons (e^-) do semicondutor são excitados, geram uma carga positiva na BV e consequentemente uma carga negativa na BC, gerando pares elétron/buraco (e^-/h^+), os quais apresentam alto potencial redox, podendo converter moléculas de oxigênio (O_2) e água (H_2O) ou íons OH^- adsorvidos na superfície do fotocatalisador, e espécies reativas de oxigênio (EROs), como radicais superóxido ($\bullet O^{2-}$) e hidroxila ($\bullet OH$).^{47,48}

Na fase anatase, o TiO_2 apresenta E_g em torno de 3,2 eV e na fase rutilo de aproximadamente 3,0 eV. Uma estratégia bastante utilizada para melhorar a eficiência fotocatalítica é utilizar uma mistura de fases, sendo composta por 75% anatase e 25% rutilo, apresentando nomes comerciais de TiO_2 -P25 ou Degussa 25. Sun *et al.* (2003) propõem que a maior atividade fotocatalítica da combinação ocorre através da transferência de elétrons foto gerados de anatase para um sítio de aprisionamento de elétrons de baixa energia no rutilo, reduzindo a taxa de recombinação (Figura 13).⁴⁹

Figura 13 – Mecanismo de separação elétron-buraco para TiO₂-P25 durante a fotocatálise.



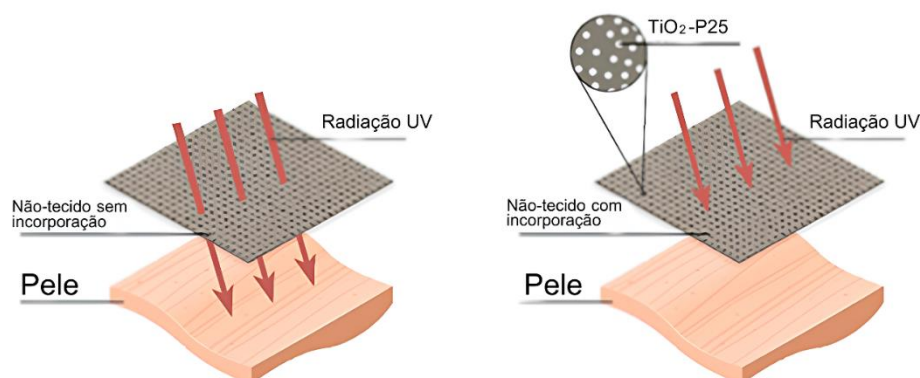
Fonte: Adaptado de SUN, 2003.⁴⁹

Através da geração de EROs, o TiO₂ é aplicado como agente antimicrobiano. Estudos realizados por Souza *et al* (2022) mostraram eficácia de aplicação de hidrossol contendo TiO₂ como precursor em tecidos e não-tecidos, reduzindo cerca de 90% da atividade viral.¹⁸

Além das propriedades fotocatalíticas, a utilização de TiO₂ como bloqueador de radiação UV é bastante interessante devido à sua faixa de absorção ser entre 350 nm – 400 nm. Estudos reportam a incorporação de TiO₂ em nanofibras poliméricas por meio de eletrospiação. Lee *et al.* (2012) mostra ótima atuação bloqueadora de radiação UV ao incorporar TiO₂ em nanofibras de poli(acetato de vinila).⁵⁰

Dessa forma, a incorporação de TiO₂ mostra ser uma alternativa promissora para o desenvolvimento de não-tecidos multifuncionais, além de possuir utilidade já consolidada e ótima atividade fotocatalítica, soma-se com a capacidade de atuar como agente antimicrobiano e bloqueador de raios UV (Figura 14).

Figura 14 – Representação esquemática da atenuação do TiO_2 -P25 incorporado em não-tecidos de proteção.



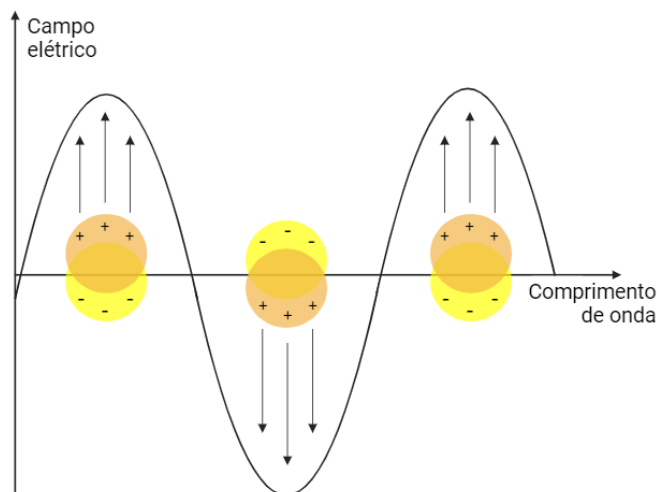
Fonte: Elaborado pela autora.

2.6 NANOPARTÍCULAS DE PRATA

O termo “nanopartícula” (NP) de acordo como a IUPAC refere-se a materiais que possuem diâmetro na escala nanométrica na faixa de 1 – 100 nm e apresentam propriedades (alta dispersão e reatividade) diferentes quando comparados aos seus análogos não nanométricos. Materiais nanoparticulados podem ser classificados em duas categorias: nanopartículas poliméricas e inorgânicas.⁵¹ São exemplos de NPs poliméricas: lipossomos, nanotubos e dendrímeros. O emprego desse material é utilizado, desde a produção de capacitores e catalisadores até como forma de nanocarreadores de fármacos destinados a sistemas biológicos. Já os exemplos de NPs inorgânicas são: NPs metálicas, óxidos metálicos e quantum dots, tendo grande aplicabilidade e sendo muito utilizadas em catálise e no desenvolvimento de tecidos inteligentes.⁵¹

Dentre as NPs inorgânicas, destaca-se as nanopartículas metálicas, as quais apresentam forte interação com a radiação eletromagnética devido à presença da Superfície Localizada de Ressonância de Plasmon (LSPR).⁵² Essa propriedade pode ser definida como uma superfície onde há transição livre de elétrons presentes na camada de valência do metal. De maneira mais específica, quando as NPs metálicas são irradiadas por uma onda eletromagnética, os elétrons da superfície oscilam semelhantemente a onda, o que gera dipolos oscilantes na partícula com frequência definida pelo comprimento de onda incidente conforme mostrado pela Figura 15.^{52,53}

Figura 15 – Representação da Ressonância de Plasmon de Superfície em NPs metálicas.



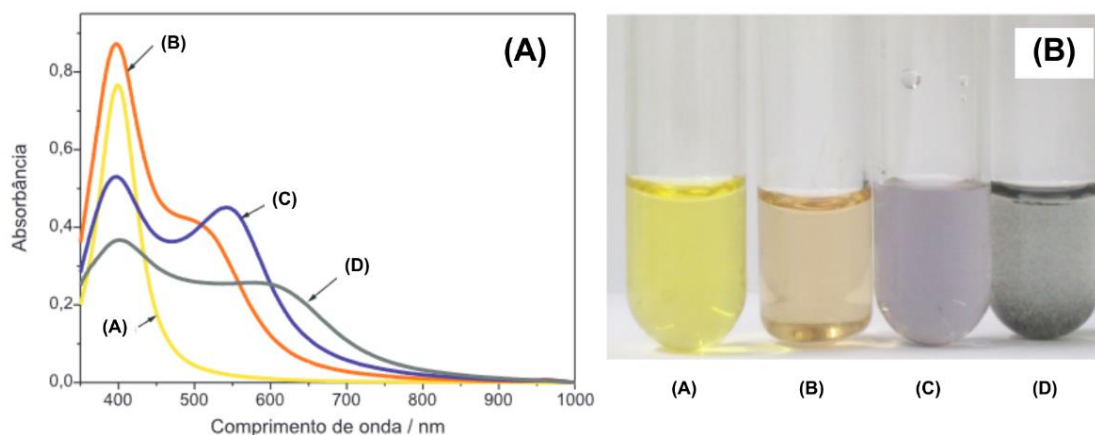
Fonte: Adaptado de Toma *et al*, 2010.

Dentre os mais diversos metais, destacam-se as AgNPs, devido à sua fácil obtenção e por apresentarem propriedades ópticas, elétricas e térmicas excepcionais. Sendo assim, as AgNPs são muito utilizadas na área eletrônica para diagnósticos molecular, e ainda na fotônica, além disso, exibem atividade antimicrobiana e antifúngica.^{54,55}

As AgNPs absorvem na região do visível, por isso seu plasmon pode ser observado em um espectro de absorção apresentando uma banda característica entre 400 – 500 nm.⁵⁵ A Figura 16A mostra que o aumento do diâmetro das AgNPs causam um deslocamento da banda para maiores comprimentos de onda.^{56,57} Mudanças de morfologia das AgNPs são caracterizadas pelo aparecimento de outra banda em maiores comprimentos de onda,^{57,58} dessa forma, oportunizando estimativas indiretas sobre a dimensão do material.

Além disso, diferentes tamanhos de AgNPs implicam em diferentes cores na solução final, uma vez que há o alargamento da banda de plasmon, modificando a faixa de absorção das AgNPs, como mostra a Figura 16B.^{57,58}

Figura 16 – **(A)** Espectros de absorção eletrônica de AgNPs com diferentes diâmetros e **(B)** foto das soluções com coloração presentes no espectro de absorção.



Fonte: Adaptado de Melo *et al*, 2020.⁵⁸

O diâmetro das AgNPs influencia diretamente a sua atuação, eficiência e potencial antimicrobiano, quanto menor o tamanho das AgNPs e mais uniforme a sua dispersão, melhor será o seu efeito bactericida. Vale ressaltar que em altas concentrações de AgNPs pode ocorrer aglomerações, reduzindo suas propriedades antimicrobianas.^{55,57}

O mecanismo de atuação das AgNPs ocorre principalmente de 3 maneiras: (i) adsorção das AgNPs na superfície das bactérias por interações eletrostáticas, causando destruição da membrana celular; (ii) produção de EROs, desencadeando estresse oxidativo nas células e (iii) internalização das AgNPs causando danos à estrutura interna.⁵⁵

A união de NPs metálicas distintas pode acarretar um significativo aumento da geração de oxigênio singleto denominado de efeito MEO (*metal enhanced singlet oxygen generation*),²³ em consequência de efeitos plasmônicos, melhorando a transferência e a separação de cargas ou formação de barreira de Schottky.

Como visto anteriormente, as AgNPs possuem absorção na região do visível, apresentando máximos de absorção na região de 400 nm. Por outro lado, NPs de TiO₂ apresentam absorção na região do UV (≤ 400 nm). A incorporação de ambos materiais simultaneamente pode ampliar a faixa de absorção eletrônica,

incluindo a região do visível e ultravioleta. Um estudo realizado por Görgülüer *et al.* (2020) revelou que a atividade fotocatalítica das NPs de TiO₂ melhorou sua atuação após deposição de AgNPs em sua superfície, devido à formação de uma barreira de Schottky na interface metal-semicondutor, resultando em uma captura mais eficiente dos pares elétrons-buracos fotogerados.⁵⁹ Por sua vez, estudos de Ferreti *et al.* (2019) e Wojcieszak *et al.* (2016) relatam que o uso combinado de TiO₂ com AgNPs potencializa os efeitos antimicrobianos e propriedades antitumorais.^{60,61}

Dessa forma, evidencia-se que a combinação de AgNPs com TiO₂ é promissora no aumento da produção de EROs, alcançando assim um efeito sinérgico antimicrobiano. Por fim, estudos prévios reportam a incorporação de AgNPs em nanofibras obtidas pela eletrofiação, técnica que será explorada nesse trabalho.^{26,27}

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolvimento de nanofibras eletrofiadas de poliuretano incorporadas com TiO_2 -P25/AgNPs almejando a obtenção de não-tecidos de proteção.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar as AgNPs através do método de oxirredução;
- Avaliar parâmetros referentes às soluções poliméricas com e sem incorporações de AgNPs e TiO_2 -P25;
- Desenvolver matrizes poliméricas por meio da eletrofiação contendo combinações entre PU, AgNPs e TiO_2 -P25;
- Caracterizar de maneira morfológica, estrutural, espectroscópica e mecânica as nanofibras obtidas.

4 METODOLOGIA

Este projeto foi desenvolvido no Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciai (LACFI – UFSC), sob supervisão da professora Adriana Passarella Gerola. A produção das nanofibras eletrofiadas apresentadas foi realizada no Laboratório de Estudos e Efeitos do Solvente e em Processo Supramoleculares (Solvuntur – UFSC), sob supervisão da pós-doutoranda Juliana Dreyer.

4.1 MATERIAIS E REAGENTES

Os materiais utilizados para a síntese das AgNPs foram disponibilizados pelo LACFI-UFSC e obtidos comercialmente das marcas Sigma Aldrich® e VETEC®. Os reagentes foram ácido ascórbico (AA), citrato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) e nitrato de prata (AgNO_3).

Para a síntese das nanofibras eletrofiadas de poliuretano (PU), os materiais foram disponibilizados pelo LACFI-UFSC e Solvuntur-UFSC e obtidos comercialmente das marcas Evonik® e Huntsman®. O solvente utilizado foi *N-N*-dimetilformamida (DMF). Já os reagentes foram dióxido de titânio P-25 e poliuretano ($M_w = 124000$).

4.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA

As metodologias empregadas para a síntese de AgNPs em solução envolvem três componentes principais, o precursor do metal, o agente redutor e o agente estabilizante.⁵⁵

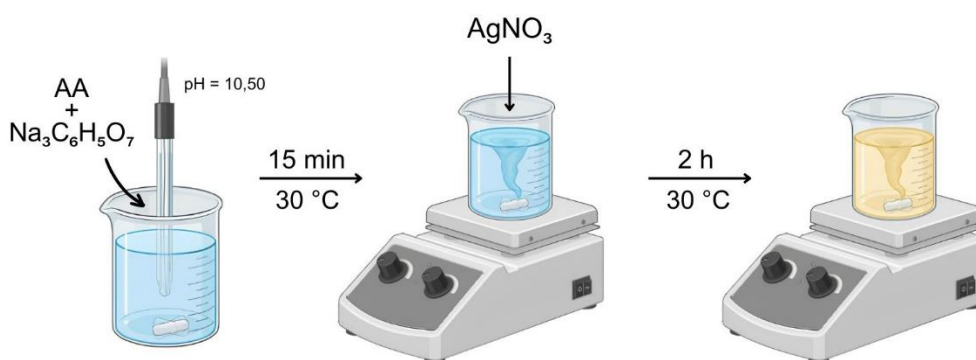
No entanto, agentes redutores e solventes orgânicos utilizados no processo de redução da prata (Ag^+ para Ag^0), como por exemplo o borohidreto de sódio (NaBH_4) e hidrazinas, são altamente reativos e apresentam potenciais riscos ambientais e biológicos. Neste sentido, a preparação de AgNPs foi conduzida e atrelada a princípios da química verde.

A metodologia foi realizada conforme proposto por QIN *et al.* (2010),⁶² tendo o ácido ascórbico (AA) atuando como agente estabilizante, o citrato de sódio

($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) exercendo o papel de agente redutor e o nitrato de prata (AgNO_3) sendo o agente oxidante e precursor do metal Ag.

Inicialmente preparou-se em um béquer uma solução contendo 4 mL de AA ($6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e 4 mL de citrato de sódio ($3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). O pH da solução foi ajustado para 10,5 utilizando uma solução de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Neste pH, de acordo com QIN *et al.* (2010), as nanopartículas apresentaram maior estabilidade e distribuição de tamanho.⁶² Além disso, MALASSIS *et al.* (2016) explicam que o aumento do pH influencia na diminuição do potencial redox do AA, assim causando um aumento de diferença de potencial entre o sal de prata e o agente redutor, tornando a reação mais rápida e aumentando a taxa de nucleação.⁶³ A solução foi mantida em agitação por 15 minutos a 30°C . Posteriormente, $400 \mu\text{L}$ de nitrato de prata ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) foram adicionados mantendo a solução sob agitação por 2 horas (Figura 17).

Figura 17 – Representação esquemática da metodologia para obtenção de AgNPs.



Fonte: Elaborada pela autora.

Ressalta-se que a formação das AgNPs é evidenciada à medida em que ocorre a adição de nitrato de prata, uma vez que a solução transparente passa a apresentar coloração amarelada.

