UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE ENGENHARIA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

Guilherme Schiavão Padovani

Produção de fibras de PEO unidirecionais com incorporação de quitosana / Utilização de membranas de PVDF/TiO_2 como filtro fotocatalítico e antibacteriano

Ilha Solteira
2023

Guilherme Schiavão Padovani

Produção de fibras de PEO unidirecionais com incorporação de quitosana / Utilização de membranas de PVDF/TiO_2 como filtro fotocatalítico e antibacteriano

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia – UNESP - Campus de Ilha Solteira, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Orientador
Prof. Dr. Fernando R. de Paula

Ilha Solteira
2023

If I have seen further, it is by standing upon the shoulders of giants.

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

Padovani, Guilherme Schiavão.
P124p Produção de fibras de PEO unidirecionais com incorporação de quitosana / utilização de membranas de PVDF/TiO2 como filtro fotocatalítico e antibacteriano / Guilherme Schiavão Padovani. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2023
135 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química dos Materiais, 2023

Orientador: Fernando Rogério de Paula

Inclui bibliografia

1. Fibras poliméricas. 2. Fibras unidirecionais de PEO. 3. Filtro fotocatalítico. 4. PVDF/TiO2.

Amanda Sertori dos Santos
Bibliotecária - CRB/8-9061
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao Usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação

unesp

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Produção de fibras de PEO unidirecionais com incorporação de quitosana / Utilização de membranas de PVDF/TiO2 como filtro fotocatalítico e antibacteriano

AUTOR: GUILHERME SCHIAVÃO PADOVANI
ORIENTADOR: FERNANDO ROGERIO DE PAULA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Ciência dos Materiais, área: Química dos Materiais pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. FERNANDO ROGERIO DE PAULA (Participaçao Presencial)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Profa. Dra. LIGIA MARIA MANZINE COSTA (Participaçao Presencial)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Profa. Dra. MARCIA REGINA DE MOURA AOUADA (Participaçao Presencial)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Prof. Dr. DEUBER LINCON DA SILVA AGOSTINI (Participaçao Virtual)
Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNESP

Prof. Dr. CÍCERO RAFAEL CENA DA SILVA (Participaçao Virtual)
Instituto de Física / Universidade Federal do Mato Grosso do Sul - UFMS

Ilha Solteira, 07 de novembro de 2023

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus pais Estevam e Márcia e ao meu irmão Giovani que sempre me apoiaram a seguir meus sonhos e continuar na pós-graduação, sempre estiveram presentes mesmo nos momentos difíceis e não mediram esforços para que eu conseguisse chegar aonde estou hoje.

A minha namorada Isabela por toda dedicação e apoio que foram e são substanciais para que pudesse continuar seguindo em frente.

Ao prof. Dr. Fernando Rogério de Paula pelos conselhos, conversas, contribuições e por todos esses anos de orientação, por todo conhecimento que adquiri e que de certa forma me moldaram como pessoa e profissional.

Ao prof. Dr. Jose Antônio Malmonge sempre aberto e disposto a ajudar independente do assunto. Agradeço também pelas conversas e por todo carinho durante esses anos, que levo como exemplo de pessoa a ser seguido.

Ao prof. Dr. Alex Sanches que me ajudou a dar os primeiros passos nessa pesquisa e direcionou por onde deveria seguir, assim como as discussões de resultados a quem sou muito grato.

A prof. Dra. Márcia Aouada pelos conselhos, por auxiliar de diversas maneiras no desenvolvimento deste trabalho e que tem me acompanhado durante todo esse período desde as aulas de polímeros.

A prof. Dra. Maria Ângela e Larissa pelos conhecimentos adquiridos em relação aos testes bacterianos e pelas amostras cedidas, sempre disposta a nos receber no seu sítio.

A prof. Dra. Vera Lucia, docente da Unesp de Bauru, por realizar os testes de antibacterianos pela técnica pour plate.

Agradeço a todos do grupo de polímeros (GPOL), aos alunos discentes e egressos, que sem dúvidas foram vitais para construção desse trabalho, seja pelas conversas pessoais ou acadêmicas, além de todo auxílio para utilizar equipamentos, tratar dados e discutir resultados, meu muito obrigado a todos

A todos os professores, técnicos e alunos do DFQ que de maneira direta ou indireta ajudaram na minha formação acadêmica e pessoal seja pelas aulas ou auxílio no uso de equipamentos, sem essa ajuda seria impossível desenvolver este trabalho.

Por fim, a agência de fomento CAPES pelo acesso aos periódicos.

RESUMO

Fibras unidirecionais de Poli óxido de Etileno foram obtidas por meio das técnicas de fiação por *Dry spinning* e *Solution blow spinning (SBS)* a partir de soluções com clorofórmio e etanol. Através das micrografias foi visualizado a orientação das fibras e suas morfologias cilíndricas e uniformes, A difratometria de Raios-X (DRX) confirmou o alinhamento dos grãos cristalinos preferencialmente na direção da cadeia polimérica. As análises de DSC revelaram que as fibras obtidas por *Dry spinning* tiveram menor cristalinidade com a diminuição da concentração de PEO, mas as fibras por SBS não tiveram mudança significativa. Os testes de ensaio mecânico apontaram um aumento significativo na resistência a tração das fibras de PEO por *Dry spinning*, para as fibras por SBS tiveram ruptura deformação muito próximas, quando ca deformação foi reduzida em 14 vezes, quando comparadas ao filme de PEO. As incorporações de quitosana foram realizadas utilizando os parâmetros e técnica *Dry spinning*. Na solução foi possível incorporar até 500% de quitosana em relação a massa de PEO, no entanto para altas concentrações houve alterações significativas na morfologia das fibras que se tornaram mais rugosas e com diâmetros maiores. As fibras de PEO/quitosana impactaram negativamente nos ensaios de tração, já nos testes de molhabilidade essas fibras sofreram aumento do ângulo de contato. Na segunda parte do trabalho foram produzidas membranas de PVDF/TiO_2 para serem usadas no filtro fotocatalítico que foi utilizado para degradar o corante Rodamina B (RhB) e na descontaminação de águas contaminadas por bactérias. Nos testes com corante RhB a incorporação com 50% de TiO_2 nas fibras apresentou melhor eficiência, degradando 90% do corante em 160 minutos. Nessas fibras a difratometria de raios-X identificou picos referentes a fase β do PVDF e as fases anatase e rutilo do TiO_2, referente a incorporação P25. Verificou-se que um aumento da quantidade de TiO_2 proporcionou um decréscimo na tensão na ruptura e deformação das membranas e redução no ângulo de contato. Os ensaios biológicos foram realizados com a membrana de melhor eficiência fotocatalítica, 50% de incorporação de TiO_2. Os resultados mostraram que a exposição de no máximo 2 minutos foi o suficiente para matar as bactérias do tipo Escherichia coli e *Staphylococcus aureus* respectivamente.

ABSTRACT

Unidirectional Polyethylene Oxide (PEO) fibers were obtained through the techniques of Dry spinning and Solution Blow Spinning (SBS) from solutions containing chloroform and ethanol. Micrographs revealed the orientation of the fibers and their cylindrical and uniform morphologies. X-ray Diffraction (XRD) confirmed the alignment of crystalline grains preferentially in the direction of the polymeric chain. Differential Scanning Calorimetry (DSC) analyses revealed that fibers obtained by Dry spinning had lower crystallinity with decreasing PEO concentration, while fibers produced by SBS showed no significant change. Mechanical testing indicated a significant increase in the tensile strength of PEO fibers from Dry spinning, while SBS fibers exhibited rupture and deformation very close to each other, with a 14 times reduction in deformation compared to the PEO film.Chitosan incorporations were carried out using Dry spinning parameters and techniques. Chitosan could be incorporated up to 500% relative to the PEO mass in the solution. However, at high concentrations, significant changes in fiber morphology were observed, with increased roughness and larger diameters. PEO/chitosan fibers negatively impacted tensile tests, but in wettability tests, these fibers experienced an increase in the contact angle.In the second part of the study, PVDF/TiO2 membranes were produced for use in a photocatalytic filter employed for degrading Rhodamine B (RhB) dye and decontaminating water contaminated with bacteria. Tests with RhB dye showed that fibers with 50% TiO2 incorporation exhibited better efficiency, degrading 90% of the dye in 160 minutes. XRD identified peaks corresponding to the β phase of PVDF and the anatase and rutile phases of TiO2 (P25 incorporation) in these fibers. An increase in TiO2 content resulted in decreased tensile strength and deformation of the membranes, along with a reduction in the contact angle. Biological tests were conducted with the membrane exhibiting the best photocatalytic efficiency (50% TiO2 incorporation). Results showed that exposure for a maximum of 2 minutes was sufficient to kill Escherichia coli and Staphylococcus aureus bacteria, respectively.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Sistema Industrial utilizado para produção de fibras Melt, Dry e Wet spinning. 20
Figura 2- Aparato experimental da técnica (FSS) 22
Figura 3- Síntese do polióxido de etileno a partir do monômero óxido de etileno 23
Figura 4- Representação esquemática das estruturas da quitina e da quitosana 26
Figura 5- Monômero fluoreto de vinilideno e mero do PVDF. 27
Figura 6- Conformação da fase α do polímero PVDF 29
Figura 7- Conformação da fase β 29
Figura 8- Modelo de cristalização da micela franjada. 31
Figura 9- Representação do dobramento regular e irregular das cadeias poliméricas. 32
Figura 10- Estrutura esferulítica e representação das lamelas. 33
Figura 11- Estruturas cristalinas do TiO_2 34
Figura 12- Representação esquemática da fotoativação de um semicondutor e as formação de radicais oxidantes. 36
Figura 13- Diferença entre as constituições das paredes celulares entre bactérias Gram positivas e Gram negativas. 39
Figura 14- A) Ilustração da morte bactéria através da fotocatálise B) Mecanismos da atividade antimicrobiana desempenhada pelo TiO_2 na bactéria E. coli. 40
Figura 15- Filtro purificador Fit 230 43
Figura 16-Representação esquemática do filtro fotocatalítico adaptado para tratamento de água utilizando luz UV 44
Figura 17- Curva de tensão deformação esquemática de polímeros semicristalinos mostrando limite de escoamento e resistência a tração. 47
Figura 18- a- Pad nutritivo e placa de petri com tampa, b- Chromocult completo com a membrana filtrante. 49
Figura 19-Aparato utilizado nos ensaios bactericidas 50
Figura 20- Colônias de Escheria Coli e E. coli 51
Figura 21-Inóculos sobre as nanofibras de PVDF, em placa de 24 poços. 52
Figura 22- Sistema de excitação UV composto por 3 lâmpadas UV com altura variável. 53
Figura 23- Sistema de filtro com ciclo fechado para avaliação da atividade fotocatalítica. 54
Figura 24- Fibras unidirecionais de PEO obtidas pela técnica dry spinning 57
Figura 25- Morfologia das fibras unidirecionais obtidas por dry spinning amostra P2/3 com variação da distância de trabalho. 59
Figura 26- Morfologia das fibras unidirecionais obtidas por dry spinning amostra P2/4 com variação da distância de trabalho. 60
Figura 27-Morfologia das fibras unidirecionais obtidas por dry spinning amostra P2/5 com variação da distância de trabalho. 60

Figura 28- Morfologia das fibras unidirecionais obtidas por dry spinning amostra P2/6 com variação da distância de trabalho. 61
Figura 29- Comparação da largura média das de PEO fibras obtidas com 50 cm de distância de trabalho. 62
Figura 30- Viscosidade das amostras de PEO. 63
Figura 31 - Morfologia das fibras obtidas por PB2/16 com variação da pressão do gás a) 0,26 MPa e b) 0,4 MPa. 64
Figura 32- Morfologia das fibras obtidas por PB2/16 com variação da pressão do gás a) 0,26 MPa e b) 0,4 MPa. 65
Figura 33- Morfologia das fibras obtidas por PB2/18 com variação da pressão do gás a) 0,26 MPa e b) 0,4 MPa. 65
Figura 34-Morfologia das PB2/20 fibras obtidas com variação da pressão do gás a) 0,26 MPa e b) 0,4 MPa. 65
Figura 35- Largura médias das amostras obtidas pela técnica SBS utilizando a pressão de 0,40 MPa. 66
Figura 36- Comparação das amostras de PEO em três diferentes formas. 67
Figura 37- Difratograma de raios-X das amostras de PEO obtidas por dry spinning. 68
Figura 38- Alinhamento das cadeias polimérica durante o processo de fiação. 70
Figura 39- Difratograma de raios-X das amostras de PEO obtidas através do SBS (paralelas e perpendiculares ao feixe). 71
Figura 40- Termogramas (DSC) da entalpia de fusão do PEO dry spinning ... 72
Figura 41- Termogramas (DSC) da entalpia de fusão das fibras de PEO obtidas através da técnica SBS com diferentes concentrações. 74
Figura 42- TGA das fibras de PEO usando as técnicas dry spinning SBS. 75
Figura 43- Estudo da taxa de estiramento para as fibras de PEO unidirecionais utilizando a amostra P2/3. 77
Figura 44-Imagens das fibras unidirecionais de PEO durante o ensaio de tração a) regime elástico, b) limite de escoamento, c) regime plástico, d) limite de resistência a tração e e) pós rompimento de grande das fibras. 78
Figura 45- Ensaios de tração das fibras produzidas através da técnica dry spinning. 79
Figura 46-Ensaios de tração das fibras produzidas através da técnica SBS. .. 81
Figura 47-Ensaio de tração para o filme de PEO. 82
Figura 48- Partículas de quitosana utilizadas na incorporação do PEO. 84
Figura 49- Micrografias das fibras unidirecionais de PEO obtidas por dry spinning com incorporações de (a) 100%, (b) 200%, 300(%), 400(%) e 500(%) de quitosana em relação a massa de PEO 85
Figura 50-Diâmetro médio das fibras de PEO/quitosana obtidas por dry spinning. 86
Figura 51- Difratogramas de raios-X das fibras de PEO/quitosana. 87
Figura 52- Ensaio de tensão deformação para amostras de PEO com incorporações de Quitosana. 89
Figura 53- (a) Ângulo de contato das amostras de PEO puro e PEO com incorporações de quitosana e (b) mudança do ângulo de contato para as amostras de PEO quitosana em função do tempo. 90

Figura 54- Análise biológica das fibras de PEO-Quitosana utilizando E. coli e coliformes totais. a) amostra após coleta; b) PEO puro; c) PQ1/1; d) PQ 1/2; e) PQ1/3; f) PQ1/4; g) PQ1/5..... 92
Figura 55- Curvas de a) TG e DTG (b) das fibras de PEO/quitosana e das amostras de PEO e quitosana pura. 94
Figura 56- Micrografias obtidas pelo MEV das fibras de (a) PVDF puro; (b) PVDF/TiO_2-10%; (c) PVDF/TiO_2-20%; (d) PVDF/TiO_2-40%; (e) PVDF/TiO_2-50%; (f) PVDF/TiO_2-60%. 100
Figura 57-Correlação entre a viscosidade e o aumento do diâmetro médio das fibras através da incorporação de TiO_2. 103
Figura 58- Mapeamento de EDX na amostra PVDF/TiO_2-40 com ampliação de 30 mil vezes. 104
Figura 59-Mapeamento de EDX na amostra PVDF/TiO_2-50 com ampliação de 30 mil vezes. 104
Figura 60-Mapeamento de EDX na amostra PVDF/TiO_2-60 com ampliação de 30 mil vezes. 104
Figura 61- Mapeamento realizado por espectroscopia por energia (EDX) nas amostras (a) PVDF/TiO_2-10%; (b) PVDF/TiO_2-20%; (c) PVDF/TiO_2-40%; (d) PVDF/TiO_2-50%; (e) PVDF/TiO_2-60%. 106
Figura 62- Difratogramas das membranas de PVDF com diferentes massas de TiO_2. 107
Figura 63- Degradação da RhB em função do tempo de exposição para as membranas de PVDF e compósito PVDF/TiO_2, utilizando o sistema de filtro desenvolvido. 108
Figura 64- Resultados da cinética de degradação para as membranas compósito e PVDF puro. 110
Figura 65- Constantes de degradação da RhB para as membranas compósito de PVDF e PVDF/TiO_2. 111
Figura 66- Imagem das membranas antes e depois da exposição em luz UV. 112
Figura 67- Ciclos de reutilização da membrana PVDF/TiO_2-50. 112
Figura 68-Medidas do ângulo de contato para as membranas de PVDF puro e com incorporações de TiO_2. 113
Figura 69- Curvas obtidas durante os ensaios de tração das membranas de PVDF e PVDF/TiO_2. 115
Figura 70- Inóculo depositado sobre as membranas de PVDF. 116
Figura 71- Análises em triplicada, do crescimento de E. coli, após exposição à uma lâmpada a uma altura de 35 cm por 30 segundos. a) fibras de PVDF/TiO_2-50%, b) Fibras de PVDF. 117
Figura 72-Análise em triplicata, do crescimento de S. Aureus após exposição à uma lâmpada de UV em 30 segundos. a) fibras de PVDF/TiO_2-50%, b) Fibras de PVDF. 118
Figura 73-Análises em triplicada, do crescimento de *S. Aureus*, após exposição à uma lâmpada de UV, em 1 minuto a) fibras de PVDF/TiO_2-50%, b) Fibras de PVDF. 119
Figura 74- Meio de cultura (Chromocult) de coliformes totais e E. coli após o processo de filtração utilizando lâmpada UV e membrana de PVDF. 120

Figura 75- Meio de cultura de coliformes totais e E. coli após o processo de filtração com tempos deferente de permanência no filtro em ciclo fechado. .. 122
Figura 76- Quantidade de bactérias formadoras de colônia. 124

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Parâmetros utilizados para produção das fibras de PEO por dry spinning. 57
Tabela 2-Parâmetros utilizados para produção das fibras de PEO por SBS. .. 63
Tabela 3- Cálculo de cristalinidade das amostras de PEO dry por separação de área simples. 70
Tabela 4-Cálculo de cristalinidade das amostras de PEO SBS por separação de área simples. 72
Tabela 5- Valores de ΔHf e grau de cristalinidade obtidos das amostras de PEO obtidas por dry spinning. Valor de referência para o PEO cristalino foi 205 J/g. 73
Tabela 6- Valores de ΔHf e grau de cristalinidade das amostras de PEO obtidas pela técnica FSS. Valor de referência para o PEO cristalino foi 205,00 J/g[85]. . 75
Tabela 7-Resultados dos ensaios de tensão-deformação para fibras de PEO obtidas por dry spinning. 80
Tabela 8- Ensaios de tração das amostras produzidas por fiação por sopro em solução. 81
Tabela 9- Parâmetros utilizados para a obtenção das fibras de PEO quitosana 83
Tabela 10-Resultados dos ensaios de tensão-deformação para as fibras de PEO/quitosana. 89
Tabela 11- Parâmetros utilizados para a produção de membranas de PVDF/TiO_2. 99
Tabela 12- Constante de degradação da RhB para as membranas de compósito e PVDF puro. 110
Tabela 13- Resultados dos ensaios de tensão deformação para as membranas de PVDF e PVDF/TiO_2. 115
Tabela 14-Descrição dois ensaios bactericidas com o filtro de PVDF luz ultravioleta. 121
Tabela 15- Descrição dos ensaios bactericidas com o filtro de PVDF-TiO_2 com luz ultravioleta. 123

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 16

2. OBJETIVOS 18

2.1 Objetivo geral 18

2.2 Objetivo específico 18

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 19

3.1 *Dry spinning* 19

3.2 *Solution blow spinning* (SBS) 21

3.3 Polióxido de etileno (PEO) 23

3.4 Quitosana 25

3.5 Polifluoreto de vinilideno (PVDF) 27

3.6 Cristalização em polímeros semicristalinos 30

3.6.1 Modelo da micela franjada 31

3.6.2 Modelo das cadeias dobradas ou lamelas 31

3.6.3 Estrutura esferulítica 32

3.7 Dióxido de Titânio (TiO_2) 33

3.7.1 Fotocatálise heterogênea 34

3.7.2 Efeito antibacteriano da fotocatálise 38

4. MATERIAIS E MÉTODOS 41

4.1 Materiais 41

4.2 Obtenção das fibras de PEO por *Dry spinning* 41

4.3 Obtenção das fibras de PEO por *Solution blow spinning* 41

4.4 Obtenção das fibras de PVDF/TiO_2. 42

4.5 Desenvolvimento do filtro fotocatalítico 43

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 44

5.1 Difração de raios-X 44

5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 45

5.3 Calorimetria Exploratória Diferencial de Varredura (DSC) 45

5.4 Análise de viscosidade 45

5.5 Análises termogravimétricas (TG) 45

5.6 Avaliação das propriedades mecânicas 46

5.7 Espectroscopia de Uv-vis 47

5.8 Análise da tensão superficial 48

5.9 Análise da atividade bactericida 48

5.10 Método de inoculação microbiana em profundidade (Pour Plate Method) 51

5.11 Avaliação da atividade fotocatalítica 53
Capítulo I 55
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES 56
6.1 Produção das fibras de PEO por *dry spinning* 56
6.1.1 Produção das fibras de PEO por *Solution blow spinning* 62
6.1.2 Comparativo da difração de Raios-X (DRX) das amostras de PEO por *dry spinning* e SBS. 67
6.1.3 Análises térmica das fibras de PEO obtidas por *Dry spinning* e SBS. 72
6.1.4 Ensaios de tensão e deformação das fibras de PEO obtidas por *dry spinning*. 76
6.1.5 Ensaios de tensão deformação das fibras de PEO por SBS 80
6.2 Caracterização das fibras de PEO com incorporação de quitosana. 82
7. CONCLUSÃO 95
Capítulo II 97
8. RESULTADOS E DISCUSSÕES 98
8.1 Membranas compósito de PVDF/TiO_2 produzidas pelo método SBS. 98
8.1.1 Micrografia eletrônica de varredura nas membranas compósito de PVDF/TiO_2. 99
8.1.2 Análise estrutural e morfológica das membranas de PVDF/TiO_2 por EDX e DRX. 103
8.1.3 Ensaio fotocatalítico e reutilização das membranas de PVDF/TiO_2 no sistema como filtro. 108
8.1.4 Ângulo de contato das membranas de PVDF com incorporações de TiO_2. 113
8.1.5 Ensaio de tração das membranas de PVDF com incorporações de TiO_2 114
8.1.6 Avaliação das atividades antimicrobianas para as fibras de PVDF/TiO_2. 116
9. CONCLUSÃO 125
10. IMPACTO/RELEVÂNCIA CIENTÍFICO-SOCIAL 127
11. REFERÊNCIAS 128

1. INTRODUÇÃO

As tecnologias com foco na produção de materiais em escalas micro e nanométrica têm sido amplamente pesquisadas desde o século XIX, seja para fabricação de materiais puros ou em forma de compósitos.

Ao longo dos anos fibras de materiais poliméricos, que por definição possuem comprimento muito superior ao seu diâmetro e constituídas de moléculas longas que se estendem em uma única direção,[1] têm recebido considerável atenção. Esses materiais apresentam elevada área superficial, porosidade e maleabilidade, além de ser possível a incorporações de outros polímeros durante sua produção, formando blendas. Também podem ser formados compósitos agregando partículas à matriz polimérica. Essas versatilidades aumentam sua utilidade nos diferentes setores e suas aplicações multidisciplinares.

Para a fabricação de fibras poliméricas, diversas técnicas são utilizadas como *melt spinning*[2], *dry spinning*, *drawing*[3], síntese por molde[4], *electrospinning*[5]. Dentre as metodologias a técnica de *dry spinning* possui a maior facilidade na obtenção de fibras unidirecionais, sendo necessário apenas um bico injetor de solução polimérica e um coletor rotativo. Outra técnica, o *electrospinning,* também tem sido amplamente empregado para produzir micro e nanofibras unidirecionais. Essa técnica possui algumas limitações como por exemplo, baixa produção, necessidade de altas tensões e a necessidade da utilização de soluções poliméricas com alta constante dielétrica.

Visando contornar algumas das desvantagens do *electrospinning,* o método de fiação por sopro em solução (FSS) ou *Solution blow spinning (SBS)* utiliza como força motriz gás pressurizado, as fibras produzidas portanto não são influenciadas pela constante dielétrica da solução e pelo tipo de coletor como no *electrospinning*, sendo possível aumentar a produtividade, diminuir o custo, e capacidade de produzir fibras e membranas *in situ*.

Diversos polímeros tem sido utilizados para produção de fibras, o Poli (óxido de etileno) (PEO) geralmente é utilizado quando necessita-se de um polímero hidrossolúvel com características como a compatibilidade biológica, baixa toxicidade e capacidade de liberação de fármacos. Além do mais, as fibras de PEO apresentam excelentes propriedades mecânicas, possuindo alta

deformação na ruptura e alto módulo elástico. Fibras de PEO orientadas já são produzidas, mas em sua grande maioria apenas utilizando *electrospinning*[6], de modo que ainda faltam estudos analisando como diferentes técnicas influenciam sua produção e orientação.

Outras propriedades podem ser obtidas da sinergia do PEO com diferentes materiais, por exemplo, a incorporação de quitosana, um polissacarídeo derivado de fonte natural obtido pela desacetilação total ou parcial da quitina, faz com que as fibras de PEO tenha a capacidade de acelerar a cicatrização de feridas, estimular o sistema imunológico e ter ação bactericida[7].

Com a utilização da técnica SBS é possível obter membranas compósito utilizando diferentes polímeros e materiais inorgânicos que podem ser utilizadas como filtros, sensores óticos e elétricos, isolamento térmico e acústico. A obtenção de filtros com propriedades fotocatalíticas de PVDF/TiO_2 é de grande interesse, uma vez que este compósito possui boa estabilidade térmica e química além da capacidade de degradar matéria orgânica e eliminar bactérias quando excitado por meio da absorção de radiação UV.

A utilização de membranas fotocatalíticas é de grande interesse na purificação de água improprias para o consumo humanos. A ONU estima que mais 144 milhões de pessoas no mundo consumam água contaminada que podem causar doenças como diarreia, cólera, tifoide e pólio. Estas doenças são as causas de morte de mais de 485 mil pessoas por ano[8].

No Brasil o consumo de água sem tratamento adequado é um problema sistemático, muitas das vezes agravado pela utilização de poços subterrâneos muito próximos às fossas negras e fossas sépticas. Esse problema é acentuado em localidades como, favelas, assentamentos e nas zonas rurais, onde as políticas voltadas a saneamento básico é precária. No Brasil, cerca de 27% do esgoto produzido não é coletado e mais de 17% do que é coletado é descartado sem tratamento em fossas negras e sumidouros[9].

Como visto grande parte da população brasileira e mundial vive diariamente com o risco do contágio de patógenos nocivos proveniente do consumo de água contaminada. Portanto, é de grande interesse a produção de materiais de baixo custo e fácil utilização que possam atuar na purificação de água contaminada por bactérias e moléculas orgânicas tornando-as próprias para o consumo humano.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho buscou produzir e comparar fibras unidirecionais de PEO através de dois métodos diferentes *Dry spinning* e *Solution blow spinning.* Os resultados obtidos serviram como base na preparação de fibras com propriedades biocidas. Também foram preparadas fibras fotocatalíticas de PVDF/TiO_2 e sua eficiência no tratamento de água contaminada com material biológico foi avaliado.

2.2 Objetivo específico

Estudar e propor formas de obtenção de Fibras de PEO.

Comparar morfológica e estruturalmente as fibras obtidas pelos dois métodos.

Estudar a interação PEO/quitosana em fibras unidirecionais.

Quantificar a eficiência como biocida das fibras de PEO/quitosana

Aplicar o filtro para descontaminação de Coliformes totais, *E. coli* e *S. Aureus*. -

Analisar a influência da concentração de partículas de TiO_2 no comportamento mecânico e estrutural das fibras.

Estudar a utilização das fibras de PVDF/TiO_2 como filtro fotocatalítico e sua eficiência na morte de Coliformes totais, E. coli e S. Aureus.

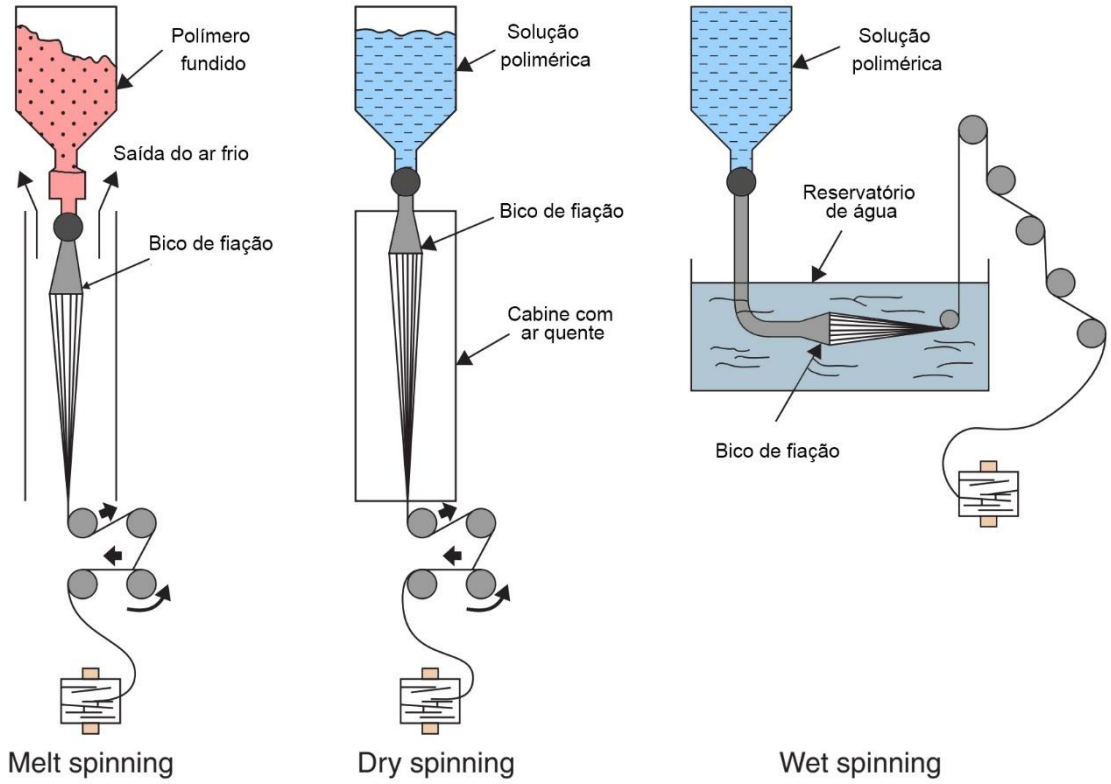
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 *Dry spinning*

As primeiras fibras manufaturadas foram descobertas acidentalmente por Schonbein em 1846 ao misturar uma solução de ácido nítrico e ácido sulfúrico em fibras de algodão[10]. A produção de fibras totalmente sintéticas, também descrita como a mais importante para o desenvolvimento das técnicas de fiação, foram desenvolvidas por W. H. Carother, durante 1928 a 1932, chegando à escala de produção comercial apenas em 1938[10]. Essas fibras foram nomeadas de nylon 66, sintetizadas a partir do ácido adípico e hexametilenodiamina.

Nos dias de hoje os aparatos para produção de fibras tiveram melhora na qualidade, precisão e escala de produção, no entanto, a metodologia utilizada ainda continua muito similar. Na Figura 1 está representado os três métodos mais utilizados para obtenção de fibras unidirecionais: *Melt spinning*: no processo da produção das fibras utiliza o polímero fundido e durante sua fiação existe a passagem de ar frio; *Dry spinning*: diferentemente do *melt spinning* por este método utiliza-se do polímero em solução que ao passar pela cabine de evaporação o ar quente auxilia na evaporação do solvente, que deve ocorrer na distância entre o bico e o coletor; Wet spinning: esta técnica produz fibras a partir do polímero solvatado. No processo a solução polimérica é ejetada do bico de fiação passa por um reservatório de água para extração do solvente e formação da fibra. Geralmente este processo é realizado quando o solvente possui baixa volatilidade juntamente com polímeros não solúveis em água.

Figura 1- Sistema Industrial utilizado para produção de fibras Melt, Dry e Wet spinning.



Fonte: Imura et. al[11].

A técnica de fiação por *dry spinning* geralmente é utilizada quando o polímero possui alguma alteração estrutural e morfológica caso seja fundido ou possui solubilidade em água impedindo a utilização por *wet spinning*[12]. A produção das fibras por *dry spinning* são preparadas pela solvatação do polímero, geralmente utilizando solventes voláteis como éter e acetona misturados com aditivos, formando uma solução viscosa que é depositada no funil de solução. Para que a solução chegue ao bico de fiação existem dois meios: por extrusão através de uma rosca ou pressionada por um êmbolo fazendo com a solução seja forçada a escoar pelo orifício do bico de fiação. As fibras que saem pelo bico são aquecidas na cabine de ar e estiradas por um ou vários cilindros de rotação, o que confere as cadeias poliméricas um aumento considerável de orientação.

As principais variáveis que afetam a produção de fibras por *dry spinning* são a viscosidade da solução, a temperatura e a velocidade de estiramento. A

viscosidade da solução, determinada pela massa do polímero e pelo solvente, deve ser equilibrada para evitar a quebra das fibras durante a fiação. A temperatura influencia a viscosidade da solução e precisa ser controlada para evitar a ruptura das fibras durante o processo. A velocidade de estiramento determina o diâmetro e a morfologia das fibras, sendo necessário encontrar um equilíbrio para obter fibras de qualidade. A otimização dessas variáveis é essencial para a produção eficiente de fibras por *dry spinning*.

3.2 *Solution blow spinning* (SBS)

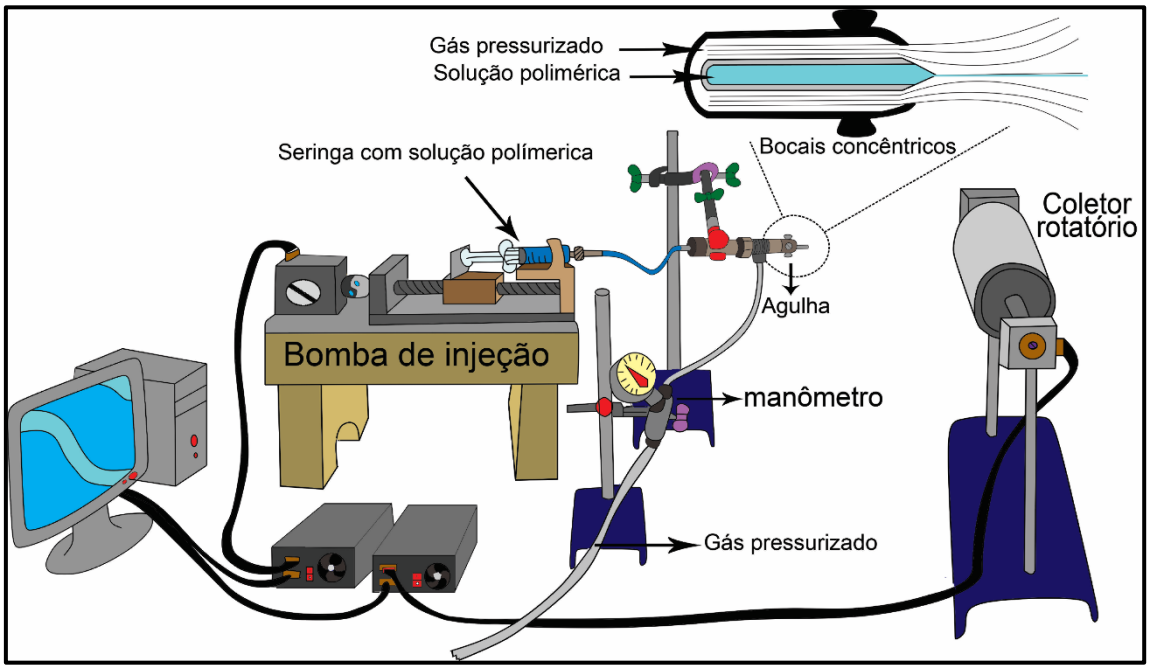
No século passado, houve um aumento significativo na demanda por polímeros, o que levou a um aumento nas pesquisas voltadas para o desenvolvimento de materiais e compósitos poliméricos com características, funcionalidades e morfologias não encontradas em filmes convencionais. Entre esses materiais, as micro e nanofibras têm sido extensivamente estudadas com uma variedade de polímeros puros e compósitos[13].