4.3 OBTENÇÃO DAS NANOFIBRAS

4.3.1 Preparação das soluções de poliuretano com diferentes concentrações com e sem incorporações

Inicialmente prepararam-se três soluções contendo poliuretano (PU) e *N-N*-dimetilformamida (DMF), a fim de obter soluções com concentrações percentuais de PU iguais a 15%, 20% e 24% (m/m). A escolha das concentrações de PU foram avaliadas de acordo com trabalhos desenvolvidos pelo grupo Solvuntur-UFSC. Para o processo de eletrofiação, é necessário que a solução polimérica fique ao menos 24 horas sob agitação constante para que ocorra uma homogeneização da solução. Neste contexto, a solução foi deixada 24 horas sob agitação de 150 rpm. As massas de polímero e solvente adicionados em cada solução são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 - Massa de PU e DMF adicionadas para o preparo das soluções com concentrações distintas de PU.

Massa de PU / (g)	Massa de DMF / (g)	Concentração percentual de PU na solução / (m/m)
0,745	4,234	15%
0,996	4,002	20%
1,181	3,795	24%

Ao avaliar a morfologia das nanofibras eletrofiadas através da Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), discussão presente no item 5.3.2 deste trabalho, optou-se por realizar a incorporações de TiO₂-P25 e AgNPs apenas em soluções de PU/DMF com percentuais de 20% e 24%.

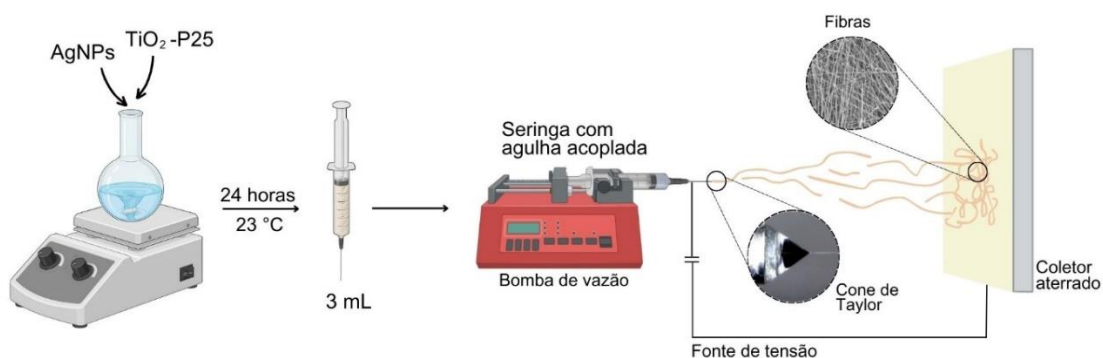
Foram realizadas as seguintes formulações: PU, PU/TiO₂-P25, PU/AgNPs e PU/TiO₂-P25/AgNPs para soluções de 20% e 24%. De acordo com cada formulação foram adicionados 1,0 mg de TiO₂-P25 e 300 µL da solução de AgNPs, obtendo concentrações finais de TiO₂-P25 e AgNPs respectivamente de 1,25x10⁻³ mol L⁻¹ e 7,50x10⁻² mol L⁻¹. Vale ressaltar que a quantidade de AgNPs adicionada foi limite para solubilização da solução aquosa de AgNPs em DMF. A incorporação de TiO₂-P25 foi realizada após a solubilização do PU em DMF e a adição de AgNPs ocorreu após a completa dispersão do TiO₂-P25 em solução.

Antes do processo de eletrofiação, todas as soluções foram mantidas em agitação (150 rpm) por 24 horas com temperatura controlada de 23 °C.

4.3.2 Eletrofiação das soluções de poliuretano com e sem incorporações

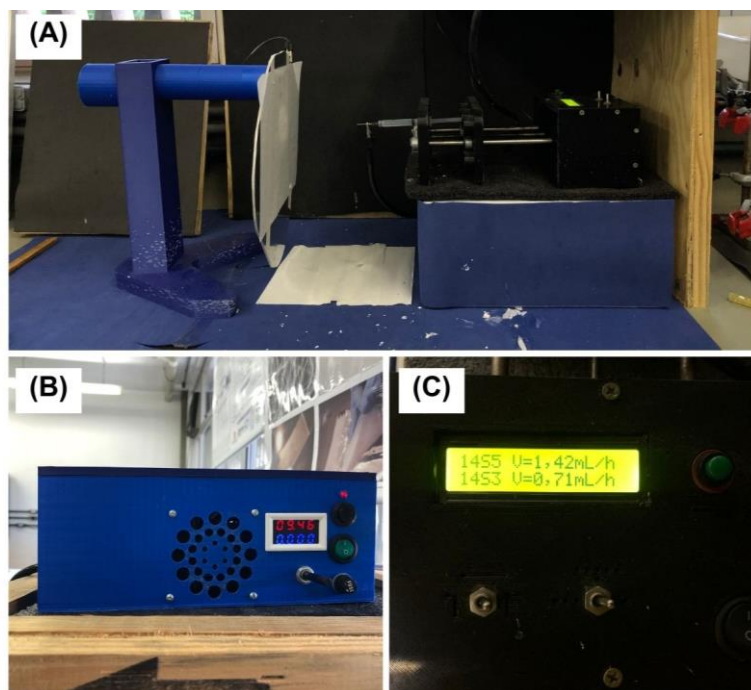
Após 24 horas de agitação, a solução formulada foi inserida em uma seringa de 3 mL contendo uma agulha de 0,6 mm e submetida ao processo de eletrofiação, Figura 18, em um aparelho da empresa Hsensor Equipamentos, Figura 19. O ambiente da eletrofiação contava com sistema de ar-condicionado e um relógio da marca AK28 (faixa de temperatura: -10°C - $+50^{\circ}\text{C}$; faixa de umidade: 20% - 99%), para monitoramento da temperatura e umidade durante a eletrofiação.

Figura 18 – Representação esquemática da metodologia para obtenção de nanofibras eletrofiadas.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 19 – Fotografias de **(A)** aparelhagem utilizada para a eletrofiação, **(B)** fonte de tensão e **(C)** bomba de vazão.



Fonte: Elaborada pela autora.

Para que a produção de nanofibras seja promissora para aplicação desejada, realizou-se ajustes nos parâmetros de processamento da eletrofiação. Para isso partiu-se de um estudo de revisão de literatura em conjunto com dados obtidos através da análise das soluções. Os parâmetros utilizados para o processo de eletrofiação foram divididos em dois grupos. O primeiro relaciona-se com a investigação da formação das nanofibras em soluções com diferentes concentrações de PU e nas formulações de PU 20%. Já o segundo grupo refere-se a eletrofiação das formulações de PU 24%, em que se alterou apenas o parâmetro de tensão, sendo esta de 9,30 kV.

A Tabela 2 contém os parâmetros de processamento determinados para a eletrofiação.

Tabela 2 – Condições padrão para eletrofiação.

Parâmetros de processamento	
Voltagem da fonte de tensão	8,30 e 9,30 kV
Vazão da solução	0,71 mL.h ⁻¹
Material para coleta	Papel manteiga
Volume da seringa	3 mL
Tamanho da agulha	0,6 mm
Distância entre o coletor e a agulha	10 cm
Tempo de eletrofiação	120 min

Devido ao processo de eletrofiação envolver diversos parâmetros e ocorrer em um longo período de tempo, identificou-se a formação das nanofibras nos primeiros segundos da eletrofiação por meio da coleta de amostras em lâminas de vidro. Ao colocar a lâmina contra a luz branca, quando há formação de nanofibras, observa-se padrões de linhas circulares. O processo de identificação descrito foi executado para todas as amostras realizadas ao longo do desenvolvimento do trabalho. Após se dá continuidade à eletrofiação através da deposição das nanofibras no coletor.

4.4 CARACTERIZAÇÕES

4.4.1 Nanopartículas de Prata (AgNPs)

4.4.1.1 *Espectroscopia de Absorção Eletrônica*

A interação da radiação eletromagnética (luz) da região do ultravioleta (280 – 400 nm) e/ou visível (400 – 800 nm) permite estabelecer a proporção entre a quantidade de luz absorvida pelo analito em solução e sua concentração. A relação descrita é exposta através da lei de Lambert-Beer (Equação 1), sendo observada instrumentalmente por meio da medida de absorbância.

$$A = \epsilon \cdot b \cdot C \text{ (Equação 1)}$$

Na expressão descrita, A é a absorvância, ϵ o coeficiente de absorção molar, b o caminho óptico e C a concentração do analito.

Os espectros de absorção eletrônica foram obtidos por meio do espectrofotômetro Varian UV-Vis, modelo Cary-50 (LACFI-UFSC), a fim de verificar a banda característica da AgNPs ($\lambda_{\text{máx}} = 400 \text{ nm}$).

4.4.1.2 *Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)*

A técnica de Espalhamento de Luz Dinâmico (Dynamic Light Scattering, DLS) é capaz de medir o movimento browniano aleatório de partículas em soluções através do espalhamento de luz que ocorre por meio de uma incidência de um feixe de luz monocromático na solução. Quanto maior o diâmetro das partículas, mais lento será o movimento. Partículas menores apresentam um movimento mais rápido, uma vez que são mais afetadas pelo movimento browniano das moléculas do próprio solvente. Dessa forma é possível determinar o tamanho hidrodinâmico das partículas contidas na solução.

Permite-se ainda, por meio do DLS, identificar o potencial zeta (ζ), uma medida mensurável para controlar a intensidade da interação eletroestática repulsiva entre as partículas carregadas. Normalmente um potencial de $\pm 15 \text{ mV}$ é considerado o limite para aglomerações, enquanto $\pm 30 \text{ mV}$ é considerado como limite no qual o sistema se torna completamente estável.⁶⁴

A medição do tamanho hidrodinâmico e potencial zeta foram realizadas usando o equipamento Zetasizer Nano ZS, marca Malvern (Polimat-UFSC). Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

4.4.2 **Soluções para eletrofiação**

Para avaliar as propriedades, presença e influência de AgNPs e $\text{TiO}_2\text{-P25}$ nas soluções para eletrofiação, foram empregadas as análises já mencionadas, espectroscopia de absorção eletrônica e DLS. Também foram realizadas medidas de condutividade, viscosidade e tensão superficial, as quais permitem caracterizar as soluções e otimizar os parâmetros de eletrofiação resultando na formação de

nanofibras de melhor qualidade. As metodologias experimentais para essas medidas são descritas a seguir.

4.4.2.1 *Condutividade*

Medidas de condutividade das soluções utilizadas para eletrofiação foram executadas em um condutímetro da marca Metrohm, a uma temperatura de 23 °C. Após o equilíbrio ser atingido, o resultado foi anotado. As medidas foram realizadas em triplicata.

4.4.2.2 *Viscosidade*

Para realização das medidas de viscosidade foi necessário anteriormente determinar as densidades de cada solução. As medidas de densidade foram realizadas no equipamento DMA 4500 M, marca Anton Paar (LACFI - UFSC). Com auxílio de uma seringa, foram coletadas amostras do solvente puro e das soluções para eletrofiação e injetadas no equipamento. As medidas foram realizadas em triplicata.

A média das densidades de cada solução foi inserida no viscosímetro de esfera rolante Lovis 2000 M, marca Anton Paar (LACFI-UFSC). Para medida do solvente (DMF) utilizou-se um capilar Ø 1,59 com esfera de prata, e já para as demais soluções foi utilizado um capilar Ø 2,5 com esfera de ouro. Todas as amostras foram medidas em sextuplicata com temperatura controlada de 23,0°C.

4.4.2.3 *Tensão superficial*

Para realização das medidas de tensão superficial, é essencial que a aparelhagem esteja extremamente limpa. Neste sentido, a aparelhagem foi lavada com água deionizada, seguida de etanol e DMF, além disso, o aparato anel DuNouy foi aquecido com auxílio de um maçarico.

As medidas de tensão superficial foram realizadas em um tensiômetro de anel DuNouy, modelo Easy Dyne, marca KRUSS (LACFI-UFSC). As medições para o

solvente puro (DMF) e soluções foram realizadas em triplicata, com temperatura constante de 24 °C e com taxa de velocidade de 60%.

4.4.3 Nanofibras

Para a compreensão da estrutura da nanofibra obtida para entender suas propriedades físico-químicas e mecânicas, bem como sua interação com os agentes incorporados, AgNPs e TiO₂-P25, fez-se necessário utilizar algumas técnicas de análises que serão apresentadas a seguir.

4.4.3.1 *Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)*

A SEM é uma técnica de imagem capaz de analisar amostras em uma escala microscópica devido à incidência de um feixe de elétrons pela amostra. A técnica é utilizada para o estudo sobre topografia e morfologia da superfície da amostra. Dessa forma, a técnica é essencial para discussões acerca da morfologia das nanofibras produzidas através da eletrospinação.

O preparo das análises partiu da fixação das amostras em um *stub* de alumínio utilizando uma fita de carbono e recobertas com Au (*sputtering*) em uma recobredora da marca Leica, modelo EM SCD 500. O microscópio usado para obtenção das imagens foi um JSM, modelo 6390LV, com aceleração de 8 kV, magnificação de 600 a 7.000 vezes (LCME – UFSC).

As imagens obtidas por SEM foram processadas no software livre ImageJ para que fossem determinados os diâmetros das nanofibras produzidas por meio de 200 medidas, determinando valores de diâmetro médio para cada uma das amostras.

4.4.3.2 *Espectroscopia de Refletância Atenuada por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR)*

A FTIR-ATR é uma técnica utilizada para avaliar as superfícies e caracterizar as interações intermoleculares em materiais. A técnica parte da irradiação da amostra utilizando luz infravermelha (IR) para registrar as vibrações moleculares presentes na amostra.

Neste trabalho, a utilização da FTIR-ATR teve como objetivo a detecção da presença do PU e incorporações na superfície das nanofibras eletrofiadas. Assim permitindo uma investigação acerca de possíveis interações intermoleculares entre os componentes presentes nas nanofibras. As análises foram realizadas em um espectrômetro modelo TENSOR 27, marca Bruker (Central de Análises – UFSC).

4.4.3.3 *Análise Termogravimétrica (TGA)*

A análise termogravimétrica é uma técnica termoanalítica que acompanha a variação, perda ou ganho, de massa da amostra, em função do aumento de temperatura. Dessa forma, podendo reportar a estabilidade do material frente a sua decomposição.

As amostras foram analisadas por meio de um analisador termogravimétrico, modelo TGA-50, marca Shimadzu (Central de Análises – UFSC). As medidas ocorreram sob atmosfera de nitrogênio com fluxo 50 mL min⁻¹, utilizando um cadinho de platina. A temperatura observada percorreu a faixa de 25 – 700 °C com aquecimento de 10 °C min⁻¹.

4.4.3.4 *Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)*

Utilizada para avaliar transições térmicas de materiais, a DSC permite obter informações sobre a temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f) da amostra. O valor de T_f é identificado através do sinal presente no termograma, já a ΔH_f é determinada pela integral da área do sinal.

As análises foram realizadas através do calorímetro diferencial de varredura, modelo Q200, TA Instruments (Central de Análises - UFSC). As medidas ocorreram sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min⁻¹, com célula de alumínio. A temperatura observada percorreu a faixa de 25 – 200 °C com aquecimento de 10 °C min⁻¹.

4.4.3.5 *Ângulo de Contato*

As medidas de ângulo de contato são realizadas a fim de investigar características relacionadas com a hidrofobicidade da superfície do material. Amostras das nanofibras foram colocadas sobre uma lâmina de vidro e submetidas a mensuração do ângulo de contato usando o método da gota, com um goniômetro Nova Pesquisa Química, modelo Tensi II, equipado com o software livre OpenDrop v3.3.1, capaz de capturar imagens da gota formada através de um sistema óptico que por sua vez, auxilia no cálculo do ângulo de contato (Solvuntur – UFSC).

As gotas foram formadas utilizando uma seringa de 1 mL com agulha de aço de ponta reta. As medidas de cada amostra foram realizadas em três regiões distintas, como mostrado pela Figura 20, e para cada gota, dez medidas de ângulo de contato foram efetuadas.

Figura 20 – Medidas de Ângulo de contato realizadas em três regiões distintas da amostra.



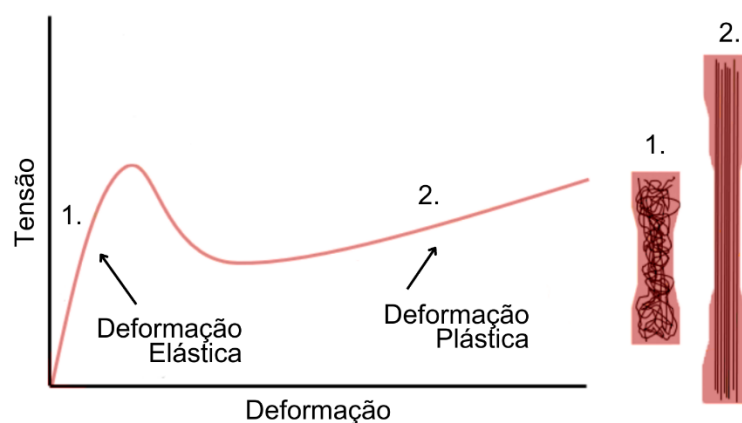
4.4.3.6 *Propriedades mecânicas*

Estudos sobre as propriedades mecânicas das fibras permitem compreender e avaliar a resistência do material. Por exemplo, a medida do módulo de Young (elasticidade) permite aferir a resistência à tração da nanofibra, desse modo, existindo

uma relação entre tensão e deformação causada por esta força. Dessa maneira, materiais que possuem módulo de elasticidade maiores possuem maior resistência à deformação, apresentando uma resposta mais elástica às forças aplicadas.