Para a produção desses polímeros fibrados, a técnica de eletrofiação (*electrospinning*) tem sido amplamente utilizada. No entanto, essa técnica apresenta algumas desvantagens significativas, tais como a necessidade de campos elétricos que variam de alguns quilovolts a dezenas de quilovolts para a produção das fibras, a exigência de soluções poliméricas com alta constante dielétrica e a impossibilidade de produzir as fibras in situ para uso imediato.

Com o objetivo de aprimorar a técnica de *electrospinning*, Medeiros et. al. [14] desenvolveu a técnica SBS, que apresenta vantagens significativas. A SBS é um processo similar ao *electrospinning* e ao *melt spinning*, permitindo a obtenção de fibras com diâmetros comparáveis a essas técnicas. No entanto, a SBS oferece benefícios adicionais, como a capacidade de trabalhar com uma ampla variedade de polímeros, possibilitando a produção in situ. Além disso, a técnica apresenta uma taxa de produção elevada, proporcional à taxa de injeção e utiliza gás como força motriz, o que a torna segura e fácil de manusear.

Na Figura 2 está ilustrado um exemplo do aparato utilizado para a produção de fibras através da técnica SBS. O aparato possui um controlador computadorizado, fonte de gás comprimido, bomba para injeção da solução, uma agulha com bocais concêntricos e o coletor que pode ser rotatório ou não.

Figura 2- Aparato experimental da técnica (FSS)



Fonte: Elaborado pelo autor

No processo de obtenção das fibras poliméricas, o polímero é diluído em um solvente e após a total solubilização é inserida em uma seringa. Em seguida, a seringa é acoplada na bomba de injeção, que injeta a solução no bocal concêntrico interno. A solução que sai do bocal é acelerada por uma corrente de gás que chega ao coletor na forma de fibras[1516].

Algumas variáveis são importantes na obtenção das fibras utilizando a técnica SBS, tais como, a taxa de injeção da solução polimérica, sua viscosidade e a pressão do jato de ar. A baixa viscosidade da solução pode levar a formação de fibras com diâmetros muito variados ou mesmo a não formação. Outra consequência da baixa viscosidade é a formação de contas devido à baixa resistência ao estiramento sofrido na ponta da agulha[17,18].

O aumento da taxa de injeção pode aumentar a produção, no entanto é possível que ocorra à obstrução do bocal gerando a formação de contas devido ao excesso de solução, já a baixa taxa de injeção pode gerar a descontinuidade do jato e prejudica a formação das fibras. A pressão do gás insuficiente pode levar a não evaporação total do solvente acarretando a ocorrência do efeito *solding*, ou seja, as fibras coalescem umas sobre as outras tendo um aspecto de

solda. Com o excesso de pressão do gás pode ocorrer turbulências que dificultam a deposição das fibras no coletor.

Outro aspecto importante de se analisar na preparação das fibras é a distância de trabalho, ou seja, a distância entre o coletor e o bocal. Dependendo do solvente utilizado ou mesmo da sua concentração.

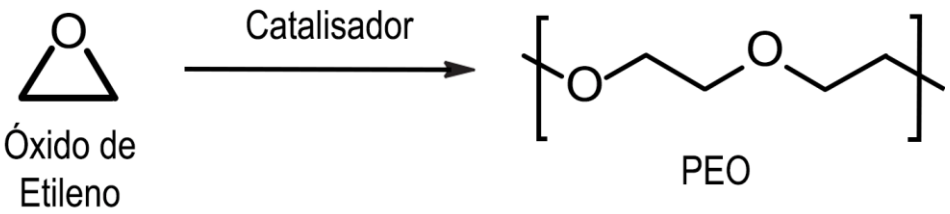
O conhecimento dos parâmetros utilizados na formação das fibras discutidos acima, permitiu, de certa forma a utilização da técnica SBS nas mais diversas áreas de pesquisa, como exemplo na medicina. As fibras produzidas por Gao et. al.[19] foram testadas in situ em um fígado de porco mostrando a boa adesão das fibras de PCL (Policaprolactona) à superfície do órgão e em uma cirurgia laparoscópica no fígado lesionado com cola de α-cianoacrilato foi possível verificar bom espalhamento das fibras e impedimento do sangramento no local da ferida.

Um dos problemas da técnica SBS, como citado no review de Gao et. al.[20] é a aleatoriedade das fibras, alta variação do diâmetro, baixa resistência das fibras aleatoriamente dispersas se comparadas à filmes de mesmo polímero e fibras poliméricas com alto diâmetro médio, portanto buscou-se neste trabalho a produção de fibras unidirecionais e com baixa variação do diâmetro.

3.3 Polióxido de etileno (PEO)

O Polióxido de Etileno (PEO) é um poliéster semicristalino sintetizado a partir do óxido de etileno Figura 3, o método mais utilizado é a polimerização com iniciadores aniônicos. Embora o PEO tenha a mesma estrutura do polietileno glicol -[CH_2CH_2O]- o PEG recebe essa nomenclatura em polímeros que possuem menor grau de polimerização e consequentemente uma massa molar menor, aproximadamente 20.000 g/mol[2122].

Figura 3- Síntese do polióxido de etileno a partir do monômero óxido de etileno



Fonte: Adaptado Thompson[23].

A aplicação do PEO ocorre tanto no âmbito de pesquisa quanto nas aplicações industriais. Esta ampla aplicabilidade se dá a sua alta solubilidade em água, baixa toxicidade, comportamento viscoelástico quando utilizado como líquido para adesão, boa estabilidade quando diluído e biocompatível. Na área biomédica é usado como reguladores também utilizado na indústria médica e farmacêutica para sistemas com liberação de fármacos, fluídos em dentaduras, goma espessante, filmes para recuperação de tecidos danificados e muitas outras aplicações[24,25,26,27,28].

A classificação do PEO é de um polímero dúctil e apresenta alta elongação assim como capacidade de orientar suas cadeias, fator que é intensificado quando aquecido ou quando está em solução. Sua célula unitária é classificada como monoclínica com dimensões de a = 7,96 Å, b = 13,11 Å e c = 19,39 Å[29,30].

Uma das interessantes aplicações do PEO é como matriz em eletrólitos sólidos para produção de células fotoelétroquímicas emissoras de luz – *light-emitting electrochemical cell (LECs)*. Na produção de LECs o uso do PEO se deve principalmente à sua boa capacidade de solvatar cátions de metais alcalinos como Li, contidos em sais como trifalto de lítio (TriLi), bis(oxalato)borato de lítio (LiBOB) e Hexafluoroastato de lítio $LiAsF_6$. A característica de boa solvatação desses cátions é possibilitada pela baixa barreira torcional das ligações C-C e C-O e aos átomos de oxigênio posicionados ao longo da cadeia polimérica que cria uma região de solvatação em torno dos cátions. Portanto para a sua aplicação na produção de LECs se busca uma diminuição da cristalinidade do PEO para que não haja dificuldade ou impedimento na injeção dos portadores de carga quando aplicado o campo elétrico na matriz[31,32].

Devido a facilidade em encontrar o PEO nas mais diversas massas moleculares, podendo chegar a 8 milhões, este parâmetro é um importante fator para sua utilização como soluções para produção de fibras e membranas utilizando as mais variadas técnicas de produção. Por exemplo a produção de fibras por *electrospinning*, *solution blow spinning* e *dry spinning* estão intimamente ligadas a viscosidade, que possui relação direta entre a massa molecular do polímero e a interação com o solvente.

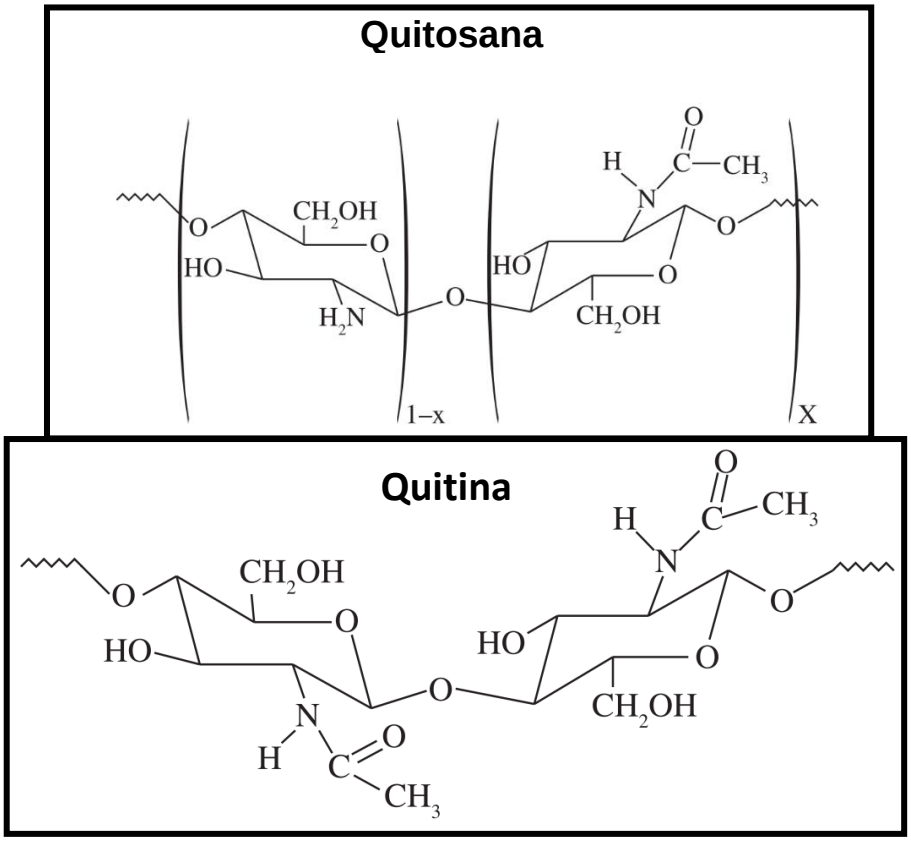
As boas características biocompatíveis e estabilidade do PEO possibilitam sua utilização em conjunto com diversos materiais. São incorporados materiais com amido para fortificação, quitosana para inibição bacteriana, celulose e óleos essenciais[33,34] para diversas aplicações. Embora a maioria dos trabalhos utilize a técnica de *electrospinning* para obtenção de fibras com diferentes materiais incorporados, em geral a técnica possibilita a obtenção de fibras com baixa proporção em relação a massa do PEO, menores que 20% com drástica diminuição da resistência mecânica.

3.4 Quitosana

A quitina é um polissacarídeo de origem animal encontrado em abundância na natureza atrás apenas da celulose. A quitina possui estrutura similar a celulose diferindo-se apenas pela troca da hidroxila em cada um dos monômeros pelo grupo acetamida ($NHCOCH_3$). De origem animal a quitina é encontrada em exoesqueletos de diversos crustáceos como camarões, lagostas e caranguejos, também presente em insetos, artrópodes e na parede celular de alguns fungos. Atualmente a maior parte da quitina utilizada comercialmente advém da carapaça de crustáceos que equivale de 15-20% da sua constituição total[35].

Para a obtenção da quitosana a partir da quitina, a forma mais utilizada é através da desacetilação das moléculas de quitina em solução alcalina[36]. No processo, quando a desacetilação chega a 50%, o polímero resultante se torna solúvel em soluções com ácidos fracos e o produto formado é chamado de quitosana. Os três fatores principais para a produção da quitosana é a concentração da solução alcalina, temperatura e tempo de reação. Estes três fatores fazem com que a quitosana totalmente desacetilada seja dificilmente obtida. Um tempo maior de reação pode colaborar, no entanto, pode levar a despolimerização da cadeia[37,38]. Na Figura 4 é apresentado, as estruturas da quitina e da quitosana.

Figura 4- Representação esquemática das estruturas da quitina e da quitosana



Fonte: Goy[39].

A presença dos grupos amino desacetilados na quitosana permite uma melhor aplicabilidade, solubilidade e reatividade quando comparada a quitina, além de possuir biocompatibilidade, biodegradabilidade, permeabilidade seletiva, ação polielétrolítica, com aplicações em áreas como regeneração de tecidos, membranas artificiais, cosméticos e antibacteriana[40]. Por se tratar de um biopolímero, que pode ser obtido como subproduto (ex: casca do camarão), permite aplicações com baixo custo e de fácil suprimento, contudo para anos apresenta alguns problemas em sua aplicação por ser altamente alergênico.

Outra funcionalidade da quitosana é a sua capacidade antibacteriana. Esta capacidade tem sido estudada com a utilização de vários tipos de bactérias, fungos e algas, seja *in vitro* ou *in vivo.* Embora haja estudos descrevendo a quitosana como antibacteriana, alguns trabalhos mais recentes têm classificado a quitosana como bacteriostática, mas o mecanismo ainda possui divergências. O modelo mais aceito é de que há uma interação entre os grupos protonados de (NH^{+}_{3}) com a parede celular levando a dois caminhos possíveis, promovendo

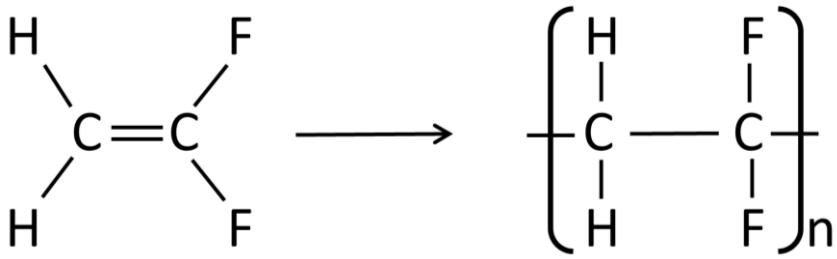
mudanças na permeabilidade da membrana e assim desequilíbrio osmótico e/ou pela hidrólise dos peptidoglicanos na parede dos microorganismos[41,42].

A quitosana pode ser introduzida para liberação controlada de fármacos, como relatado por Hassan et. al.[43] e tem sido extensivamente estudada por ser considerada o único polissacarídeo alcalino natural com biocompatibilidade adequada em pesquisas para tratamentos das doenças de Alzheimer[44] e Parkinson[45]. Kandil et. al.[46] utilizaram um complexo de hidrobrometo de galantamina com quitosana e aplicaram em ratos via nasal. Após 30 dias os pesquisadores verificaram que não houve nenhuma resposta inflamatória e que a quitosana não afetou a neuroatividade da galantamina mostrando possuir dupla ação para doença de Alzheimer: restauração da transmissão colinérgica e proteção neural.

3.5 Polifluoreto de vinilideno (PVDF)

Um outro polímero utilizado na produção de fibras é o poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF). Este polímero é classificado como um termoplástico pertencente à família dos fluoropolímeros. É um polímero sintético produzido por reação de poliadição utilizando o monômero 1,1-difluoroetileno Figura 5[47]. A polimerização do PVDF ocorre em suspensão ou em emulsão à temperaturas de 10-150 °C e pressões de 10-130 atm. A partir do polímero pronto é possível processá-lo e moldá-lo de diversas formas, como película, folha, sopro ou extrusão[48,49,50].

Figura 5- Monômero fluoreto de vinilideno e mero do PVDF.



Fonte: Adaptado Saxena[47].

Dentre suas aplicações, grande parte está na produção de dispositivos piezoelétricos, capacidade essa de produzir ou gerar uma carga elétrica através

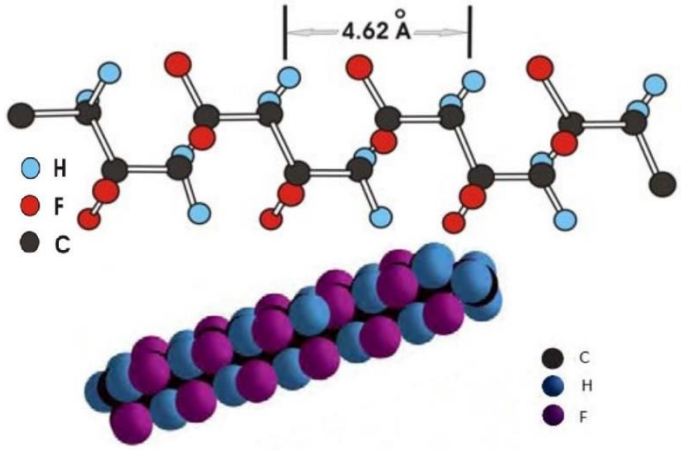
de uma deformação mecânica. Esta propriedade possibilita a produção de sensores e geradores de energia como demonstrado no trabalho de Huang et. al. [51] que aumentaram a resposta piezoelétrica do PVDF utilizando um estiramento biaxial como forma de orientar a fase amorfa presente nos filmes. Devido a sua resistência térmica e química resultado da estabilidade das ligações C-F e C-C[1], as quais possuem elevada energia de ligação, 552 KJ/mol e 607 KJ/mol, respectivamente as membranas de PVDF são utilizadas como filtros em diversas áreas[52].

A cristalização do PVDF, a partir de seu estado fundido ou em solução, forma estruturas esferulítica e devido ao pequeno raio do flúor, que permite rearranjos conformacionais das cadeias poliméricas, possui polimorfismo. As fases cristalinas mais comuns são alfa - α, beta - β, gama - γ e delta – δ. Destas quatro fazes cristalinas, a fase α (não polar) é a mais comum e pode ser obtida a partir da cristalização do polímero fundido. A fase β (polar) é a mais importante por apresentar características piezoelétricas[53,54].

A fase α é o polimorfo mais comum devido sua obtenção através do polímero resfriado ou por evaporação de solvente que pode ser N,N, dimetilformamida (DMF) ou dimetilacetamida (DMAc) em temperaturas entre 80 a 120 °C sendo considerada a fase mais termodinamicamente estável. Nesta fase as moléculas estão dispostas numa configuração helicoidal do tipo trans-cis (TCTC-) (veja a Figura 6) ao longo da cadeia polimérica, permitindo um maior afastamento entre os átomos de flúor. A célula unitária da fase α possui uma estrutura cristalina ortorrômbica, com dimensões a = 4,96 Å, b = 9,64 Å e c = 4,62 Å[55,56].

[1] A estabilidade é melhorada pelo efeito de “blindagem” dos átomos de flúor, que estão posicionados entorno da cadeia principal do polímero.

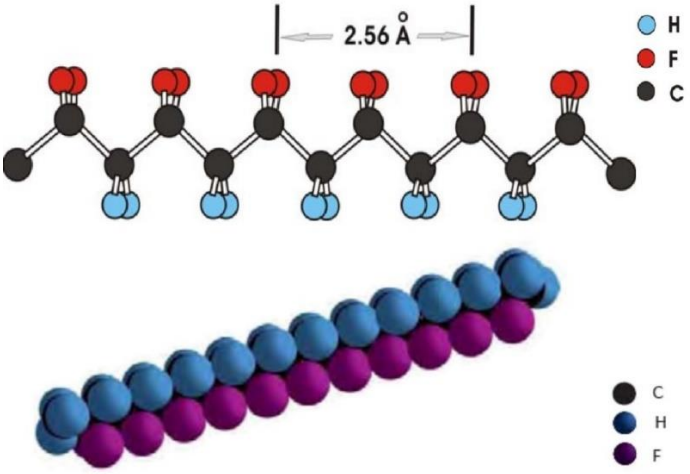
Figura 6- Conformação da fase α do polímero PVDF



Fonte: Adaptado Bar-Cohen[57].

O polimorfo β é a fase mais desejável do ponto de vista piezo e piroelétrico por seu momento dipolar elevado (7,0x10^{-28} Ccm)[58]. Normalmente obtida por estiramento da fase α a temperatura inferior a 100 °C, essa fase é caracterizada por possuir os átomos de flúor alinhados do mesmo lado da cadeia e os hidrogênios opostos, caracterizando uma conformação do tipo *"all-trans"* planar do tipo zig-zag (TT), como ilustrado na Figura 7. Sua estrutura é ortorrômbica com dimensões a= 8,58 Å, b= 4,91 Å e c= 2,56 Å[59,60].

Figura 7- Conformação da fase β



Fonte: Adaptado Bar-Cohen[57].

As fases γ e δ também são fases polares, mas com um momento de dipolo menor que a fase β, o polimorfo γ pode ser obtido cristalizando o polímero a

temperaturas acima de 160 °C. O arranjo conformacional da fase γ é do tipo $T_3CT_3C^-$ (a cada três conformações trans existe uma conformação cis), e seu empacotamento da célula unitária é uma estrutura monoclínica com as dimensões a = 4,96 Å, b = 9,58 Å e c = 9,23 Å e um ângulo β = 93°.

O polimorfo δ possui a conformação da sua cadeia na forma trans-cis (TCTC), essa fase pode ser obtida aplicando um intenso campo elétrico em um material que possua fase α, o que faz com que haja uma inversão dos dipolos em um filme tornando-a polar. A célula unitária possui uma estrutura ortorrômbica com as dimensões a = 4,96 Å, b =9,64 Å e c =4,62 Å.

3.6 Cristalização em polímeros semicristalinos

Os polímeros semicristalinos como, no caso do PVDF, se diferem de outros sólidos cristalinos pois são constituídos de longas cadeias poliméricas, ao longo dessas cadeias existem regiões cristalinas e amorfas interconectadas. A total transformação cristalina é impossível de ser obtida pois apenas uma parte das cadeias conseguirão se cristalizar de modo que sempre haverá parte do conteúdo amorfo[61].

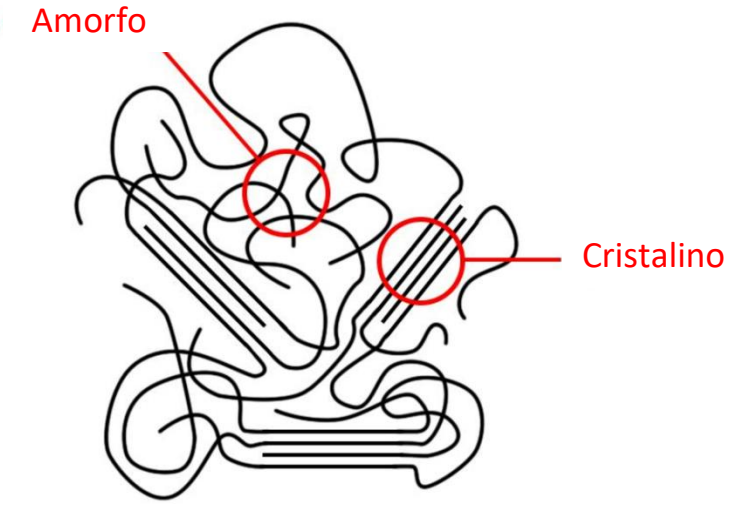
Dentre os fatores que influenciam a cristalinidade dos polímeros podem ser citados como principais o tipo de estrutura, a presença de impurezas e as condições de cristalização. Em polímeros lineares é observável maiores índices de cristalinidade quando comparados a polímeros com grupos laterais e/ou ramificações. A incorporação de partículas assim como algumas blendas podem funcionar como reforço da sua estrutura, mas de modo geral o excesso de partículas tende a diminuir a resistência e a cristalinidade do polímero[62].

A cristalinidade tem correlação com as propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas dos polímeros semicristalinos, o arranjo com que as regiões cristalinas e amorfas se intercalam podem variar para diferentes polímeros possuindo três principais estruturas.

3.6.1 Modelo da micela franjada

Este modelo é considerado um dos primeiros a descrever a morfologia dos polímeros semicristalinos. O termo, micela franjada, surgiu por voltar de 1920 e descreve a coexistência de duas fases distintas, as regiões ordenadas, que são constituídas por diferentes cadeias alinhadas de maneira paralela, e as regiões amorfas que são desordenadas e orientadas aleatoriamente devido à má cristalização. A Figura 8 ilustra o arranjo da micela franjada, nesse modelo a cristalinidade é atribuída a quantidade de cadeias orientadas em meio a aleatoriedade dos segmentos mal cristalizados[63,64].

Figura 8- Modelo de cristalização da micela franjada.



Fonte: Adaptado Kavesh[63].

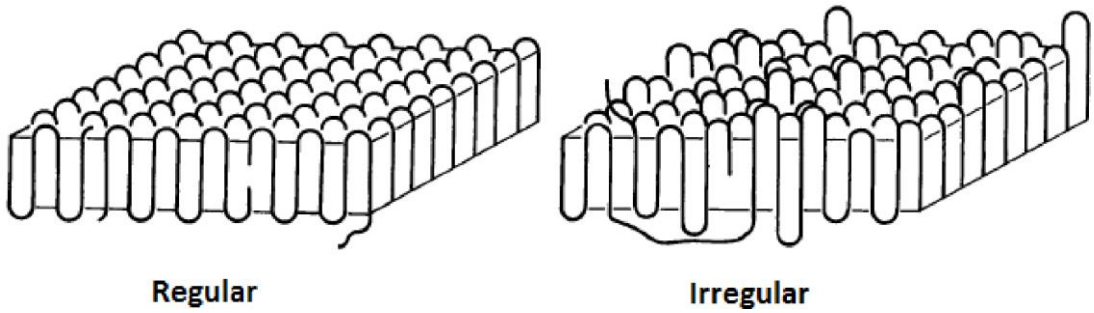
De modo geral o modelo descrevia bem o comportamento de alguns polímeros lineares, mas não considerava outros aspectos como dobramento de cadeia e a ocorrência de cristalitos maiores como os esferulitos.

3.6.2 Modelo das cadeias dobradas ou lamelas

A partir de 1950, com a evolução da microscopia eletrônica, se pode analisar os monocristais poliméricos e foi possível encontrar pequenas placas da ordem de 100 a 200 Å chamadas de lamelas, As lamelas foram então definidas como uma grande concentração de cadeias polimérica dobradas orientadas na direção da superfície formando um plano de cadeias dobradas (veja a Figura

9[65]). O dobramento das cadeias poliméricas não resulta na cristalização perfeita devido a imperfeições no plano superior e inferior da lamela, resultando em uma superfície menos lisa na dobra onde a reentrada da cadeia para a lamela[66].

Figura 9- Representação do dobramento regular e irregular das cadeias poliméricas.



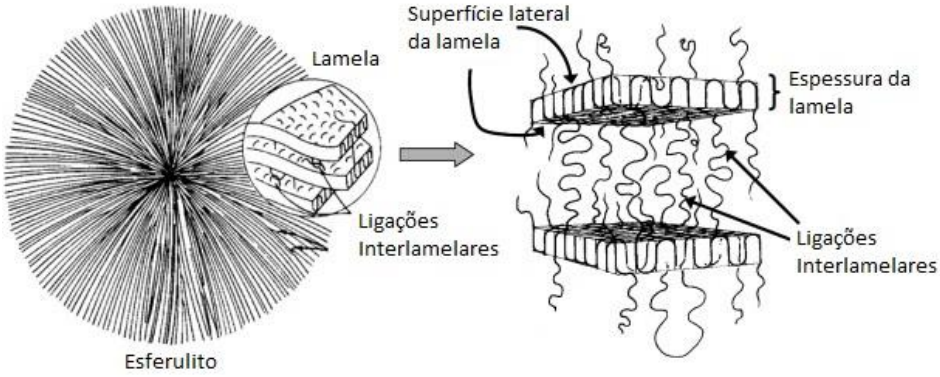
Fonte: Adaptado de Akcelrud[65].

3.6.3 Estrutura esferulítica

Em alguns polímeros, além das estruturas descritas anteriormente, é possível observar um ordenamento macroscópico onde lamelas são projetadas de um centro comum formando uma estrutura conhecida como esferulitos.

Os esferulitos consistem em um conjunto de finas lâminas – ou lamelas, que durante a cristalização crescem a partir de um centro comum podendo divergir e ramificar, que confere uma forma radial simétrica aos esferulitos. Observe na Figura 10 que há material amorfo dentro desses lamelas O comprimento das lamelas é muito maior que seu diâmetro (da ordem de 100 vezes), assim, acredita-se que as cadeias estejam dobradas no interior dos esferulitos[64,65,67].

Figura 10- Estrutura esferulítica e representação das lamelas.



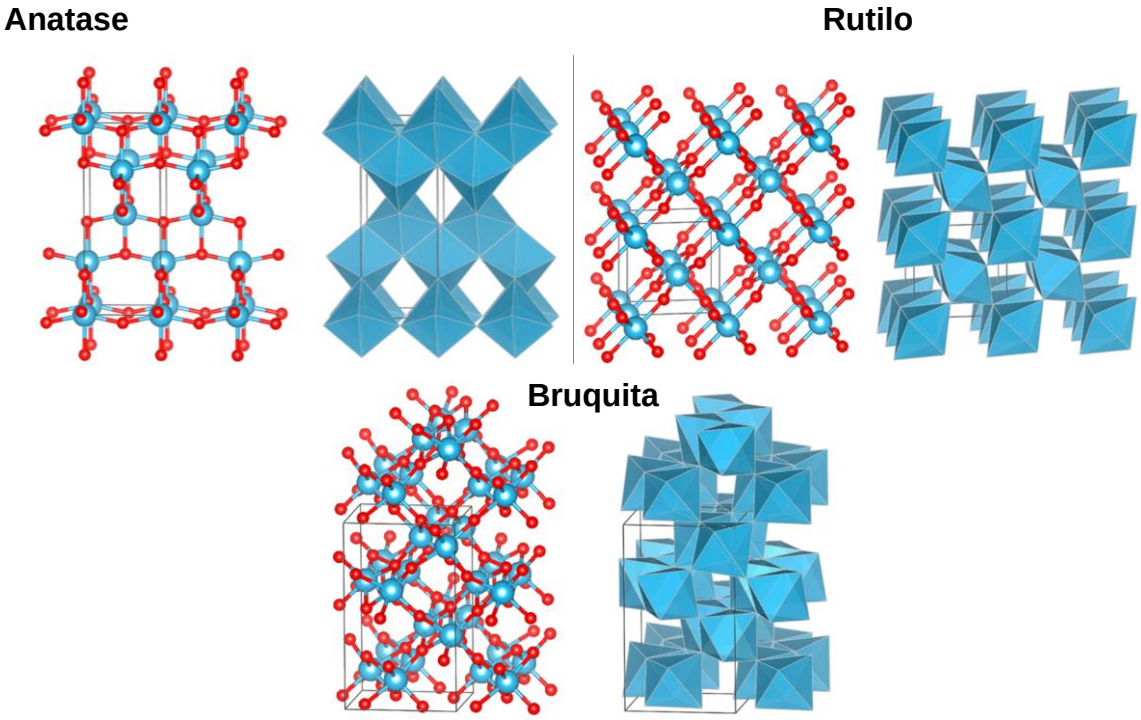
Fonte: Adaptado Broadhurst[67].

3.7 Dióxido de Titânio (TiO_2)

O TiO_2 é um óxido semicondutor que tem sido extensivamente estudado e utilizado nas últimas décadas, dentre suas áreas de estudo podemos citar células fotovoltaicas[68], produção de hidrogênio[69], liberação controlada de fármacos[70], degradação de contaminantes orgânicos[71], materiais auto limpantes[72] e agente bactericida[73]. Além de sua aplicação científica o TiO_2 também pode ser encontrado em produtos como corantes alimentícios, pasta de dente, pigmento para tintas brancas e protetor solar. Sua vasta utilização na indústria se deve ao seu baixo custo de produção e por ser atóxico.

Entre suas características o TiO_2 possui polimorfismo apresentando três principais fases distintas que são anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e bruquita (ortorrômbica) (veja a Figura 11). As fases anatase e bruquita são metaestáveis e podem ser convertidas na fase rutilo utilizando tratamentos térmicos à altas temperaturas. A fase rutilo é a mais termodinamicamente estável podendo aparecer entre as 400 a 700 °C, dependendo de sua forma de síntese[74].

Figura 11- Estruturas cristalinas do TiO_2



Fonte: Zhang[75]

Cada uma das fases do TiO_2 possui características distintas, dentre as três fases descritas a anatase é o polimorfo mais estudado devido a possuir alta mobilidade eletrônica, baixa constante dielétrica e baixa densidade quando comparada as outras fases. O *band gap* dos das diferentes fases variam na região do ultravioleta, de aproximadamente 3,2; 3,0 e 3,13 eV para anatase, rutilo e bruquita respectivamente. A fase Bruquita é a menos estudada devido a sua instabilidade térmica e dificuldade de caracterização. As fases anatase e rutilo, dependendo do uso, também podem ser produzidas em conjunto afim de melhorar a eficiência fotocatalítica Su Ren[76] investigou essa sinergia entre a fase anatase e rutila e conseguiu um aumento na eficiência fotocatalítica de 50% com a proporção de 60/40% anatase e rutilo respectivamente.

3.7.1 Fotocatálise heterogênea

A fotocatálise é por definição, o aumento da velocidade de uma reação química através de um catalisador excitado por um fóton e esse catalisador não pode ser consumido pela reação, portanto, a fotocatálise está dentro dos processos oxidativos avançados (POAs).

Durante o processo fotocatalítico em solução aquosa há a produção radicais e óxidos que podem ser utilizados para degradar poluentes e moléculas nocivas para a saúde humana[77,78].

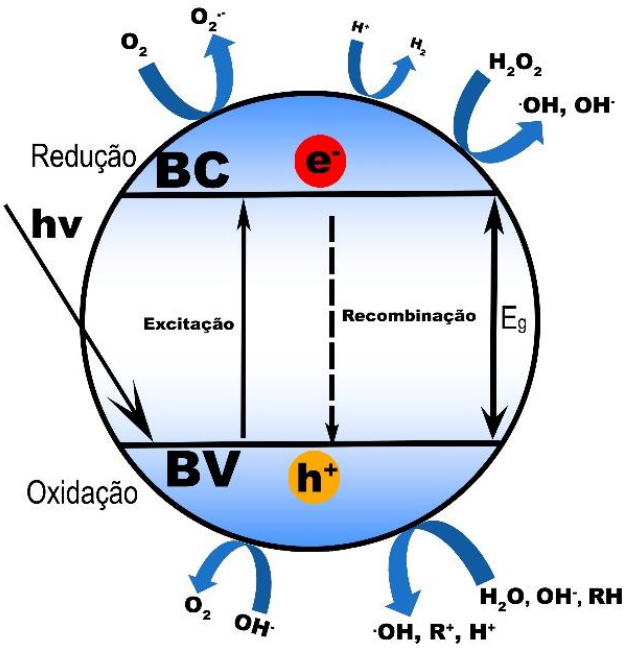
O trabalho de maior impacto dentro da fotocatálise utilizando TiO_2 é atribuído a Honda e Fujishima[79] que produziram hidrogênio gasoso e oxigênio a partir de uma célula fotoeletroquímica por foto-oxidação da água utilizando TiO_2 em suspensão. Contudo trabalhos, anteriores já demonstravam a capacidade do TiO_2 como fotocatalisador para degradação de compostos orgânicos como Kato et. al.[80] que oxidaram moléculas de tetralina (1,2,3,4-tetrahidronaftaleno) por suspensão de TiO_2 e Mclintock et al.[81] pela oxidação fotocatalítica de etileno e propileno na presença de oxigênio adsorvido em TiO_2.

O processo fotocatalítico ocorre devido ao TiO_2 ser um semicondutor extrínseco do tipo n, que segundo a teoria de bandas possui duas regiões energéticas passíveis de ocupação, essas regiões são denominadas como banda de valência (BV) e banda de condução (BC), entre essas bandas existe uma região que não possui níveis energéticos para que seja ocupada, chamada de band gap ou zona proibida. Como os elétrons tendem a ocupar o estado de menor energia, a 0 K todos os elétrons encontram-se na banda de valência, mas um elétron pode ser excitado para a banda de condução através de um fóton com energia igual ou superior ao seu band gap (equação 1) e assim ser promovido para a banda de condução. Essa transição resulta em um elétron (e^-) na banda de condução e um buraco (h^+) na banda de valência.

$$TiO_2 \xrightarrow{hv} TiO_2\ (e^- + h^+) \qquad (1)$$

Na Figura 12 está representada a formação do par elétron-buraco, após esse processo tem-se o início do processo fotocatalítico e a formação de sítios oxidantes e redutores responsáveis pela degradação das moléculas orgânicas.

Figura 12- Representação esquemática da fotoativação de um semicondutor e as formação de radicais oxidantes.



Fonte: Adaptado Machado[82].

A fotocatálise portanto pode ocorrer de duas diferentes formas: direta, quando a molécula interage diretamente com os portadores de carga fotogerados (e^-, h^+). Essa é a forma de degradação predominante em reações fotocatalíticas sem a presença de um meio líquido. Com a fotocatálise ocorrendo em soluções aquosas ou em presença de água ocorre a fotocatálise indireta. Nesse caso as moléculas presentem em solução reagem com os subprodutos formados da interação com os sítios oxidantes e/ou redutores formando, por exemplo, o radical hidroxila ($HO^{\bullet}$) que é o principal responsável pela degradação das moléculas orgânicas. O radical hidroxila possui alto potencial oxidante, gerados da interação do buraco (h^+) com moléculas de água (H_2O) e íon hidroxila (OH^-), sua criação é demonstrada pelas Equações 2 e 3[83].

$$h^+ + H_2O \rightarrow OH^{\bullet} + H^+ \quad (2)$$

$$h^+ + OH^- \rightarrow OH^{\bullet} \quad (3)$$

O sítio oxidante também é responsável por gerar subprodutos que estão presentes na fotocatálise indireta como os radicais superóxido que podem diretamente interagir com a molécula presente em solução aquosa e degradá-la

ou seguir uma outra rota onde há formação de radicais hidroperoxila ($HO_2^{\bullet}$) e radicais hidroxila como mostrado na equação (4)-(7)[84].

$$e^- + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -} \quad (4)$$

$$O_2^{\bullet -} + H^+ \rightarrow HO_2^{\bullet} \quad (5)$$

$$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (6)$$

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^{\bullet} + OH^- \quad (7)$$

A atividade fotocatalítica está intimamente ligada ao tempo de separação entre os pares fotogerados (e^-/h^+) que são necessários para que ocorra o processo de fotocatálise direta e/ou indireta, mas esses pares podem se recombinar como, ilustrado na Figura 12, fazendo com que assim cesse a atividade dos sítios oxidantes e redutores, segundo Odling[85] o tempo médio de vida do elétron fotogerado no TiO_2 anatase é de 10 nanossegundos e para sua fase rutilo é de apenas 1 nanosegundo, sendo desejável portanto aumentar esse tempo de separação, para isso diversos meios são utilizados como: dopagem com metais e não metais, adsorção de metais nobres, heterojunção de fases do TiO_2 etc[86].

As variações da eficiência fotocatalítica do TiO_2 podem ser analisadas e quantificadas pela utilização de diferentes tipos de corantes. Dentre esses indicadores o alaranjado-G, azul de metileno e Rodamina B[87], são os mais utilizados.

Outra consequência da produção de radicais com alto potencial oxidante possibilitam a utilização do TiO_2 como agente biocida quando fotoexcitado, o trabalho desenvolvido por Mitoraj et. al.[88] que utilizou TiO_2 modificado em luz visível e analisou a fotoinativação em diferentes microrganismos como *E. coli*, S aureus, E. faecalis, C. albicans e A. niger, mostrando ser possível a inativação das bactérias e que esse efeito pode ser diminuído dependo da complexidade estrutural do microrganismo estudado.

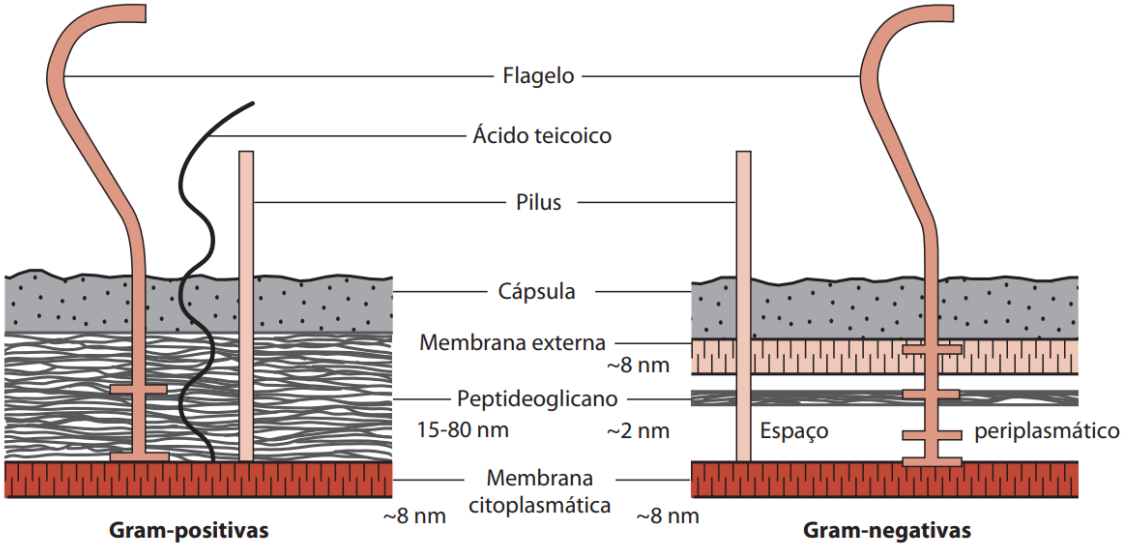
3.7.2 Efeito antibacteriano da fotocatálise

As bactérias atualmente são classificadas em três grupos distintos baseados na forma que possuem, sendo eles: cocos que possuem forma oval ou esférica e podem receber nomes de diplocos quando agrupadas aos pares e estreptococos quando este agrupamento constitui uma cadeia. Os bacilos possuem forma semelhantes a bastões ou bastonetes e também podem ser encontrados como diplobacilos duplo agrupamento e estreptobacilos, agrupamentos que formam uma cadeia, já as espiroquetas possuem forma espiralada e são proporcionalmente mais alongadas.

As bactérias do grupo coliforme a qual pertence a *E. coli*, é classificada como termotolerante pertencente à família *Enterobacteriaceae*. Seu formato é de um bacilo, Gram negativa, anaeróbica facultativa e é capaz de fermentar açucares. Essa bactéria está presente nos intestinos e nas fezes de animais de corpo quente.

A classificação de bactérias Gram positivas e Gram negativas, da qual *E. coli* faz parte, está relacionado a diferença na estrutura da parede celular, localizada externamente à membrana citoplasmática. As Gram negativas possuem em sua parede celular uma maior complexidade com lipopolisacarídeos, lipopoliproteínas e fosfolipídeos e apenas 10% de peptidoglicano que em comparação com as Gram positivas tem uma espessura muito inferior, estas são compostas de 80% de peptidoglicano em sua parede celular e o restante é constituído de ácido teicoico e proteínas como ilustrado na Figura 13.

Figura 13- Diferença entre as constituições das paredes celulares entre bactérias Gram positivas e Gram negativas.



Fonte: Ingram et. al.[89]

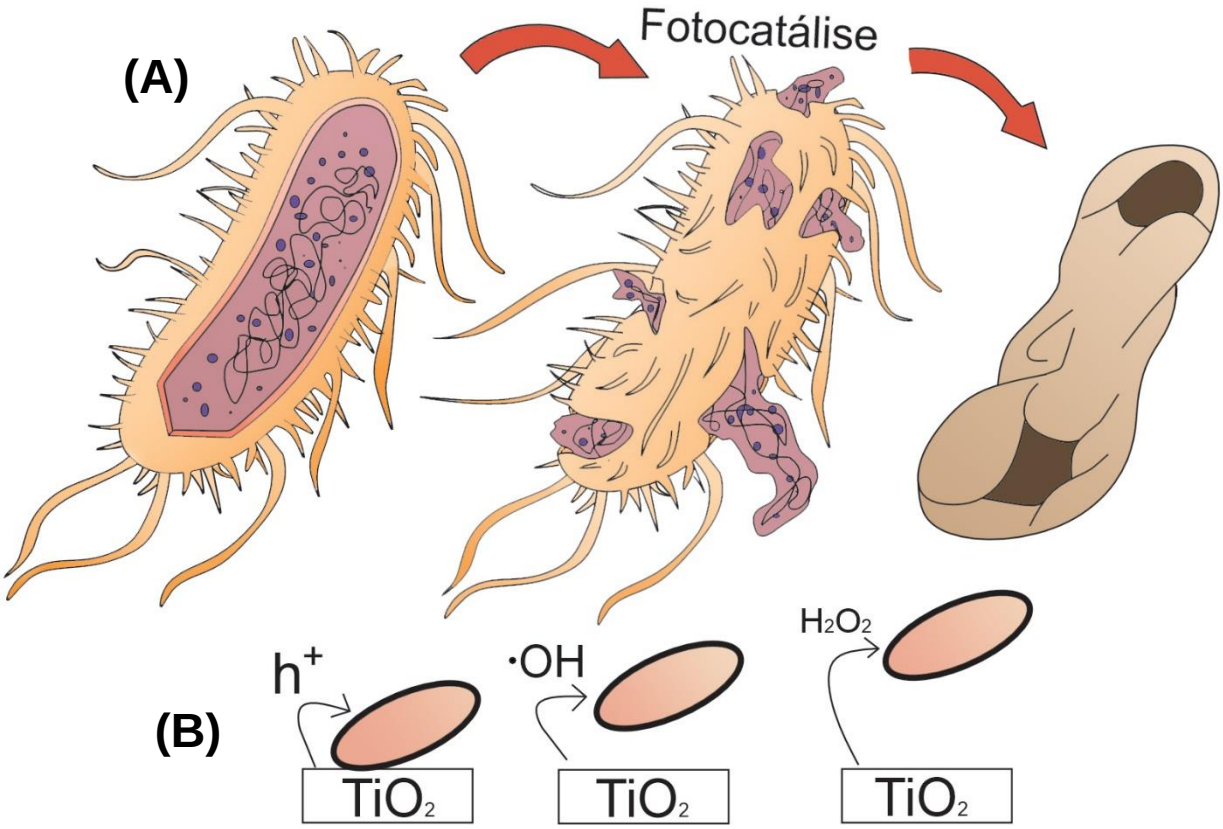
Dentre os diferentes tipos de bactérias analisadas *E. coli* e coliformes totais são as mais investigadas tendo em vista que são consideradas indicadores sanitários e podem contaminar com facilidade a água e alimentos em locais onde o tratamento e/ou a coleta de esgoto não é realizada de forma adequada o que pode significar a presença de outros patógenos danosos aos seres humanos como vírus, bactérias e parasitas. A ingestão desses patógenos pode causar gastrenterite com diarreia intensa e infecção urinária[90,].

Pelos problemas de saúde descritas anteriormente pela utilização de água contaminada se faz necessário o desenvolvimento de mecanismos para diminuir ou exterminar a contaminação causada por essas bactérias seja por inibição bacteriostática como, no caso da quitosana, ou por interação com radicais formados na fotocatálise de semicondutores como é o caso do TiO_2.

A Figura 14 (A) ilustra a Bactéria *E. coli* antes e depois da fotocatálise e na Figura 14 (B) os mecanismos que são plausíveis de ocorrer dependendo da distância que a bactéria estiver em relação ao TiO_2[91]. O alto potencial oxidativo dos materiais formados durante a fotocatálise são capazes de destruir a membrana celular, com essa ruptura danos nas membranas mais internas continuarão ocorrendo até que a permeabilidade celular possibilite o fluxo dos radicais no citoplasma assim como vazamento de pequenas moléculas,

ocasionando a morte celular pela quebra das ligações das proteínas e DNA dentro da bactéria, posteriormente a total mineralização das moléculas da bactéria.[92,93]

Figura 14- A) Ilustração da morte bactéria através da fotocatálise B) Mecanismos da atividade antimicrobiana desempenhada pelo TiO_2 na bactéria *E. coli*.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os materiais utilizados na realização deste trabalho foram: Polímeros - PEO com massa molecular de 5 milhões g/mol - Sigma Aldrich, poli (fluoreto de vinilideno) - PVDF, na forma granulada e Quitosana. Solventes utilizados foram o N,N-Dimetilformamida – DMF, Etanol e Ácido acético glacial fabricados pela LabSynth Ltda, Clorofórmio Sigma Aldrich. O dióxido de titânio utilizado foi o Degussa (P25) produzido pela Nippon Aerosil CO LTD, que apresenta percentual de 80% de anatase e 20% da fase rutilo presentes no TiO_2. O tamanho médio das partículas de TiO2, fornecidos pelo fabricante, é de 21 nm (dados). Nos testes fotocatalíticos foi utilizado o corante Rodamina B (RhB) adquirido da Sigma Aldrich. Todos os materiais foram utilizados sem tratamento prévio.

4.2 Obtenção das fibras de PEO por *Dry spinning*

A produção das fibras utilizando a técnica Dry *spinning* foram adicionados à 2 ml de etanol em 0,2 g de PEO. Após 5 minutos de agitação foi adicionado clorofórmio à solução. Para a fiação quatro soluções PEO/etanol com diferentes concentrações de clorofórmio foram preparadas, 3, 4, 5 e 6 ml, mas a quantidade de etanol foi mantida a mesma. Após 40 min de agitação as soluções foram inseridas em seringa de 5 ml e levada ao aparato de fiação. No processo de fiação foram controlados os parâmetros: taxa de injeção, rotação do coletor e velocidade de deslocamento horizontal do coletor rotativo. Após estirar o primeiro fio manualmente as fibras foram depositadas no rotor.

4.3 Obtenção das fibras de PEO por *Solution blow spinning*

Para a obtenção das fibras de PEO pela técnica SBS foram utilizadas 0,2 g de PEO que adicionada à 2 ml de etanol e agitado com agitador mecanicamente para a dispersão das partículas do polímero. Após 5 min de agitação foi adicionado à solução clorofórmio. Foram preparadas quatro

soluções com diferentes concentrações de clorofórmio, 14,16,18 e 20 ml, e após 12 horas de agitação a solução foi inserida em uma seringa e levada ao aparato de fiação.

4.3.1 Obtenção das fibras de PEO/Quitosana

As fibras de PEO com quitosana foram produzidas pelo método de dry spinning, uma solução foi preparada misturando 0,5 ml de ácido acético e 5 ml de clorofórmio com quantidades crescentes de quitosana, as massa adicionadas foram 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1 g. Essa solução foi agitada por 12 horas. Em um recipiente separado, 0,2 g de PEO foi adicionado a 2 ml de etanol e agitado por 5 minutos. Em seguida, essa solução foi misturada à solução de quitosana. Após a agitação, a solução resultante foi transferida para uma seringa e utilizada para a fabricação das fibras.

4.4 Obtenção das fibras de PVDF/TiO_2.

Para produção das fibras de PVDF/TiO_2, em um béquer, contendo 5 ml de dimetilformamida, foi adicionado 1 g de polímero e agitada por 1 hora à temperatura de 70 °C. Foram preparadas cinco soluções iguais e em umas quantidades diferentes de TiO_2 foram adicionadas, 10, 20, 40, 50 e 60% em relação a massa de PVDF (m/m). Após agitação de 10 minutos as soluções foram levadas para fiação.

4.5 Desenvolvimento do filtro fotocatalítico

Para o desenvolvimento do filtro fotocatalítico foi utilizado como base um filtro modelo fit 230 da Purific como mostrado na Figura 15.

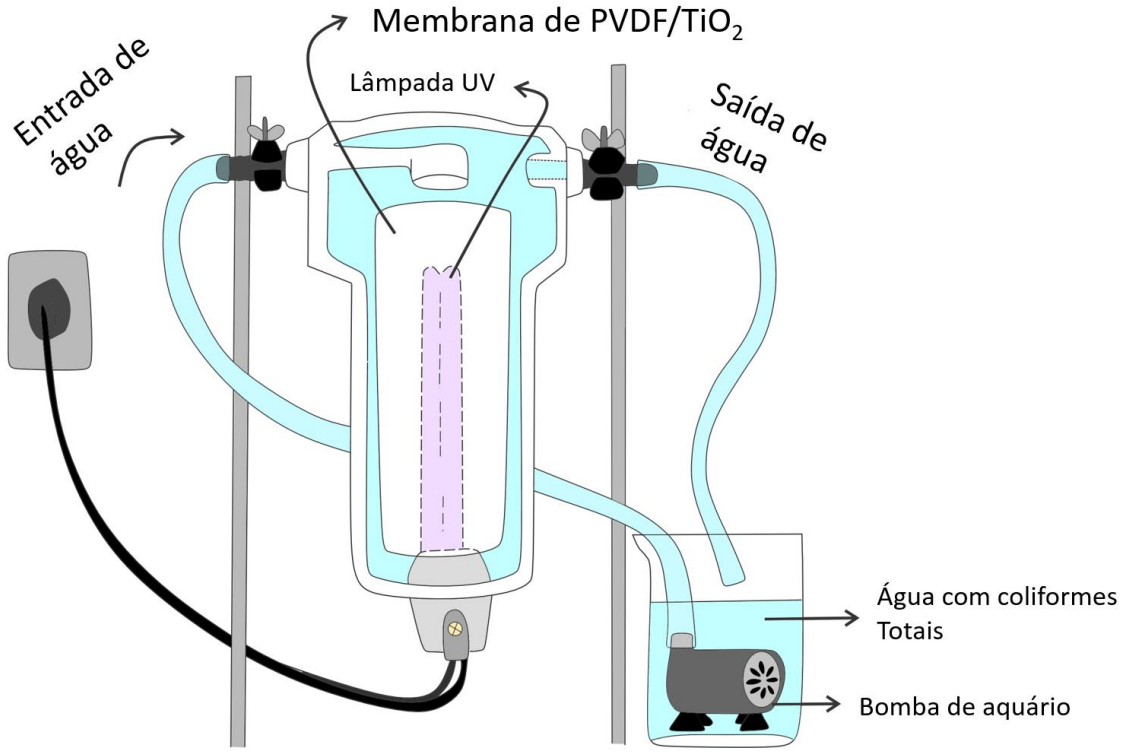
Figura 15- Filtro purificador Fit 230



Fonte: Elaborado pelo autor.

Inicialmente foi adaptado ao filtro um suporte para a fixação da lâmpada UV na parte interna como mostrado na Figura 16. O fluxo de água seguia a mesma direção sugerida pela fábrica e ao sair era despejado em um béquer com uma bomba de aquário que bombeava novamente essa água para dentro do filtro onde estava instalada a lâmpada UV envolta pela fibra polimérica de PVDF/TiO_2.

Figura 16-Representação esquemática do filtro fotocatalítico adaptado para tratamento de água utilizando luz UV



Fonte: Elaborado pelo autor.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1 Difração de raios-X

As análises de difração de raios-X foram realizadas visando detectar as estruturas e composição das fibras obtidas. O equipamento utilizado foi um Shimadzu, modelo XRD-6000, do grupo de polímeros da UNESP campus de Ilha Solteira, com radiação Kα (λ=1,54 Å). As fibras de PEO foram analisadas paralelamente e verticalmente em relação ao feixe de raios-X. Todos os ensaios em diferentes ângulos foram feitos com as mesmas amostras.

5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para analisar a morfologia das fibras foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura MEV, da marca Zeiss, modelo EVO LS15, pertencente à UNESP - campus de Ilha Solteira, operando com voltagem de 5,00 kV a 10,00 kV. Devido as amostras serem isolantes foi necessário a deposição de uma camada de ouro usando um Sputter Coater variando de 2 a 5 nm de espessura. Os diâmetros médios das fibras foram calculados utilizando um programa de análise de imagens, denominado ImageJ de domínio público.

5.3 Calorimetria Exploratória Diferencial de Varredura (DSC)

Para avaliar a cristalinidade das amostras foi utilizado um calorímetro diferencial de varredura da TA instruments, modelo DSC25. A taxa de aquecimento empregada foi de 5 °C/min em uma faixa de temperatura de 25 a 100 °C. Foram utilizadas amostras com massas de 5 mg. Para servir de parâmetro durante a medida uma panelinha vazia foi utilizada.

5.4 Análise de viscosidade

As viscosidades das soluções de PEO diluídos em etanol e clorofórmio assim como as soluções de PVDF/TiO_2, foram analisadas por meio do reômetro DVNext da Brookfield em temperatura ambiente, aproximadamente 25 °C. Foram inseridas 16 mL de solução ao porta-amostra para pequenos volumes. Foi utilizado o método de múltiplos pontos para captura de pontos para análise, o torque foi ajustado entre 50 e 80% e análise feita durante 5 minutos.

5.5 Análises termogravimétricas (TG)

As análises termogravimétricas foram feitas em um equipamento da TA Instruments TGA modelo SDT Q600, pertencente à Universidade Estadual “Julio de Mesquita Filho”, locado no departamento de Física e Química, campus de Ilha

Solteira. As amostras foram submetidas a uma rampa de aquecimento de 10° C por minuto, partindo da temperatura ambiente aproximadamente 30 °C até atingir a temperatura de 1000° C. Foi utilizado gás de nitrogênio para realizar os ensaios térmicos.

5.6 Avaliação das propriedades mecânicas

Como forma de analisar o comportamento mecânico à tração das amostras de PEO e PVDF, foi utilizado o equipamento da INSTRON modelo 3369 do grupo de polímeros da Unesp de Ilha Solteira, com as amostras à temperatura ambiente. As taxas de estiramento variaram de 30 mm/min para o PEO e 13 mm/min para o PVDF. As amostras foram mantidas a vácuo após sua produção por pelo menos 24 horas, a forma utilizada para a produção das fibras de PVDF foram utilizadas em forma de gravata conforme a norma ASTM 1708, para as amostras PEO a forma foi adaptada mantendo a proporção e comprimento do corpo útil. Fixadas com duas garras as amostras são sujeitas à carga gradativa crescente uniaxialmente ao longo do eixo mais comprido do corpo de prova.

Os resultados experimentais foram registrados em um computador utilizando o aplicativo BlueHill. Os testes de carga-deformação dependem das dimensões do corpo de prova. Em ambos os ensaios, utilizamos um corpo útil de 22 mm de comprimento e a espessura variou de acordo com cada amostra. Dessa forma, a tensão σ foi calculada utilizando a equação:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \tag{8}$$

onde temos que F é a carga aplicada perpendicularmente ao corpo de prova dado em newton (N), e A_0 é a área da de seção transversal do corpo de prova antes do ensaio e a unidade para tensão σ é dada em pascal (Pa).

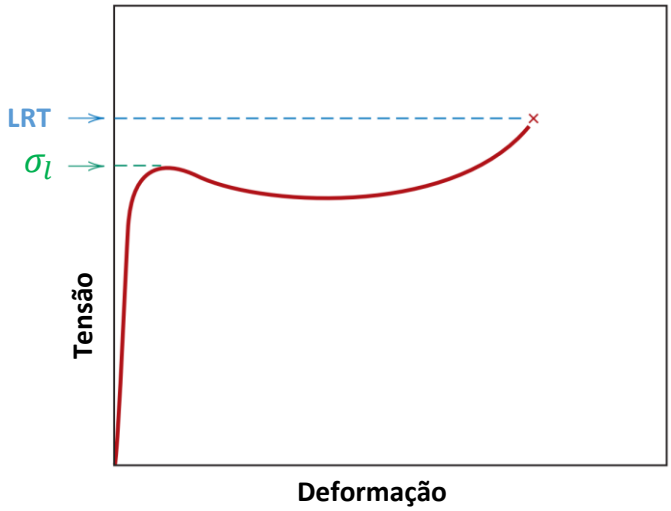
Para a deformação (ε) definida como:

$$\varepsilon = \frac{l_i - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \tag{9}$$

Em que l_0 é o comprimento original antes da aplicação de qualquer tipo de carga e l_i é o comprimento instantâneo, e Δl é o alongamento ou a variação do comprimento em um dado instante tendo como base a referência original. A deformação pode ser expressa em porcentagem, em que o valor da deformação é multiplicado por 100[94].

Na Figura 17 está representado uma curva de tensão deformação típica de polímeros semicristalino.

Figura 17- Curva de tensão deformação esquemática de polímeros semicristalinos mostrando limite de escoamento e resistência a tração.



Fonte: Adaptado Callister[94].

Durante o ensaio de tração o limite de escoamento (σ_l) é definido como o valor mais alto após o término da região elástica linear, à medida que o material é tracionado a partir desse ponto sua deformação será irreversível chamada de deformação plástica, no valor máximo da deformação está o LRT limite de resistência a tração verificado pelo subsequente rompimento do corpo de prova

5.7 Espectroscopia de Uv-vis

O espectrofotômetro de (Uv/vis) foi utilizado para determinar a absorbância das alíquotas com corante RhB, e verificar a degradação do corante através do decaimento do pico de máxima absorção, essa técnica foi utilizada para verificar a eficiência dos filtros fotocatalíticos de PVDF/TiO_2. Por esse método, um material é inserido no caminho óptico do aparelho, sob a radiação

de luz UV ou visível, com comprimento de onda (ou uma faixa de comprimentos de ondas) conhecido. As análises foram feitas em um espectrofotômetro Cary 50 Scan da marca Varian acoplado a um computador. A varredura foi realizada no comprimento de onda entre 450 e 610 nm.

5.8 Análise da tensão superficial

As medidas de ângulo de contato foram realizadas nas fibras de PVDF, PVDF/TiO_2 e PEO com incorporação de quitosana

. Para avaliação da tensão superficial foram gotejados sobre as fibras água deionizadas com um conta gotas. Nesse procedimento, o equipamento utilizado foi um tensiômetro ótico Attension Theta Lite Biolin Scientific.

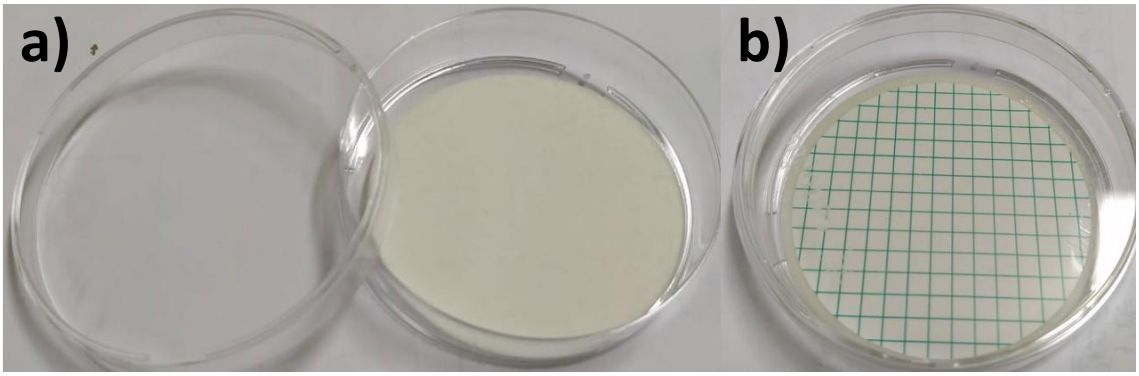
5.9 Análise da atividade bactericida

Os testes bactericidas foram realizados utilizando amostras de água coletada em poço semiartesiano de uma propriedade rural em Ilha Solteira. A escolha se deve à foto que a água do poço possui histórico de contaminação por coliformes totais e *E. coli* devido à proximidade com uma fossa negra da propriedade rural.

Após as análises fotocatalíticas das fibras de PVDF/TiO_2 as membranas foram fixadas em uma haste e colocado dentro do filtro próximo da lâmpada UV para que ocorresse com eficiência máxima a ativação. Para avaliar a eficiência biocida das membranas de PVDF/TiO_2 diferentes alíquotas de água contaminada que passam pelo filtro foram retiradas em diferentes tempos; 1; 5; 7 e 10 minutos.

Para avaliar a eficiência biocidas das fibras de PEO/quitosana foi utilizado o sistema NPS *Chromocult* do fabricante *Sartorius.* O kit é composto de um pad nutritivo, membrana filtrante e placa de petri de plástico com tampa onde as bactérias irão permanecer após a passagem da água (ver Figura 18). No processo de avaliação de eficiência 0,8 gramas das fibras foram colocadas sobre a membrana filtrante na forma circular.

Figura 18- a- Pad nutritivo e placa de petri com tampa, b- Chromocult completo com a membrana filtrante.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Além do Chromocult também foram utilizados funil de vidro, Erlenmeyer, bomba de vácuo, garra para funil e suporte. A higienização da vidraria utilizada ocorreu de véspera, no processo foi utilizado detergente clorado. Durante o procedimento de análise de contaminantes todo aparato que entrava em contato com a membrana filtrante foi flambado para que não houvesse contaminação entre amostras. O aparato utilizado para análise de contaminantes das amostras de água é mostrado na Figura 19.

Figura 19-Aparato utilizado nos ensaios bactericidas

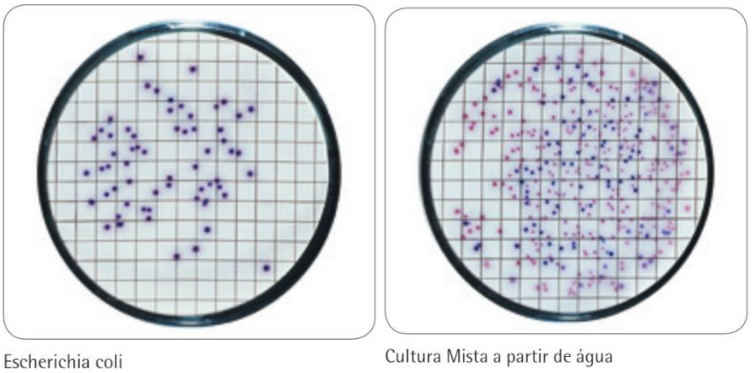


Fonte: Elaborado pelo autor.

Para avaliar a eficiência do filtro fotocatalítico, a água tratada pelo sistema de filtragem foi coletada em um Erlenmeyer previamente lavado e esterilizado com radiação UV e foi reservada. Em seguida, o pad nutritivo foi umedecido com aproximadamente 3,5 ml de água deionizada estéril. Para realizar a análise da água reservada, a membrana filtrante foi colocada sobre o filtro e fixada usando uma garra (conforme ilustrado na Figura *19*).

Em seguida, o sistema foi conectado a uma bomba de vácuo para facilitar a passagem da água através do filtro. Após o processo de filtragem a membrana foi retirada e colocada sobre o pad nutritivo e o conjunto foi levado à estufa a 36 °C por 24 horas. Segundo o fabricante após esse tempo de incubação a presença de *E. coli* será representado pelo aparecimento de colônias azul-escuras e a presença de coliformes a formação de colônias com coloração vermelha a rosa conforme ilustrado na Figura 20.

Figura 20- Colônias de *Escheria Coli* e *E. coli*



Fonte: Sartorius

5.10 Método de inoculação microbiana em profundidade (Pour Plate Method)

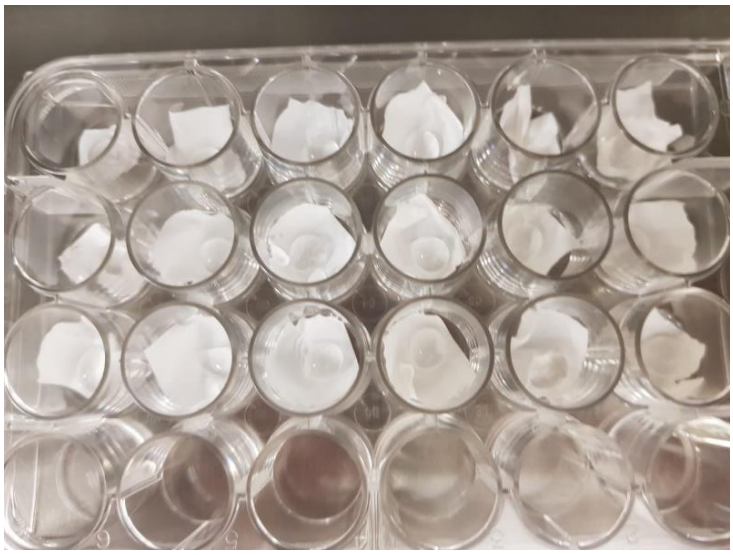
Para avaliação da atividade antimicrobiana desempenhada pelas fibras de PVDF/TiO_2, também foi utilizado o método pour plate, onde o inóculo é inserido ao fundo de uma placa estéril e o meio de cultura é vertido sobre ele. As bactérias utilizadas nesse processo foram a *Escherichia coli* (ATCC 25922) como Gram negativa e a *Staphylococcus aureus* ATCC 13565 como Gram positiva. A escolha das duas bactérias ocorreu para que se pudesse analisar a eficiência do filtro fotocatalisador nos dois tipos de paredes celulares, pois as paredes nesses dois grupos de bactérias apresentam estrutura e composição química bem diferentes, com susceptibilidades diferentes aos antimicrobianos, detergentes, antissépticos e bactericidas.

As cepas foram repicadas em um tubo com caldo de Infusão de Cérebro e Coração (BHI) e incubadas a 35°C/24 horas. Após esse período, o crescimento foi diluído até a escala 0,5 de Mac Farland (aproximadamente, 1,5 x 10^8 UFC/mL), seguido de diluições seriadas decimais em salina (0,85%) até a obtenção de uma suspensão com concentração de 1,5 x 10^6 UFC/mL. Após este processo, 50 µl de foram depositados em cima das fibras de PVDF (controle e PVDF/TiO_2), alcançando a concentração final de aproximadamente, 10^4 UFC/mL.

A placa de 24 poços utilizada já é esterilizada e não suporta autoclavação e por esse motivo as fibras foram esterilizadas por autoclavação

(121°C/15 minutos), separadamente em placas de Petri de vidro e depois foram adicionadas aos poços da placa, com o auxílio de uma pinça esterilizada.

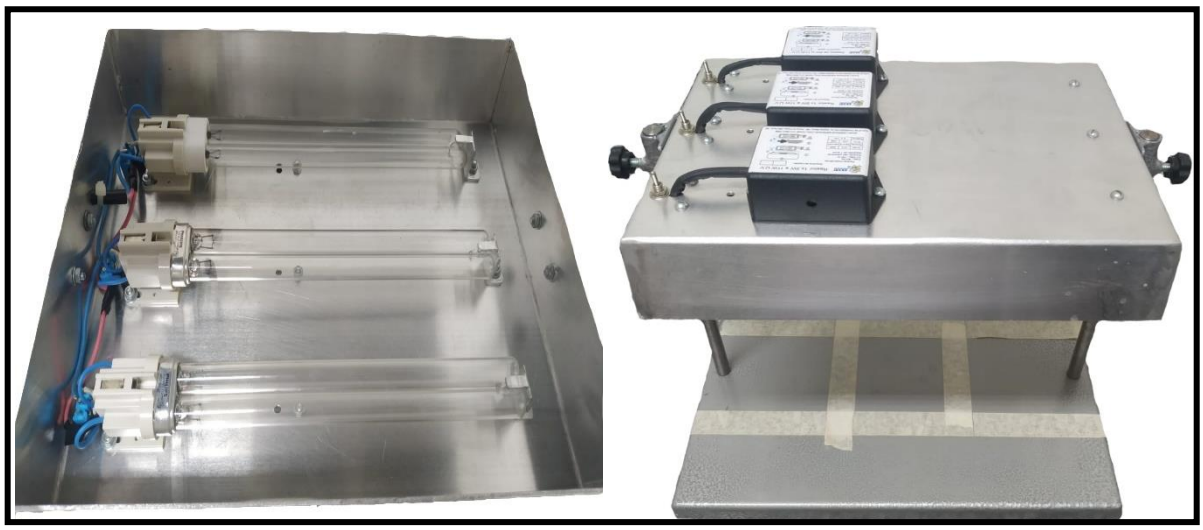
Figura 21-Inóculos sobre as nanofibras de PVDF, em placa de 24 poços.