Vale ressaltar que, durante o processo de estiramento de uma amostra, podem existir dois tipos de deformação, a elástica e a plástica. Na deformação elástica, uma vez retirada a carga aplicada, o material volta ao seu estado original. Após a fase elástica, dá-se início a fase plástica, em que ocorre deformações permanentes pós retirada da carga aplicada, como mostra a Figura 21.

Figura 21 – Comportamento do material através da curva de tensão versus deformação.



Fonte: Adaptado de BARBOSA *et al*, 2016.⁶⁵

Ensaio de tração foram realizados através de um texturômetro, equipamento TA.HD.pus Texture Analyser, Stable Mico Systems (Central de Análises EQA – UFSC), Figura 22. Para o experimento, pedaços da nanofibra contendo aproximadamente 4 cm de comprimento e 1 cm de largura foram separados, a espessura também foi obtida utilizando um paquímetro. No equipamento, a nanofibra foi fixada em suas extremidades e estiradas pelo equipamento de acordo com os parâmetros de análise, sendo definidos de forma que a velocidade de estiramento fosse de $0,8 \text{ mm s}^{-1}$ e a distância máxima de estiramento de 20 mm.

Figura 22 – Texturômetro utilizado para ensaio de tração das nanofibras.



O conhecimento das dimensões da nanofibra e os dados experimentais obtidos geram gráficos que possibilitam obter dados referentes à tensão máxima, e porcentagem de deformação, além de permitem realizar o cálculo para determinação do Módulo de Young (E), descrito através da Equação 2.

$$E = \frac{\Delta x}{\Delta y} \quad (\text{Equação 2})$$

Na expressão descrita, E é o Módulo de Young, Δx a variação da tensão e Δy variação da deformação.

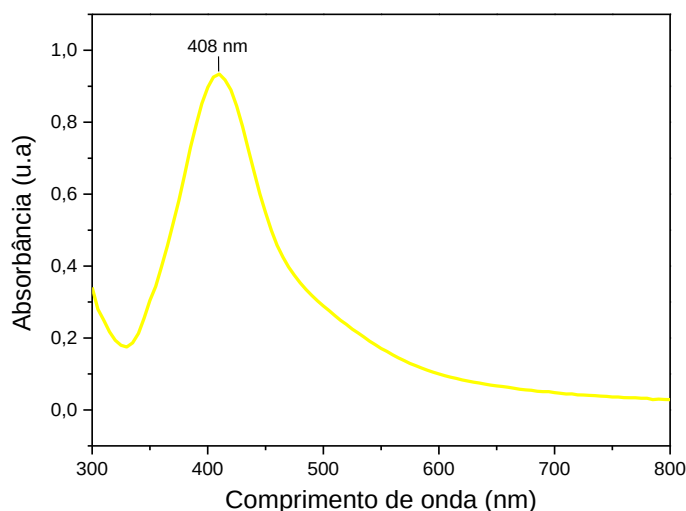
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA

Os indícios da formação de AgNPs em um primeiro momento podem ser observados de forma macroscópica devido à alteração da coloração da solução. Essa mudança é consequência da geração da banda plasmônica de superfície do metal, a qual pode ser identificada através da espectroscopia eletrônica de absorção.

Neste contexto, a faixa de comprimento de onda de máxima absorção da banda plasmônica investigada ocorre na faixa de 300 a 800 nm. Em geral, a banda plasmônica é dependente da banda de transição entre os estados eletrônicos do metal constituinte. No caso das AgNPs, a faixa de máxima absorção relatada é entre 400 e 500 nm.⁵⁵ A Figura 23 mostra o espectro na região do visível obtido após o processo de síntese das AgNPs.

Figura 23 – Espectro de absorção UV-Vis das AgNPs ($\lambda_{\text{máx}} = 408 \text{ nm}$).

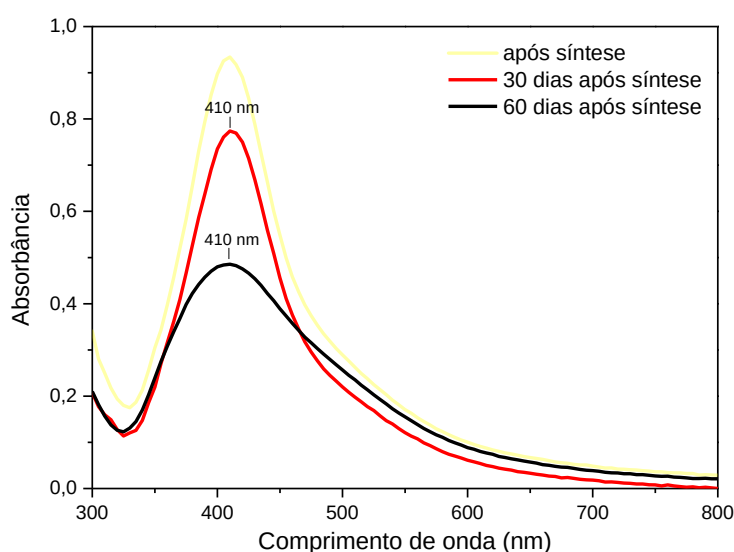


O espectro mostra um máximo de absorção em 408 nm, dentro da faixa estimada para as AgNPs. Dessa forma, pode-se afirmar que houve a formação das AgNPs, dado que à banda de absorção observada é atribuída apenas a presença da banda plasmônica das AgNPs.

Para além disso, o espectro de absorção pode estipular a estabilidade e tamanho médio das AgNPs. A relação entre comprimento de onda e tamanho de

nanopartículas é diretamente proporcional, ou seja, quanto menor o comprimento de onda de absorção máxima, menor o diâmetro da nanopartícula.^{56,57} Sendo assim, acompanhou-se o comportamento das AgNPs via espectro de absorção ao longo de um período de 60 dias, como mostrado na Figura 24. Nota-se que trinta dias após a síntese houve diminuição da absorbância e um deslocamento batocrômico do máximo de absorção, passando de 408 para 410 nm. Identifica-se uma diminuição mais significativa do máximo de absorção após 60 dias de síntese, além de um alargamento da banda de absorção. Tais observações relacionam-se com possíveis agregações das nanopartículas aumentando consequentemente o seu diâmetro.⁵⁷ Vale ressaltar que, quando a agregação é acentuada, ocorre a mudança da morfologia das nanopartículas, obtendo-se um formado mais alongado, consequentemente alterando as oscilações transversais e longitudinais dos elétrons, fazendo com que apareça uma segunda banda no espectro de absorção em maiores comprimentos de onda.⁵⁷

Figura 24 – Espectros de absorção no UV-Vis das AgNPs no dia 0 (amarelo), 30 dias (vermelho) e 60 dias (preto) após a síntese.

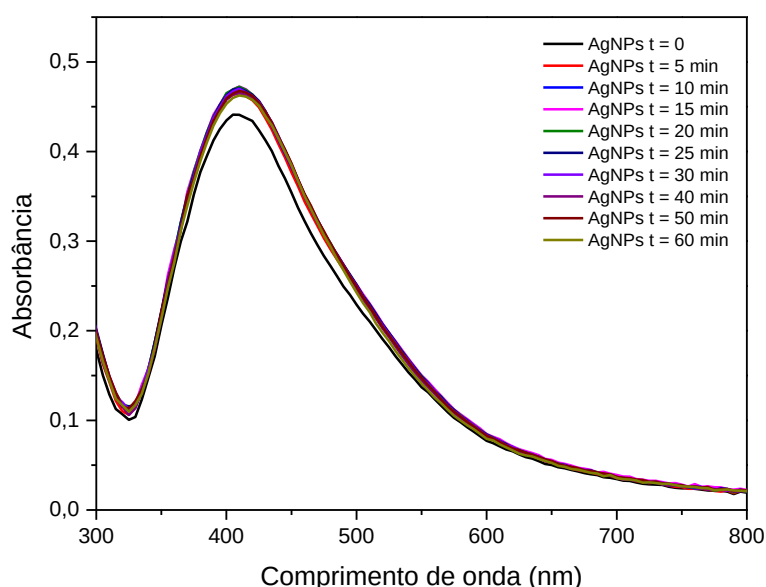


Para corroborar com os resultados obtidos através do espectro de UV-Vis, realizou-se medições do tamanho hidrodinâmico e carga superficial das AgNPs. De acordo com as medidas obtidas através do equipamento Zetasizer, o tamanho hidrodinâmico médio das AgNPs sintetizadas foi de $36,14 \pm 0,31$ nm, correspondendo a um valor maior do que o reportado por QIN *et al.* (2010).⁶² Após 60 dias, o tamanho

médio obtido foi de $84,93 \pm 0,2$ nm, apresentando um aumento de 48%. O valor do potencial zeta (ζ) foi de $-32,93 \pm 0,36$ mV, afirmando que o sistema não está incluso na faixa que assegura estabilidade ($\pm 15 - \pm 30$ mV),⁶⁴ podendo assim terem ocorrido possíveis agregações das AgNPs.

Sendo um fator extremamente relevante, a agregação pode alterar de maneira expressiva a atividade contra microrganismos das AgNPs.⁵⁵ Com o intuito de gerar desagregação, uma das alternativas reportadas na literatura é a utilização de ultrassom, uma vez que a agitação mecânica causa certa desagregação e dispersão das nanopartículas em líquidos, aumentando a uniformidade da dispersão.⁶⁶ Dessa forma, a solução de AgNPs, 60 dias após a síntese, foi submetida a banho de ultrassom por 1 hora e seu comportamento foi analisado por meio de espectro de absorção na faixa de comprimento de onda de 300 a 800 nm, como mostrado pela Figura 25. A alteração vista no espectro refere-se à intensidade da banda de absorção, a qual aumenta após os 5 minutos e depois se mantém sem variações. Observa-se em conjunto que não ocorreu mudanças no alargamento ou deslocamento do máximo de absorção para comprimentos de onda maiores. Para além disso, após 1 h de agitação, foi realizada uma medida para aferir o tamanho das nanopartículas em solução, obtendo um tamanho hidrodinâmico médio de $41,15 \pm 2,6$ nm. Sendo assim, a utilização do ultrassom resultou em uma desagregação parcial das nanopartículas, já que o diâmetro das AgNPs diminuiu e aproximou-se do valor aferido após a síntese das AgNPs.

Figura 25 – Espectro de absorção no UV-Vis das AgNPs após 60 dias de síntese sob agitação em determinados períodos de tempo.



De maneira geral, todos os diâmetros obtidos por DLS, ao longo do desenvolvimento do trabalho, foram inferiores a 100 nm, entretanto espera-se que AgNPs de maior diâmetro tenham menores atividades contra agentes patogênicos, uma vez que, quanto maior a distribuição das partículas, mais difícil é a sua internalização nas células impedindo que ocorra a morte celular.⁵⁷

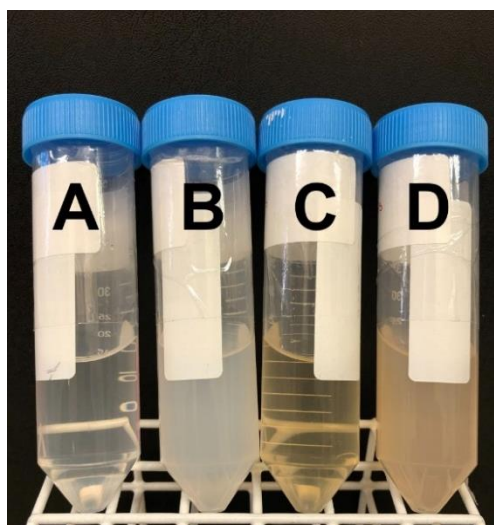
Ressalta-se que a incorporação das AgNPs nas formulações realizadas para o processo de eletrofiação ocorreram no mesmo mês de sua respectiva síntese, logo tendo tamanho de aproximadamente 36 nm.

5.2 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS SOLUÇÕES UTILIZADAS PARA ELETROFIAÇÃO

As soluções a serem eletrofiadas apresentaram viscosidade variada assim como seu aspecto, o qual depende da sua formulação, como mostra a Figura 26. Dessa forma, é possível observar a transparência nas soluções contendo PU e PU/AgNPs, sendo que a solução com incorporação de AgNPs apresentou cor amarelada devido ao efeito LSPR da nanopartícula. Já soluções contendo TiO₂-P25 apresentam turbidez devido ao sistema microheterogêneo formado entre as partículas e a solução, sendo que PU/TiO₂-P25 apresenta coloração esbranquiçada enquanto

PU/TiO₂-P25/AgNPs é alaranjada devido também a presença de AgNPs. Os mesmos aspectos foram observados nas soluções de PU 15% e 20% sem e com incorporações.

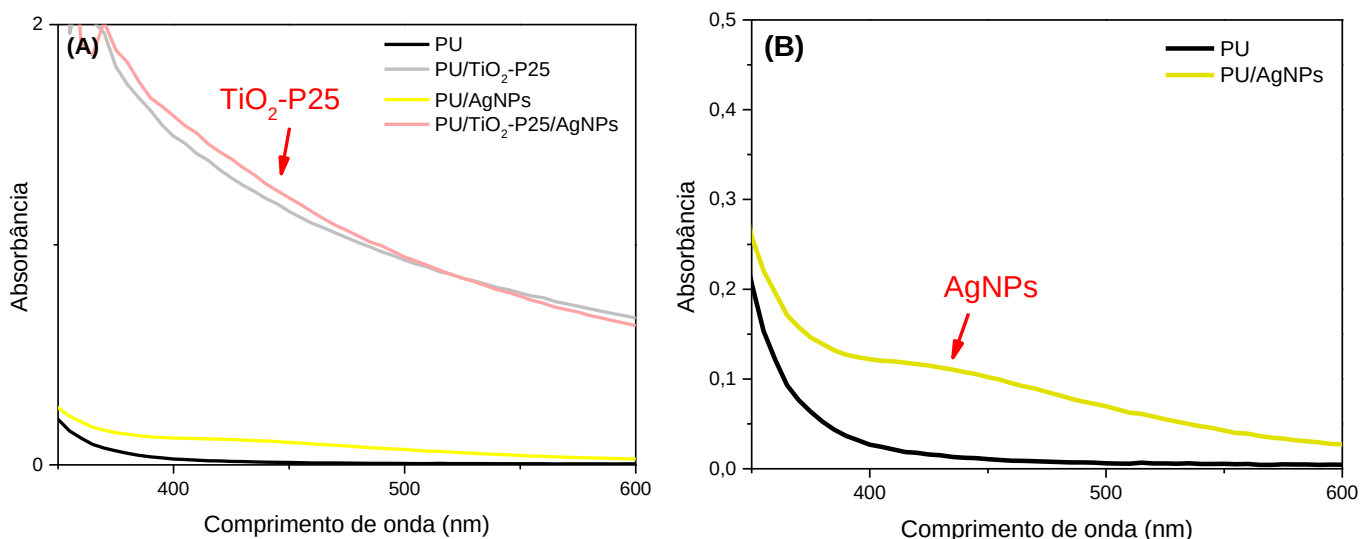
Figura 26 – Fotografia das soluções utilizadas na eletrofiacção contendo **(A)** PU, **(B)** PU/TiO₂-P25, **(C)** PU/AgNPs e **(D)** PU/TiO₂-P25/AgNPs. A concentração de PU em todas as soluções foi de 24% (m/m).



As concentrações de TiO₂-P25 e AgNPs nas soluções são $1,25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $7,50 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ respectivamente. Vale ressaltar que incorporações de TiO₂-P25 e AgNPs só foram realizadas em soluções de concentrações de PU 20% e 24%.

As soluções foram avaliadas através de seu espectro de absorção, como mostrado por meio da Figura 27A. Na região de 400 – 450 nm, identifica-se uma banda na formulação de PU/AgNPs referente à banda plasmônica das AgNPs, que pode ser melhor visualizado na Figura 27B.⁵⁵ Formulações contendo TiO₂-P25 exibiram o mesmo perfil de absorção devido à banda de absorção característica do TiO₂-P25 e pela presença de dispersão nas soluções. O mesmo perfil foi identificado nas soluções de PU 20% embora não apresentadas aqui.