Fonte: Elaborado pelo autor

Para avaliar a eficiência das nanofibras, foram realizados vários testes considerando-se o tempo de exposição à luz UV (variação de 30 segundos a 5 minutos), quantidade de lâmpadas ultravioleta (UV) (até 3 lâmpadas UV ligadas, cada uma de 11 W). Também foi alterada a altura das lâmpadas UV, a variação foi de 1 a 35 cm, e foi escolhida a distância entre amostra e lâmpada de 35 cm.

Figura 22- Sistema de excitação UV composto por 3 lâmpadas UV com altura variável.



Fonte: Elaborado pelo autor

Após a exposição sob as lâmpadas UV, os inóculos foram recuperados utilizando uma ponteira esterilizada e transferidos para uma placa de Petri esterilizada. A semeadura foi feita por meio do método de "pour plate" ou "em profundidade", em que o ágar para contagem em placa (Plate Count agar, PCA) foi vertido sobre o inóculo. Após a solidificação do PCA, as placas foram incubadas a 35°C por 24 horas. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

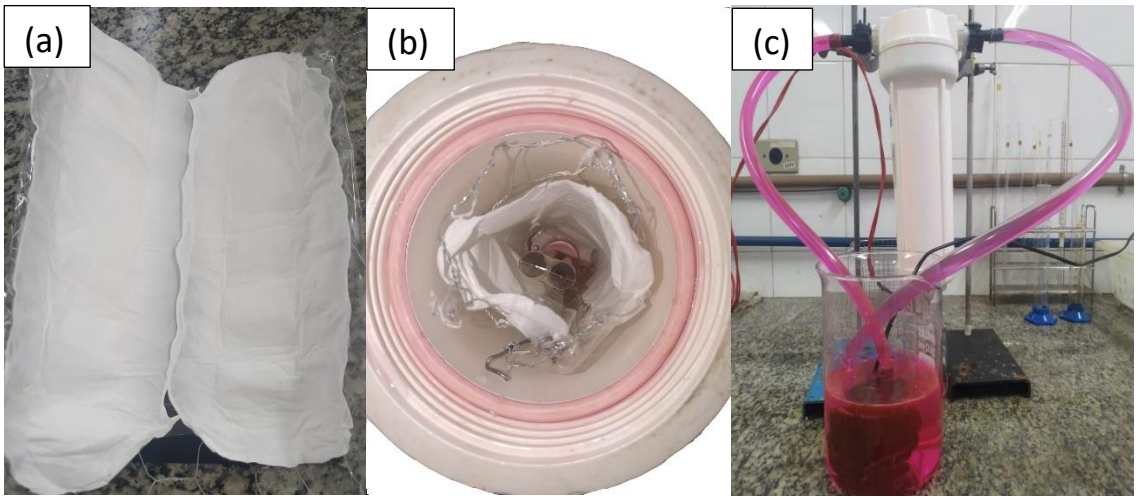
5.11 Avaliação da atividade fotocatalítica

Nos ensaios de fotocatálise foram utilizadas as mantas de PVDF/TiO_2 e o corante RhB como indicador da eficiência fotocatalítica. Com as lâmpadas UV ligadas o monitoramento do processo de degradação ocorreu pela coleta de alíquotas de 3 ml da solução de RhB em intervalos de tempo de 5 minutos. As alíquotas foram colocadas em um porta amostra de quartzo e levadas para análise no equipamento de espectroscopia de UV/vis. A eficiência fotocatalítica ocorreu analisando o decaimento do pico de máxima absorção do corante RhB, localizado em 554 nm[95]. Cada alíquota foi descartada após a análise.

Para a análise das fibras de PVDF/TiO_2 como filtro fotocatalítico, foram unidas duas membranas, como mostrado na Figura 23 (a) e fixadas em uma grade para servir de suporte, posteriormente foram encaixados dentro do filtro

Figura 23 (b). A proporção de corante e filtro foi mantida em 100 ml por grama de filme (PVDF/TiO_2). O sistema completo com o filtro, bomba e béquer está ilustrado na Figura 23 (c), as alíquotas nesse sistema foram retiradas a cada 5 minutos e levadas para o equipamento de espectroscopia UV/vis.

Figura 23- Sistema de filtro com ciclo fechado para avaliação da atividade fotocatalítica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Capítulo I

Produção de Fibras de PEO unidirecionais e incorporação de quitosana

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

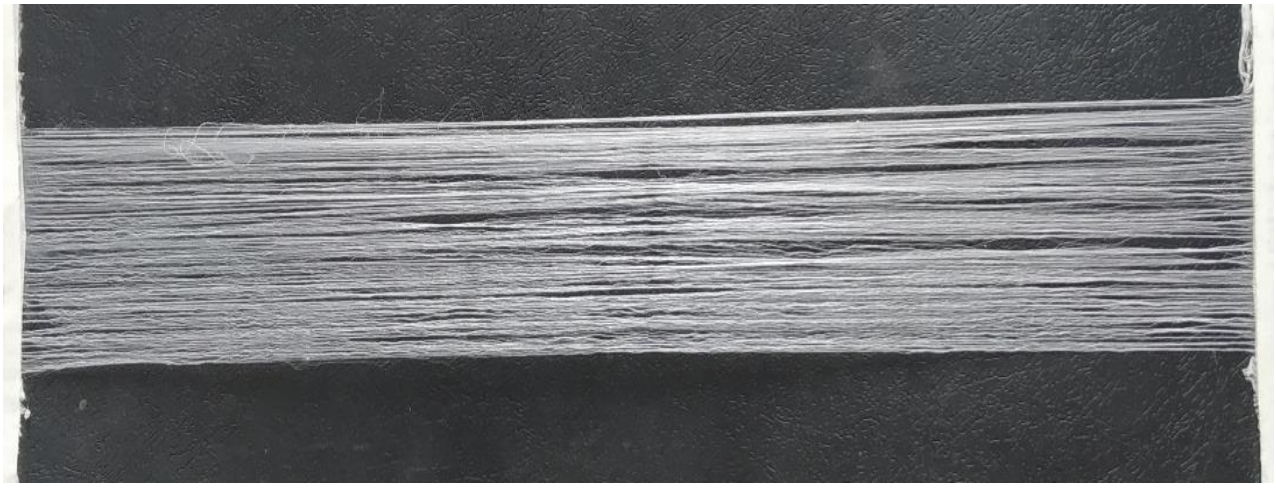
Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante a produção das fibras de PEO através do método *dry spinning* e blow spinning.

6.1 Produção das fibras de PEO por *dry spinning*

O polímero polióxido de etileno foi utilizado visando duas de suas propriedades: biocompatibilidade e viscoelasticidade quando solvatado, portanto, foram feitos testes iniciais para avaliar a solubilidade do polímero. Segundo Bailey[21]. Os testes realizados à temperatura ambiente demonstraram que o clorofórmio é solúvel em PEO a uma concentração mínima de 5% (m/v), enquanto a água apresenta uma solubilidade mínima de 2,5% (m/v). Por outro lado, o etanol não é capaz de dissolver o polímero, resultando apenas em seu inchaço. Nenhuma das soluções com uma concentração mínima de 5% de clorofórmio e 2,5% de água permitiu a obtenção de fibras através do método de dry spinning.

Para a produção das fibras, adotou-se um procedimento em que 0,2 g de PEO foram dispersos em 2 ml de etanol para promover a dispersão do polímero. Em seguida, diferentes volumes de clorofórmio foram adicionados para obter uma solução com viscosidade adequada para a formação de fibras unidirecionais, as fibras coletadas após a fiação estão na Figura *24*.

Figura 24- Fibras unidirecionais de PEO obtidas pela técnica *dry spinning*



Fonte: Elaborado pelo autor

A produção das fibras de PEO pelo método *dry spinning*, foram utilizados os seguintes parâmetros: velocidade de rotação do coletor a 60 rpm, massa do polímero fixada em 0,2 g e taxa de injeção reduzida de forma gradual durante a fiação, a fim de manter a produção constante das fibras. Os valores específicos para a taxa de injeção foram ajustados individualmente para cada amostra, sendo 70, 58, 43 e 35 µl/min para as amostras P2/3, P2/4, P2/5 e P2/6, respectivamente. O parâmetro estudado e variado para investigação foi a distância de trabalho, com três valores distintos de 20, 30 e 50 cm. A Tabela 1 resume os diferentes parâmetros citados para processo de *dry spinning* para cada amostra.

Tabela 1- Parâmetros utilizados para produção das fibras de PEO por *dry spinning*.

Amostras	Distância de trabalho (cm)	Etanol (ml)	Clorofórmio (ml)	Massa de PEO (g)	Taxa de injeção µl/min	Velocidade do coletor (rpm)
P2/3	20/30/50	2	3	0,2	70	60
P2/4	20/30/50	2	4	0,2	58	60
P2/5	20/30/50	2	5	0,2	43	60
P2/6	20/30/50	2	6	0,2	35	60

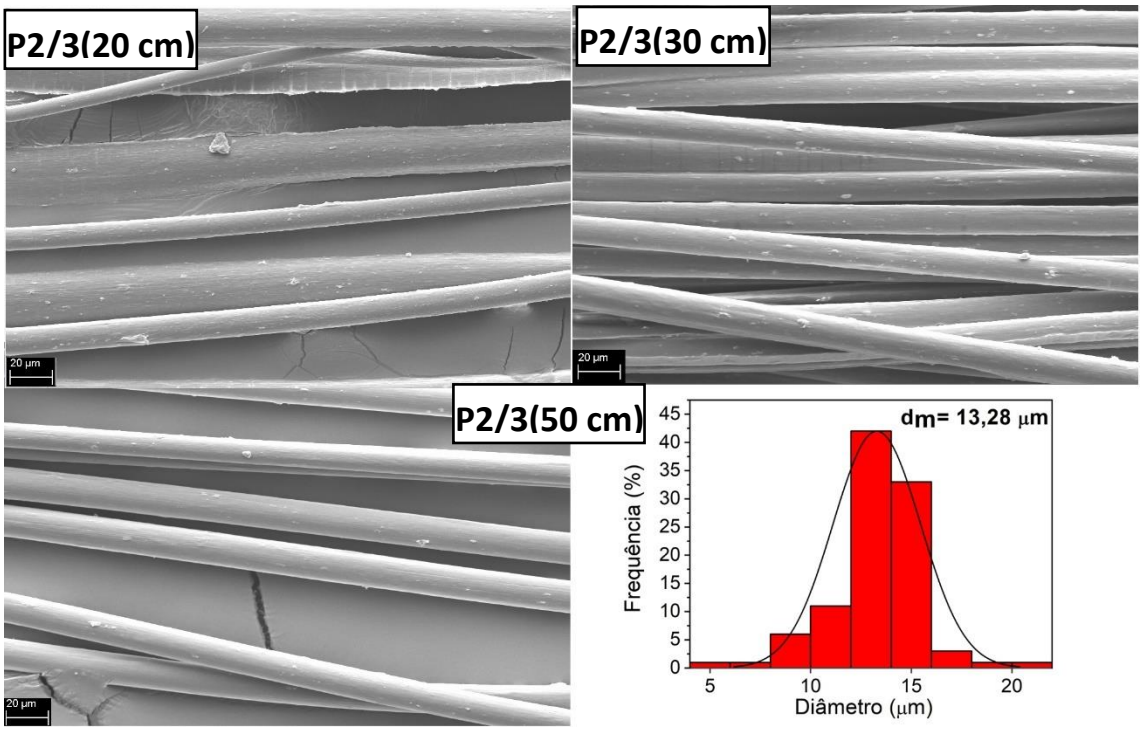
Fonte: Elaborado pelo autor.

A utilização dos parâmetros mostrados na Tabela1 permitir, utilizando a técnica *dry spinning,* obter a formação de fibras e com uma orientação unidirecional.

Como reportado por Gou et. al.[12] a velocidade do coletor e a taxa de injeção estão interligadas, ou seja, o aumento da taxa de injeção pode ser compensado aumentando a velocidade de rotação do coletor. Isso resulta em um aumento na produção de fibras por minuto, porém pode levar ao aumento do diâmetro médio das fibras e, em alguns casos, à não evaporação completa do solvente. Portanto neste trabalho optou-se por diminuir a taxa de injeção durante a obtenção das fibras por *dry spinning,* para que fosse possível obter fibras com menores diâmetros e com evaporação total do solvente. Durante a obtenção das fibras o parâmetro distância de trabalho, foi a variável que teve maior impacto, sendo definida como parâmetro a ser estudado.

Na Figura 25 estão as microscopias das fibras com a menor concentração de solvente. As três imagens são referentes a mesma concentração (P2/3) e variação da distância entre o bico da agulha e o coletor de 20, 30 e 50 cm. O histograma que mostrado na Figura *25* é referente à distância de trabalho de 50 cm. É possível observar que na distância de 20 cm, mesmo com a baixa quantidade de solvente, as fibras acabaram coalescendo e se unindo. Também se observa a formação de um filme na parte inferior onde há o contato com o coletor. Para a distância de trabalho de 30 cm, não há a formação de filme, mas ocorre a coalescência de algumas fibras que se unem. Com o aumento da distância para 50 cm se obtém fibras dispersas com formato cilíndrico. Este resultado mostra que a distância de trabalho é fundamental para o processo de secagem do solvente.

Figura 25- MEV das fibras unidirecionais obtidas por *dry spinning* amostra P2/3 com variação da distância de trabalho, histograma referente ao diâmetro médio das fibras obtidas ao utilizar 50 cm de distância de trabalho.



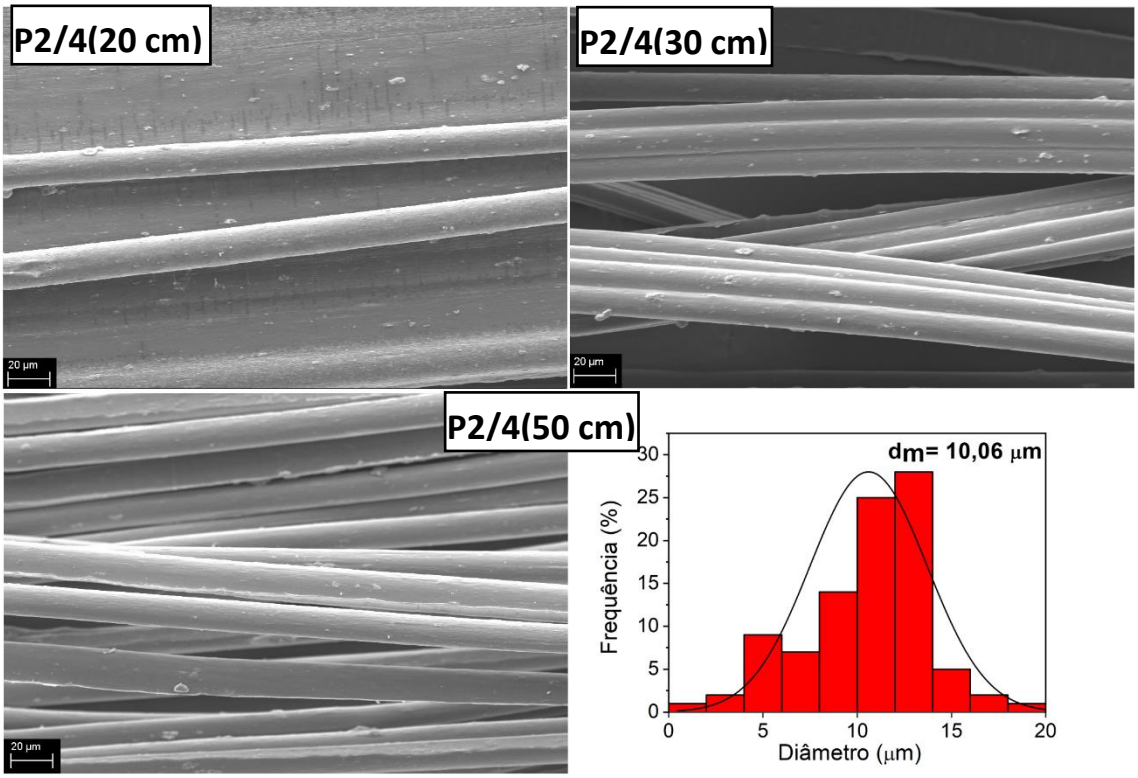
Fonte: Elaborado pelo autor.

Nas Figura *26*, 27 e 28, são mostradas as demais fibras obtidas por *dry spinning*. O volume de clorofórmio utilizado para a produção das fibras foi aumentado gradualmente, o que possibilitou a diminuição da taxa de injeção devido à redução da viscosidade da solução.

Ao utilizar uma distância de trabalho de 20 cm, resultou na formação de algumas fibras separadas, mas em sua maioria fibras unidas e coalescidas. É notado que em todas as concentrações, durante essa distância de trabalho, não é possível obter apenas fibras individuais, mas sim uma mistura de fibras coalescidas e fitas aderidas entre si, essa característica é conhecida como "solding".

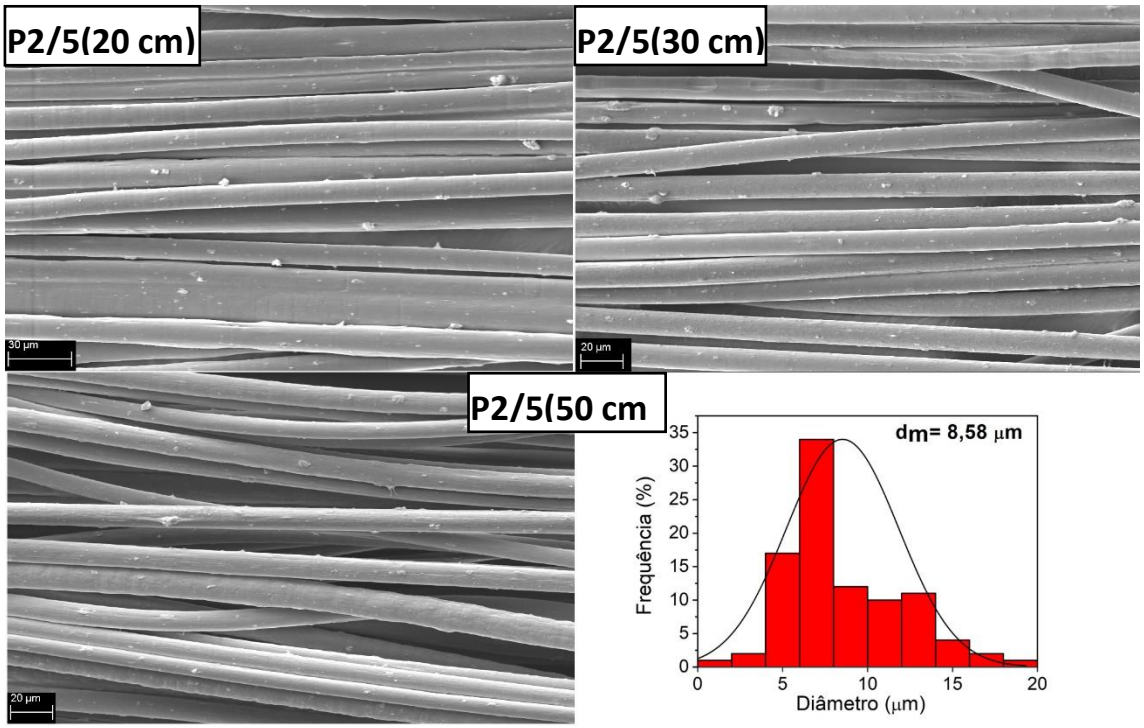
Nas distâncias de trabalho de 30 cm já é possível produzir fibras lisas sem a formação de fita ou filme, mas ainda existe a presença de fibras unidas como mostrado na Figura 26 amostra P2/4. Como podemos observar para todas as figuras a distância de 50 cm se mostrou ideal para obter fibras unidirecionais, com superfícies bem definidas e aproximadamente cilíndricas.

Figura 26- MEV das fibras unidirecionais obtidas por *dry spinning* amostra P2/4 com variação da distância de trabalho, histograma referente ao diâmetro médio das fibras obtidas ao utilizar 50 cm de distância de trabalho.



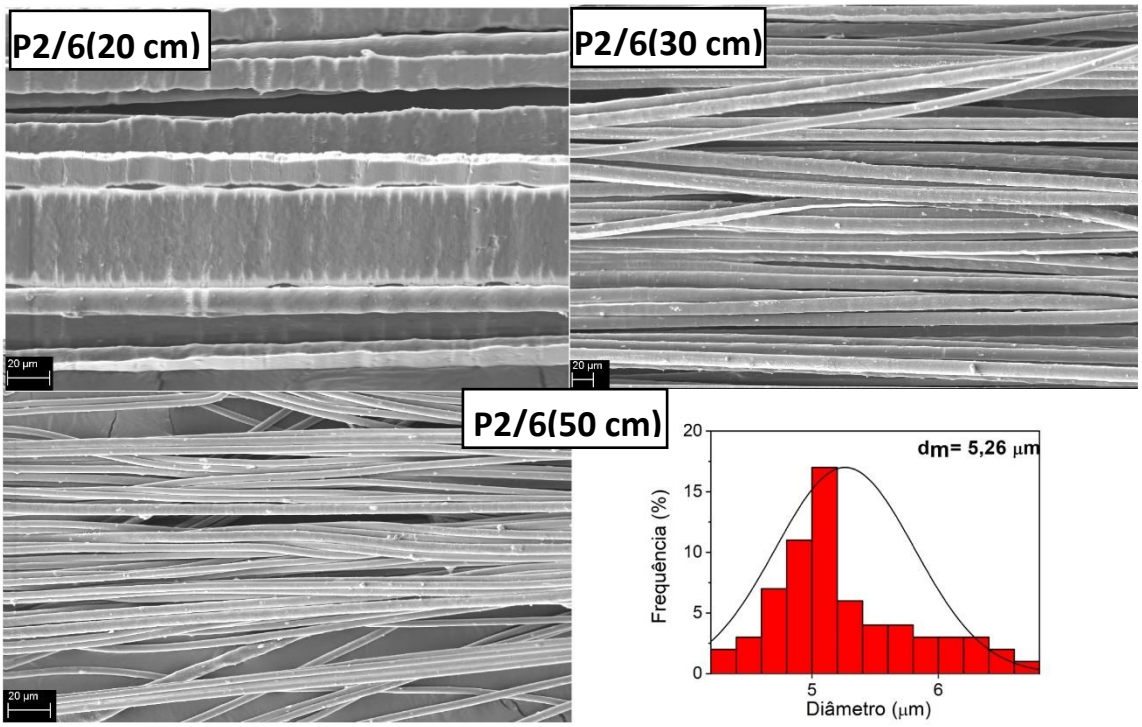
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 27- MEV das fibras unidirecionais obtidas por *dry spinning* amostra P2/5 com variação da distância de trabalho, histograma referente ao diâmetro médio das fibras obtidas ao utilizar 50 cm de distância de trabalho.



Fonte: Elaborado pelo autor.

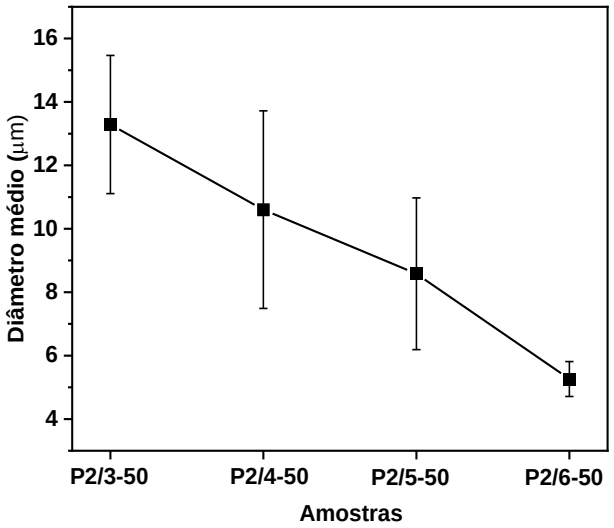
Figura 28- MEV das fibras unidirecionais obtidas por *dry spinning* amostra P2/6 com variação da distância de trabalho, histograma referente ao diâmetro médio das fibras obtidas ao utilizar 50 cm de distância de trabalho.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As fibras obtidas com distância de trabalho de 50 cm também apresentaram diminuição do diâmetro média como ilustrado na Figura 29. A redução do diâmetro médio é influenciada pela diminuição da concentração do polímero que leva a diminuição da viscosidade e do emaranhamento das cadeias. Nestas condições fica mais fácil a solução fluir através do bocal, o que possibilitou diminuir a taxa de injeção gradativamente. Soluções com menores concentrações conseguem se alongar mais durante o trajeto entre o bico e coletor, diminuindo assim o diâmetro das fibras. Este efeito observado não ocorre para soluções mais viscosas pois há uma maior dificuldade das cadeias poliméricas em fluir[96].

Figura 29- Comparação da largura média das de PEO fibras obtidas com 50 cm de distância de trabalho.



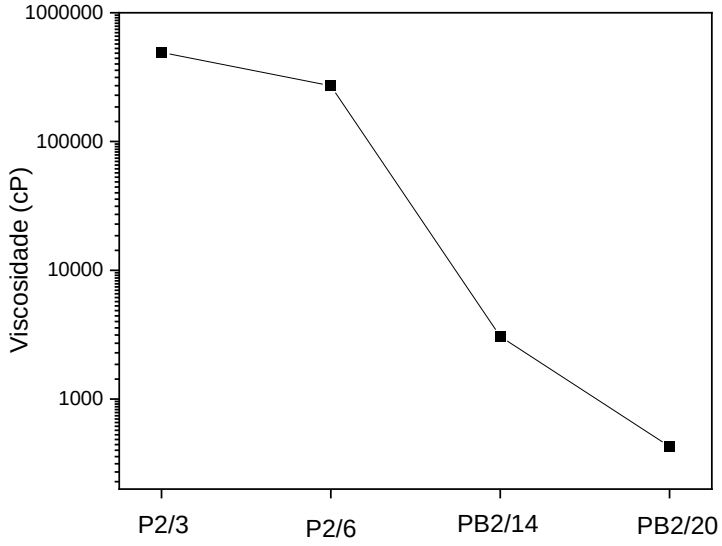
Fonte: Elaborado pelo autor.

Portanto, como apresentado e discutido anteriormente as fibras obtidas com uma distância de trabalho de 50 cm foram as melhores de modo geral, e foram escolhidas para serem analisadas em relação a sua resistência mecânica, estrutura cristalina e comportamento térmico.

6.1.1 Produção das fibras de PEO por *Solution blow spinning*

Após o processo de dry spinning, verificou-se que não foi possível obter fibras em concentrações inferiores à amostra P2/6. Isso ocorreu devido à baixa viscosidade das soluções, o que impediu a formação das fibras e evaporação dos solventes durante a distância de trabalho. Para explorar outra técnica de produção de fibras unidirecionais, foram realizados testes utilizando a técnica SBS. No entanto, para obter as fibras nesse método, foi necessário aumentar o volume do solvente para 14 ml de clorofórmio, uma vez que concentrações menores resultavam na evaporação do solvente antes que as fibras pudessem ser formadas Figura 30.

Figura 30- Viscosidade das soluções de PEO antes de serem fie



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os parâmetros utilizados na obtenção das fibras pelo método SBS estão descritos na Tabela 2. A utilização de concentrações de etanol/clorofórmio superiores a amostra PB2/20 não permitiu a formação de fibras. Portanto a partir da concentração 2/14, foi utilizada a taxa de injeção em 200 µl/m, distância do coletor bocal de 50 cm, e a pressão do ar foi variada entre 0,26 e 0,4 MPa.

Tabela 2-Parâmetros utilizados para produção das fibras de PEO por SBS.

Amostras	Distância de trabalho (cm)	Etanol (ml)	Clorofórmio (ml)	Pressão do ar (MPa)	Taxa de injeção µl/min	Velocidade do coletor (rpm)
PB2/14	50	2	14	0,26/0,4	200	130
PB2/16	50	2	16	0,26/0,4	200	130
PB2/18	50	2	18	0,26/0,4	200	130
PB2/20	50	2	20	0,26/0,4	200	130

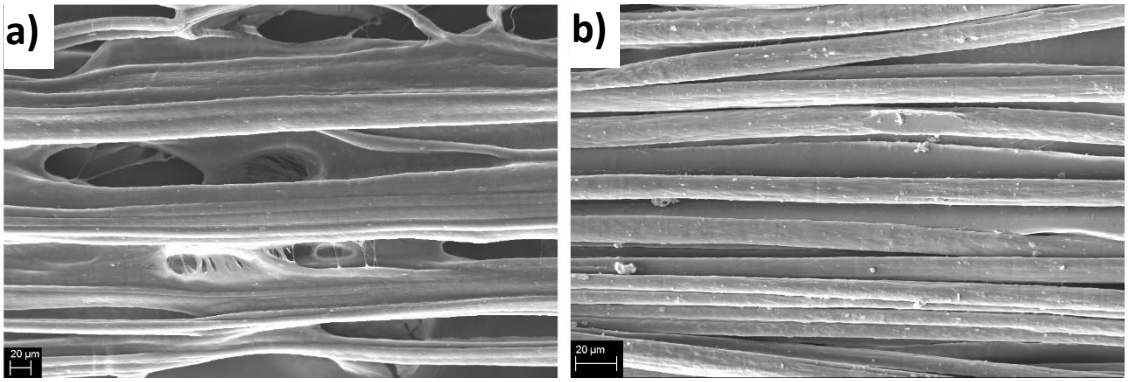
Fonte: Elaborado pelo autor.

Nas Figura 31, 32, 33 e 34 estão as micrografias das amostras de PEO obtidas utilizando a técnica SBS com os parâmetros mostrados na Tabela 2. A influência da variação da pressão do ar no alinhamento e evaporação do solvente durante a formação das fibras foi investigada. Ao analisar as figuras,

podemos observar que, na maior concentração de PEO (amostra PB2/14), as fibras podem ser orientadas em ambas as pressões. No entanto, quando utilizada a pressão de 0,26 MPa, ocorre a coalescência das fibras, fazendo com que elas se unam. Já com a pressão de 0,40 MPa, foi possível obter fibras aproximadamente cilíndricas e bem dispersas, sem o problema de coalescência.

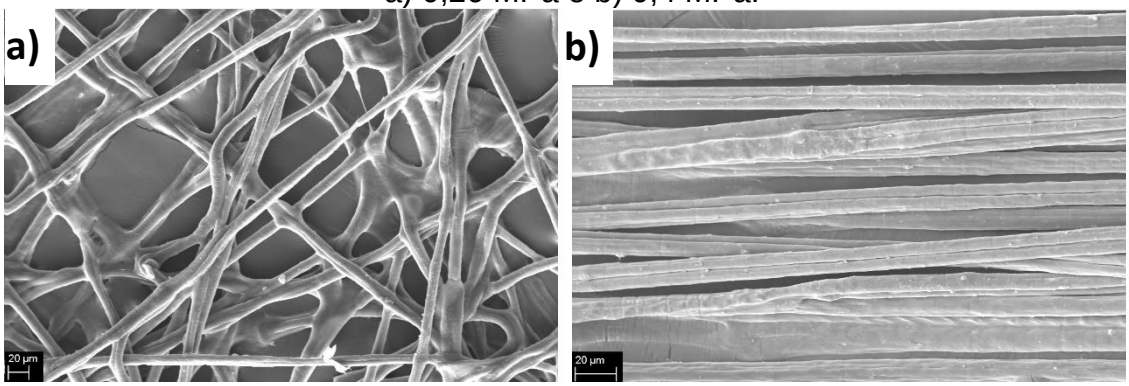
Nas amostras subsequentes PB2/16, PB2/18 e PB2/20 a menor pressão de 0,26 MPa não conseguiu orientar as fibras, as membranas tiveram orientação aleatória. Ao aumentar o volume do solvente, houve um aumento gradativo da coalescência e do diâmetro médio, já para as fibras obtidas com a pressão de 0,40 MPa é possível notar que todas permaneceram alinhadas em uma direção, com formato aproximadamente cilíndrico e bem dispersas, também é possível notar que não houve formação de contas que são aglomerados de solução polimérica não estirados durante o processamento, algo bem comum quando se utiliza a técnica SBS[97].

Figura 31 - MEV das fibras obtidas por PB2/14 com variação da pressão do gás a) 0,26 MPa e b) 0,4 MPa.



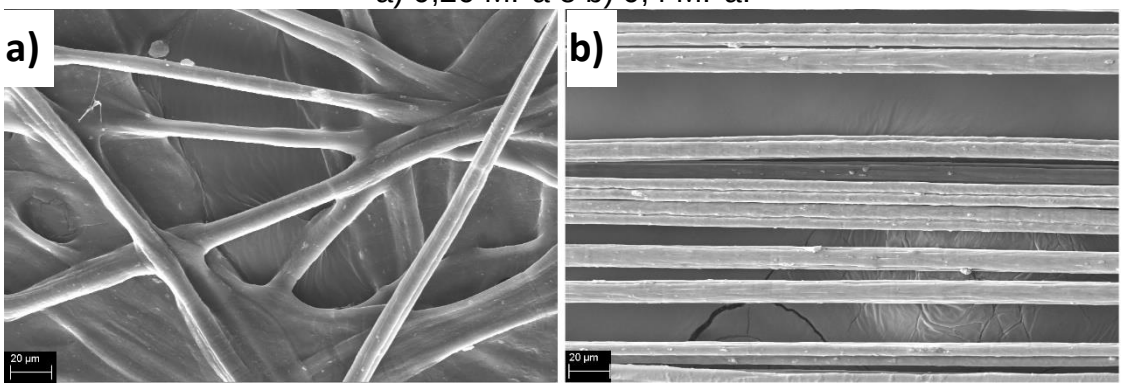
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 32- MEV das fibras obtidas por PB2/16 com variação da pressão do gás a) 0,26 MPa e b) 0,4 MPa.



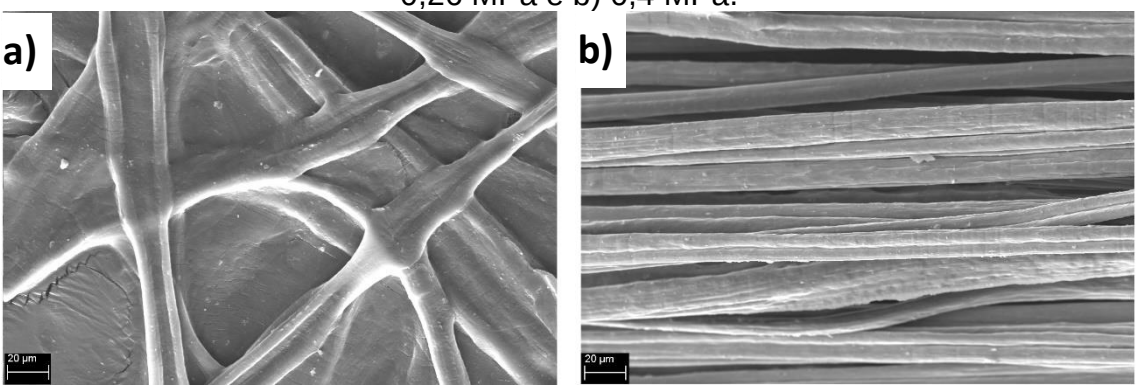
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 33- MEV das fibras obtidas por PB2/18 com variação da pressão do gás a) 0,26 MPa e b) 0,4 MPa.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 34- MEV das PB2/20 fibras obtidas com variação da pressão do gás a) 0,26 MPa e b) 0,4 MPa.



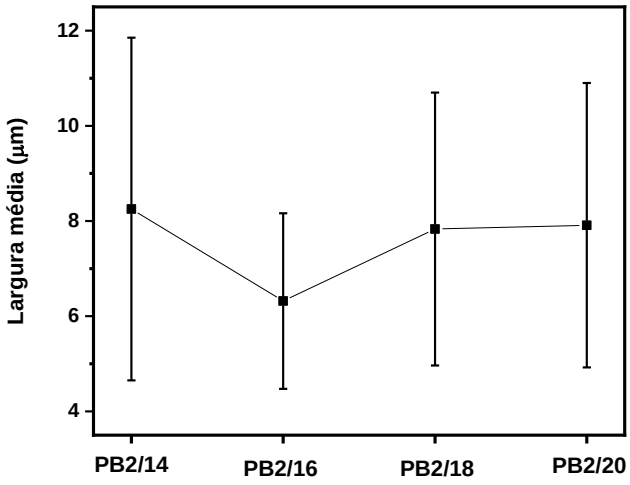
Fonte: Elaborado pelo autor

Após analisar as amostras PB2/14, PB2/16, PB2/18 e PB2/20, submetidas a diferentes pressões durante o processo de fiação, pudemos observar variações significativas na morfologia das fibras. Os melhores resultados com maior homogeneidade foram obtidos ao utilizar a pressão de 0,40 MPa. Por outro lado, ao utilizar a pressão de 0,26 MPa, as fibras apresentaram coalescência e

formação de filme, indicando que o solvente não evaporou completamente entre a agulha e o coletor. Além disso, não foi possível obter fibras orientadas nessas condições.

Na Figura 35 temos as larguras médias das fibras obtidas com a pressão 0,40 MPa, conforme pode ser observado não houve variação significativa na largura média das fibras. Este resultado já era esperado pois todos os parâmetros da produção das fibras foram mantidos iguais, gerando em ambas as amostras o mesmo fluxo de solução polimérica.

Figura 35- Largura médias das amostras obtidas pela técnica SBS utilizando a pressão de 0,40 MPa.



Fonte: Elaborado pelo autor

Após analisar os resultados obtidos pela técnica *dry spinning* com PEO, foi determinado que os melhores parâmetros para a produção das fibras são: velocidade do coletor de 60 rpm, uma taxa de injeção de 70 µl/min e uma distância de trabalho de 50 cm, conforme evidenciado nas Figura 25 a 28. Para as amostras produzidas pela técnica SBS, como mostrado nas Figura *31* a 34, os melhores parâmetros foram: taxa de injeção de 200 µl/min, uma distância de trabalho de 50 cm e uma pressão do ar de 0,4 MPa. Essas amostras apresentaram fibras unidirecionais homogêneas, com morfologia próxima a cilíndrica, baixa variação do diâmetro e superfícies bem definidas.

Devido a essas características, as amostras foram selecionadas para as próximas etapas do estudo, que incluíram caracterizações por difratograma de

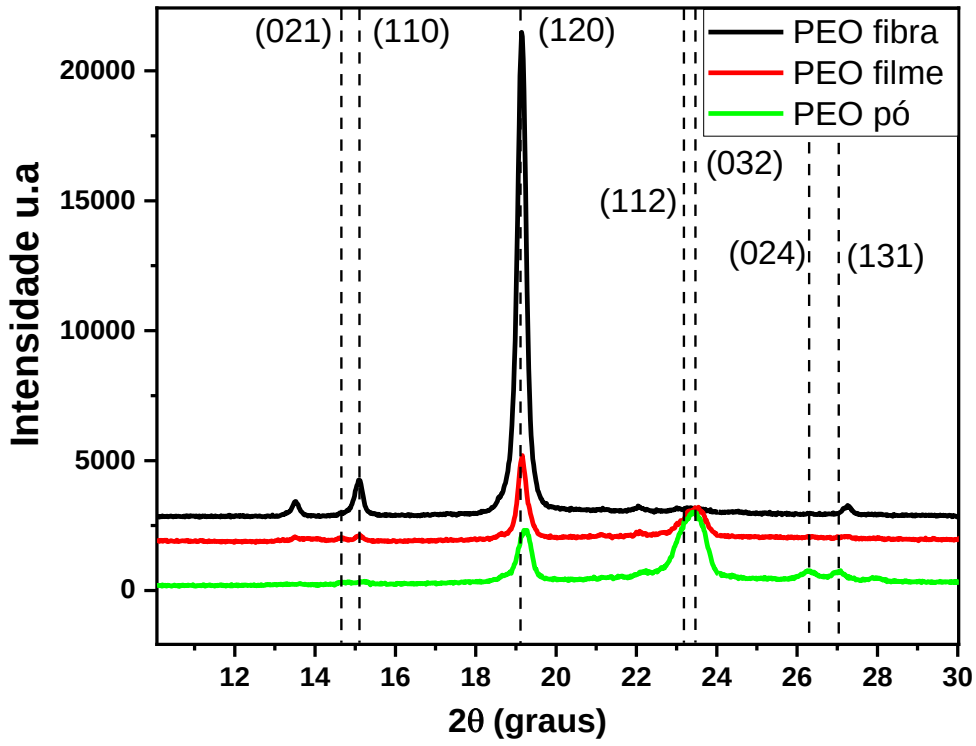
raios-x, análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise de tensão-deformação.

6.1.2 Comparativo da difração de Raios-X (DRX) das amostras de PEO por *dry spinning* e SBS.

A Figura 36 mostra o resultado da difratometria de raios-X das amostras de PEO em pó, filme e fibra P2/3. É possível observar a presença de diversos picos na região de 2θ = 13,5 a 27,3º todos eles sendo característicos da estrutura cristalina do PEO[9899]. A fibra P2/3 possui um aumento considerável na intensidade do pico em 19,2° que corresponde ao plano (120). Segundo Wang et. al[100] ao ser produzido fibras orientadas há um aumento da anisotropia do sistema fazendo com que seja obtido um aumento nas intensidades do pico.

Os difratograma do pó e do filme possuem os picos mais intenso em 2θ = 19,2° e 23,7° sendo este último ângulo correspondente a uma série de planos (032), (132), (112), (212), (004), (124)[101].

Figura 36- Comparação das amostras de PEO em três diferentes formas, pó, filme e fibra.



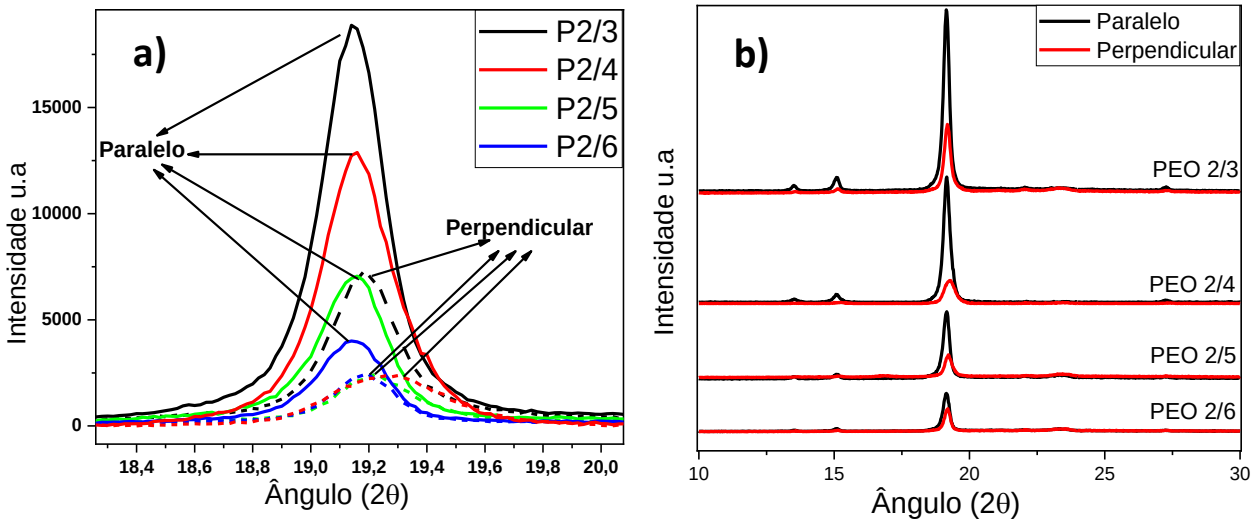
Fonte: Elaborado pelo autor

A partir dos resultados abordados foi possível notar que as fibras de PEO por *dry spinning* possuíam intensidade muito superior ao filme e ao pó, segundo Wang et. al[102] ao ser produzido fibras orientadas há um aumento da anisotropia do sistema fazendo com que seja obtido diferentes intensidades de pico se estiverem paralelas ou perpendicular ao feixe no FTIR e por DRX.

Nas Figura 37 estão apresentados os difratogramas das amostras P2/3, P2/4, P2/5 e P2/6 produzidas pela técnica dry *spinning*. Todas as amostras foram caracterizadas paralelamente e perpendicularmente ao feixe incidente de raios-X. Na Figura 37 a) os picos relacionados ao plano (120), analisados paralelamente ao feixe de raios-X, tiveram suas intensidades reduzidas em relação a concentração de PEO, já os picos analisados perpendicularmente, com exceção da amostra P2/3, mantiveram a intensidade. Esse comportamento pode ser melhor visualizado na Figura 37b que mostra individualmente cada amostra analisadas paralelamente e perpendicularmente ao feixe de raios-X.

O plano (120) é paralelo ao eixo [001], que é o eixo de orientação das fibras, já o pico (032) é muito fraco, pois ele está posicionado perpendicularmente ao eixo [001][104,29].

Figura 37- Difratograma de raios-X das amostras de PEO obtidas por *dry spinning*.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As variações nas intensidades dos picos de DRX observadas nas fibras também são encontradas em trabalhos que utilizam sistemas de fiação semelhantes ao utilizados neste trabalho. Ton Wyatt et al.[103]obteve fibras de PEO pelo método gel-spinning e seus resultados, quando analisados pelo DRX, mostraram, picos com maior intensidade quando obtidos com fibras orientadas. De modo geral, o comportamento observado com as fibras de PEO é atribuído ao alinhamento dos grãos cristalinos na direção do eixo das fibras, comum de ocorrer em fibras puras unidirecionais com alto estiramento[18,103,104].

Como forma de calcular a cristalinidade das fibras foi utilizado o método de separação simples de área que consiste em separar as intensidades cristalinas e não cristalinas do difratograma medido. Após o cálculo das áreas cristalinas referentes aos picos e da área amorfa o percentual estimado foi calculado pela Equação 10, onde A_c é a área cristalina e A_a a área amorfa.

$$Cr = 100 \frac{A_c}{A_c + A_a} \qquad (10)$$

Os cálculos das cristalinidades para os difratogramas medidos perpendicular e paralelamente ao feixe estão apresentados na Tabela *3*. A cristalinidade medida paralelamente ao feixe de raios-X apresentou um decréscimo com o aumento da quantidade de solvente. A amostra P2/3, com menor concentração de solvente, possui a maior cristalinidade, 85%, e a menor cristalinidade, 66%, com a amostra P2/6 de maior concentração de solvente e. Como podemos ver na Tabela 3 a cristalinidade não se alterou significativamente com a concentração de solvente quando medidas com o feixe de raios-X perpendicularmente às amostras.

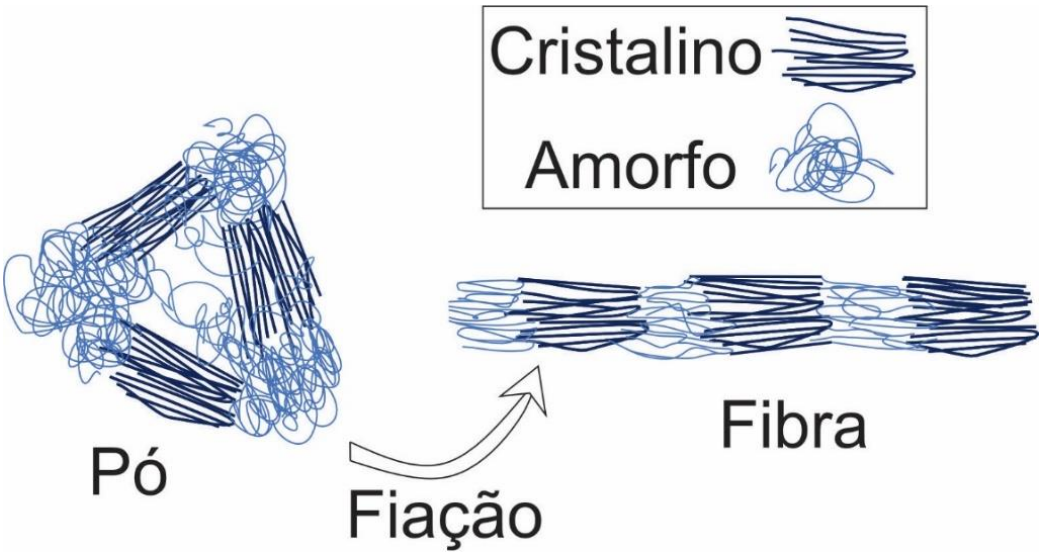
Tabela 3- Cálculo de cristalinidade das amostras de PEO *dry spinning* por separação de área simples.

	CRISTALINIDADE (%)	
AMOSTRAS	Paralelo (ao feixe)	Perpendicular (ao feixe)
P2/3	85	65
P2/4	79	66
P2/5	72	63
P2/6	66	65

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados obtidos mostrados na Tabela 3, mostram a grande anisotropia que existe nas fibras produzidas. Na Figura 38 está representado uma ilustração do alinhamento que pode estar ocorrendo nas cadeias quando fiadas de maneira uniaxial ou com alto estiramento. Com a fiação os grão cristalinos tendem a ser orientados e o conteúdo amorfo ao ser estirado pode se tornar mais cristalino[1]. Como vimos a anisotropia é natural do processo de fiação que pode ser alterada com a variação da viscosidade da solução. Com a diminuição da viscosidade, como mostrado na Figura 30, o estiramento interno sofrido pelas cadeias se torna menor contribuindo pela redução da cristalinidade.

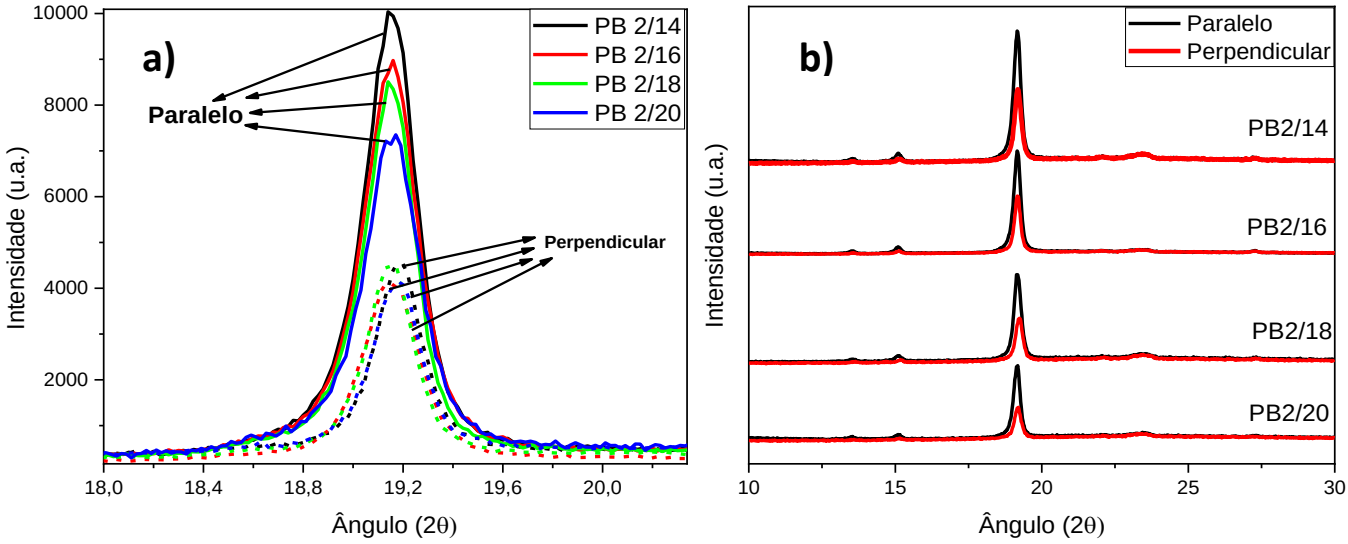
Figura 38- Alinhamento das cadeias polimérica durante o processo de fiação.



Fonte: Adaptado de Chenhao et al.[104]

Após analisar os difratogramas referentes a amostra de PEO *dry spinning* na Figura 39 (a) estão os resultados dos difratogramas das amostras PB2/14, PB2/16, PB2/18 e PB2/20 obtidas utilizando a técnica SBS. Os resultados mostram que as fibras seguiram o mesmo padrão com o pico de maior intensidade em 2θ = 19,2° referente ao plano (120) paralelo ao eixo da cadeia polimérica, assim como uma diminuição da intensidade dos picos quando medidos paralelamente e perpendicularmente. Na Figura 39 b) pode ser melhor visualizado as diferenças de intensidade dos picos, e não é observado o surgimento de outros picos com intensidade semelhante ao pico 2θ = 19,2°. Observa-se ainda que a diferença nas intensidades entre os picos não é tão grande quanto a encontrada nas fibras de PEO por *dry spinning*, contudo ainda existe orientação das cadeias.

Figura 39- Difratograma de raios-X das amostras de PEO obtidas através do SBS (paralelas e perpendiculares ao feixe).



Fonte: Elaborado pelo autor.

As cristalinidades dos difratogramas, calculadas pela Equação 10, são mostrados na Tabela 4. As cristalinidades obtidas para as fibras paralelas e perpendiculares ao feixe de raios-X tiveram variações significativas. Para a amostra com maior concentração (PB2/14) a variação foi de 5% e para a amostra de menor concentração (calculadas a partir dos difratogramas obtidos paralelamente ao feixe tiveram uma variação de 5% da amostra PB2/14 com 65% de cristalinidade, e para a amostra PB2/20 60% com menor concentração

de PEO. Já para os difratogramas obtidos perpendicularmente ao feixe houve variação de 9% para as mesmas fibras citadas.

Tabela 4-Cálculo de cristalinidade das amostras de PEO SBS por separação de área simples.

	CRISTALINIDADE (%)	
AMOSTRAS	Paralelo (ao feixe)	Perpendicular (ao feixe)
P2/14	65	52
P2/16	63	49
P2/18	61	45
P2/20	60	43

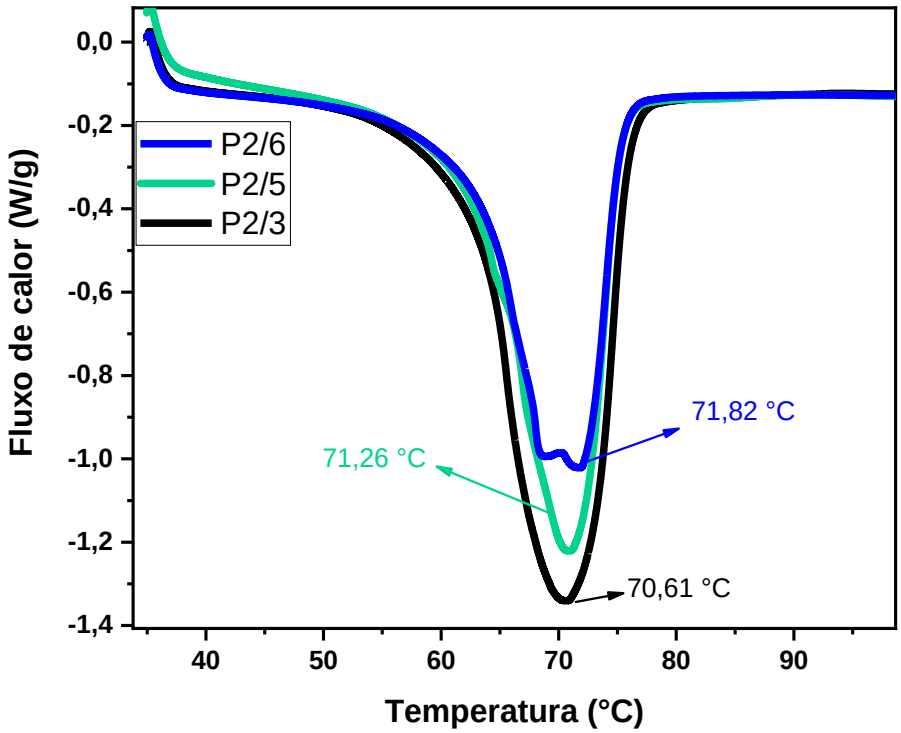
Fonte: Elaborado pelo autor.

6.1.3 Análises térmica das fibras de PEO obtidas por *Dry spinning* e SBS.

As análises de DSC foram realizadas nas amostras de PEO obtidas por *dry spinning* e SBS, como forma de analisar e comparar os resultados da cristalinidade obtidas nos difratogramas de raios-X e as diferenças de entalpia entre as amostras. A *Figura 40* mostra a entalpia de fusão das amostras P2/3, P2/5 e P2/6, pode-se notar que o início do evento térmico ocorre próximo a 55 °C e finaliza em aproximadamente 77 °C. O pico endotérmico ocorre próximo a 70 °C, valor característico do PEO[105]. Os valores de ΔH_f e o grau de cristalinidade estão descritos na Tabela 5, o grau de cristalinidade foi calculado através da equação 11 onde ΔH_f é a entalpia de fusão do material analisado e ΔH_f^0 é o valor referencial para a amostra totalmente cristalina.

$$\%C\,\frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0}\,x100 \qquad (11)$$

Figura 40- Termogramas (DSC) da entalpia de fusão do PEO dry spinning .



Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 5- Valores de ΔHf e grau de cristalinidade obtidos das amostras de PEO obtidas por *dry spinning*. O valor de referência para o PEO cristalino foi de 205 J/g[106].

AMOSTRAS	ΔHF	GRAU DE CRISTALINIDADE	T_M (°C)
P2/3	-152,31 J/g	74%	70,71
P2/5	-134,45 J/g	65%	71,61
P2/6	-110,77 J/g	54%	71,82

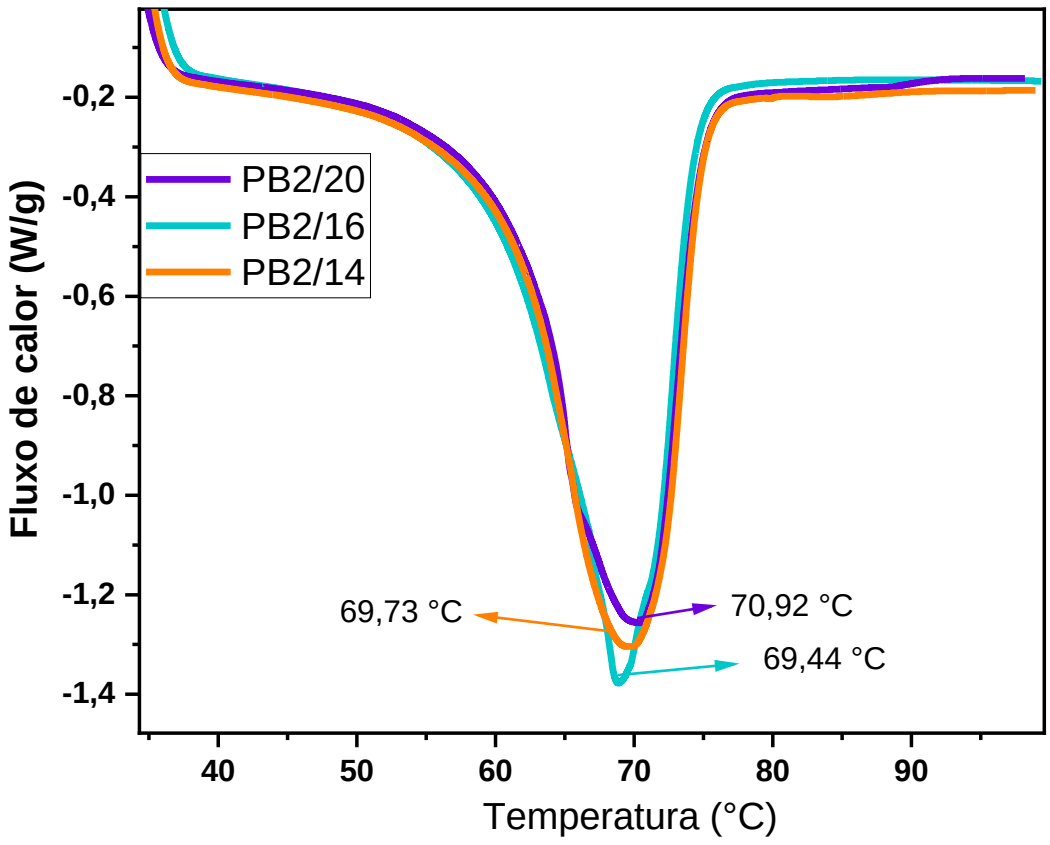
Fonte: Elaborado pelo autor

Os resultados apresentados na Tabela 5 mostram que as fibras de PEO obtidas pelo método dry spinning não possuem variação significativas l na temperatura de T_m, no entanto para os valores de ΔH_f, houve decréscimo na entalpia de fusão considerável, assim como no grau de cristalinidade. Para as fibras obtidas com a maior concentração o grau de cristalinidade foi de 74% e reduziu para 54% nas fibras com menor concentração de PEO. Esse resultado corrobora com os dados obtidos no DRX embora a influência do alinhamento dos grãos cristalinos não possa ser totalmente desconsiderada. O duplo pico

apresentado pela amostra P2/6 é uma consequência do alto grau de orientação das fibras que podem apresentam duas estruturas distintas, os cristais lamelares e cristais de cadeia estendida, apresentando, respectivamente, menor e maior ponto de fusão, indicando a coexistência de cristais orientados e não orientados[105]. Este comportamento também foi obtido em fibras com alto grau de orientação obtidos por cisalhamento e por *electrospinning*[107,108]..

A Figura 41 mostra o comportamento térmico das amostras de PEO PB2/14, PB2/16 e PB2/20 produzidas por SBS. A Tabela 6 contém os valores de ΔH_f, Tm e grau de cristalinidade calculado pela equação 11. Os valores de Tm tiveram uma pequena variação em seu pico endotérmico, variando aproximadamente em 4 °C, já uma variação menor é observada nos valores de ΔH_f, entorno de 2%. Este resultado mostra que não há variação considerável na cristalinidade das amostras obtidas através do SBS, assim como não há formação de um segundo pico visível como visto na Figura 40, na amostra P2/6.

Figura 41- Termogramas (DSC) da entalpia de fusão das fibras de PEO obtidas através da técnica SBS com diferentes concentrações.



Fonte: Elaborado pelo autor.

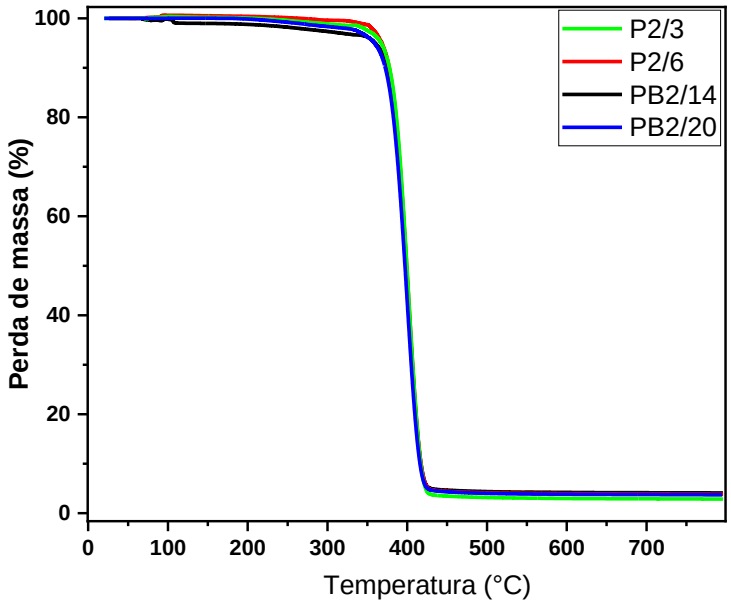
Tabela 6- Valores de ΔHf e grau de cristalinidade das amostras de PEO obtidas pela técnica SBS. O valor de referência para o PEO cristalino foi de 205,00 J/g[106].

Amostras	ΔHf	Grau de Cristalinidade	Tm (°C)
PB2/14	-142,91 J/g	69%	69,73
PB2/16	-143,38 J/g	70%	69,44
PB2/20	145,59 J/g	71%	71,92

Fonte: Elaborado pelo autor

Os termogramas das amostras com maior e menor concentração obtidos utilizando as técnicas *dry spinning* e *SBS* encontram-se na Figura 42. É possível notar que o mesmo evento térmico ocorreu nas 4 amostras, iniciando em aproximadamente 360 °C com ápice em 400 °C, diminuindo de intensidade em 420 °C. A perda de massa foi de aproximadamente 94% em todas as amostras, essa perda é correspondente a degradação da cadeia principal do PEO referente as ligações (C-C) e (C-O)[109], levando a despolimerização do mesmo, embora as amostras possuíssem diferentes formas de obtenção, orientação e cristalinidade. Estas diferentes características nas amostras não alteraram o processo de degradação do PEO.

Figura 42- TGA das fibras de PEO usando as técnicas *dry spinning* e SBS.



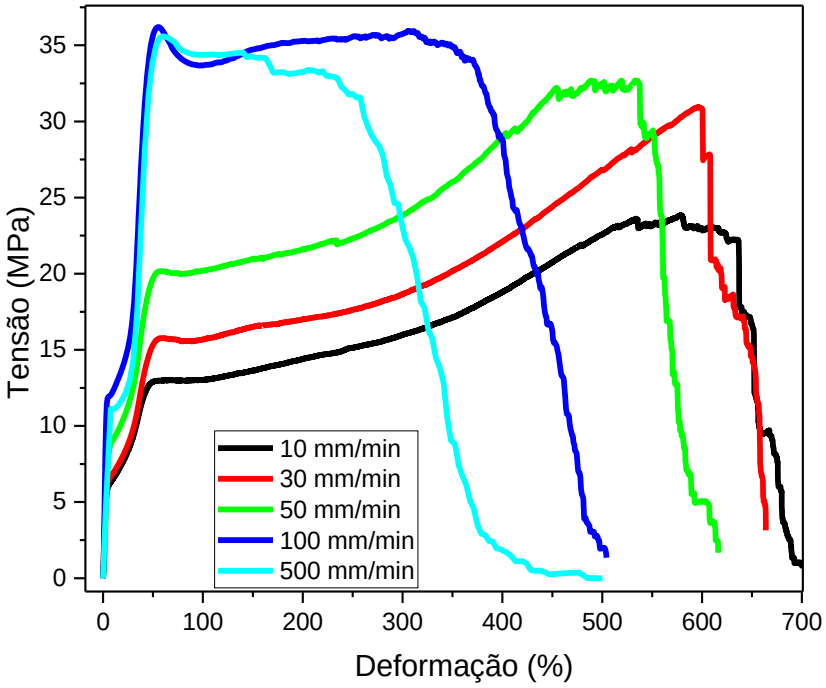
Fonte: Elaborado pelo autor

6.1.4 Ensaios de tensão e deformação das fibras de PEO obtidas por *dry spinning*.

As propriedades mecânicas do PEO unidirecional foram analisadas através do ensaio de tensão deformação, os primeiros ensaios foram feito um estudo com a amostra P2/3 para verificar a melhor taxa de estiramento a ser utilizada como padrão, trabalhos que utilizam o PEO variam a taxa entre 5 e 35 mm/min[110]. Na Figura 43 estão apresentados os testes realizados: as taxas de estiramento 10, 30 e 50 mm/min, tiveram um aumento gradual da resistência com a diminuição da deformação, em resposta ao aumento da taxa de estiramento.

Desta maneira buscou-se aumentar a taxa de estiramento para valores superiores (100 e 500 mm/min) até o ponto em que não houvesse aumento da tensão, apenas rompimento das fibras em valores inferiores de deformação. Assim optou-se por utilizar a taxa de estiramento em 100mm/min, pois a taxa de 500 mm/min não apresentou aumento da resistência a tração, apenas diminuição da deformação. Outro ponto importante ao analisar as fibras com uma taxa superior de estiramento, é visualizar o alinhamento prévio das cadeias poliméricas.

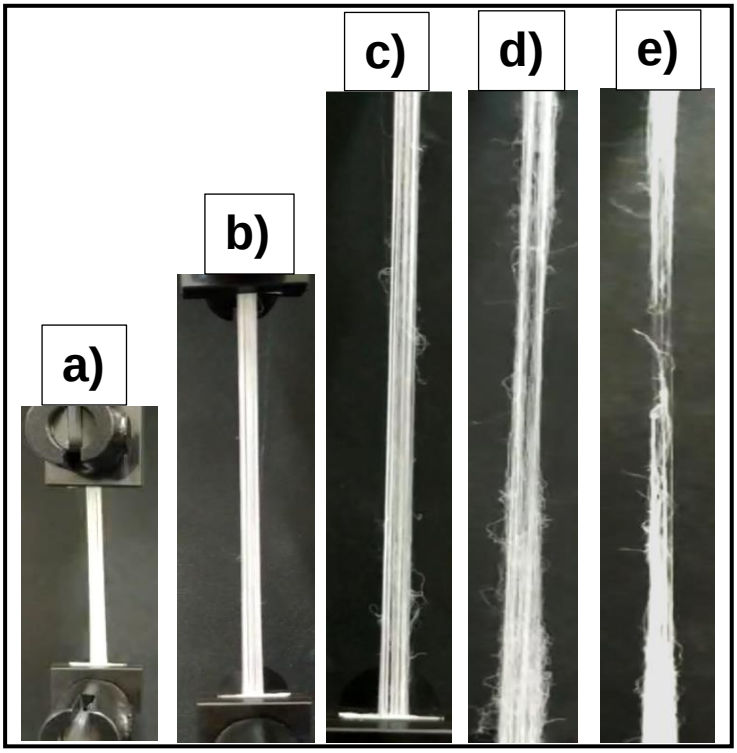
Figura 43- Estudo da taxa de estiramento para as fibras de PEO unidirecionais utilizando a amostra P2/3.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para os testes realizado como estudo inicial, as fibras unidirecionais apresentaram resistência a tração comum a polímeros semicristalinos[94]. Outro fator obtido com os ensaios foi um elevado módulo de Young, decorrente do alto ordenamento das cadeias poliméricas. Na Figura 44 são apresentados as imagens do PEO durante o ensaio de tração. Os ensaios mostram que as fibras não sofreram rompimento ao mesmo tempo quando atingem o limite de resistência à tração. Este comportamento ocorre devido a independência estrutural das fibras, cada fibra se rompeu em momentos diferentes, consequentemente o corpo de prova segue sendo deformado, mas perde resistência.

Figura 44-Imagens das fibras unidirecionais de PEO durante o ensaio de tração a) regime elástico, b) limite de escoamento, c) regime plástico, d) limite de resistência a tração e e) pós rompimento de grande parte das fibras.