Figura 27 - Espectro de absorção no UV-Vis para **(A)** formulações de PU 24% e **(B)** formulação de PU puro e PU/AgNPs 24% para visualização da banda referente às AgNPs ($\lambda \sim 400$ nm) .



Após a caracterização dos espectros de absorção das soluções, analisou-se propriedades físico-químicas das soluções que influenciam de forma expressiva o resultado das fibras obtidas. Medidas de condutividade, viscosidade e tensão superficial foram realizadas e serão discutidas a seguir.

5.2.1 Condutividade

A condutividade das soluções para eletrofiação é um parâmetro que influencia na morfologia das nanofibras. Como discutido previamente, quanto maior a condutividade da solução, maior será a orientação das cargas, o que possibilitará maior alongamento da gota na ponta da agulha e resultará em segmentos menos espessos, mais homogêneos e com menor diâmetro.³¹ Para determinação da condutividade das soluções, foram realizados ensaios em triplicada para o solvente puro e para cada formulação. Os resultados para soluções de PU 20% e 24% estão expostos na Tabela 3.

Tabela 3 - Medidas de condutividade das soluções de PU 20% e PU 24% a 23 °C.

	PU 20%	PU 24%
Amostra	Condutividade (S.cm⁻¹)	Condutividade (S.cm⁻¹)
DMF	0,022	0,022
PU	0,021	0,023
PU/TiO₂-P25	0,016	0,019
PU/AgNPs	0,063	0,062
PU/TiO₂-P25/AgNPs	0,068	0,071

Nota-se que valores de condutividade não variaram significativamente em relação à concentração do polímero presente na solução. Para ambos os casos, a adição de TiO₂-P25 leva a redução de condutividade, ou seja, há uma maior dificuldade de mobilidade dos íons na solução. Esse efeito pode ser relacionado à atuação do TiO₂-P25, como uma barreira física por conta da dispersão das partículas de TiO₂-P25 e por apresentar um caráter isolante. Por outro lado, a solução contendo AgNPs apresentou um aumento significativo no valor de condutividade. Esse resultado está em concordância com a adição de nanopartículas com potencial zeta aniônico, sintetizados na presença de citrato de sódio e ácido ascórbico. É interessante notar que na formulação de PU/TiO₂-P25/AgNPs a presença de TiO₂-P25 potencializou o aumento da condutividade da solução, efeito contrário ao observado para adição somente do TiO₂-P25. Este fato indica um efeito cooperativo sinérgico entre o TiO₂-P25 e a AgNPs sobre a condutividade.

Deste modo, levando em consideração apenas o parâmetro de condutividade, nanofibras contendo em sua formulação apenas AgNPs tenderão a apresentar menores diâmetros e morfologias mais homogêneas enquanto formulações com TiO₂-P25 resultarão em nanofibras heterogêneas.

5.2.2 Viscosidade

Como previamente relatado, a viscosidade da solução influencia na capacidade do solvente em arrastar a solução polimérica até o coletor. Assim altos valores de viscosidades geram fibras mais homogêneas, em contrapartida menores viscosidades podem acarretar a formação de um *spray* no processo de eletrofiação e

gerar nanofibras com presença de contas. A determinação da viscosidade das soluções, foi realizada em sextuplicata para o solvente puro e para cada amostra. Os resultados para soluções de PU 20% e 24% estão expostos na Tabela 4.

Tabela 4 – Medidas de viscosidade das soluções de PU 20% e PU 24%.

	PU 20%	PU 24%
Amostra	Viscosidade (mP.s⁻¹) ± DP	Viscosidade (mP.s⁻¹) ± DP
DMF	0,022	0,022
PU	516,56 ± 0,30	1339,8 ± 1,14
PU/TiO₂-P25	492,57 ± 1,84	1234,85 ± 1,29
PU/AgNPs	506,67 ± 1,84	1302,75 ± 1,71
PU/TiO₂-P25/AgNPs	504,27 ± 2,30	1271, 95 ± 1,76

Constatou-se que soluções de maior concentração de PU apresentaram maiores valores de viscosidade. Soluções de PU 24% chegam a ter o dobro de viscosidade em relação à solução de PU 20%. Esse comportamento ocorre porque o aumento da concentração leva ao aumento da interação entre as cadeias poliméricas, consequentemente aumentando a resistência ao fluxo, resultando em uma maior viscosidade.

Além disso, observou-se que tanto a incorporação de TiO₂-P25 quanto de AgNPs levaram à diminuição da viscosidade da solução de PU, sendo a diminuição mais intensa pela adição de TiO₂-P25. A presença de partículas no sistema promove um afastamento das cadeias diminuindo a interação, reduzindo a viscosidade e melhorando o deslizamento das cadeias poliméricas. Esse efeito foi observado para ambas as concentrações de polímero.

Quando se analisa os efeitos isolados da adição de TiO₂-P25 e AgNPs, tem-se uma diminuição na viscosidade mais pronunciada com a adição de TiO₂-P25. Para a solução de PU 20%, observou-se uma diminuição na viscosidade de aproximadamente 5% com a adição de TiO₂-P25, enquanto a adição de AgNPs diminuiu a viscosidade em aproximadamente 2%. Para a solução contendo TiO₂-P25 e AgNPs, a diminuição da viscosidade com relação a PU 20% foi de aproximadamente 2%, mostrando que o resultado obtido não pode ser explicado pela soma dos efeitos

isolados. Mais uma vez, esses resultados indicam um efeito sinérgico sobre as propriedades da solução e, nesse caso, sobre a viscosidade.

É interessante notar que o efeito dos aditivos sobre a viscosidade foi mais pronunciado para a solução de PU 24%, mesmo com menores proporções de aditivos em relação a concentração de PU nessas soluções. Por exemplo, a adição de TiO_2 -P25 levou à diminuição da viscosidade em aproximadamente 8% em relação à solução de PU 24%, enquanto a adição de AgNPs diminui a viscosidade em aproximadamente 3%. Com a combinação de TiO_2 -P25 e AgNPs, a diminuição da viscosidade foi de 5%. Apesar da diminuição da viscosidade ter sido mais intensa para a solução de PU 24%, a tendência foi observada para a PU 20%

Portanto, considerando apenas o parâmetro viscosidade, nanofibras de PU puro apresentariam uma morfologia mais homogênea devido aos maiores valores de viscosidade medidos, enquanto formulações de menor viscosidade devido à presença de TiO_2 -P25 formariam nanofibras com contas e maiores diâmetros, resultando em nanofibras de menor homogeneidade.

5.2.3 Tensão Superficial

Ter conhecimento da tensão superficial das soluções a serem eletrofiadas é fundamental, uma vez que o parâmetro influencia de maneira direta na formação do cone de Taylor. Soluções que têm tensões superficiais altas apresentam maior dispersividade de diâmetro como consequência, resultando em uma não homogeneidade no jato prospectado, enquanto tensões superficiais baixas apresentam maior carregamento do jato, formando fibras com maiores diâmetros.

A tensão superficial foi determinada em ensaios de triplicata para o solvente puro e para cada formulação. Os resultados para soluções de PU 20% e 24% estão expostos na Tabela 5.

Tabela 5 - Medidas de tensão superficial das soluções de PU 20% e PU 24%.

	PU 20%	PU 24%
Amostra	Tensão superficial (mN.m⁻¹) ± DP	Tensão superficial (mN.m⁻¹) ± DP
DMF	34,4	34,4
PU	35,5 ± 0,10	35,8 ± 0,12
PU/TiO₂-P25	35,2 ± 0,03	35,5 ± 0,20
PU/AgNPs	36,0 ± 0,22	36,1 ± 0,08
PU/TiO₂-P25/AgNPs	36,2 ± 0,05	36,3 ± 0,05

O valor de tensão superficial da DMF (24 °C) aproxima-se ao descrito na literatura. Identifica-se que a presença do PU na solução aumenta a tensão superficial, como também evidenciado por Ahmet e colaboradores (2015).⁶⁷ Ademais, observa-se que as incorporações não alteraram de modo significativo a tensão superficial das soluções. Entretanto percebe-se uma tendência de diminuição da tensão superficial com a adição de TiO₂-P25, enquanto a adição de AgNPs leva a um pequeno aumento. Desse modo, levando em consideração apenas o parâmetro de tensão superficial, não se espera alterações significativas na morfologia das nanofibras.

5.3 NANOFIBRAS

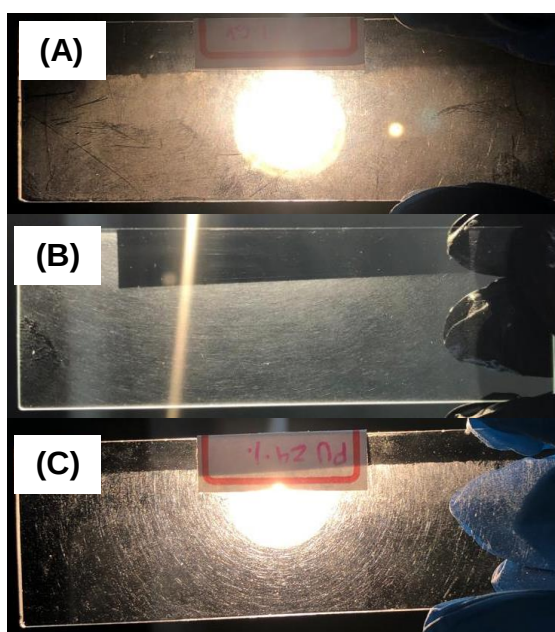
As nanofibras de PU 20% e 24% foram analisadas pelas técnicas descritas a seguir, entretanto, para experimentos que obtiveram comportamento semelhante em ambas concentrações, foram discutidos e apresentados nesta seção apenas resultados referentes às nanofibras de PU 24%.

5.3.1 Produção das nanofibras

Posterior à identificação das propriedades das soluções, ocorreu uma investigação acerca de qual concentração polimérica resulta em fibras mais homogêneas para assim seguir com as incorporações. Neste sentido, foram submetidas ao processo de eletrofiação soluções de PU 15%, 20% e 24% m/m. No momento inicial do processo de eletrofiação, foram coletadas amostras em uma

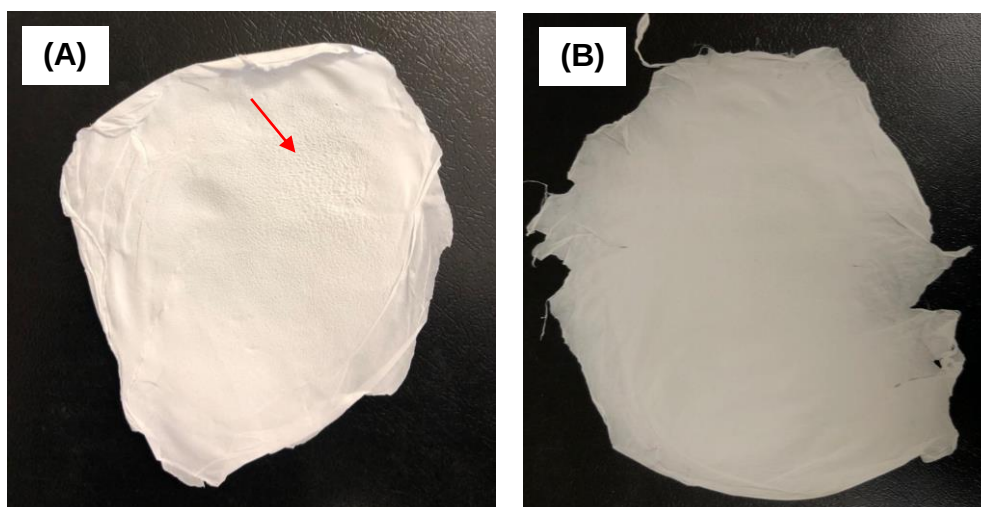
lâmina de vidro para verificar a formação das nanofibras. O perfil de cada lâmina é apresentado da Figura 28. Para a solução de PU 15%, identificou-se que houve uma pulverização da solução devido à baixa concentração polimérica. Já para as soluções de PU 20% e 24%, é visível a formação dos padrões circulares, indicando a formação das nanofibras. Por consequência, a incorporação de AgNPs e TiO₂-P25 ocorreram apenas em soluções de PU 20% e 24%.

Figura 28 - Imagens fotográficas das lâminas usadas para conferir a eletrofiação das fibras de PU em diferentes concentrações: **(A)** PU 15%; **(B)** PU 20% e **(C)** PU 24%.



Com relação ao aspecto físico das nanofibras de PU 20% e 24%, em geral, estas apresentam textura aveludada, semelhante a um lenço, leveza, maleabilidade e uniformidade. Entretanto em ambas as concentrações de polímero a presença de TiO₂-P25 resulta em alterações na superfície das nanofibras (Figura 29).

Figura 29 – Fotografias das nanofibras produzidas **(A)** PU/TiO₂-P25 24% e **(B)** PU/TiO₂-P25/AgNPs 24%.



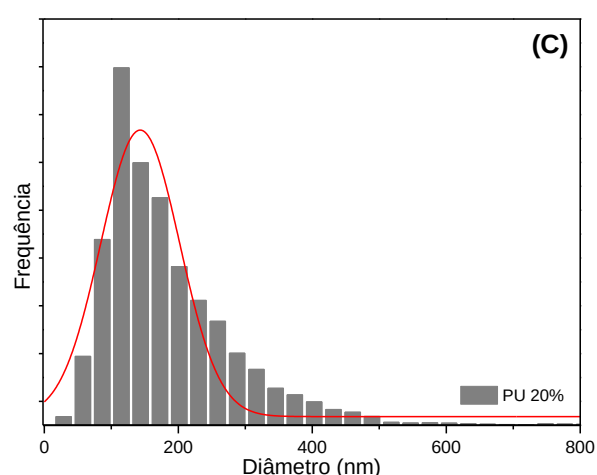
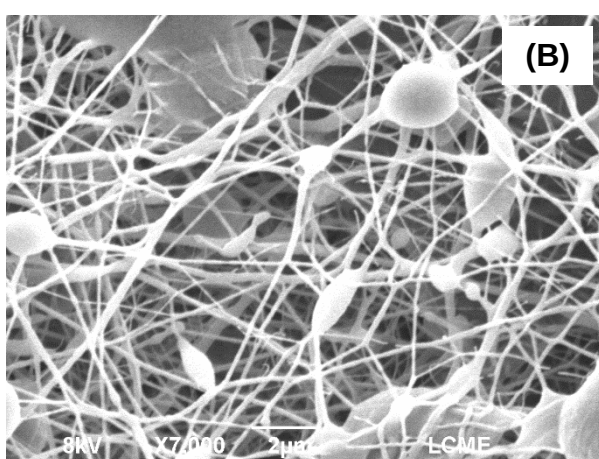
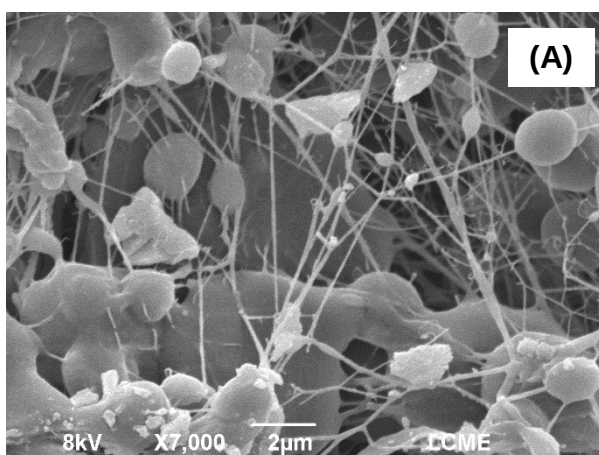
Após a produção das nanofibras, as mesmas foram retiradas cuidadosamente do papel e armazenada em um local escuro devido à presença dos agentes fotossensíveis. Todas as nanofibras obtidas foram caracterizadas por meio de diversas técnicas que serão descritas nos tópicos que seguem.