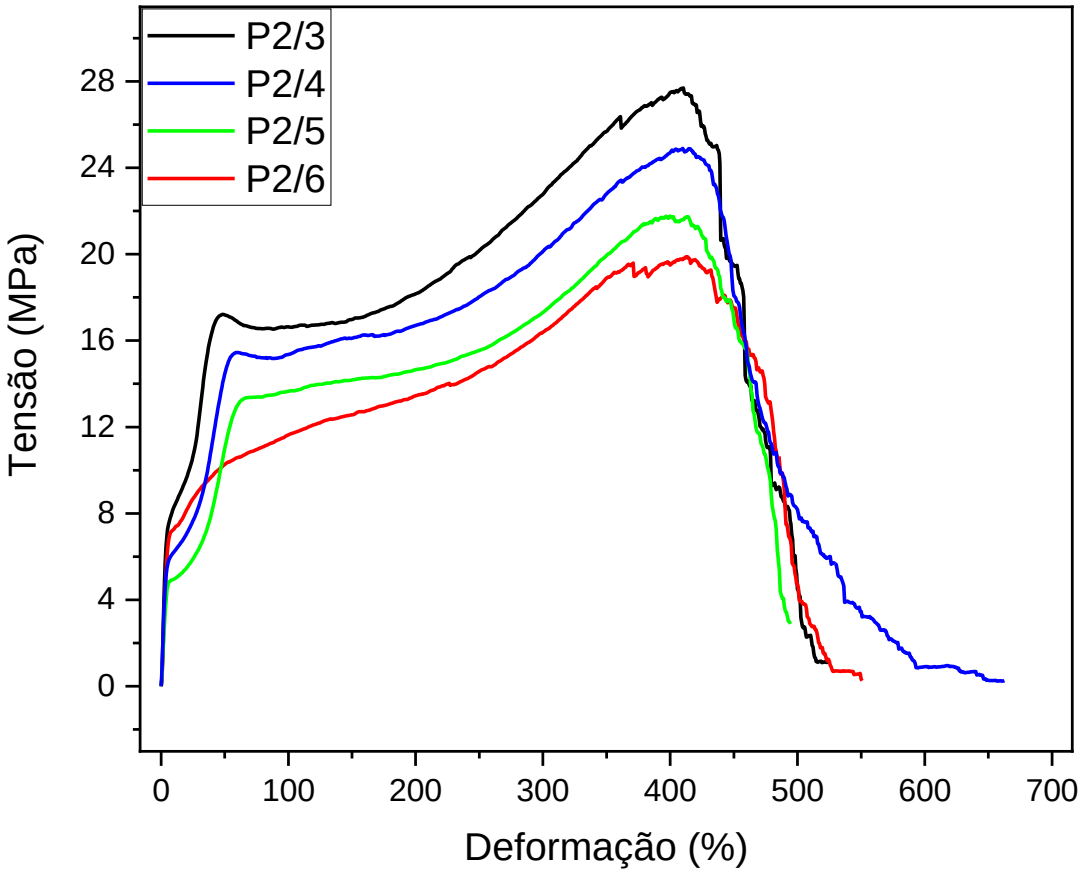
Fonte: Elaborado pelo autor.

As curvas de tensão/deformação para as fibras de PEO por *dry spinning* estão apresentadas na Figura *45* assim como os valores de tensão máxima, deformação na tensão e módulo de elasticidade se encontram na Tabela 7; comparativamente as amostras tiveram uma deformação de aproximadamente 400% sem variações consideráveis nas quatro amostras, os dados para a tensão máxima as fibras tiveram uma queda da resistência de 27 MPa, diminuindo gradativamente com o aumento do volume de solvente até aproximadamente 21 MPa, assim como o módulo de elasticidade também sofreu decréscimo. Analisando o perfil das curvas de tração, observa-se a diminuição gradativa do limite máximo de escoamento, localizado próximo ao fim do regime elástico, este fenômeno ocorre com a diminuição da concentração de PEO.

Inicialmente a deformação de um polímero semicristalino ocorre no regime elástico em tensões próximas ao início do estiramento, resultado do alongamento do conteúdo amorfo presente entre as lamelas cristalinas. Após este regime a deformação do polímero continua na deformação plástica fazendo

com que tanto o conteúdo amorfo quanto o cristalino sejam tracionados e alinhados, concomitantemente ao deslizamento de blocos cristalinos de uma lamela. Dessa forma, a cristalinidade das fibras e a orientação das cadeias influenciaram tanto no módulo elástico quanto na resistência a tração máxima, a fibra (P2/3) com maior cristalinidade (75%) possui também o maior módulo elástico e maior resistência a tração. Estas características decaem com a diminuição da concentração de PEO. Embora também seja esperado que o polímero unidirecional possua um comportamento mais dúctil, a forma com que ocorre o rompimento das fibras unidirecionais pode aumentar a duração da deformação plástica e impedir o rompimento em valores inferiores de deformação[61,66].

Figura 45- Ensaios de tração das fibras produzidas através da técnica *dry spinning*.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 7-Resultados dos ensaios de tensão-deformação para fibras de PEO obtidas por *dry spinning*.

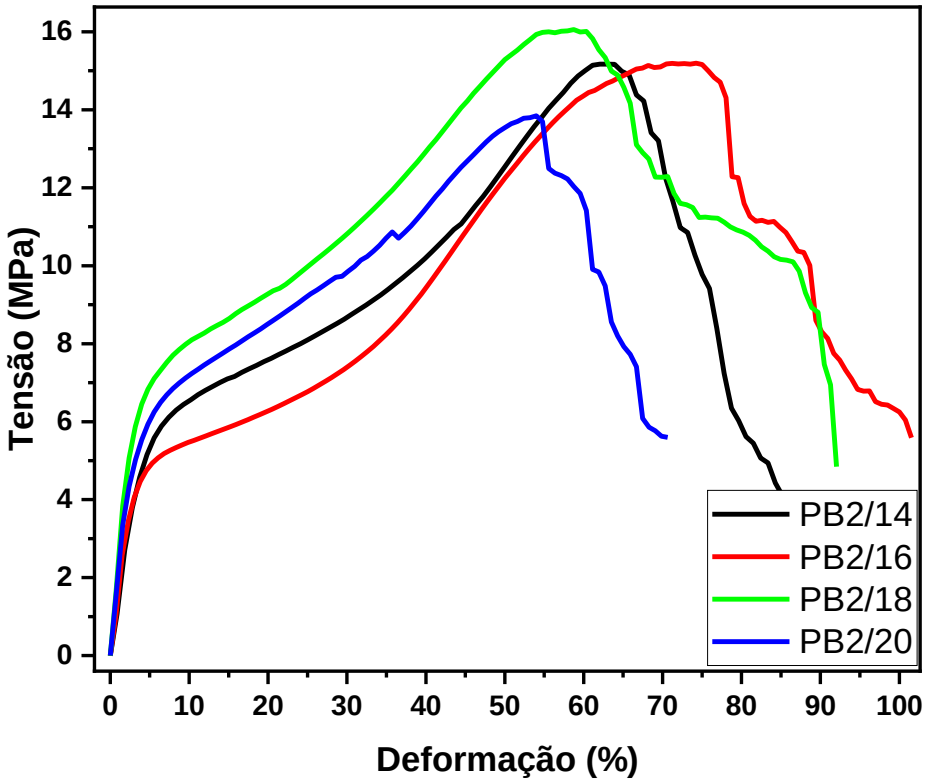
Amostra	Deformação na Tensão máxima	Tensão Máxima	Módulo de elasticidade
	(%)	(Mpa)	(MPa)
P2/3	**441 ± 38**	**27,7 ± 0,8**	**69 ± 12**
P2/4	**410 ± 12**	**24,5 ± 0,7**	**36 ± 10**
P2/5	**407 ± 26**	**21,8 ± 0,6**	**24 ± 5**
P2/6	**431 ± 28**	**20,6 ± 0,6**	**11 ± 1**

Fonte: Elaborado pelo autor.

6.1.5 Ensaios de tensão deformação das fibras de PEO por SBS

As fibras unidirecionais de PEO produzidas por SBS são apresentadas na Figura 46 e os dados da resistência a tração, deformação e o módulo elástico, estão apresentados na Tabela 8. Os perfis das curvas de tensão-deformação são muito semelhantes, mostrando que a quantidade de solvente utilizada não teve influência significativa na forma como as fibras responderam ao serem tracionadas; os dados de resistência à ruptura e deformação também não tiveram mudança significativa, apresentando valores médios em torno de 15 MPa e deformação de 60%.

Figura 46-Ensaios de tração das fibras produzidas através da técnica SBS.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 8- Ensaios de tração das amostras produzidas por fiação por sopro em solução.

Amostra	Deformação na Tensão máxima	Tensão Máxima	Módulo de elasticidade
	(%)	(Mpa)	(MPa)
P2/14	64 ± 12	15,3 ± 0,9	43 ± 16
P2/16	78 ± 18	15,7 ± 1,3	48 ± 10
P2/18	58 ± 9	16,3 ± 0,3	56 ± 15
P2/20	50 ± 6	13,4 ± 1,0	55 ± 6

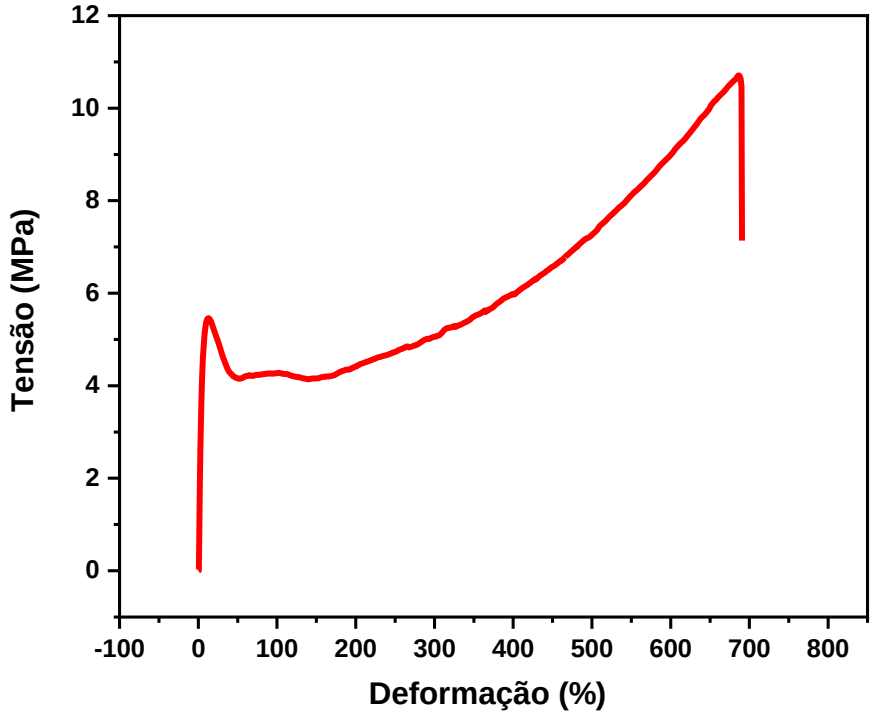
Fonte: Elaborado pelo autor.

A diferença entre os comportamentos encontrados nas fibras obtidas por *dry spinning* e SBS, como menor resistência a tração e menor deformação na fratura, podem ser explicados devido ao maior volume de solvente presente entre as cadeias poliméricas e a maior taxa de injeção quando utilizado o SBS.

Durante a fiação o solvente evapora e as fibras não possuem tempo hábil para se estabilizarem o que leva a regeneração do sólido de forma abrupta e com cadeias mais fragilizadas principalmente no conteúdo amorfo[111].

Como comparativo, na Figura 47 está apresentado o ensaio utilizando filme de PEO, que ficou sob secagem por dois dias. Os filmes obtiveram uma deformação de (700 ± 21%), e resistência à ruptura de aproximadamente (10 ± 0,3 MPa). Observou-se que os filmes tiveram deformação superior as fibras, no entanto possuem resistência menor quando comparado aos ensaios de ambas as técnicas utilizadas *(dry spinning* e *SBS)*. Estes resultados mostram que o tempo de evaporação é importante para conformação e estabilidade das cadeias, contudo como visto o alinhamento proporcionou maiores resistências as fibras.

Figura 47-Ensaio de tração para o filme de PEO.



Fonte: Elaborado pelo autor.

6.2 Caracterização das fibras de PEO com incorporação de quitosana.

Quitosana e quitina tem sido estudada e utilizada na regeneração de tecidos e aplicações biomédicas. Possui a capacidade de inibir o crescimento bacteriano e de fungos. A sua utilização na forma de fibras com o objetivo de

criar curativos bioativos com liberação controlada tem-se mostrado difíceis de serem obtidas principalmente pela reduzida processabilidade e baixa resistência. Para contornar este problema se utilizada carreadores poliméricos como o PEO como forma de sustentação das fibras mantendo o padrão unidirecional, importante no processo de liberação controlado da quitosana. Utilizando a técnica de processamento de *dry spinning* é possível obter fibras com alta concentrações de quitosana, fator que não se encontra em outras técnicas como por exemplo, *electrospinning*[112,113].

Na Tabela 9 são apresentados os parâmetros utilizados para produção das fibras de PEO/quitosana. Optou-se por utilizar a solução e os parâmetros referentes a amostra P2/5 devido a sua estabilidade e para que fosse possível adicionar 0,5 ml de ácido acético como solvente para solubilizar a quitosana nas incorporações de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 gramas.

Tabela 9- Parâmetros utilizados para a obtenção das fibras de PEO quitosana utilizando a técnica de dry spinning.

Amostras	Distância de trabalho (cm)	Ácido Acético Glacial (ml)	Massa de Quitosana (g)	Taxa de injeção µl/min	Velocidade do coletor (rpm)
PQ1/1	50	0,5	0,20	45	60
PQ1/2	50	0,5	0,40	45	60
PQ1/3	50	0,5	0,60	45	60
PQ1/4	50	0,5	0,80	45	60
PQ1/5	50	0,5	1,00	45	60

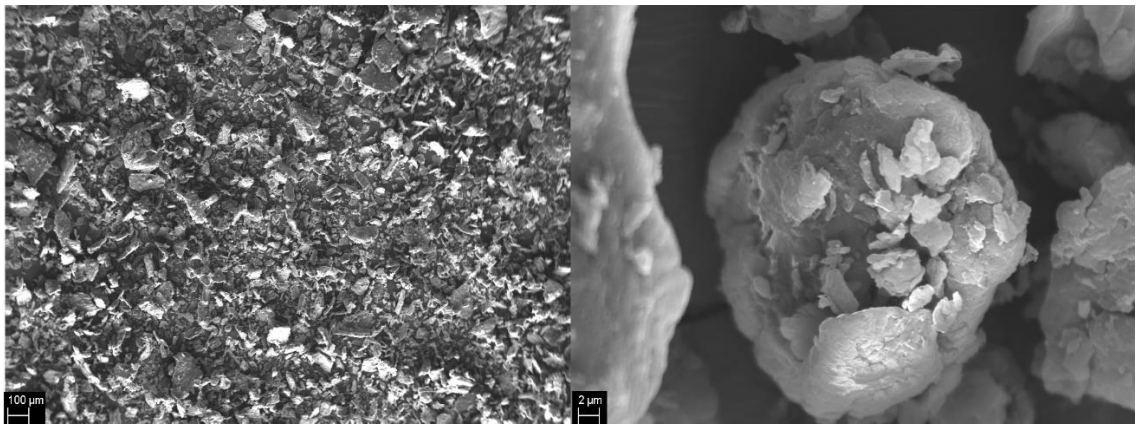
Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 48 está apresentada as micrografias das partículas de quitosana que foram incorporadas na solução de PEO. Como pode ser observado os diâmetros das partículas e formatos tiveram grande variação entre si, os particulados menores possuem diâmetros entre 1-4 µm, e as partículas maiores possuem diâmetros entre 75-120 µm. A Figura 49 (a) e (b) mostra as micrografias das fibras de PEO/quitosana com as concentrações de 100 e 200% respectivamente. Em ambas as fibras é possível notar que grande parte das

fibras mantiveram formato cilíndrico, houve aumento da rugosidade nas superfícies e formação agregados de partículas de quitosana ao longo das fibras, devido a grande diferença entre os tamanhos das partículas.

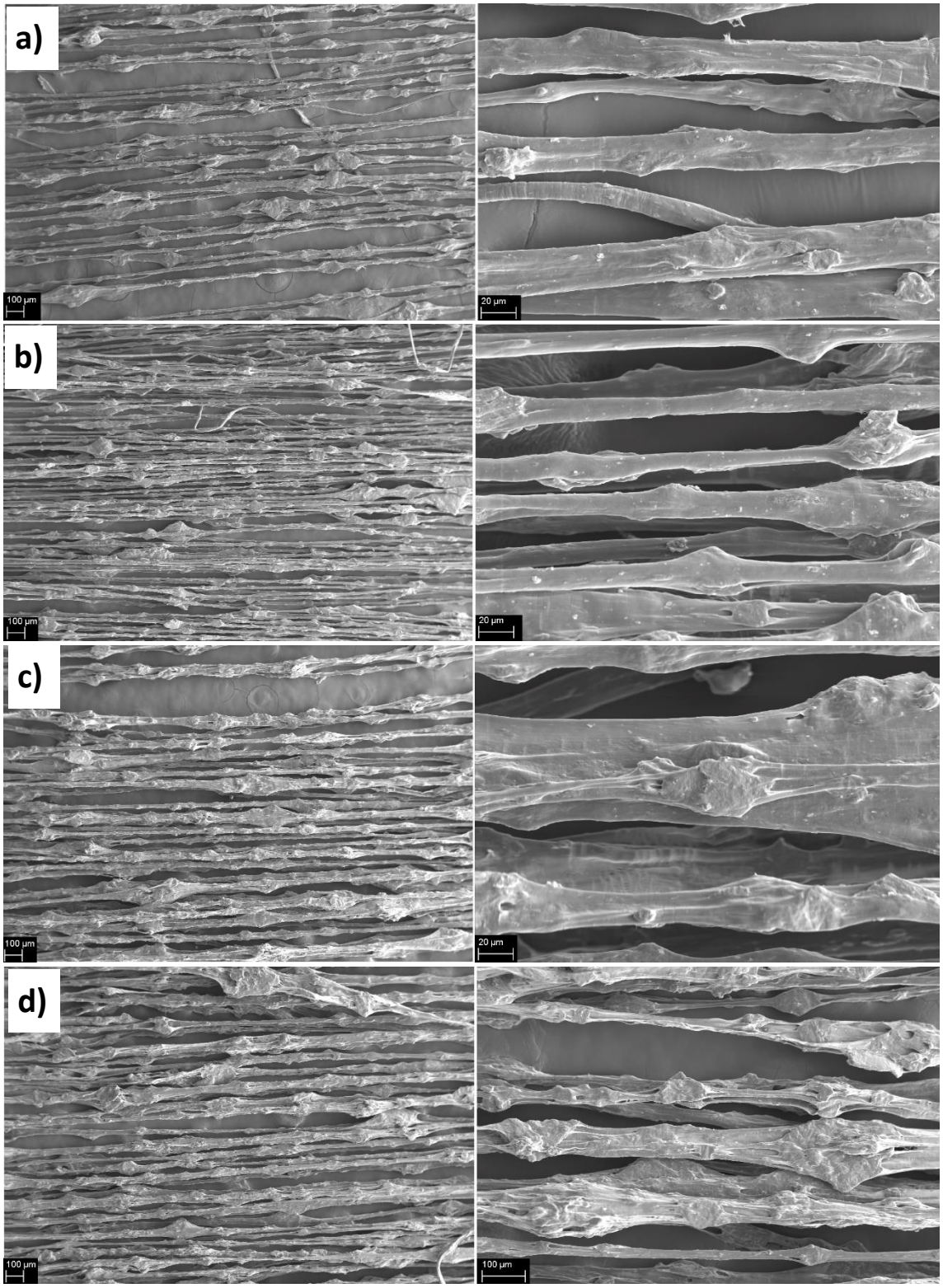
Nas Figura 49 (c-e) vemos uma repetição do padrão já mencionado com aumento da quantidade de aglomerados de partículas de quitosana ao longo das fibras. Outro fator encontrado foi a formação de fibras disformes e achatadas com o aumento concentração de quitosana. Essa formação ocorre porque os aglomerados de quitosana não se desfazem quando as fibras são estiradas pelo coletor. A presença de partículas de tamanho entre 75-120 µm não se desfazem no processo de estiramento das fibras impedindo, portanto, a formação de fibras de formato cilíndrico.

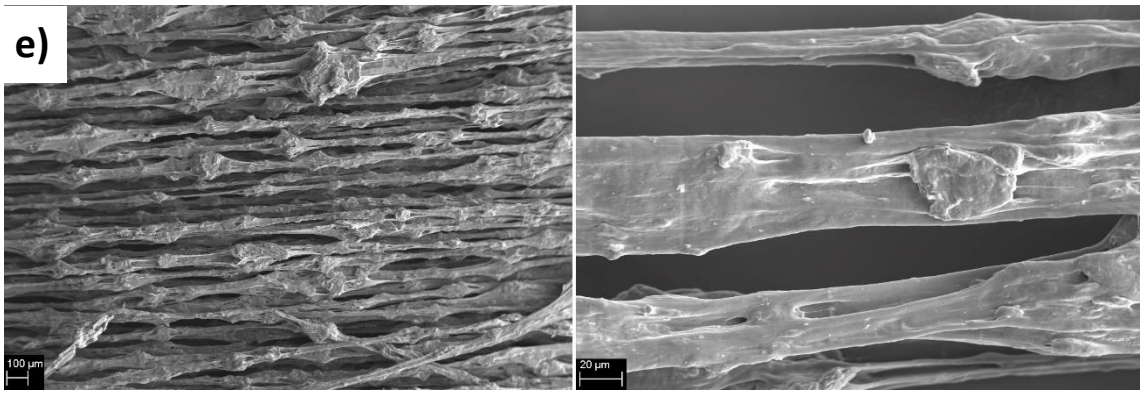
Figura 48- MEV das Partículas de quitosana utilizadas na incorporação do PEO.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 49- Micrografias das fibras unidirecionais de PEO obtidas por *dry spinning* com incorporações de (a) 100%, (b) 200%, 300(%), 400(%) e 500(%) de quitosana em relação a massa de PEO

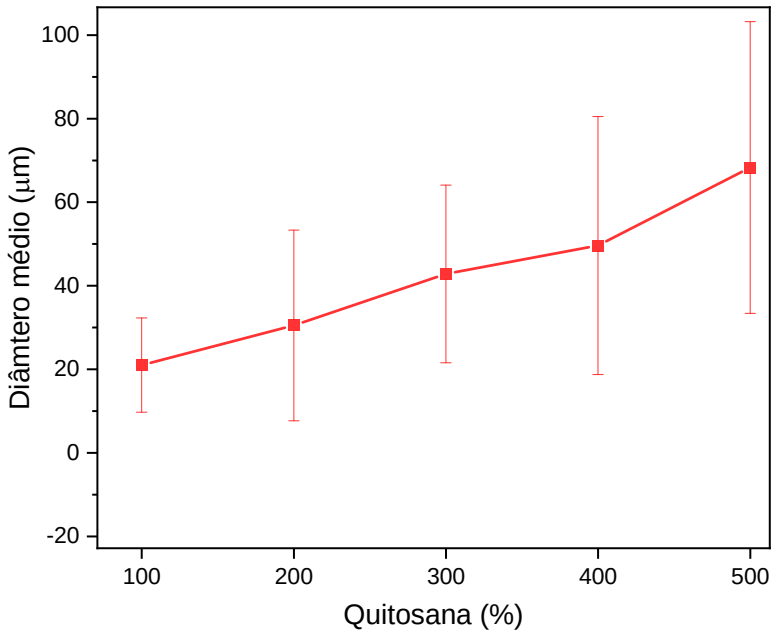




Fonte: Elaborado pelo autor.

A largura média das fibras está apresentada na Figura 50. Podemos observar um aumento na largura e nos agregados de quitosana ao longo da fibra com o aumento da concentração de quitosana. Além disso, a interação entre as cadeias de PEO e quitosana serviu como uma cola unindo os dois polímeros e impedindo a formação de fibras mais cilíndricas e uniformes.

Figura 50-Diâmetro médio das fibras de PEO/quitosana obtidas por *dry spinning*.



Fonte: Elaborado pelo autor.

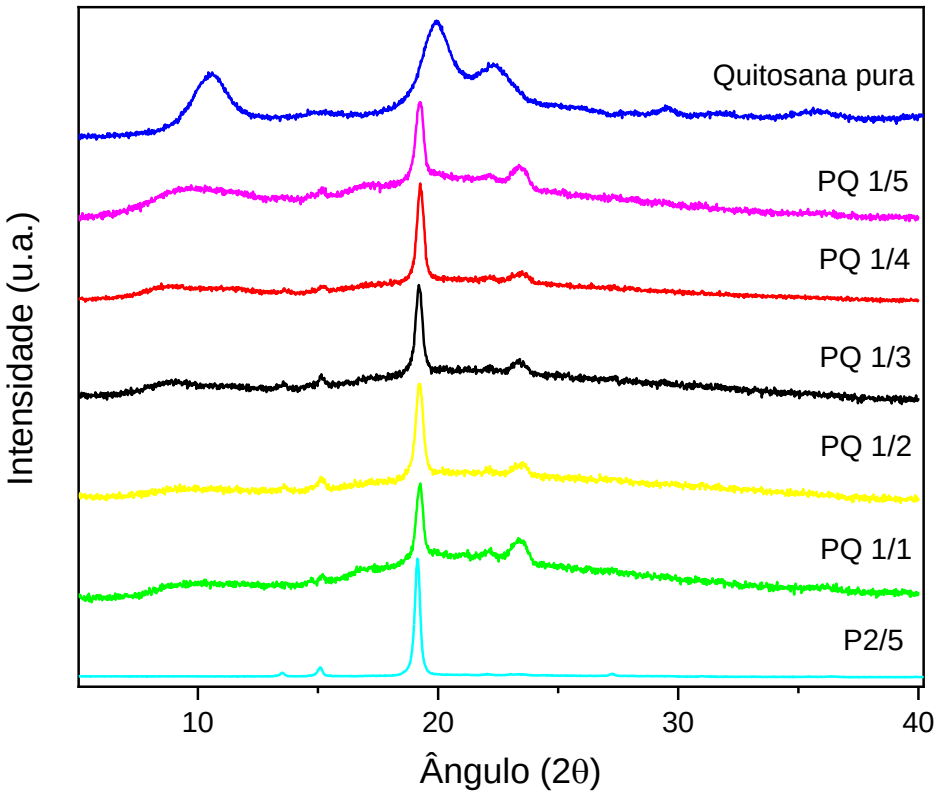
As medidas de DRX foram realizadas para determinar a influência da incorporação de quitosana na estrutura do PEO. Os padrões de difração estão

apresentados na Figura 51. As medidas foram realizadas nas fibras de PEO/quitosana, quitosana pura e fibras de P2/5.

O difratograma referente a quitosana pura mostra um perfil característico de um polímero semicristalino com três principais picos em 2θ = 10°, referente ao plano (020), atribuído ao cristal hidratado, resultado das ligações de hidrogênio entre os grupos acetamida da quitosana e moléculas de água. Os picos 2θ = 20° e 22° referentes aos planos (110 e 220) da quitosana[114], segundo Jaworska et. al.[115], os picos possuem uma pequena variação dependendo da fonte de onde é extraída a quitosana como fungos, caranguejos e camarões. De forma geral os dois principais picos foram encontrados próximos a 2θ = 10 ° e 20 °. A amostra de P2/5 apresenta como pico mais intenso 2θ = 19,2° que corresponde ao plano (120)[116].

As fibras de PEO/quitosana apresentam o pico mais intenso referente ao PEO em 2θ = 19,2 °, outros dois picos visíveis em 10 ° e 23 ° são referentes a quitosana[117].

Figura 51- Difratogramas de raios-X das fibras de PEO/quitosana.



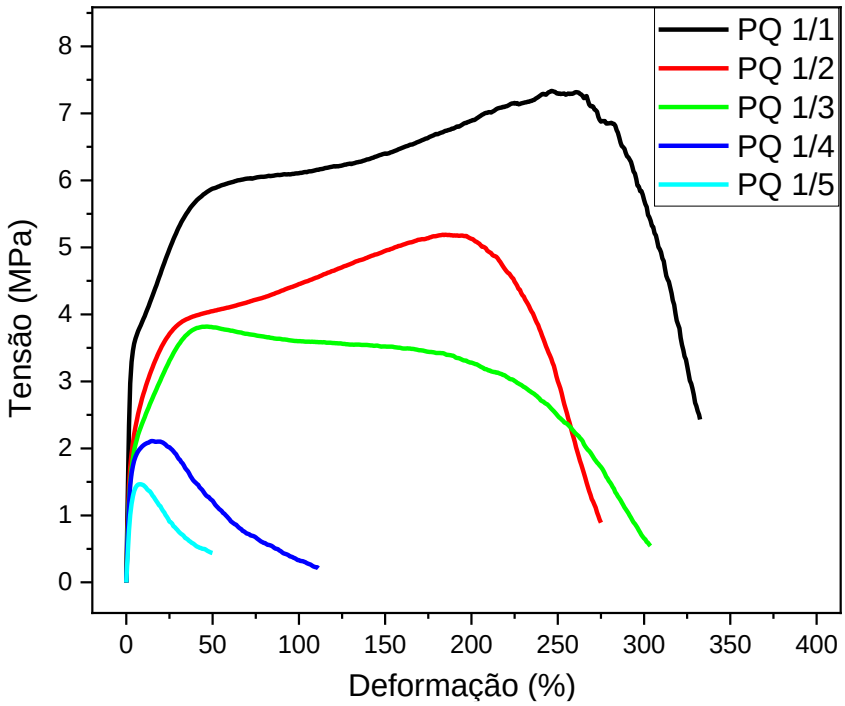
Fonte: Elaborado pelo autor.

As propriedades mecânicas das fibras de PEO/quitosana foram analisadas através dos ensaios de tração, os resultados obtidos estão descritos na Figura 52 e Tabela 10.

A fibra com menor incorporação de quitosana, PQ1/1, obteve uma deformação máxima de aproximadamente 231% e resistência máxima de 7,42 MPa, resultados muito inferiores quando comparado a fibra de PEO2/5, porém, como observado nas imagens de MEV (Figura 49), as fibras possuíam muitos pontos com partículas não diluídas ao longo da fibra, que funcionaram como pontos de baixa resistência facilitando o rompimento da fibra, assim como diminuindo a deformação suportada pelas fibras. Este fator é crescente com o aumento da quantidade de quitosana. Resultados semelhantes de resistência a tração foram encontrados por Zhen Li et. al.[118] ao incorporar quantidades superiores de quitosana em relação ao PEO.

Para as amostras PQ 1/2, PQ 1/3, PQ 1/4 e PQ 1/5 nota-se uma queda das resistências máximas e tensão máxima. Outro fator importante encontrado ao analisar os perfis das curvas de tensão-deformação foi a mudança do comportamento ao ensaio de tração, a partir da amostra PQ 1/3 houve o rompimento das fibras em deformações menores, sendo mais notável nas amostras PQ 1/4 e PQ 1/5, apresentando perfis de ruptura rígidos com deformações menores, além de valores maiores no módulo elástico. Segundo Neto et. al.[119] as interações entre quitosana e PEO ocorrem por ligações de hidrogênio intra e intermolecular, fazendo com que haja uma reticulação física entre os dois polímeros.

Figura 52- Ensaio de tensão deformação para amostras de PEO com incorporações de Quitosana.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 10-Resultados dos ensaios de tensão-deformação para as fibras de PEO/quitosana.

Amostra	Deformação na Tensão máxima	Tensão Máxima	Módulo de elasticidade
	(%)	(Mpa)	(MPa)
PQ1/1	**231 ± 10**	**7,42 ± 0,3**	**7,3 ± 2**
PQ1/2	**188 ± 14**	**5,16 ± 0,2**	**7,2 ± 1**
PQ1/3	**45 ± 2**	**3,77 ± 0,3**	**22 ± 7**
PQ1/4	**16 ± 1**	**2,18 ± 0,2**	**30 ± 8**
PQ1/5	**8 ± 0,2**	**1,48 ± 0,1**	**44 ± 1**

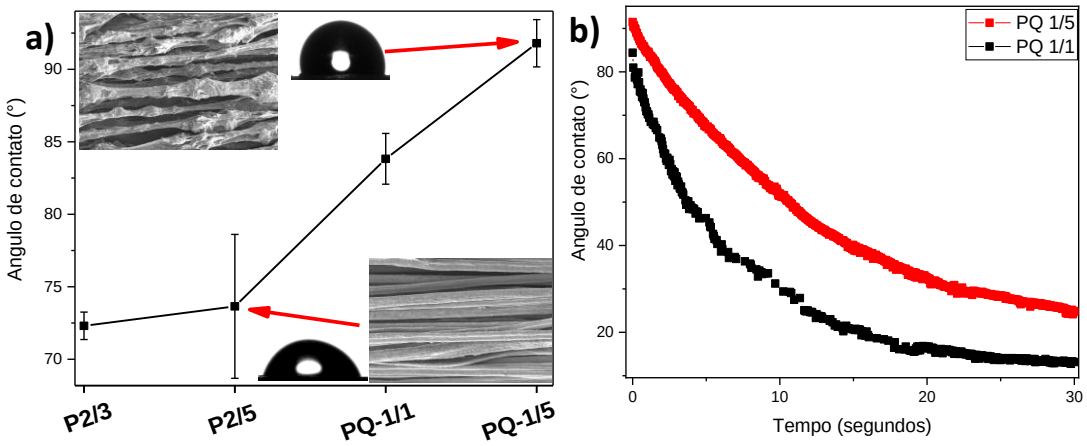
Fonte: Elaborado pelo autor.

A molhabilidade das fibras de PEO/quitosana e PEO puro para comparativo foi estimada pelo ângulo de contato através de uma gota de água,

como apresentado na Figura 53. Medidas de molhabilidade são de importância para aplicações biológicas e para aplicações como suportes para regeneração de tecidos, pois facilitam processos como adsorção de proteínas, anexação das células e proliferação das células.

Pode ser observado na Figura 53 (a) que a incorporação de quitosana nas fibras de PEO fez com que o ângulo de contato aumentasse de (71°±5°) referente ao PEO 2/5 para (83±2)° e (91±2)°. Esse resultado pode ter ocorrido tanto pelo aumento da rugosidade[120] das fibras quanto pela insolubilidade da quitosana em soluções com pH abaixo de 6 [121]. Na Figura 53 (b) está apresentado o ângulo de contato das amostras de PEO/quitosana em função do tempo: após 30 segundos o ângulo de contato diminuiu para (13°±4°) e (24°±0,9°) para as amostras PQ1/1 e PQ 1/5 respectivamente. Esta redução ocorre, devido à alta mobilidade de cadeia e hidrofilicidade do PEO em água, que ao ser solubilizado diminui o ângulo de contato pelo espalhamento da gotícula de água[122].