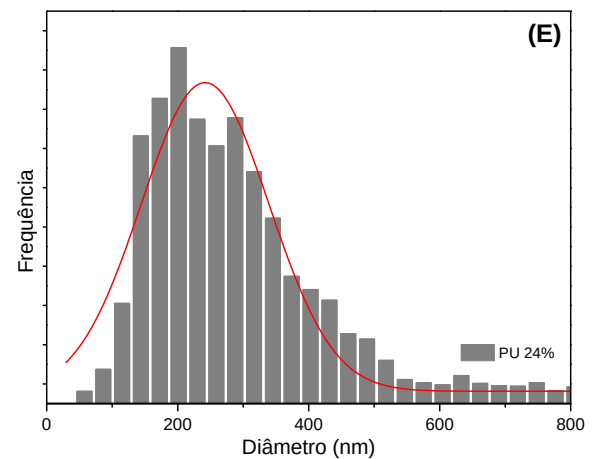
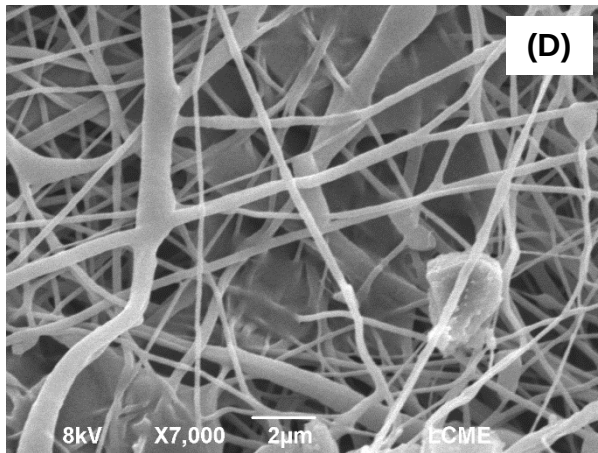
5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A morfologia de todas as nanofibras obtidas através do processo de eletrospinning foram avaliadas pela técnica de SEM, obtendo assim imagens em diferentes magnificações para as caracterizações da morfologia das amostras. Primeiramente analisaram-se as nanofibras resultantes de soluções com diferentes concentrações de PU (Figura 30), mantendo os parâmetros de processamento sem alterações a fim de observar a influência da concentração polimérica no sistema para a constituição das nanofibras. Verificou-se, para solução de PU 15%, a elevada presença de contas e coalescência, consequência da inadequada formação de fios, Figura 30A. Portanto não se observa a formação de nanofibras, corroborando o resultado relatado no teste realizado com a lâmina de vidro. Em contrapartida, soluções de PU 20% e 24% mostraram a formação de fios emaranhados com certa distribuição de tamanho, mesmo evidenciando presença de contas, Figuras 30B e 30D. Por meio do processamento de imagem, foi possível determinar o diâmetro médio das nanofibras nas soluções de PU 20% e 24% que foram de $117,52 \pm 58,76$

nm e $241,80 \pm 97,51$ nm respectivamente. Os resultados obtidos corroboram com a influência exercida pela concentração polimérica no processo de eletrofiação e, como previamente descrito no trabalho realizado por Zhuo e colaboradores (2008), deve haver uma concentração mínima de polímero para geração de nanofibras e que maiores concentrações resultam em fibras com maiores diâmetros.⁴³

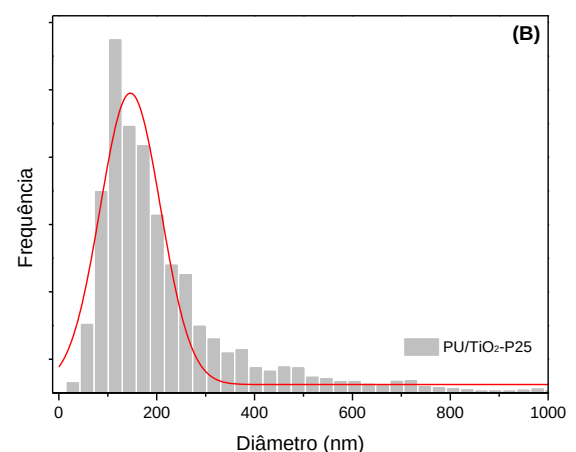
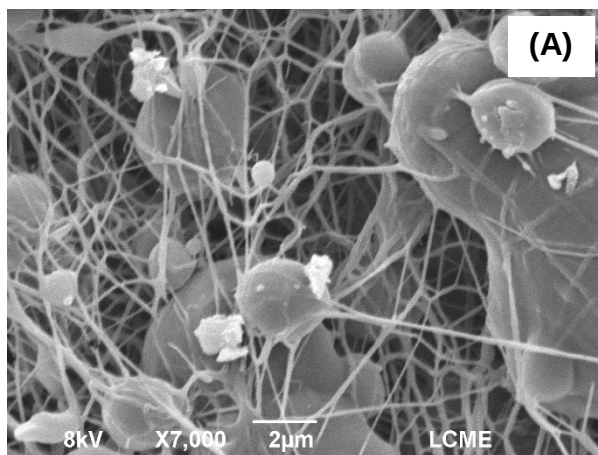
Figura 30 – Para soluções de PU com diferentes concentrações **(A)** micrografia de SEM das fibras de PU 15%; **(B)** micrografia de SEM das fibras de PU 20%; **(C)** histogramas obtidos da análise das micrografias das fibras de PU 20%; **(D)** micrografia de SEM das fibras de PU 24% e **(E)** histogramas obtidos da análise das micrografias das fibras de PU 24%. Imagens de SEM possuem magnificação de 7000x.





Após essa análise inicial, foi realizada a incorporação de TiO_2 -P25 e AgNPs em nanofibras de PU 20% e 24%. Todas as nanofibras foram analisadas por SEM, como mostra as Figuras 31 e 32, enquanto a Tabela 6 expõe os valores de diâmetro médio encontrados para cada uma das amostras.

Figura 31 - Para formulações de PU 20% **(A)** micrografias de SEM das fibras de PU/ TiO_2 -P25; **(B)** histogramas obtidos da análise das micrografias das fibras de PU/ TiO_2 -P25; **(C)** micrografias de SEM das fibras de PU/AgNPs; **(D)** histogramas obtidos da análise das micrografias das fibras PU/AgNPs; **(E)** micrografias de SEM das fibras de PU/ TiO_2 -P25/AgNPs e **(F)** histogramas obtidos da análise das micrografias das fibras de PU/ TiO_2 -P25/AgNPs.



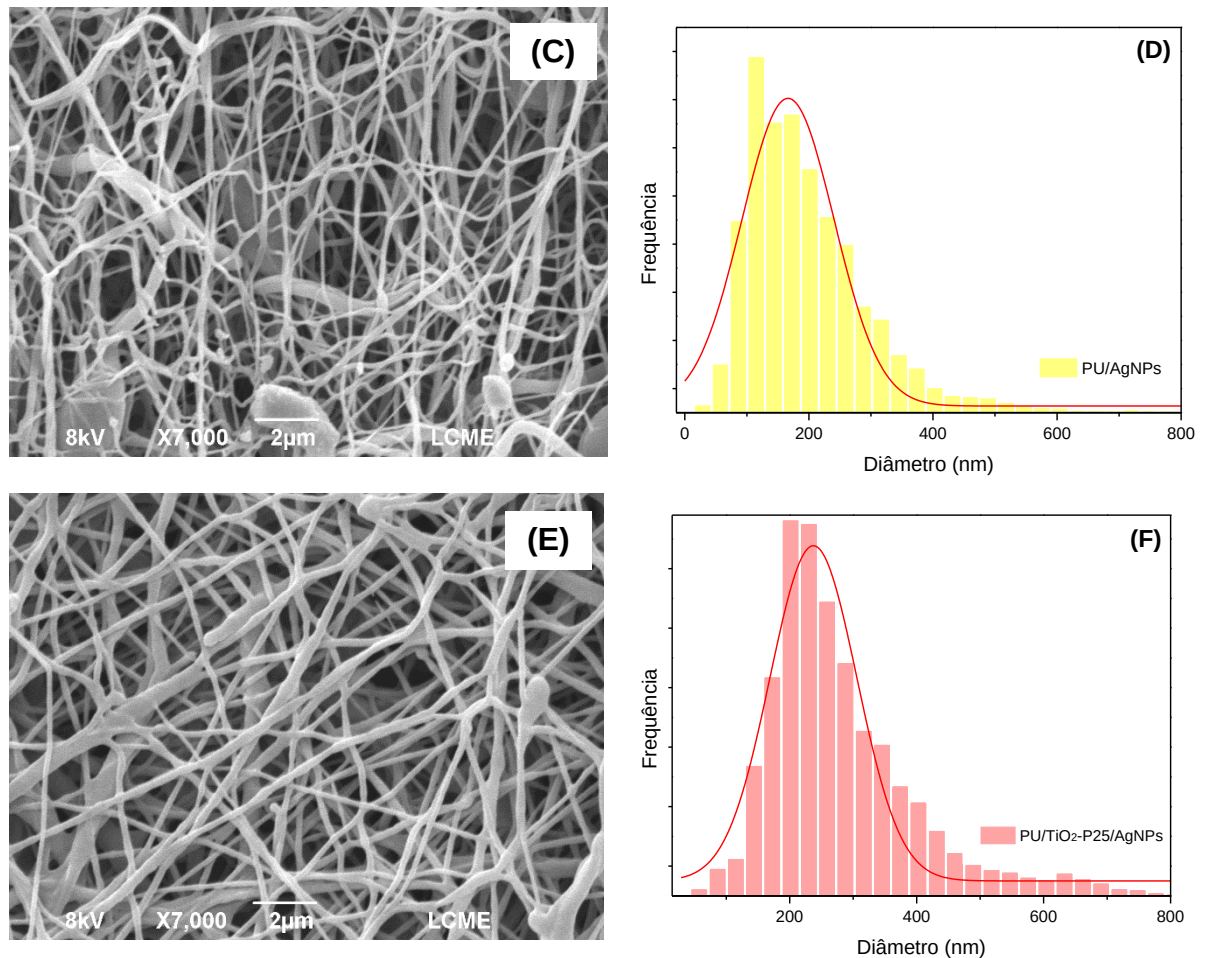
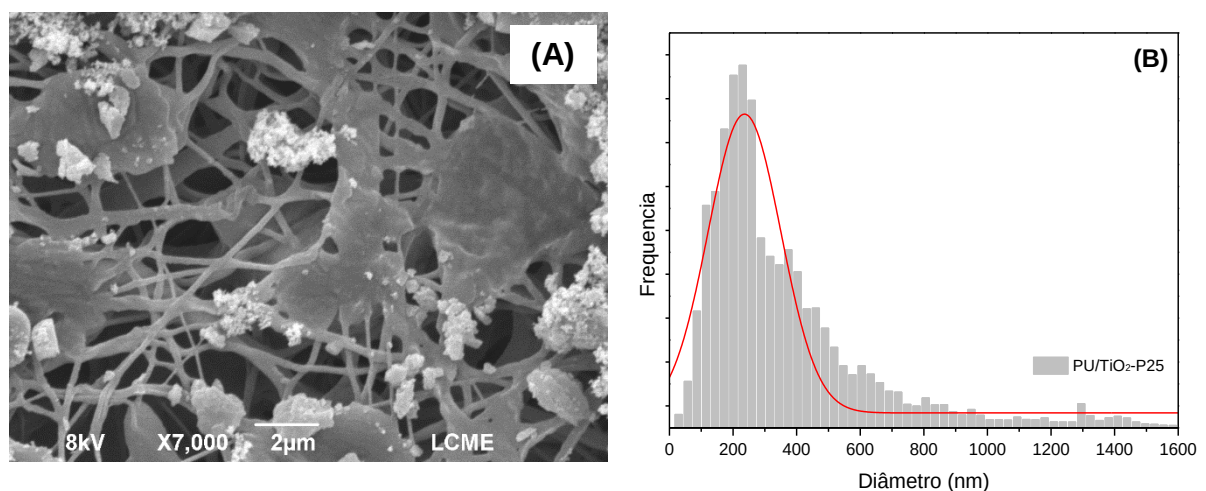


Figura 32 - Para formulações de PU 24% **(A)** micrografias de SEM das fibras de PU/TiO₂-P25; **(B)** histogramas obtidos da análise das micrografias das fibras de PU/TiO₂-P25; **(C)** micrografias de SEM das fibras de PU/AgNPs; **(D)** histogramas obtidos da análise das micrografias das fibras PU/AgNPs; **(E)** micrografias de SEM das fibras de PU/TiO₂-P25/AgNPs e **(F)** histogramas obtidos da análise das micrografias das fibras de PU/TiO₂-P25/AgNPs.



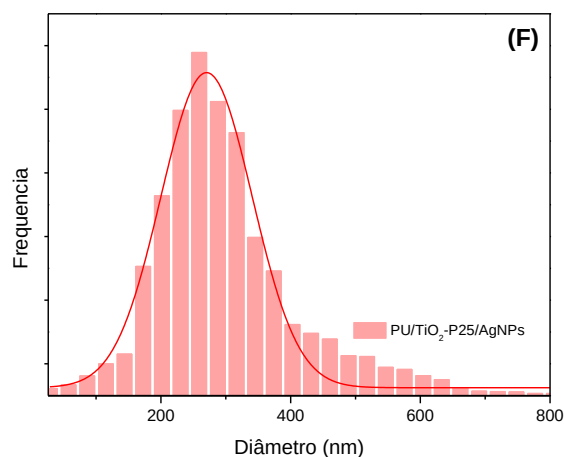
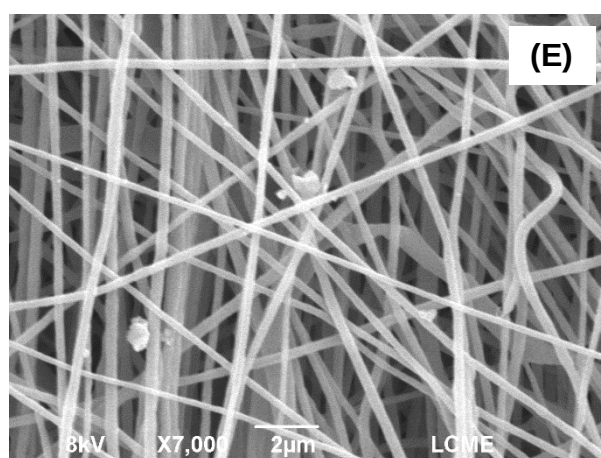
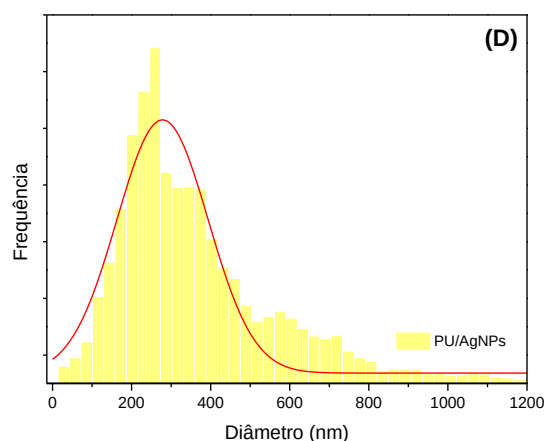
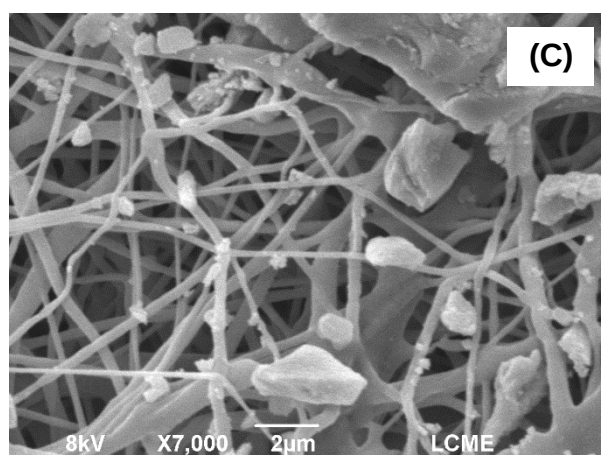


Tabela 6 - Valores de diâmetro médio para as amostras de nanofibras.

Composição	PU 20%	PU 24%
	Diâmetro médio (nm) $\pm$ DP	Diâmetro médio (nm) $\pm$ DP
PU	117,52 $\pm$ 58,76	241,80 $\pm$ 97,51
PU/TiO₂-P25	123,40 $\pm$ 61,70	258,75 $\pm$ 114,3
PU/AgNPs	148,38 $\pm$ 74,19	230,43 $\pm$ 115,2
PU/TiO₂-P25/AgNPs	136,89 $\pm$ 68,44	140,75 $\pm$ 70,39

A incorporação de TiO₂-P25 aumentou o diâmetro das nanofibras de PU 20% e PU 24%. Em adição, identificou-se uma piora na homogeneidade das nanofibras, como apontado também por Ding e colaboradores (2023), evidenciando que a incorporação de TiO₂-P25 resultou em nanofibras mais rugosas e com deformidades.⁶⁸ Observando os parâmetros da solução discutidos anteriormente, na presença de TiO₂-P25 tem-se diminuições significativas nos valores de condutividade

e viscosidade, dificultando a ejeção uniforme da solução através do jato de prospecção, assim resultando em nanofibras de maiores diâmetros e com presença de contas.

Já para formulações contendo AgNPs, há diminuição do diâmetro das nanofibras, trazendo maior qualidade e homogeneidade, como abordado previamente no trabalho realizado por Tan e colaboradores (2016). Tan aponta que maiores concentrações de AgNO_3 no sistema levam à diminuição do diâmetro das nanofibras formadas devido ao aumento da condutividade e diminuição da viscosidade.⁶⁹ Os aspectos citados vão de encontro aos dados obtidos na análise dos parâmetros da solução de PU/AgNPs.

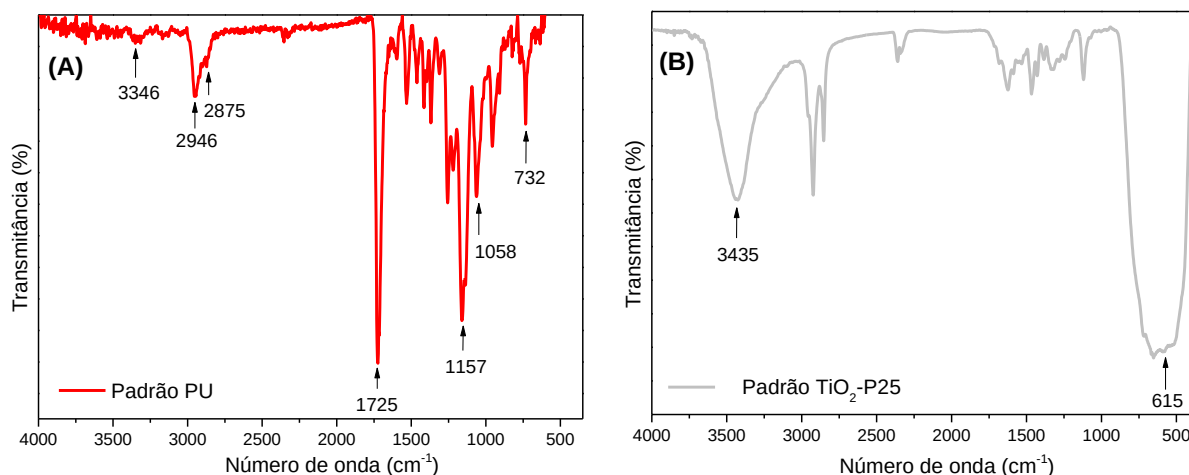
Para as nanofibras contendo ambos os aditivos TiO_2 -P25 e AgNPs, verificou-se, além da diminuição de diâmetro, um melhor emaranhamento dos fios, gerando nanofibras mais homogêneas. Em resumo, tem-se que, apesar dos aditivos terem limitado a qualidade das fibras, a combinação de ambos TiO_2 -P25 e AgNPs levaram a formação de fibras de alta qualidade. Estes resultados evidenciam um efeito cooperativo dos aditivos para formação de nanofibras, indo de encontro aos resultados de condutividade e viscosidade, que estabelecem um ambiente muito favorável para a eletrofiação com estes parâmetros de processamento.

Caracterizações adicionais de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia de energia dispersiva de raio X (EDS) e difração de raio X (DRX) serão realizadas para confirmar a presença de TiO_2 -P25 e AgNPs nas fibras.

5.3.3 Espectroscopia de Refletância Atenuada por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR)

Utilizado para caracterização de superfície de sólidos e líquidos sem necessidade de preparação de amostra, a técnica de FTIR-ATR permitiu detecção e caracterização do polímero na superfície das nanofibras eletrofiadas, além de estabelecer possíveis interações entre as substâncias incorporadas na nanofibra. Primeiramente foram realizados espectros das substâncias padrões no estado sólido que foram utilizadas para a síntese das nanofibras como mostra a Figura 33, onde estão presentes os espectros FTIR-ATR do PU e TiO_2 -P25.

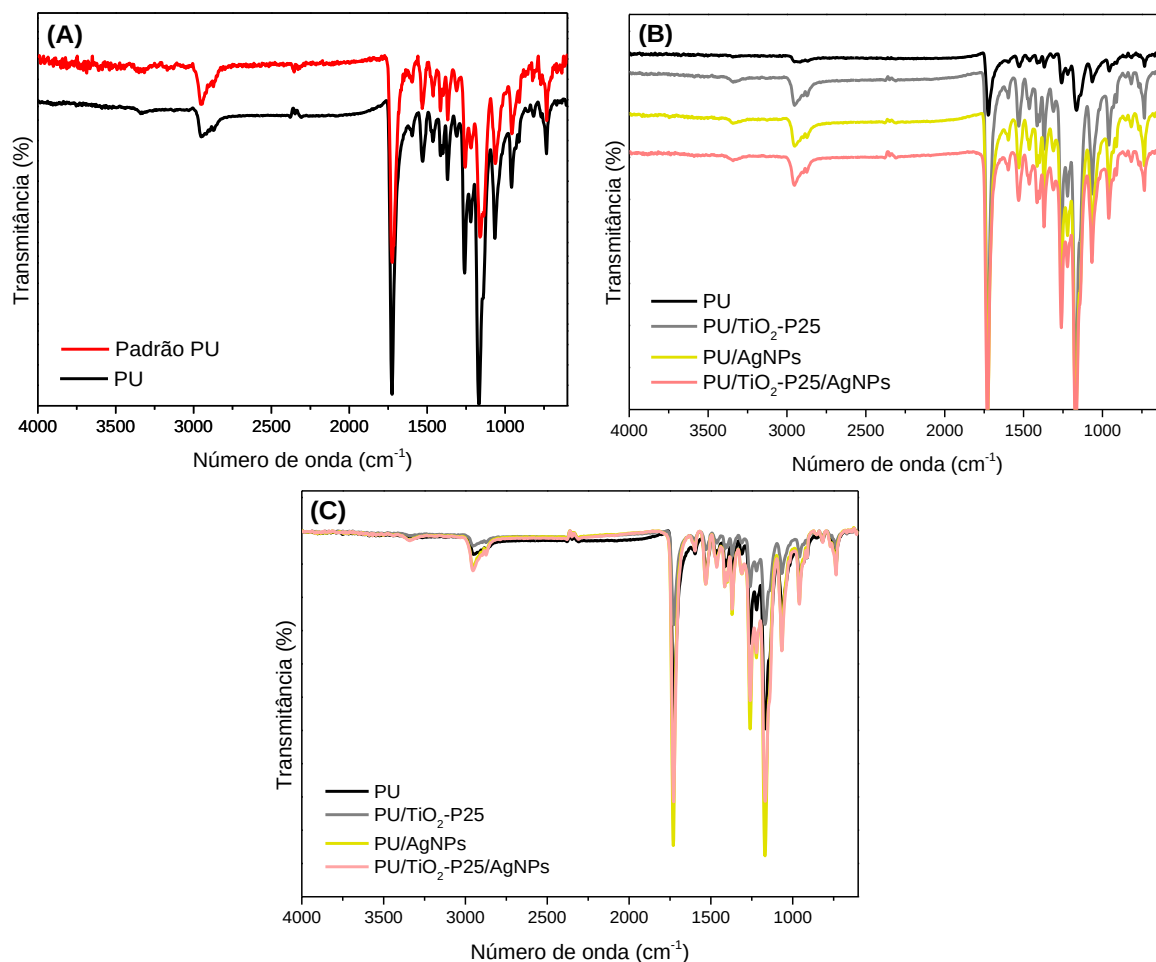
Figura 33 - Espectros FTIR-ATR dos padrões sólidos puros de **(A)** PU e **(B)** TiO₂-P25.



O espectro FTIR-ATR do PU mostrou bandas características da estrutura do polímero. A banda em 3346 cm⁻¹ refere-se aos estiramentos do grupo νN-H, indicando a presença de amida na molécula. As bandas em 2946-2875 cm⁻¹ são atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico ν_sCH₂ e ν_{as}CH₂. Em 1725 cm⁻¹ tem-se a banda da carbonila νC=O presente no grupamento uretano da estrutura do PU. Em 1157 cm⁻¹ tem-se a banda de estiramento νC-C. A banda em 1058 cm⁻¹ é atribuída a estiramentos do grupo éster νC-O-C, característico da estrutura. Por fim, a banda em 732 cm⁻¹ refere-se a estiramentos νC-H.^{68,70}

Para o TiO₂-P25, o espectro de FTIR-ATR mostra uma banda em 3435 cm⁻¹ referente ao estiramento νO-H correspondente à água adsorvida na superfície. Já a banda em 615 cm⁻¹ é atribuída aos modos de alongamento νTi-O.¹⁸ Após o estudo do material de partida, as nanofibras foram analisadas por meio da técnica de FTIR-ATR, como apresenta a Figura 34.

Figura 34 - Espectro FTIR-ATR do **(A)** PU sólido puro e da nanofibra PU 24%, **(B)** nanofibras de PU e PU aditivos e **(C)** das nanofibras com linha base ajustada.

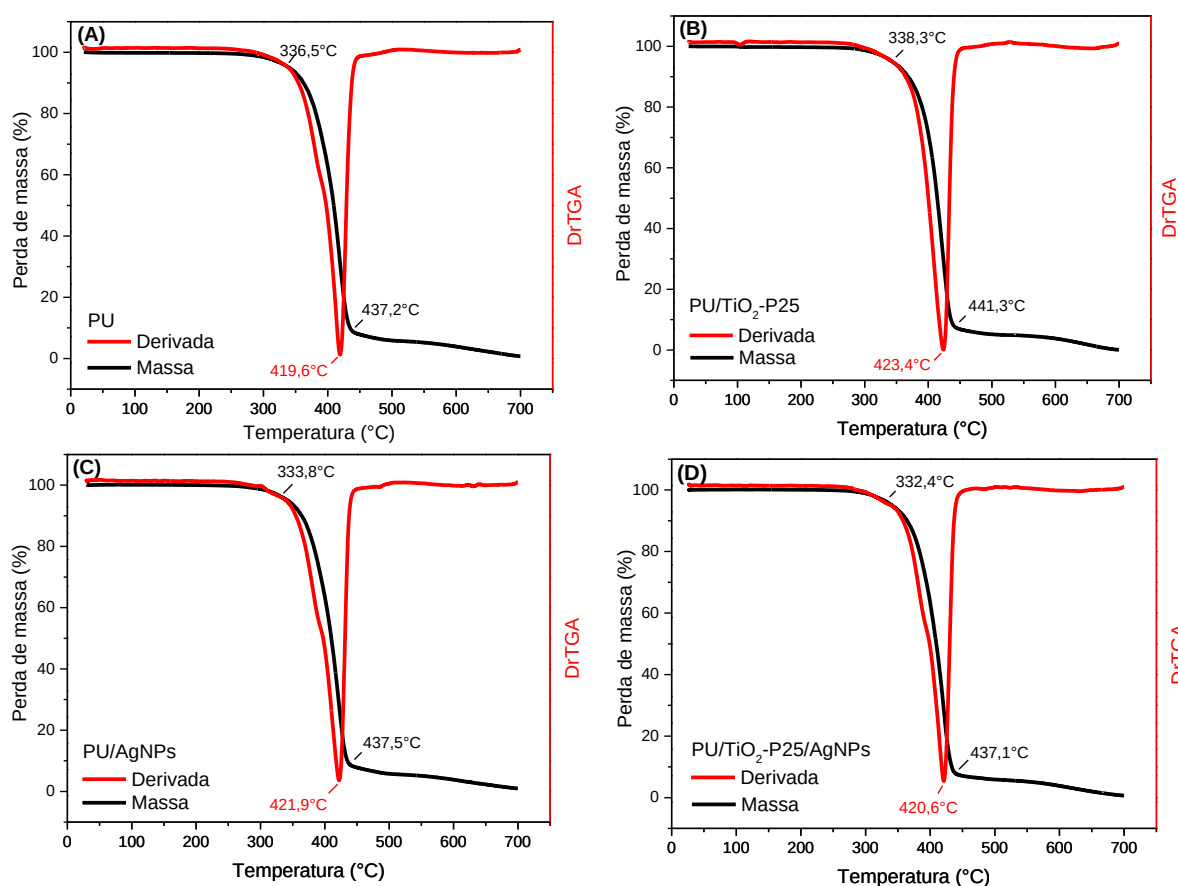


Na Figura 34A constata-se que os espectros do padrão puro sólido de PU e das nanofibras compostas apenas por PU, mantiveram-se praticamente inalteradas, mostrando que não houve alterações e/ou interações entre a estrutura polimérica durante o processo de solubilização e eletrofiação. Já na Figura 34C nota-se os espectros das nanofibras com a mesma linha de base, sendo possível observar semelhanças no formato das bandas. Ademais, na Figura 34B, mostram-se os mesmos resultados com a linha base deslocada para melhor visualização de suas bandas. Não foram observadas bandas adicionais relacionadas aos aditivos, o que é esperado devido à pequena proporção mássica destes.

5.3.4 Análise Termogravimétricas (TGA)

A TGA permite estudar a estabilidade térmica de materiais, baseando-se na variação de massa de uma amostra em função do aumento da temperatura. Em um termograma de TGA, são observadas as inflexões resultantes da degradação térmica do material. Trabalhos na literatura apontam que o polímero PU apresenta uma curva com início de degradação próximo a 318 °C, referindo-se à sua despolimerização. A completa degradação ocorre na faixa de 426 – 436 °C.⁷⁰ Neste trabalho, a análise de TGA foi realizada para todas as amostras de nanofibras, como mostra a Figura 35, juntamente com as curvas de primeira derivada da perda de massa, com a finalidade de determinar a temperatura de degradação das amostras e avaliar possíveis modificações com a incorporação de TiO₂-P25 e AgNPs.

Figura 35 – Curva termogravimétrica e primeira derivada de decomposição das nanofibras de PU 24% contendo em **(A)** PU, **(B)** PU/TiO₂-P25 **(C)** PU/AgNPs e **(D)** PU/TiO₂-P25/AgNPs.



A Figura 35A, referente à nanofibra contendo apenas PU, apresenta inicialmente uma pequena perda de massa, devido à evaporação do DMF e de

pequenas moléculas presentes na nanofibra. Nota-se que para decompor 10% em massa é necessária uma temperatura de 336,7 °C e para decompor 90% em massa, 435,8 °C, faixa de temperatura atribuída ao polímero puro. A curva de derivada apresenta apenas um evento em 419,6 °C, correspondente à degradação total do PU.

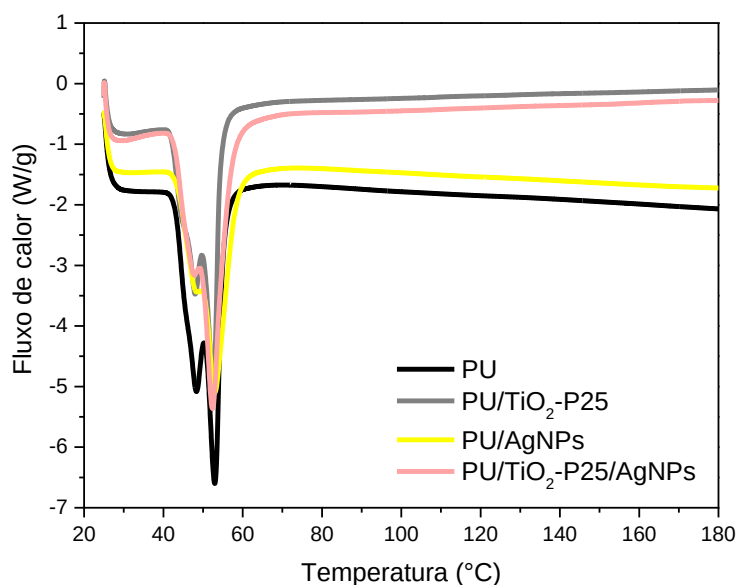
Já a Figura 35B mostra os perfis das curvas de TGA e sua primeira derivada para amostra de PU/TiO₂-P25, em que se observa que há um aumento não significativo para todas as temperaturas de degradação, enquanto a temperatura de degradação obtida pela derivada foi de 423,4 °C. Para formulações de PU/AgNPs e PU/TiO₂-P25/AgNPs, Figura 35C-D, os mínimos da derivada foram observados em 421,9 e 420,6 °C respectivamente. Observa-se um aumento com a adição de aditivos de 3,8 °C para o TiO₂-P25 e de 2,3 °C para as AgNPs, enquanto a adição de ambos os aditivos levou a um aumento de 1,0 °C. Novamente o efeito observado não seguiu a somatória dos efeitos isolados, mostrando que os aditivos possuem um efeito cooperativo na temperatura de degradação da fibra. Ainda assim não houve mudanças significativas nas propriedades térmicas e estabilidade das nanofibras, entretanto as incorporações em concentrações maiores podem vir a interferir nas propriedades das amostras.