Figura 53- (a) Ângulo de contato das amostras de PEO puro e PEO com incorporações de quitosana e (b) mudança do ângulo de contato para as amostras de PEO quitosana em função do tempo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a produção das fibras de PEO/quitosana buscou-se unir as propriedades das fibras unidirecionais do PEO, como bioadesividade e não toxicidade, com a inibição bacteriana da quitosana[123]. Na Figura 54 estão apresentados os ensaios biológicos da inibição bacteriana, através da identificação da presença ou ausência de coliformes totais e *E. coli*. No processo

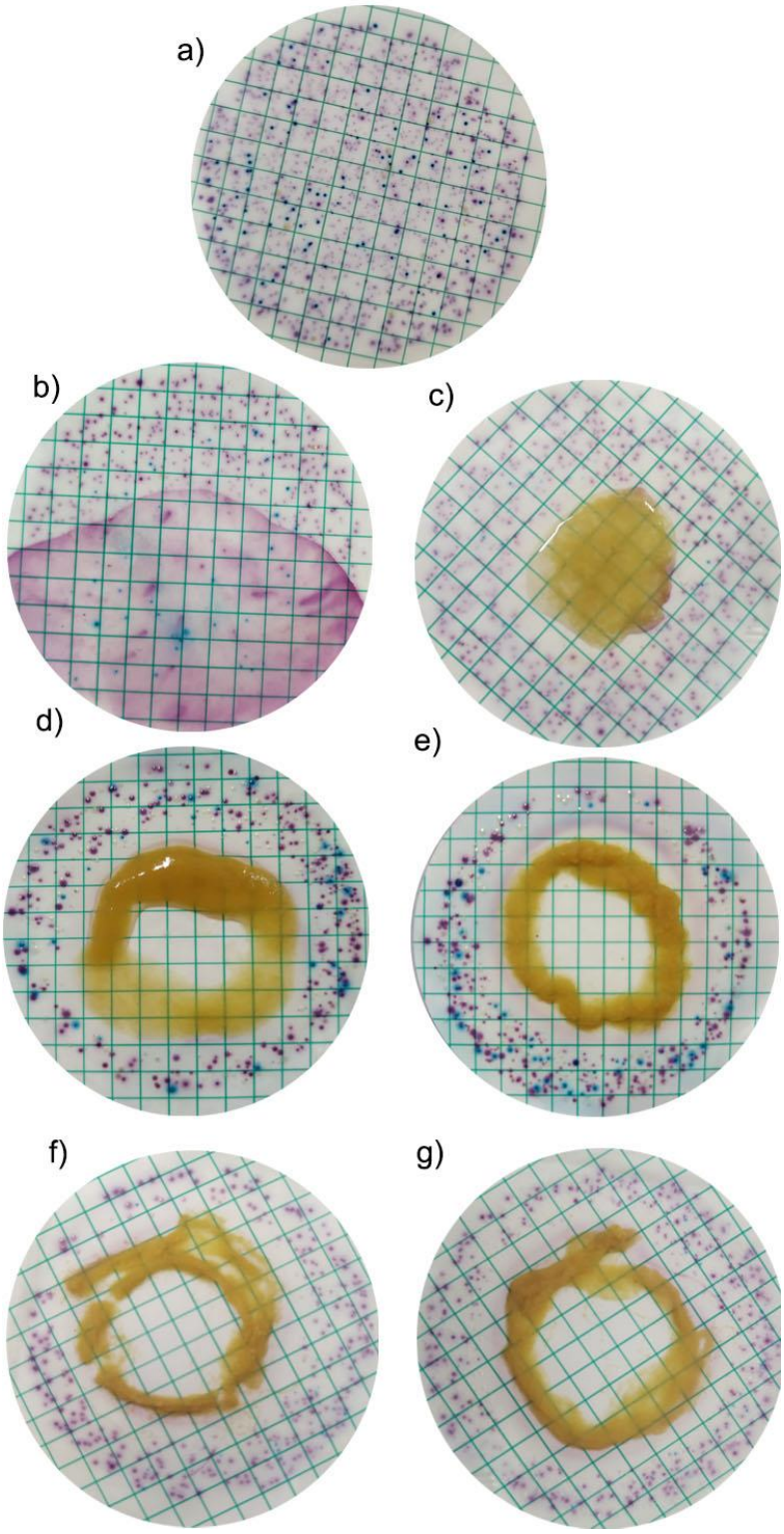
foi utilizado o sistema *chromocult* que possibilita visualizar e quantificar a quantidade de UFC. Para análise foram coletadas amostras de água de um poço semiartesiano na zona rural do município de Ilha Solteira com histórico de contaminação por coliformes totais e E. coli. Após coleta foram verificadas a contaminação das amostras e posteriormente foram estocadas em frascos esterilizados.

Como apresentado, é possível visualizar que a fibra P2/5 não apresentou nenhuma propriedade bactericida, com o crescimento de colônias *E. coli* e de coliformes totais no mesmo local onde houve a diluição da fibra mostrando a boa biocompatibilidade do PEO assim como a ausência de solvente capaz de danificar ou matar as bactérias presentes; a amostra com menor concentração de quitosana, PQ1/1, também não apresentou boa inibição bacteriana sendo possível visualizar o crescimento de colônias no canto direito inferior das fibras diluídas, ocorrendo o mesmo fenômeno nas amostras em outras triplicatas.

Quando verificadas a eficiência bactericida das amostras PQ1/2; PQ1/3; PQ1/4 e PQ1/5 tiveram eficiência na inibição bacteriana, apresentando halos nítidos em torno das amostras com largura do halo de (2,6 ± 0,9) mm; (3,5 ± 0,6) mm; (3 ± 1) e (4 ± 1) mm respectivamente. Os halos foram calculados baseados na distância da UFC mais próxima para a amostra.

Através dos resultados obtidos é possível afirmar que a quantidade de quitosana nas fibras influência na inativação das bactérias. Houve aumento do halo e da área de inibição com o aumento da concentração de quitosana nas fibras de PEO. Quanto maior o número de moléculas de quitosana maiores as interações que ocorrerão entre quitosana/bactéria. Dentre os mecanismos descritos na literatura para a atuação da quitosana, o mais aceito ocorre pela interação eletrostática entre os grupos amino da glucosamina (carregado positivamente) com as membranas celulares das bactérias (carregadas negativamente). Essa interação com a superfície da célula leva a modificação na permeabilidade da membrana levando a um desequilíbrio osmótico. O desequilíbrio faz com que a célula libere conteúdo intracelular. Caso a quitosana consiga entrar no interior da bactéria ela pode interagir com seu DNA, assim como quelar íons metálicos vitais para as bactérias como (Fe^{2+}, Mg^{2+}, Ni^{2+})[124,125,126,127]. Ambas situações levando a morte da bactéria.

Figura 54- Análise biológica das fibras de PEO-Quitosana utilizando *E. coli* e coliformes totais. a) amostra após coleta; b) PEO puro; c) PQ1/1; d) PQ 1/2; e) PQ1/3; f) PQ1/4; g) PQ1/5.



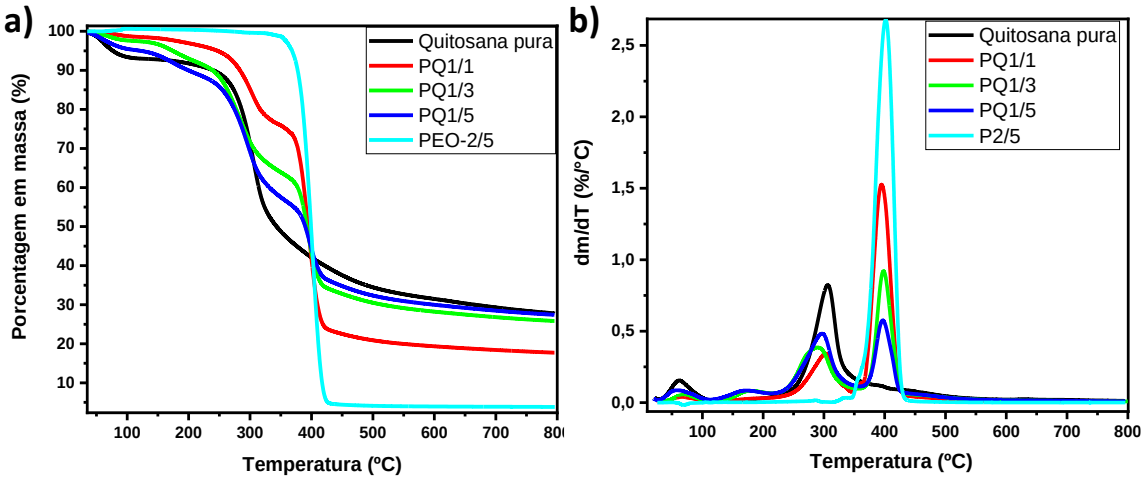
Fonte: Elaborado pelo autor.

Nas fibras de PEO quitosana, a determinação da TG é essencial para entender o comportamento térmico do material. A TG pode influenciar diretamente propriedades como a cristalinidade, a estabilidade dimensional e a resistência mecânica das fibras. Além disso, a DTG fornece informações detalhadas sobre a taxa de degradação térmica do material durante o aquecimento, o que é crucial para aplicações em que a estabilidade térmica é uma consideração importante.

Os resultados das curvas de TG e DTG são apresentadas na Figura 55.. A quitosana pura apresentou dois eventos térmicos de perda de massa, o primeiro ocorreu entre 38 °C e 108 °C com seu pico em 63 °C. A perda de massa foi aproximadamente 8% e está relacionada a desidratação dos grupos aminas que perderam água e outras moléculas voláteis. O segundo evento de perda de massa observado, foi a decomposição da estrutura da quitosana que se iniciou próximo a 170 °C com seu ápice em 307 °C e reduzindo em intensidade em 370 °C. , O processo de decomposição ocorre até a temperatura de 542 °C, resultado da combustão de carbono[128,129].

Para as fibras de PEO/quitosana, as amostras PQ1/1, PQ1/3 e PQ1/5 possuem os mesmos eventos térmicos encontrados na quitosana em pó pura: perda de água com pico em 60 °C e decomposição da quitosana a 300 °C, que podem ser melhor observados na Figura 55 (b). Após o fim do evento térmico relacionado a quitosana em 366 °C, há o início da degradação da cadeia polimérica do PEO com pico em 400 °C, coincidindo com a perda de massa das fibras de PEO e PEO puro[109].

Figura 55- Curvas de a) TG e DTG (b) das fibras de PEO/quitosana e das amostras de PEO e quitosana pura.



Fonte: Elaborado pelo autor

7. CONCLUSÃO

Microfibras unidirecionais de PEO foram obtidas com êxito utilizando duas técnicas diferentes *Dry spinning* e SBS, a partir de soluções com etanol e clorofórmio. As micrografias das fibras por *Dry spinning* mostraram dependência em relação a distância de trabalho, foi encontrado que a distância de trabalho de 50 cm possibilitou a formação de fibras lisas e cilíndricas, o menor diâmetro médio foi obtido nas amostras com menor concentração P2/6 com diâmetro médio de 5,26 µm. Nas microfibras obtidas por SBS a pressão de ar mostrou ser o parâmetro mais importante na orientação das fibras, utilizando a pressão de ar 0,26 MPa não foi possível orientar as fibras, a orientação só ocorreu com a pressão de 0,4 MPa, mas não houve mudança significativa no diâmetro médio.

Nas análises por DRX as fibras unidirecionais mostraram alta anisotropia quando medidas nos ângulos paralelos e perpendiculares ao feixe, nas fibras obtidas por *Dry spinning* foi possível observar uma queda do pico de maior intensidade do PEO com a diminuição da concentração do polímero, utilizando o DSC foi possível confirmar a relação com a cristalinidade do PEO. Para as fibras de PEO por SBS houve o mesmo fenômeno na diminuição dos picos, mas com menor intensidade e através do DSC foi calculado que não houve mudança significativa na cristalinidade das fibras, portanto a cristalinidade não foi o único fator a alterar as intensidades no DRX.

As medidas mecânicas para as fibras produzidas por *Dry spinning* tiveram considerável resistência a ruptura, a amostra P2/3 apresentou (27,7 ± 0,8) MPa de resistência a ruptura e deformação de (441 ± 38) % esses valores decresceram com o aumento do solvente na solução, as fibras obtidas por SBS tiveram uma queda significativa na deformação quando comparadas as fibras de *Dry spinning*, mas não apresentaram mudança significativa entre as mesmas.

Após analisar os resultados das fibras unidirecionais optou-se por incorporar quitosana na amostra P2/5 em até 500% em relação a massa de PEO. As micrografias mostraram aglomerados de quitosana ao longo das fibras que tiveram aumento considerável na espessura e rugosidade com o aumento da quitosana. Os difratogramas das amostras de PEO/quitosana não apresentaram diferenças, em todas as amostras houve picos característicos do PEO e um o pico de quitosana à $2\theta = 23$ °.

As análises mecânicas para as amostras de PEO/quitosana foram afetados negativamente pela incorporação de quitosana sofrendo redução na deformação e tensão máxima. Os testes de molhabilidade das fibras de PEO/quitosana apresentaram um aumento de aproximadamente 10° no ângulo de contato quando comparado com a fibra de PEO puro, o fator principal foi o aumento da rugosidade das fibras.

Os ensaios biológicos demonstraram alto potencial para inativação das bactérias *E. coli* e coliformes totais a partir da amostra PQ1/2, o maior halo observado foi de (3,9 ± 1,1) mm referente a amostra PQ1/5.

Capítulo II

Produção e aplicação de fibras de PVDF/TiO_2 como filtro fotocatalítico e antimicrobiano

8. RESULTADOS E DISCUSSÕES

8.1 Membranas compósito de PVDF/TiO_2 produzidas pelo método SBS.

Semicondutores de banda larga como o TiO_2 tem sido amplamente estudado devido as suas boas características fotocatalíticas e baixa toxicidade. Sua eficiência é maior quando maior for sua área superficial, portanto sua utilização como fotocatalisador é mais eficiente na dimensões de nano. No entanto nessa dimensão a sua aplicação direta em solução como fotocatalisador é necessária que esteja em suspensão para que seja possível a sua foto ativação. Outro problema é a recuperação do fotocatalisador após a fotocatálise, no processo há a necessidade de filtros especiais exigindo alto custo no processo. Visando facilitar a recuperação do fotocatalisador e incorporar novas propriedade ao sistema nesse trabalho foram produzidas membranas compósitas de PVDF/TiO_2 através da técnica SBS com diferentes incorporação, em massa, de nanopartículas de TiO_2[130].

Devido as características de alta porosidade conferidas as fibras produzidas por SBS, as membranas foram produzidas com o intuito de serem utilizadas como filtro fotocatalítico e degradar moléculas orgânicas e bactérias, portanto as membranas foram avaliadas em relação a morfologia, diâmetro médio, dispersão das nanopartículas, estrutura física e química, desempenho fotocatalítico, resistência a tração e atividade antimicrobiana[131].

Na Tabela 11 estão expostos os parâmetros utilizados para produção das fibras, os dados como distância de trabalho, pressão de ar, taxa de injeção e velocidade do coletor foram encontradas em trabalhos anteriores assim como a concentração ideal para produção das fibras de PVDF[132,133], assim esses parâmetros foram mantidos e apenas a concentração de TiO_2 foi variada a partir de 10% até 60% da massa da matriz polimérica.

Tabela 11- Parâmetros utilizados para a produção de membranas de PVDF/TiO_2.

Amostras	Distância de trabalho (cm)	Solução polimérica PVDF/DMF (m/v) (%)	Massa de TiO_2 PVDF/TiO_2 (%)	Pressão do ar (MPa)	Taxa de injeção µl/min	Velocidade do coletor (rpm)
PVDF	30	20	0	0,40	76	400
PVDF/TiO_2-10	30	20	10	0,40	76	400
PVDF/TiO_2-20	30	20	20	0,40	76	400
PVDF/TiO_2-40	30	20	40	0,40	76	400
PVDF/TiO_2-50	30	20	50	0,40	76	400
PVDF/TiO_2-60	30	20	60	0,40	76	400

Fonte: Elaborado pelo autor.

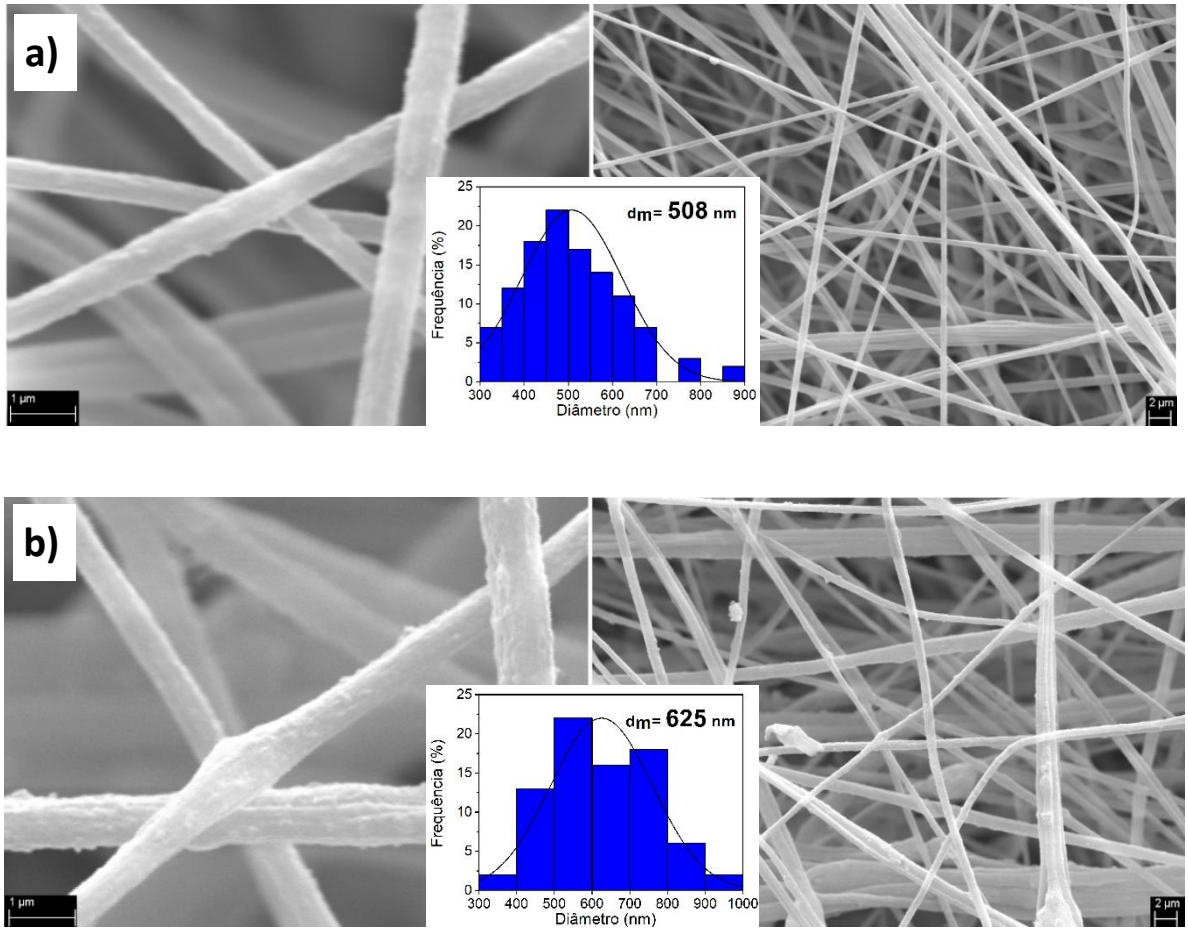
8.1.1 Micrografia eletrônica de varredura nas membranas compósito de PVDF/TiO_2.

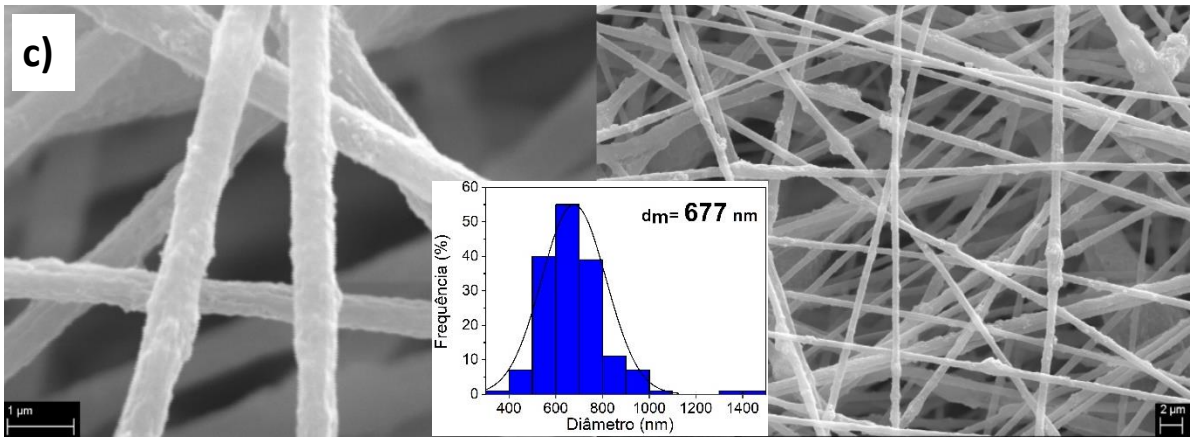
As micrografias das membranas de PVDF puro e PVDF com diferentes porcentagens em massa de TiO_2 podem ser visualizadas na Figura 56. As imagens obtidas revelam esquerda estão as ampliações de 15 mil vezes e a direita 5 mil vezes, e ao centro estão os histogramas com os diâmetros médios e a distribuição desses diâmetros.

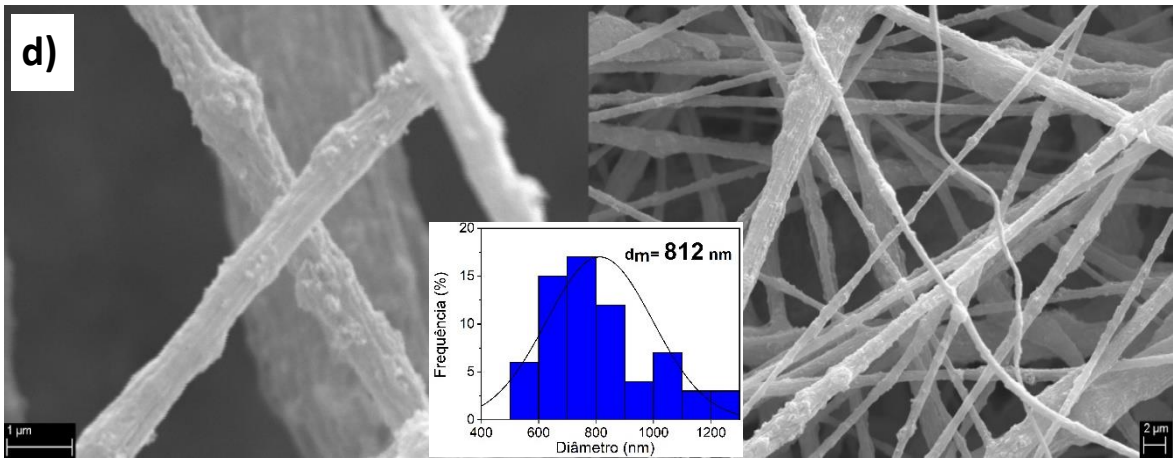
As imagens das fibras puras de PVDF são mostradas na Figura 56 (a). As imagens mostram fibras uniformes, lisas, cilíndricas, sem aglomerados e aleatoriamente dispersas. Estas características mostram que a concentração escolhida para a solução polimérica de 20%, quando comparada com as demais, foi a melhor. Analisando o diâmetro das fibras, observamos que possuem valores que variaram de 300-700 nm. O mesmo comportamento é observado nas Figura 56 (b) e (c), que representam a incorporação de 10 e 20% de TiO_2, respectivamente. As fibras mantiveram um pequeno aumento no diâmetro médio, mas sem variações na uniformidade e dispersão das fibras quando comparada a membrana de PVDF puro. As micrografias com as maiores

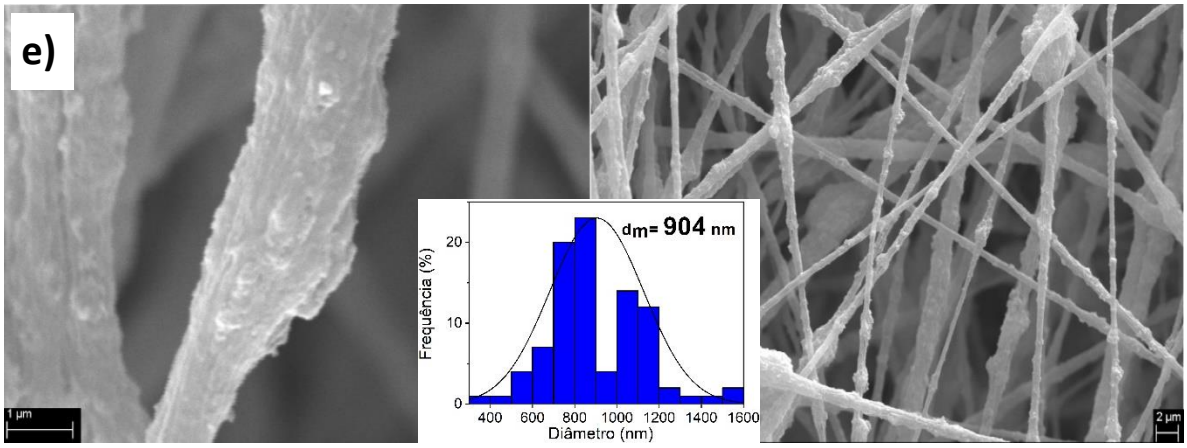
concentrações de 40, 50 e 60% de TiO_2, Figura 56 (d), (e) e (f) respectivamente, mantiveram-se aleatoriamente dispersas com planos fibrosos sobrepostos, mas a rugosidade e a uniformidade das fibras aumentaram significativamente, efeito causado pela alta quantidade de nanopartículas de TiO_2 dispersa na matriz polimérica. A maior espessura foi da amostra PVDF/TiO_2-60 com um diâmetro médio de 1635 nm variando de 800-2400 nm.

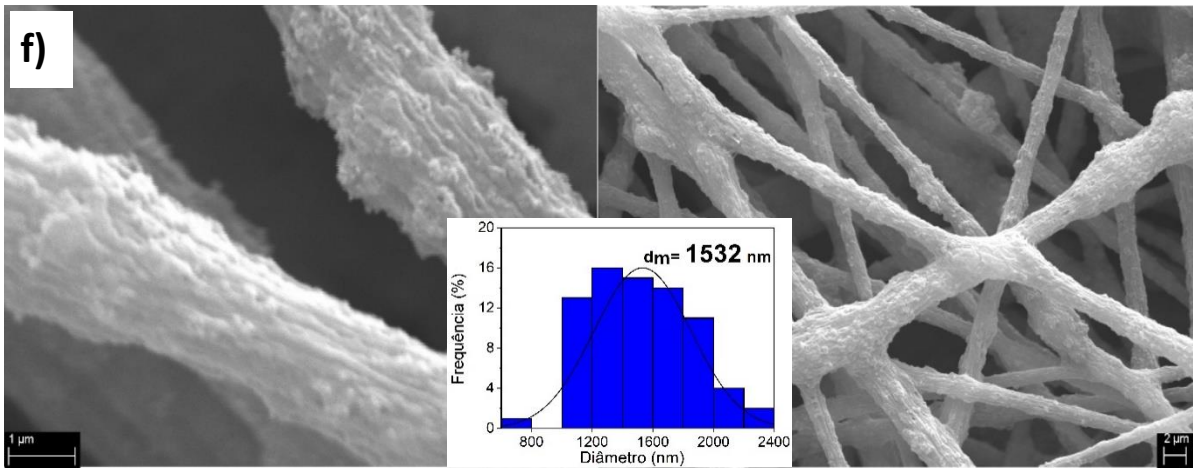
Figura 56- Micrografias obtidas pelo MEV das fibras de (a) PVDF puro; (b) PVDF/TiO_2-10%; (c) PVDF/TiO_2-20%; (d) PVDF/TiO_2-40%; (e) PVDF/TiO_2-50%; (f) PVDF/TiO_2-60%.




c)
dm= 677 nm
Frequência (%)
Diâmetro (nm)
1 µm
2 µm


d)
dm= 812 nm
Frequência (%)
Diâmetro (nm)
1 µm
2 µm

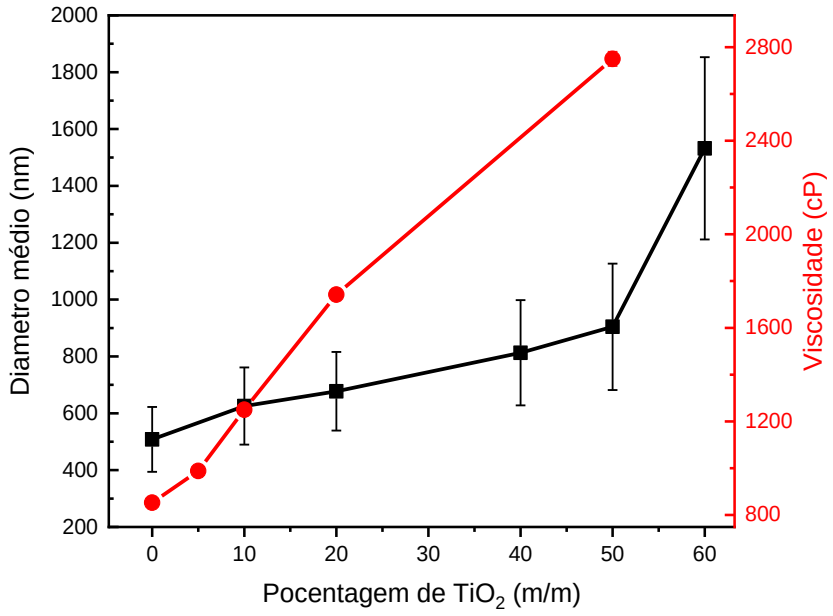

e)
dm= 904 nm
Frequência (%)
Diâmetro (nm)
1 µm
2 µm



Fonte: Elaborado pelo autor.

A correlação entre o diâmetro médio das fibras, viscosidade e concentração de TiO_2 nas membranas compósito podem ser visualizadas na Figura 57. A viscosidade das soluções aumentou consideravelmente com o acréscimo da massa de TiO_2, devido a interação entre as partículas nanométricas do TiO_2 com as cadeias emaranhadas do PVDF. Essa interação ocorre por forças intermoleculares e impedem que os filamentos que darão origem as fibras se alonguem para formar fibras mais finas, essa interação também dificulta a evaporação do solvente durante a distância de trabalho (distância entre o bocal e o coletor), fazendo com que algumas fibras coalesçam e se unam, esse efeito é nítido na Figura 56 (f)[134].

Figura 57-Correlação entre a viscosidade e o aumento do diâmetro médio das fibras através da incorporação de TiO_2.



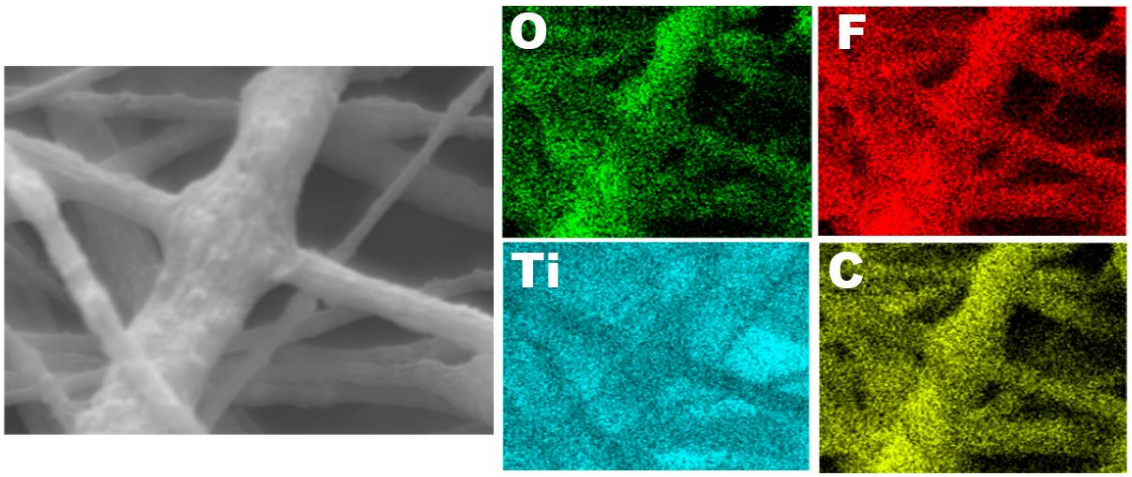
Fonte: Elaborado pelo autor.

8.1.2 Análise estrutural e morfológica das membranas de PVDF/TiO_2 por EDX e DRX.

Para analisar a rugosidade e a dispersão do TiO_2 na matriz polimérica de PVDF foi utilizado análise por EDX nas fibras com as três maiores incorporações 40, 50 e 60%. Na Figura 58 é possível verificar a uniformidade no mapeamento para os átomos de Ti e O referentes a estrutura molecular do TiO_2. Os valores das porcentagens em peso encontrados foram: (25,63% Ti; 13,98% O) para a amostra PVDF/TiO_2-40, (30,37% Ti; 28.61, 18,39% O) para a amostra PVDF/TiO_2-50 e (29,38% Ti; 18,39% O) para a amostra PVDF/TiO_2-60, as demais porcentagens em peso são referentes ao C e ao F que constituem a matriz polimérica do PVDF.

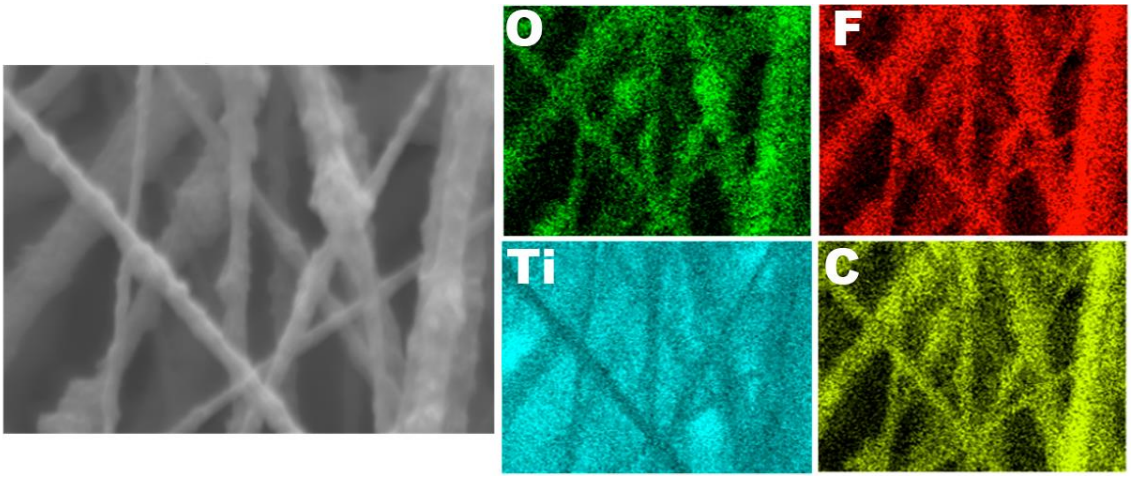
Na Figura 59 e Figura 60 é possível observar a uniformidade no mapeamento de oxigênio ao longo das fibras. Para o Ti observa-se uma grande quantidade abaixo do primeiro plano com as fibras que é devido estar uniformemente disperso nas fibras abaixo do foco, Liao et. al. obteve resultados similares para o mapeamento do Ti[135].

Figura 58- Mapeamento de EDX na amostra PVDF/TiO_2-40 com ampliação de 30 mil vezes.



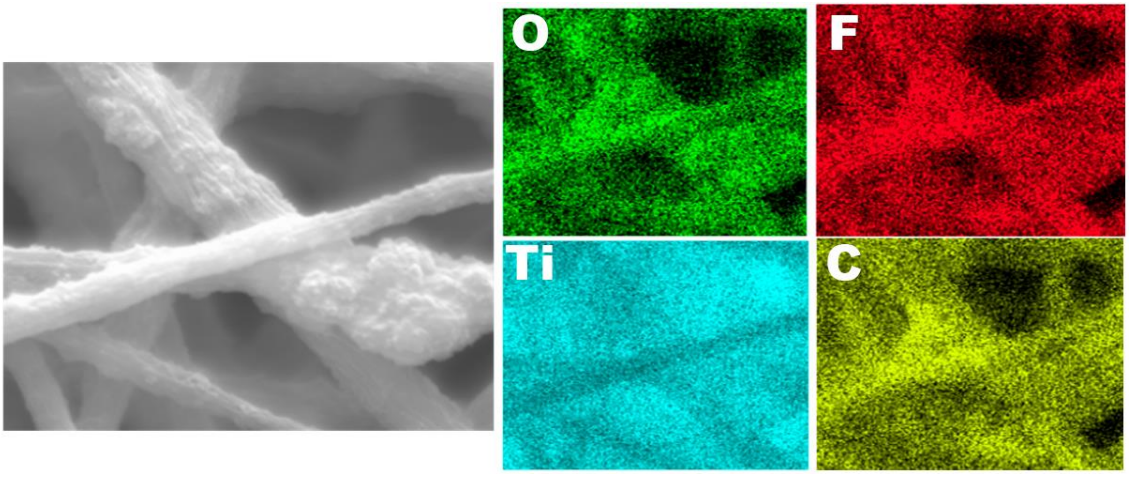
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 59-Mapeamento de EDX na amostra PVDF/TiO_2-50 com ampliação de 30 mil vezes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 60-Mapeamento de EDX na amostra PVDF/TiO_2-60 com ampliação de 30 mil vezes.