5.3.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A DSC é utilizada para estudos de processos físico-químicos associados à absorção e liberação de calor pelo material. Para além disso, as análises no DSC de polímeros servem para determinar a temperatura de fusão, a entalpia de transição e grau de cristalinidade. Foram realizadas as análises de DSC das amostras das nanofibras produzidas a fim de verificar alterações na temperatura de fusão e entalpia de formação dos materiais devido ao processo de obtenção das amostras.

Na Figura 36, observa-se a presença de dois picos indicando duas temperaturas de fusão (T_f) distintas. Para a, primeira região (T_{f1}) o processo foi observado na região de 47,8 – 48,3°C, enquanto para a T_{f2} foi na faixa de 52,5 – 53,9°C, devido à diferença da organização da cadeia polimérica na amostra ou composição heterogênea da matriz polimérica. A maior temperatura de fusão indica uma fração de moléculas com maior empacotamento da cadeia e interações intermoleculares.

Figura 36 – Termograma DSC de aquecimento para as nanofibras de PU 24% obtidas.



A Tabela 7 mostra os valores de T_f e ΔH_f das nanofibras obtidas. Identifica-se que os valores de T_f para cada banda foram próximos em si. Para além, com a adição dos aditivos, observou-se uma leve diminuição das T_f , indicando a diminuição das forças intermoleculares para as cadeias poliméricas. A incorporação dos aditivos isolados aumentou o valor de ΔH_f , indicando menor estabilidade do sistema, enquanto a formulação PU/TiO₂-P25/AgNPs teve seu valor de ΔH_f próximo a formulação de PU puro, dessa maneira, as incorporações dos aditivos em conjunto não alteraram a estabilidade do sistema.

Tabela 7 – Valores de temperatura de fusão e entalpia de fusão das nanofibras de PU 24% obtidas.

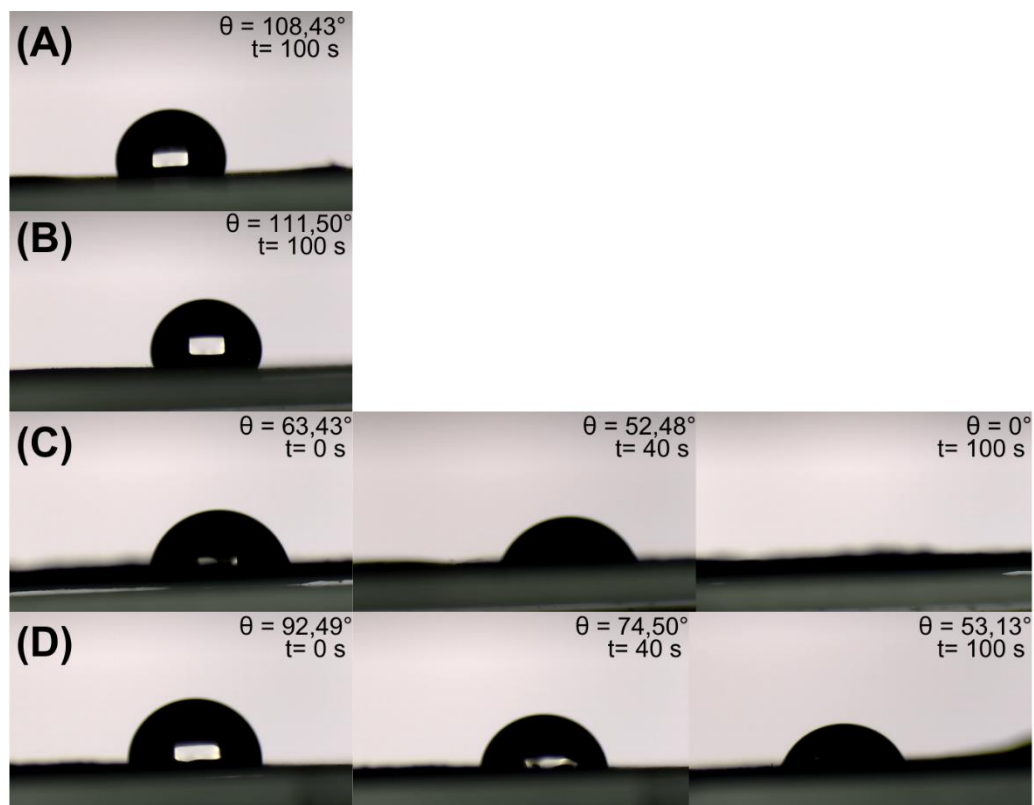
Amostra	T_{f1} (°C)	T_{f2} (°C)	ΔH_f (J/g)
PU	48,37	53,95	- 33,30
PU/TiO ₂ -P25	48,01	52,56	- 29,10
PU/AgNPs	48,03	52,97	-30,42
PU/TiO ₂ -P25/AgNPs	47,84	52,40	-33,99

Adicionalmente, analisando-se os picos de fusão na Figura 36, pode-se observar que a presença dos aditivos diminui a intensidade da T_{f1} em relação ao T_{f2} , podendo indicar que as espécies adicionadas interagem preferencialmente com a fração de polímeros que possuem menos força intermoleculares entre as cadeias poliméricas.

5.3.6 Ângulo de Contato

O estudo do ângulo de contato propôs a investigação acerca das características hidrofílicas/hidrofóbicas das nanofibras obtidas e possíveis alterações que ocorrem ao realizar a incorporação dos agentes TiO_2 -P25 e AgNPs. Acompanharam-se as mudanças do ângulo de contato desde o momento em que a gota foi liberada sobre a nanofibra ($t=0$) até 100 s após a liberação, Figura 37. A literatura reporta que o polímero PU é hidrofóbico. Ademais Hardmann *et al.* (2011) sugere que a redução no diâmetro das fibras geralmente aumenta o ângulo de contato com a água.⁷¹ O resultado obtido para a nanofibra de PU puro apresentou um ângulo de contato de $108,43^\circ$, superior ao reportado na literatura.⁷⁰ Dessa forma, apresentando $\theta > 90^\circ$, a nanofibra é considerada hidrofóbica. No entanto, as incorporações de aditivos modificaram a propriedade hidrofóbica do material. Na nanofibra contendo apenas TiO_2 -P25, houve um aumento do ângulo de contato para $111,5^\circ$, não ocorrendo mudanças até o tempo observado. Já para nanofibras contendo AgNPs, foi visto a diminuição do ângulo de contato para $63,3^\circ$ no tempo zero, e esse diminui ao longo do tempo, sendo que em $t = 100$ s há total molhabilidade do material. Em adição, para a fibra com TiO_2 -P25 e AgNPs, os ângulos de contato no tempo zero e de 100 s foram de $92,49^\circ$ e $53,13^\circ$ respectivamente. Tais resultados mostram a molhabilidade intermediária para a fibra com ambos os aditivos em comparação com as fibras contendo TiO_2 -P25 e AgNPs isoladamente. Os resultados aqui reportados são importantes, pois, embora a hidrofobicidade reduza a resistência à água das nanofibras obtidas, ela favorece a atividade antimicrobiana, uma vez que aumenta o contato entre as células e a nanofibra.⁷⁰

Figura 37 - Imagens das medidas de ângulo de contato para as nanofibras de PU 24%: **(A)** PU 24%, **(B)** PU/TiO₂-P25, **(C)** PU/AgNPs e **(D)** PU/TiO₂-P25/AgNPs. t = tempo que passou do momento em que a gota foi liberada sobre a nanofibra.

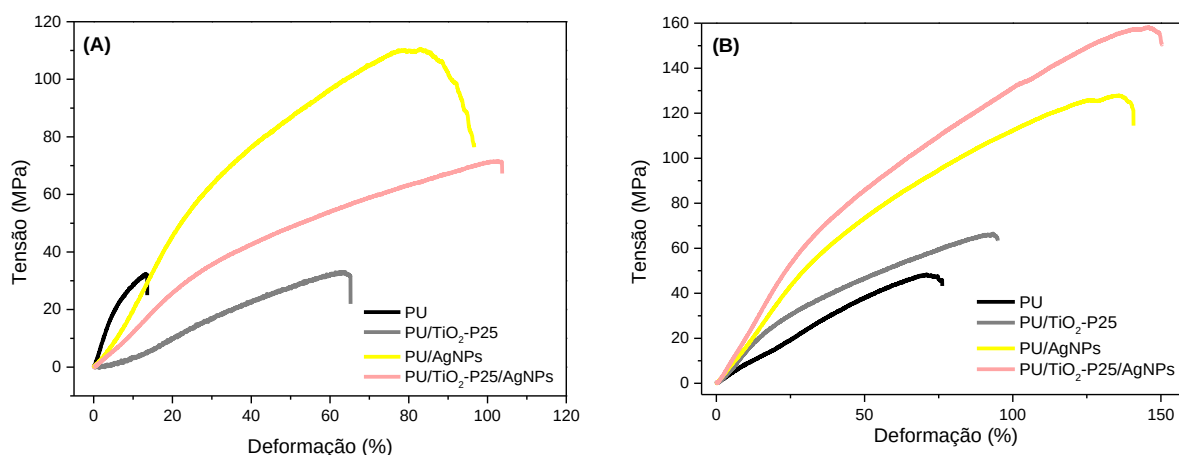


5.3.7 Propriedades Mecânicas

Tendo como propósito a realização de nanofibras para o desenvolvimento de não-tecido de proteção e multifuncional, é necessário que as propriedades mecânicas sejam semelhantes a tecidos de algodão e/ou poliéster. Estes tecidos apresentam respectivamente Módulo de Young variando entre 5-12 e 2-4 GPa, com uma tensão máxima de 150-400 e 200-800 e uma taxa de deformação de 10% e 25%.⁷²

Através dos ensaios de tração, tornou-se possível obter informações sobre as propriedades elásticas e plásticas das nanofibras. Sendo assim, após as medidas foram obtidos valores de tempo (segundo), tensão (MPa) e percentual de deformação (%). A Figura 38 mostra os gráficos obtidos referentes às amostras de nanofibras de PU 20% e 24%.

Figura 38 - Curva de tensão versus deformação das nanofibras de **(A)** PU 20% e **(B)** 24%.



A análise dos gráficos na Figura 38 mostra diferentes comportamentos para nanofibras contendo PU 20% e 24%. No geral, a porção elástica das amostras é semelhante e corresponde a uma faixa de deformação muito pequena. No entanto, a porção plástica apresenta comportamentos distintos, principalmente nas nanofibras de PU 20%, visto que nanofibras de PU 24% mostram um perfil similar de comportamento. Identifica-se que formulações de maior concentração polimérica PU 24% alcançaram maiores valores de tensão e percentual de deformação. Além disso, ambas as incorporações de TiO₂-P25 e AgNPs causam um aumento expressivo na porção plástica e no percentual de deformação das nanofibras. Através das curvas de tensão *versus* deformação das nanofibras, foi possível extrair valores do Módulo de Young (elasticidade), tensão máxima e percentual de deformação, como mostrado nas Tabelas 8 e 9, podendo assim, trazer maior clareza às mudanças causadas nas propriedades mecânicas das nanofibras ao realizar as incorporações dos aditivos.

Os valores de Módulo de Young obtidos para todas as amostras indicam que as nanofibras possuem maior rigidez, sendo necessário realizar uma maior tensão para gerar uma deformação no material. Para formulações de PU 20%, o maior valor de Módulo de Young foi obtido para fibra de PU puro seguido da nanofibra de PU/AgNPs. Já para formulações de PU 24%, a fibra de PU puro obteve o valor mais baixo, enquanto a nanofibra PU/TiO₂-P25/AgNPs apresentou o maior valor.

Por sua vez, os valores de tensão máxima relacionam-se com a capacidade de resistência do material. Para ambas as concentrações de polímero, as nanofibras de PU puro apresentaram menor tensão máxima seguidas de um aumento com a

incorporação de TiO₂-P25 e AgNPs respectivamente. Ressalta-se que a incorporação das AgNPs no sistema eleva de forma expressiva a tensão máxima alcançada pelo material antes da ruptura. Ademais, é imprescindível comentar que as AgNPs melhoram significativamente as propriedades mecânicas das nanofibras, uma vez que possibilitam a promoção de uma separação física entre as fibras, podendo facilitar o deslize de uma sobre as outras.

O perfil de deformação para ambas as concentrações foi o mesmo. Apontando que nanofibras de PU puro sofrem pouca deformação até a sua ruptura. A incorporação tanto de TiO₂-P25 quanto AgNPs possibilitaram uma maior deformação do material, conseqüentemente as nanofibras contendo as duas incorporações apresentaram maior deformação.

Tabela 8 – Valores de Módulo de Young, tensão máxima e deformação em porcentagem das amostras de nanofibra PU 20%.

Amostra	Módulo de Young (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Deformação (%)
PU	4,417	32,44	15,58
PU/TiO₂-P25	0,622	32,59	65,26
PU/AgNPs	1,693	110,38	88,30
PU/TiO₂-P25/AgNPs	1,181	71,24	103,47

Tabela 9 - Valores de Módulo de Young, tensão máxima e deformação em porcentagem das amostras de nanofibra PU 24%.

Amostra	Módulo de Young (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Deformação (%)
PU	0,893	72,56	47,82
PU/TiO₂-P25	1,360	93,31	93,31
PU/AgNPs	1,695	135,61	127,77
PU/TiO₂-P25/AgNPs	2,128	149,24	157,80

As respostas mecânicas obtidas através do teste de tração são respostas interligadas com a morfologia das nanofibras. Enquanto nanofibras de PU puro e com incorporação de TiO₂-P25 apresentaram coalescência, gerando pontos concentrados

de polímeros ao longo da nanofibra, a incorporação de AgNPs resultou em nanofibras com fibras alongadas e mais homogêneas, o que permite maior deformação do material até a sua ruptura. Por outro lado, a nanofibra de PU/TiO₂-P25/AgNPs demonstrou semelhança em relação à tensão máxima com tecidos de algodão e poliéster, todavia apresentou menor valor de Módulo de Young, o que resulta em um material com maior elasticidade, e também com um percentual de deformação maior, o que possibilita o alongamento do material. Logo a nanofibra de PU/TiO₂-P25/AgNPs apresenta-se favorável para aplicação como um não-tecido de proteção.

6 CONCLUSÃO

As AgNPs sintetizadas exibiram tamanho hidrodinâmico médio de $36,14 \pm 0,305$ nm e potencial zeta de $-32,93 \pm 0,36$ mV, sendo estas mostraram-se estáveis por um período de 30 dias.

O estudo das propriedades físico-químicas das soluções a serem eletrofiadas viabilizaram a otimização dos parâmetros da eletrofiação para obtenção de fibras de melhor qualidade. A adição de aditivos isolados influenciou de maneira contrária a condutividade e a viscosidade, sendo que o TiO_2 -P25 levou a variações indesejáveis para eletrofiação, enquanto as AgNPs melhoraram essas propriedades. Por outro lado, a adição de ambos os aditivos mostrou um efeito sinérgico tanto na condutividade como na viscosidade, favorecendo a formação de nanofibras homogêneas. Além disso, a tensão superficial não foi influenciada pela presença dos aditivos.

Estudos morfológicos utilizando SEM evidenciaram que maiores concentrações de polímero geram fibras com maiores diâmetros. A incorporação de TiO_2 -P25 e AgNPs interfere de forma expressiva na morfologia das nanofibras, sendo que, em todos os casos, a incorporação de AgNPs otimizou a nanofibra formada, enquanto nanofibras de PU/ TiO_2 -P25/AgNPs apresentaram melhor homogeneidade em concentrações de PU 24%. Desse modo, mesmo que a presença de TiO_2 -P25 isoladamente tenha levado à formação de fibras de menor qualidade, na presença de AgNPs observaram-se fibras de alta qualidade, em consequência do efeito sinérgico dos dois aditivos.

Nos ensaios de TGA, não houve mudanças significativas nas propriedades térmicas e estabilidade das nanofibras produzidas, indicando que as incorporações realizadas não prejudicam as amostras. Já os ensaios de DSC mostraram que a temperatura de fusão se manteve próxima de $52,5^\circ\text{C}$ em todas as amostras.

As medidas de ângulo de contato mostraram que a nanofibra contendo combinação dos dois agentes incorporados tornou-se hidrofílica, reduzindo a resistência à água da nanofibra, mas favorecendo a sua atividade antimicrobiana. Ademais as propriedades mecânicas estudadas indicaram que as nanofibras possuem propriedades que possibilitam sua utilização no desenvolvimento de não-tecidos.

Em conjuntura de todos os resultados, evidencia-se o potencial da nanofibra PU/TiO₂-P25/AgNPs para o desenvolvimento de não-tecidos de proteção, visando como próximas etapas do trabalho experimentos utilizando espectroscopia de reflectância difusa para avaliar a ação bloqueadora de raios UV e testes biológicos *in vitro* a fim de identificar a sua atividade antimicrobiana.

7 PERSPECTIVAS

O sucesso da formação da nanofibra de PU/TiO₂-P25/AgNPs por meio dos experimentos realizados permitem visualizar as próximas etapas do trabalho. As análises estão em andamento e ainda pretende-se elucidar algumas questões relacionadas à interação entre TiO₂-P25 e AgNPs com a matriz polimérica de PU. Serão realizados testes de liberação e grau de intumescimento em diferentes pHs (5,4) para simular pH normal da pele e do câncer de pele respectivamente, com a finalidade de avaliar a qualidade do material. Na sequência, a avaliação biológica será realizada, com ensaios de Concentração Inibitória Mínima (CIM) e Ensaios de inibição fúngica, bactericida e virucida.

REFERENCIAS

1. SUNG, Hyuna *et al.* Global Cancer Statistics 2020: globocan estimates of incidence and mortality worldwide for 36 cancers in 185 countries. **CA: A Cancer Journal for Clinicians**, v. 71, n. 3, p. 209-249, 4 fev. 2021
2. Instituto Nacional de Câncer (Brasil). **Estimativa 2023: incidência de câncer no Brasil / Instituto Nacional de Câncer** - Rio de Janeiro: INCA, 2022.
3. HARTWELL, Leland.; KASTAN, Michael B. Cell cycle control and cancer. **Science**, [S.L.], v. 266, n. 5192, p. 1821-1828, 16 de. 1994.
4. VAGHARI-TABARI, Mostafa. *et al.* Signaling, metabolism, and cancer: an important relationship for therapeutic intervention. **Journal Cellular Physiology**, [S.L.], v. 236, n. 8, p. 5512-5532, 12 fev. 2021.
5. OHSHIMA, Kenji.; MORRI, Eiichi. Metabolic reprogramming of cancer cells during tumor progression and metastasis. **Metabolites**, [S.L.], v. 11, n. 1, p. 28, 2 jan. 2021.
6. DEBERARDINS, Ralph J.; CHANDEL, Navdeep S. Fundamentals of cancer metabolism. **Science Advances**, [S.L.], v. 2, n. 5, p. 1-18, 6 maio 2016.
7. KOBAYASHI, Hisataka *et al.* improving conventional enhanced permeability and retention (EPR) effects; what is the appropriate target? **Theranostics**, [S.L.], v. 4, n. 1, p. 81-89, 2014.
8. DZWIERZYNSKI, William. W.. Melanoma risk factors and prevention. **Clinics In Plastic Surgery**, [S.L.], v. 48, n. 4, p. 543-550, out. 2021.
9. JONES, Owain. T. *et al.* Recognising skin cancer in primary care. **Advances in Therapy**, [S.L.], v. 37, n. 1, p. 603-616, 16 nov. 2019.
10. VOLKOVOVA, Katatina *et al.* Associations between environmental factors and incidence of cutaneous melanoma. Review. **Environmental Health**, [S.L.], v. 11, n. 1, p. 1-13, 2012.
11. MULLENDERS, Leon H. F. Solar UV damage to cellular DNA: from mechanisms to biological effects. **Photochemical & Photobiological Science**, [S.L.], v. 17, n. 12, p. 1842-1852, dez. 2018.
12. GONZÁLEZ, Salvador *et al.* The latest on skin photoprotection. **Clinics in Dermatology**, [S.L.], v. 26, n. 6, p. 614-626, nov. 2008.

13. PREDA, Manuela Daniela *et al.* antimicrobial clothing based on electrospun fibers with zno nanoparticles. **International Journal Of Molecular Sciences**, [S.L.], v. 24, n. 2, p. 1629, 13 jan. 2023.
14. HU, Jinlian *et al.* A review of stimuli-responsive polymers for smart textile applications. **Smart Materials And Structures**, [S.L.], v. 21, n. 5, p. 053001, 18 abr. 2012.
15. BAJI, Avinash *et al.* Emerging developments in the use of electrospun fibers and membranes for protective clothing applications. **Polymers**, [S.L.], v. 12, n. 2, p. 492, 24 fev. 2020.
16. YANG, Enlong. *et al.* Nanofibrous smart fabrics from twisted yarns of electrospun piezopolymer. **Acs Applied Materials & Interfaces**, [S.L.], v. 9, n. 28, p. 24220-24229, 5 jul. 2017.
17. STRAMARKOU, Marina *et al.* Use of electrospinning for sustainable production of nanofibers: a comparative assessment of smart textiles-related applications. **Polymers**, [S.L.], v. 16, n. 4, p. 514, 14 fev. 2024.
18. SOUZA, Darliane Cs *et al.* Hydrophobic cellulose-based and non-woven fabrics coated with mesoporous TiO₂ and their virucidal properties under indoor light. **Carbohydrate Polymer Technologies And Applications**, [S.L.], v. 3, p. 100-182, jun. 2022.
19. YAMAN, Necla *et al.* Preparation and flammability properties of hybrid materials containing phosphorous compounds via sol-gel process. **Fibers And Polymers**, [S.L.], v. 10, n. 4, p. 413-418, ago. 2009.
20. RODRÍGUEZ-TOBÍAS, Heriberto *et al.* Long-term photo-degradation of nanofibrous composites based on poly(3-hydroxybutyrate) electrospun fibers loaded with zinc oxide nanoparticles. **Fibers And Polymers**, [S.L.], v. 23, n. 10, p. 2717-2724, 10 set. 2022.
21. AHMAD, Ishaq *et al.* Photoactive cotton fabric for UV protection and self-cleaning. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 9, n. 32, p. 18106-18114, 2019.
22. SHENG, Junlu *et al.* Electrospun nanofibers for waterproof and breathable clothing. in electrospinning: nanofabrication and applications. In: DING, Bin *et al.* **Electrospinning: Nanofabrication and Applications**: a volume in micro and nano technologies. SI: Wiliam Anfrew, 2019. Cap. 17. p. 543–570.

23. ANTUNES, Joana C. *et al.* Recent trends in protective textiles against biological threats: a focus on biological warfare agents. **Polymers**, [S.L.], v. 14, n. 8, p. 1599, 14 abr. 2022.
24. SHEIKH, Faheem A. *et al.* Electrospun antimicrobial polyurethane nanofibers containing silver nanoparticles for biotechnological applications. **Macromolecular Research**, [S.L.], v. 17, n. 9, p. 688-696, set. 2009.
25. LAKSHMAN, Lakshmi R. Preparation of silver nanoparticles incorporated electrospun polyurethane nano-fibrous mat for wound dressing. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, [S.L.], v. 47, n. 10, p. 1012-1018, 21 ago. 2010.
26. MAMTHA, V. *et al.* Electrospun PU/MgO/Ag nanofibers for antibacterial activity and flame retardancy. **Clothing And Textiles Research Jorunal**, [S.L.], v. 41, n. 3, p. 236-253, 16 abr. 2021.
27. PANT, Bishweshwar *et al.* Synthesis, characterization, and antibacterial performance of Ag-modified graphene oxide reinforced electrospun polyurethane nanofibers. **Carbon Letters**, [S.L.], v. 23, p. 17-21, 31 jul. 2017.
28. XUE, Jiajia *et al.* Electrospinning and electrospun nanofibers: methods, materials, and applications. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 119, n. 8, p. 5298-5415, 27 mar. 2019.
29. THAKKAR, Shreya *et al.* Electrospun polymeric nanofibers: New horizons in drug delivery. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, [S.L.], v. 107, p. 148-167, set. 2017.
30. TUCKER, Nick *et al.* The history of the science and technology of electrospinning from 1600 to 1995. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, [S.L.], v. 7, n. 2, jun. 2012.
31. Dreyer, J. P. **Produção e caracterização de membranas fluorescentes por coeletrofiação de soluções poliméricas com iodeto de (4-[4-(dimetilamino)estiril]-1-metilpiridínio)**. Tese (doutorado). Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.
32. FONG, H *et al.* Beaded nanofibers formed during electrospinning. **Polymer**, [S.L.], v. 40, n. 16, p. 4595-4592, jul. 1999.
33. KEIROUZ, Antonios *et al.* The history of electrospinning: past, present, and future developments. **Advanced Materials Technologies**, [S.L.], v. 8, n. 11, 2023.

34. BOMBIN, Adiran D. Juncos *et al.* Electrospinning of natural polymers for the production of nanofibres for wound healing applications. **Materials Science and Engineering: C**, [S.L.], v. 114, p. 110994, set. 2020.
35. ROSSIN, Ariane *et al.* TERAPIA FOTODINÂMICA EM ELETROFIAÇÃO: REVISÃO DE TÉCNICAS E APLICAÇÕES. **Química Nova**, [S.L.], v. 43, n. 5, p. 613-622, 14 abr. 2020.
36. AHMED, Farh Ejaz *et al.* A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications. **Desalination**, [S.L.], v. 356, p. 15-30, jan. 2015.
37. HU, Xiuli *et al.* Electrospinning of polymeric nanofibers for drug delivery applications. **Journal of Controlled Release**, [S.L.], v. 185, p. 12-21, jul. 2014.
38. PINCHUK, Leonard, *et al.* A review of the biostability and carcinogenicity of polyurethanes in medicine and the new generation of 'biostable' polyurethanes. **Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition**, [S.L.], v. 6, n. 3, p. 225-267, jan. 1995.
39. AKINDOYO, John O. *et al.* Polyurethane typers, synthesis and applications - a review. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 6, n. 115, p. 114453-114482, 2016.
40. ENGELS, Hans-Wilhelm *et al.* Polyurethanes: versatile materials and sustainable problem solvers for today's challenges. **Angewadte Chemie International Edition**, [S.L.], v. 52, n.36, p. 9422-9441, 24 jul. 2013.
41. HOWARD, Gary T. *et al.* Biodegradation of polyurethane: a review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, [S.L.], v. 49, n. 4, p. 245-252, jun. 2002.
42. HU, Jinlian *et al.* Characterization about the shape memory behaviour of woven fabrics. **Transactions of the Institute of Measurement and Control**, [S.L.], v. 29, n. 3-4, p. 301-319, ago. 2007.
43. ZHUO, Haitao *et al.* Preparation of polyurethane nanofibers by electrospinning. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 109, n. 1, p. 406-411, 28 mar. 2008.
44. HAIDER, Adawiyah J. *et al.* Review on: Titanium Dioxide Applications. **Energy Procedia**, [S.L.], v. 157, p. 17-29, jan. 2019.
45. MOELLMANN, Jonas *et al.* A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. **Journal Of Physics: Condensed Matter**, [S.L.], v. 24, n. 42, p.424206, 3 out. 2012.

46. RODGERS, Glen E. **Química Inorgânica Descritiva, de Coordenação e do Estado Sólido**. [S.L.]: Cengage Learning, 2017. v.1, p. 449-451. ISBN 978-85-221-2506-9.
47. YOUNIS, Sherif *et al.* Heterogeneous photocatalysis scalability for environmental remediation: opportunities and challenges. **Catalysts**, [S.L.], v 10, n. 10, p. 1109, 25 set. 2020.
48. TEIXEIRA, Cláudia de Almeida *et al.* Processos oxidativos avançados: conceitos teróricos. 3 ed. Campinas: Unicamp, 2004. 83 p.
49. SUN, Bo *et al.* Role of platinum deposited on tio2 in phenol photocatalytic oxidation. **Langmuir**, [S.L.], v. 19, n. 8, p. 3151-3159, 5 mar. 2003.
50. LEE, Kyung *et al.* Multifunctionality of poly(vinyl alcohol) nanofiber webs containing titanium dioxide. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 124, n. 5, p. 4038-4046, 29 nov. 2011.
51. SHNOUDEH, Abeer Jabra *et al.* Characterization, and Applications of Metal Nanoparticles. **Biomaterials And Bionanotechnology**, [S.L.], p. 527-612, 2019.
52. TOMA, Henrique. E. *et al.* The coordination chemistry at gold nanoparticles. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [S.L.], v. 21, n. 7, p. 1158-1176, 2010.
53. LANGER, Judith *et al.* Sensing using plasmonic nanostructures and nanoparticles. **Nanotechnology**, [S.L.], v. 26, n. 32, p. 322001, 24 jul. 2015.
- WIECHERS, Johann W. *et al.* Engineered Inorganic Nanoparticles and Cosmetics: Facts, Issues, Knowledge Gaps and Challenges. **Journal Of Biomedical Nanotechnology**, [S.L.], v.6, n. 5, p. 408-431, 1 out. 2010.
55. NAGANTHRAN, Ashwini *et al.* Synthesis, characterization and biomedical application of silver nanoparticles. **Materials**, [S.L.], v. 15, n. 2, p. 427, 6 jan. 2022.
56. SAKAI, Toshi *et al.* Mechanism of gold metal ion reduction, nanoparticle growth and size control in aqueous amphiphilic block copolymer solutions at ambient conditions. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [S.L.], v. 109, n. 16, p. 7766-7777, 31 mar. 2005.
57. GONZÁLEZ, A. L. *et al.* Size, shape, stability, and color of plasmonic silver nanoparticles. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [S.L.], v. 118, n. 17, p. 9128-9136, 15 abr. 2014.
58. MELO JUNIOR, Maurício Alves *et al.* Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. **Química Nova**, [S.L.], v. 35, n. 9, p. 1872-1878, 2012.

59. GÖRGÜLÜER, Hakan *et al.* AgNPs deposited TiO₂ coating material for superhydrophobic, antimicrobial and self-cleaning surface fabrication on fabric. **Journal of Coatings Technology and Research**, [S.L.], v. 18, n. 2, p 569-579, 11 nov. 2020.
60. BONAN, R. F. *et al.* In vitro antimicrobial and anticancer properties of TiO₂ blow-spun nanofibers containing silver nanoparticles. **Materials Science and Engineering: C**, [S.L.], v. 104, p. 109876, nov. 2019.
61. WOJCIESZAK, D. *et al.* Influence of the surface properties on bactericidal and fungicidal activity of magnetron sputtered Ti–Ag and Nb–Ag thin films. **Materials Science and Engineering: C**, [S.L.], v. 62, p. 86-95, maio 2016.
62. QIN, Yaqiong *et al.* Size control over spherical silver nanoparticles by ascorbic acid reduction. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.L.], v. 372, n. 1-3, p. 172-176, dez. 2010.
63. MALASSIS, Ludivine *et al.* One-step green synthesis of gold and silver nanoparticles with ascorbic acid and their versatile surface post-functionalization. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 6, n. 39, p. 33092-33100, 2016.
65. ROCHA, Marisa Cristina Guimarães *et al.* Low density polyethylene (LDPE) blends based on Poly(3-hydroxi-butyrate) (PHB) and Guar gum (GG) biodegradable polymers. **Polymers**, [S.L.], v. 25, n. 1, p. 42-48, fev. 2015.
66. ZHU, Li *et al.* PVP/Highly dispersed AgNPs nanofibers using ultrasonic-assisted electrospinning. **Polymers**, [S.L.], v. 14, n. 3, p. 599, 2 fev. 2022.
67. ÇAY, Ahmet; KUMBASAR, E. Perrin Akçakoca; AKDUMAN, Çigdem. Effects of solvent mixture on the morphology of electrospun thermoplastic polyurethane nanofibres. **Tekstil Ve Konfeksiyon**, [S.L.], v. 25, n. 1, p. 38-46, 9 fev. 2015.
68. DING, Yanhuai *et al.* Mechanical and electrochemical properties of TiO₂ modified polyurethane nanofibers. **Applied Physics A**, [S.L.], v. 129, n. 2, p. 129-162, fev. 2023.
69. TAN, Gamze *et al.* Synthesis and characterization of silver nanoparticles integrated in polyvinyl alcohol nanofibers for bionanotechnological applications. **Turkish Journal Of Biology**, [S.L.], v. 40, p. 643-651, 2016.
70. ANANCHAROENWONG, Erkasit *et al.* Thermo-mechanical and antimicrobial properties of natural rubber-based polyurethane nanocomposites for biomedical applications. **Polymer Bulletin**, [S.L.], v. 78, n. 2, p. 833-848, 27 fev. 2020.

71. HARDMAN, Sarah J. *et al.* Electrospinning Superhydrophobic Fibers Using Surface Segregating End-Functionalized Polymer Additives. **Macromolecules**, [S.L.], v. 44, n.16, p. 6461-6470, 25 jul. 2011.
72. MORTON, W. E; HEARLE, J.W.S. **Physical Properties of Textile Fibres**. 4 ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2008. 745 p.