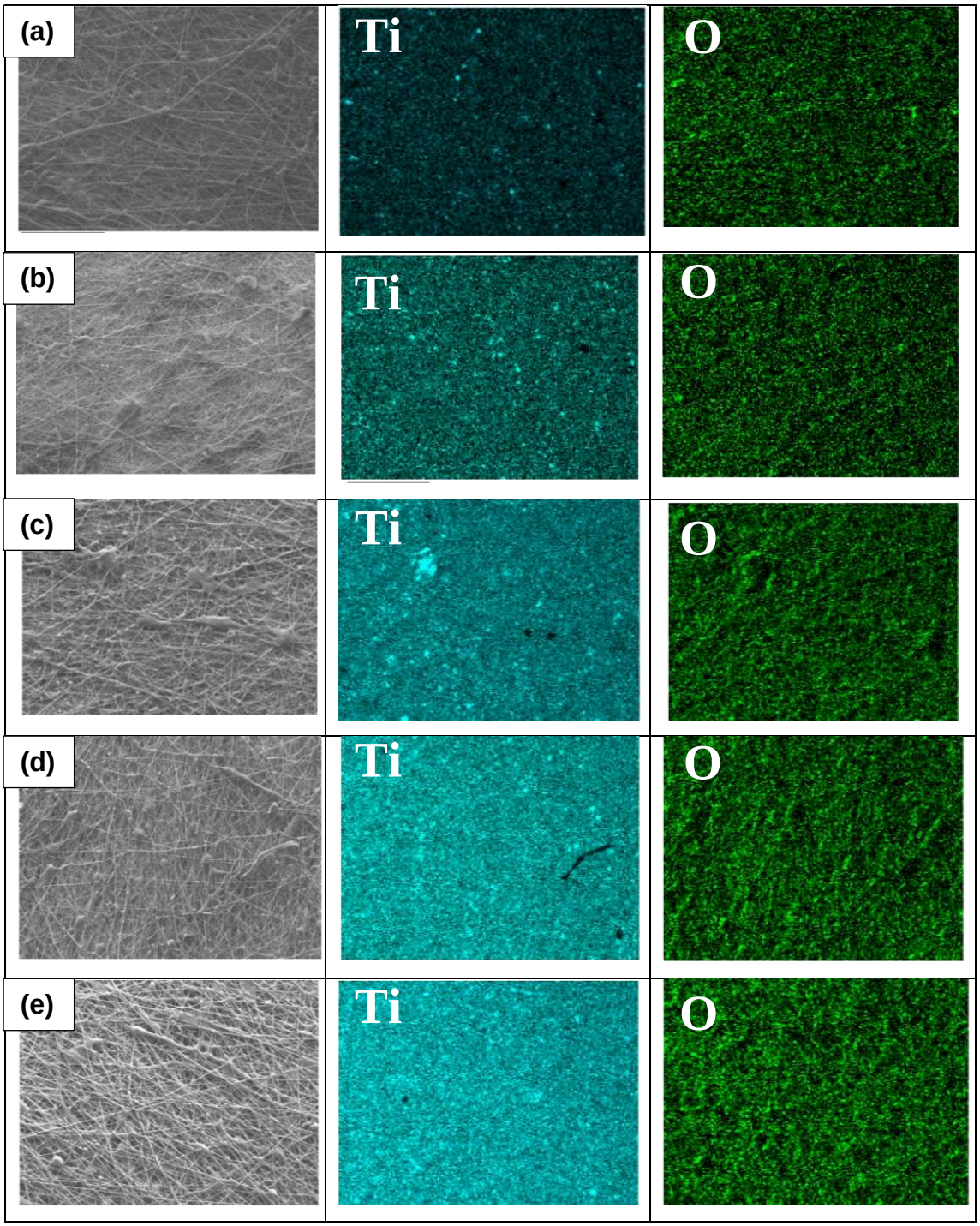


Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 61, estão apresentados os mapeamentos das amostras de PVDF/TiO_2 com ampliação de 300 vezes, desta forma, é possível analisar a dispersão das nanopartículas por toda a membrana e visualizar a dispersão das fibras pela amostra. As partículas de TiO_2 se encontram distribuídas de forma homogênea em todas as membranas; também é possível notar um aumento gradual da quantidade de TiO_2, mostrando que de modo geral, esse aumento é bem disperso mesmo após a produção das fibras[136].

As imagem também mostram pequenos pontos arredondados onde há uma maior concentração no mapeamento de titânio e PVDF. Esses aglomerados são chamados de contas ou *beads*, e tendem a serem maiores dependendo da instabilidade na produção das membranas. Trabalhos anteriores descrevem esse fato como relacionado a dificuldade de estiramento da solução polimérica que tende a formar microgotas de solução que chegam ao coletor sem evaporarem completamente o solvente[137,138].

Figura 61- Mapeamento realizado por espectroscopia por energia (EDX) nas amostras (a) PVDF/TiO_2-10%; (b) PVDF/TiO_2-20%; (c) PVDF/TiO_2-40%; (d) PVDF/TiO_2-50%; (e) PVDF/TiO_2-60%.

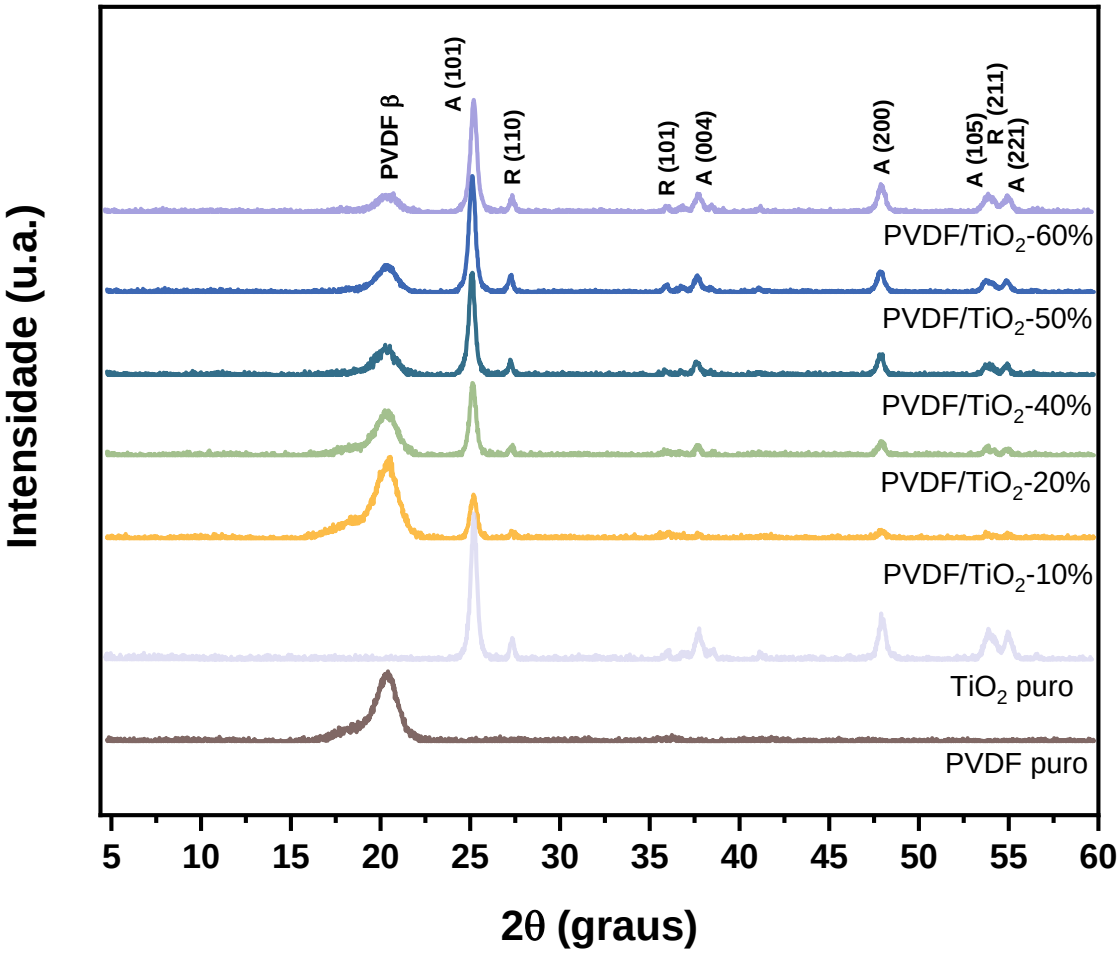


Fonte: Elaborado pelo autor.

Os difratogramas de raios-X obtidos das amostras de PVDF/TiO_2 estão apresentados na Figura 62, nota-se um pico intenso na amostra de PVDF puro e em todas as amostras em 2θ = 20,76 °, correspondente a fase β polar do PVDF relativo ao plano (110). A formação predominante da fase β pode ser explicado

devido ao alto estiramento sofrido pelas fibras durante a produção por SBS, embora elevadas taxas de evaporação do solvente forme a fase α, o estiramento durante a distância de trabalho da técnica foi suficiente para indução da fase α para β durante o processo[53,54,139,]. Na amostra de TiO_2 puro e para as membranas compósito, identifica-se dois picos em 2θ = 25,3° e 2θ = 27,3° referentes as fases anatase e rutilo do TiO_2, os demais picos de menor intensidade foram representados por (A) anatase e (R) rutilo[140].

Figura 62- Difratogramas das membranas de PVDF com diferentes massas de TiO_2.



Fonte: Elaborado pelo autor.

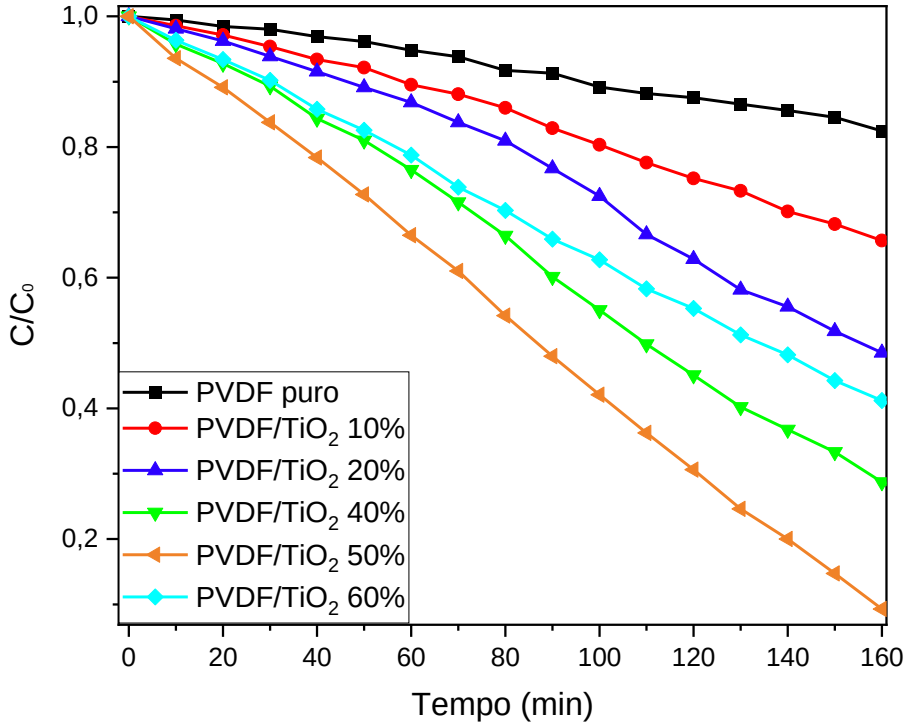
Observamos um aumento na intensidade dos picos de TiO_2 e redução dos picos do PVDF com o aumento da concentração de TiO_2. As fases do TiO_2 anatase e rutilo estão em uma proporção de aproximadamente 80 e 20%,

respectivamente para as duas fases. Essa proporção é descrita na literatura como ideal para a fotocatálise[141,142].

8.1.3 Ensaio fotocatalítico e reutilização das membranas de PVDF/TiO_2 no sistema como filtro.

As membranas de PVDF/TiO_2, após serem produzidas, foram fixadas em um cilindro metálico e inserida no sistema de filtragem com luz UV Figura 23, na Figura 63 estão expostos os resultados da degradação do corante RhB após 160 minutos de fluxo fechado, em que C é a concentração de RhB em um determinado tempo (t), e C_0 a concentração inicial[143].

Figura 63- Degradação da RhB em função do tempo de exposição para as membranas de PVDF e compósito PVDF/TiO_2, utilizando o sistema de filtro desenvolvido.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando o gráfico de degradação do corante, nota-se que houve um aumento da atividade fotocatalítica das membranas com o aumento da massa de TiO_2. As amostras contendo 10, 20, 40 e 50% de TiO_2 em relação a massa de PVDF apresentaram uma degradação de 35, 52, 72 e 90%, respectivamente,

no tempo de 160 min. No entanto, a membrana com maior incorporação, 60% de TiO_2, sofreu um decréscimo em sua atividade fotocatalítica degradando 69% do corante, mostrando que a atividade fotocatalítica está diretamente ligada com a morfologia das fibras. Como visto nas imagens de MEV, a amostra PVDF/TiO_2-60 possui o maior diâmetro médio entre todas as fibras e maior rugosidade, resultando assim em uma menor área superficial e uma menor dispersão de partículas na superfície das fibras.

Outro fato a ser destacado na Figura 63 é a degradação de 20% do corante apenas na presença do PVDF e luz UV. Esse comportamento ocorre pela quebra das moléculas do corante ao interagirem com a luz UV, este mecanismo de reação na ausência de fotocatalisador pode ser descrito pelas seguintes equações:

$$RhB + hv \rightarrow RhB^* \quad (12)$$

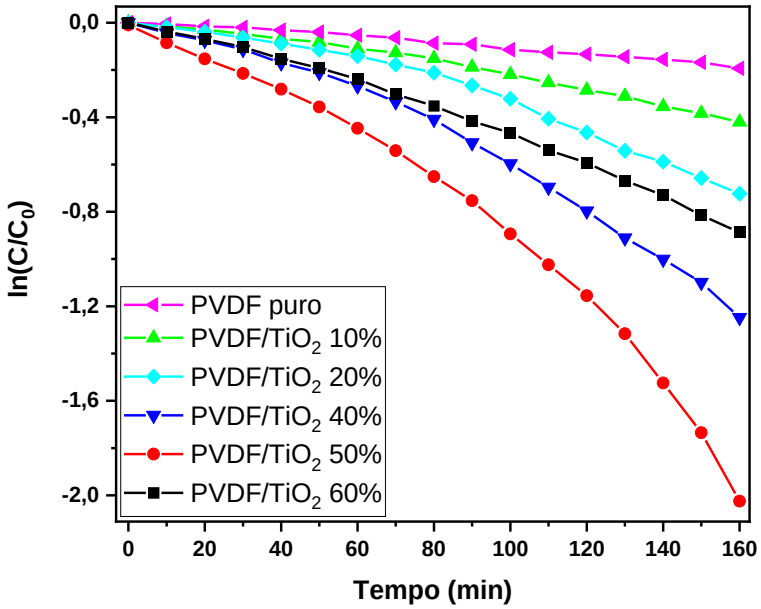
$$RhB^* + O_2 \rightarrow RhB^{+\bullet} + O_2^{-\bullet} \quad (13)$$

$$O_2^{-\bullet} + H^+ \rightarrow OOH^\bullet \quad (14)$$

A RhB pode interagir com um fóton que corresponde a luz UV (Eq.12), após essa excitação, ela oxida o oxigênio adsorvido na água que se torna uma molécula de superóxido $O_2^{-\bullet}$ (Eq.13), a próxima reação acontece entre o superóxido e um próton (H^+), proveniente da autoionização da água utilizada como solvente da RhB, formando radical hidroperoxila ($OOH^\bullet$) que possui potencial para degradar a RhB. Esse processo ocorre de forma muito mais lenta, visto a pequena degradação que houve para o processo sem o fotocatalisador[144].

Como forma de investigar a cinética de degradação das membranas de PVDF/TiO_2 utilizou-se o modelo de pseudo-primeira ordem descrito pela equação $ln\,(\frac{C}{C_0}) = kt$, onde C é a concentração da RhB em determinado momento t, C_0 a constante inicial, k é a constante de degradação e o tempo de exposição à radiação UV. O gráfico com os resultados utilizando essa equação estão apresentados na Figura 64.

Figura 64- Resultados da cinética de degradação para as membranas compósito e PVDF puro.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Aplicando o modelo de pseudo-primeira ordem foi possível calcular a constante de degradação *(k)*. Os resultados para as diferentes amostras estão na Tabela 12. O coeficiente de determinação *(R^2)* com valor próximo de 1 indica ajuste ao modelo[145].

Tabela 12- Constante de degradação da RhB para as membranas de compósito e PVDF puro.

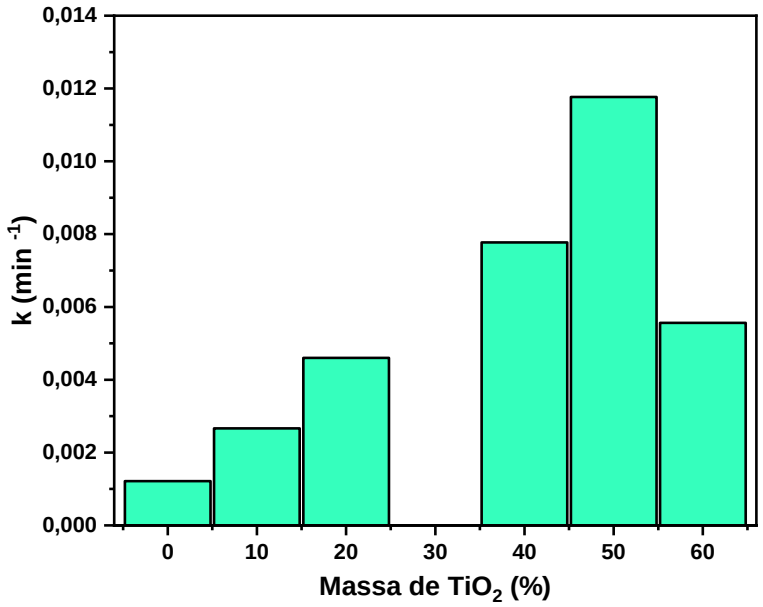
Amostras	K $(min)^{-1}$	R^2
PVDF	0,0012	0,9809
PVDF/TiO_2-10	0,0026	0,9890
PVDF/TiO_2-20	0,0046	0,9549
PVDF/TiO_2-40	0,0077	0,9685
PVDF/TiO_2-50	0,0117	0,9545
PVDF/TiO_2-60	0,0055	0,9873

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os dados referentes a constante de degradação foram transformados em gráfico de colunas apresentados na Figura 65 para facilitar a visualização. Como

já analisado, as incorporações aumentaram significativamente a degradação do corante através da fotocatálise, houve um aumento com as incorporações até a amostra com a maior constante, PVDF/TiO_2-50, e uma diminuição da constante de degradação (k) na amostra com incorporação de 60%.

Figura 65- Constantes de degradação da RhB para as membranas compósito de PVDF e PVDF/TiO_2.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Estabilidade da membrana é uma propriedade fundamental para aplicação prática, portanto foram feitos testes em repetição dos ciclos para avaliar o desempenho da membrana após sua utilização. Para os testes optou-se por utilizar a membrana com melhor atividade fotocatalítica, a amostra PVDF/TiO_2-50. Os testes foram realizados utilizando o mesmo filtro fotocatalítico com as mesmas membranas, após o término do ciclo as membranas ficaram sob luz UV para degradação do corante que permaneceu preso a superfície, como é apresentado na Figura 66.

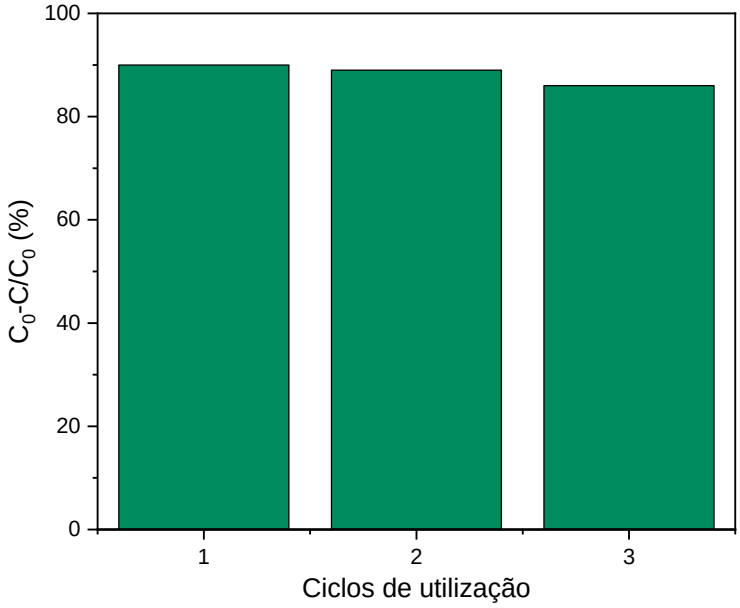
Figura 66- Imagem das membranas antes e depois da exposição em luz UV.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O gráfico referente as reutilizações da membrana podem ser visualizadas na Figura 67, onde C_0 é a concentração inicial e C_F a concentração final após 160 minutos de ensaio. Foram feitos 3 ciclos utilizando a mesma membrana, após completar 160 minutos de ensaio, uma nova solução era colocada dentro do sistema filtrante, esse processo foi repetido duas vezes, o primeiro ciclo degradou 90%, o segundo ciclo 89% e o terceiro ciclo 86%, demostrando boa estabilidade e reprodutibilidade dos resultados. Durante esse ensaio foram degradados 10,5 litros de RhB com concentração de 20 µmol/l.

Figura 67- Ciclos de reutilização da membrana PVDF/TiO_2-50.

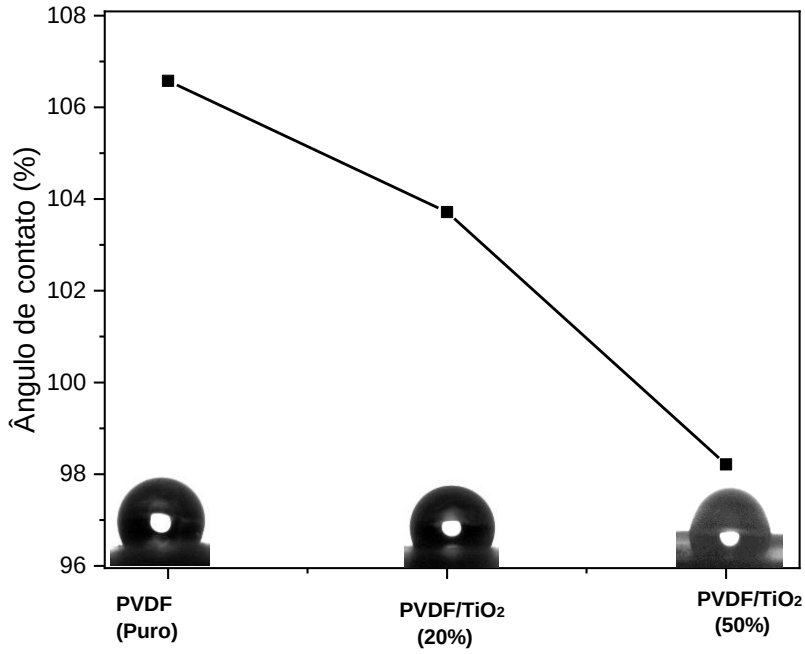


Fonte: Elaborado pelo autor.

8.1.4 Ângulo de contato das membranas de PVDF com incorporações de TiO_2.

As medidas de ângulo de contato permitem avaliar a molhabilidade das membranas de PVDF e PVDF/TiO_2. Superfícies que possuíam 90° no ângulo de contato utilizando água são caracterizadas como hidrofóbicas e valores inferiores a 90° são caracterizados como hidrofílicos. Os resultados das medidas do ângulo de contato para as membranas de PVDF e PVDF com as incorporações de 20 e 50% de TiO_2 estão apresentadas na Figura 68.

Figura 68-Medidas do ângulo de contato para as membranas de PVDF puro e com incorporações de TiO_2.



Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível observar em todas as membranas os ângulos de contato apresentaram valores superiores a 90. Fatores como a alta estabilidade das ligações que formam o PVDF relativas ao monômero (-CF_2-CH_2-)n, a elevada energia de ligação entre os átomos (C-F), baixa energia de superfície e repulsão das ligações de hidrogênio dão ao PVDF características hidrofóbicas e super hidrofóbicas principalmente em microfibras e nanofibras. O aumento da hidrofilicidade das membranas contendo PVDF/TiO_2 também é observado em

outros trabalhos onde há incorporações de TiO_2 (p25) e nanopartículas de dióxido de silício (SiO_2)[146,147] , este comportamento é atribuído a hidrofilicidade das nanopartículas de TiO_2 que estão na superfície das fibras e aos grupos hidroxila adsorvido nessas partículas expostas na superfície da membrana[148].

O decréscimo do ângulo de contato para as membranas com maior incorporação de TiO_2 pode ser um fator que ocasionou na melhora da atividade fotocatalítica, facilitando a interação das nanopartículas de TiO_2 com o corante RhB dissolvido na água, uma vez que é necessário o contato direto entre o contaminante e o TiO_2 para que haja a interação com o (h^+), ou estar muito próximo para reagir com a (•OH), devido ao seu curto tempo de atividade[149,150].

8.1.5 Ensaio de tração das membranas de PVDF com incorporações de TiO_2

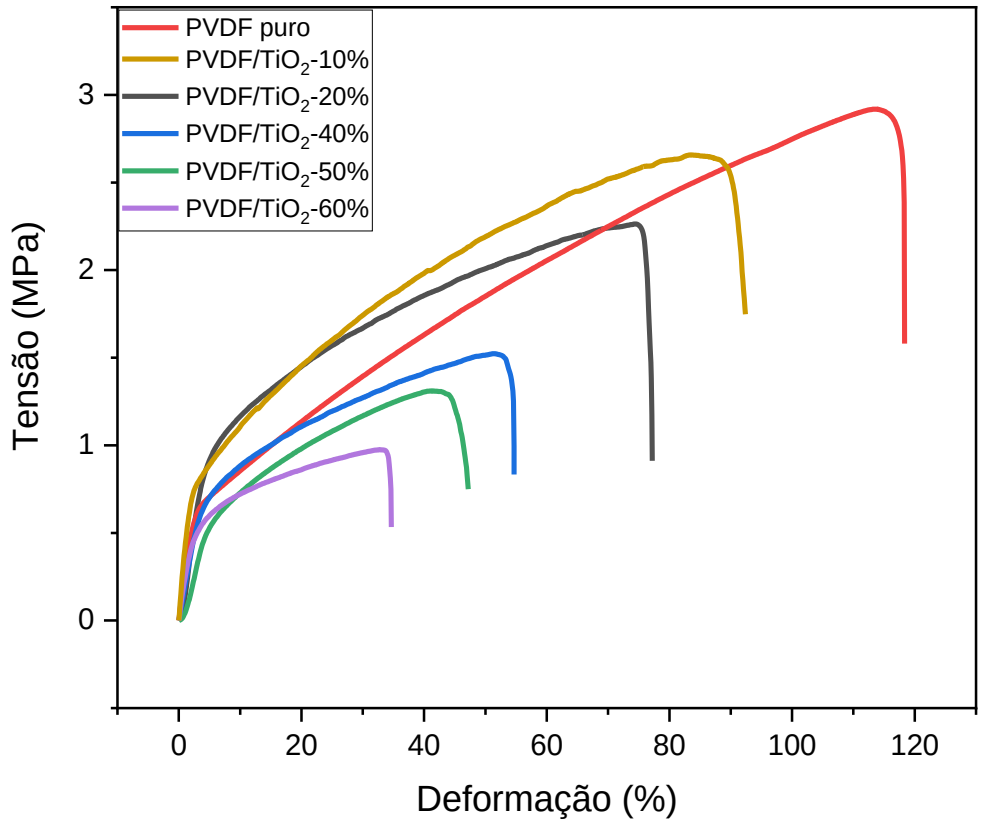
As análises mecânicas das membranas de PVDF e PVDF/TiO_2 estão expostas na Tabela 13 e as curvas que demonstram os comportamentos das membranas estão na Figura 69 . Os maiores valores de resistência e maior deformação foram alcançados pela fibra pura de PVDF; nas incorporações de TiO_2, as membranas tiveram queda tanto nos valores de deformação quanto de resistência a tração, quando comparadas ao polímero puro. Lou et al[151] obteve resultados semelhantes ao incorporar TiO_2 à matriz de PVDF, onde foi observado um aumento da resistência a tração até a incorporação de 3% em relação a massa de polímero, e para massas superiores houve um decréscimo na resistência a tração e deformação na ruptura. As nanopartículas de TiO_2 se aglomeram entre as cadeias da matriz polimérica tornando a membrana mais rígida e facilitando o rompimento a partir desses pontos[152,153].

Tabela 13- Resultados dos ensaios de tensão deformação para as membranas de PVDF e PVDF/TiO_2.

Amostra	Deformação (Extensão [%])	Tensão na ruptura (MPa)	Módulo elástico (MPa)
PVDF	120±7	2,9±0,1	8,8±1,2
PVDF/TiO_2-10%	93,2±5	2,5±0,1	10,6±0,8
PVDF/TiO_2-20%	77,5±4	2,2±0,2	11,4±3,2
PVDF/TiO_2-40%	52,3±3	1,5±0,3	11,4±4,0
PVDF/TiO_2-50%	47,7±6	1,1±0,1	9,0±3,9
PVDF/TiO_2-60%	36,0±5	0,9±0,2	10,3±2,0

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 69- Curvas obtidas durante os ensaios de tração das membranas de PVDF e PVDF/TiO_2.



Fonte: Elaborado pelo autor.

8.1.6 Avaliação das atividades antimicrobianas para as fibras de PVDF/TiO_2.

Após as análises estruturais e morfológicas das fibras de PVDF e PVDF com diferentes massas de TiO_2 ficou evidente a eficiência fotocatalítica da amostra de PVDF/TiO_2-50% quando comparada às outras concentrações. Portanto essa amostra foi escolhida para ser realizado os primeiros testes antimicrobianos e como controle apenas as fibras puras de PVDF.

O método empregado foi o “pour plate”: neste método foram depositados inóculos nos poços contendo PVDF e PVDF/TiO_2-50%. O intuito foi analisar de forma qualitativa a interação dos microrganismos *Escherichia coli e Staphylococcus aureus* com a radiação UV e a eficiência das fibras de PVDF/TiO_2-50%.

Figura 70- Inóculo depositado sobre as membranas de PVDF.



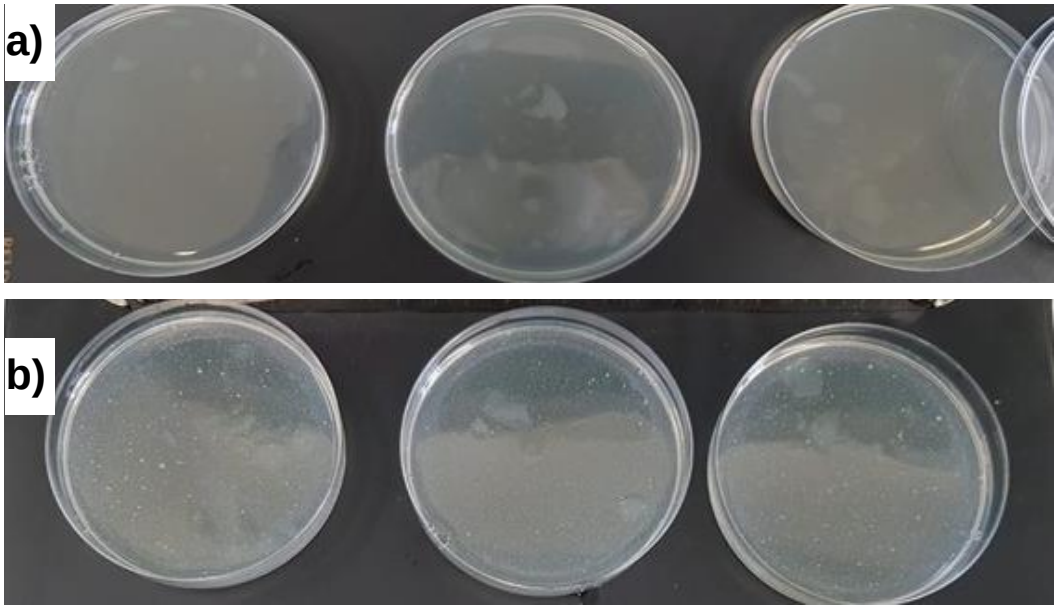
Fonte: Elaborado pelo autor.

As análises preliminares mostraram que não houve alteração da eficiência em relação à altura mínima e máxima das lâmpadas, correspondentes a 1 cm e 35 cm, respectivamente, e somente uma lâmpada foi suficiente para que ocorresse a morte das bactérias. Portanto foi definido como ideal usar somente uma lâmpada, com a maior altura possível (35 cm) e variar o tempo.

Na Figura 71 estão os resultados da exposição das fibras de PVDF, amostra controle e PVDF/TiO_2-50%. A amostra PVDF/TiO_2-50% se mostrou eficiente em sua capacidade antimicrobiana, não sendo possível observar nenhum ponto branco referente as colônias de *E. coli.,* no entanto nas fibras de PVDF puro ainda são visíveis em todas as triplicatas, pontos brancos referentes

ao crescimento da cultura microbiana nas placas de petri, mostrando que durante esse período a luz UV não foi capaz de eliminar as bactérias.

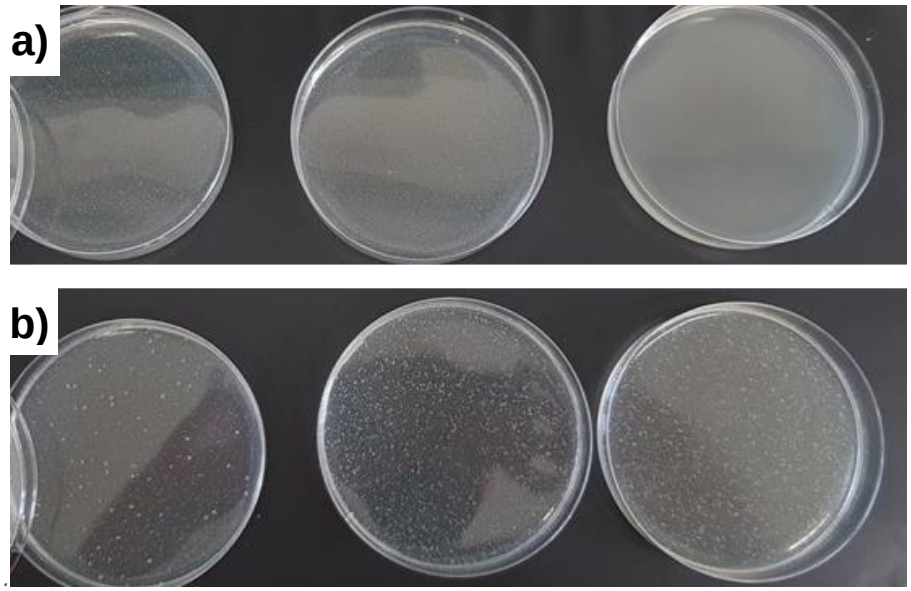
Figura 71- Análises em triplicada, do crescimento de *E. coli*, após exposição à uma lâmpada a uma altura de 35 cm por 30 segundos. a) fibras de PVDF/TiO_2-50%, b) Fibras de PVDF.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados antimicrobianos das fibras mostraram eficiência com capacidade de eliminar as *E. coli* com apenas 30 segundos de exposição utilizando apenas uma lâmpada UV. Portanto o segundo passo foi utilizar a bactéria Staphylococcus aureus (S. Aureus), que possui parede celular (Gram positiva). Na Figura 72 as bactérias S. Aureus ficaram sob luz UV à uma altura de 35 cm durante 30 segundos de exposição assim como a bactéria E. coli. Pode ser observado pontos brancos no ágar mostrando que houve o crescimento nas triplicatas de PVDF com e sem TiO_2, mas o crescimento foi maior no grupo controle, evidenciando uma maior resistência da *S. Aureus* quando comparada a *E. coli*, que pode ser atribuída as diferentes configurações das membranas das duas bactérias.

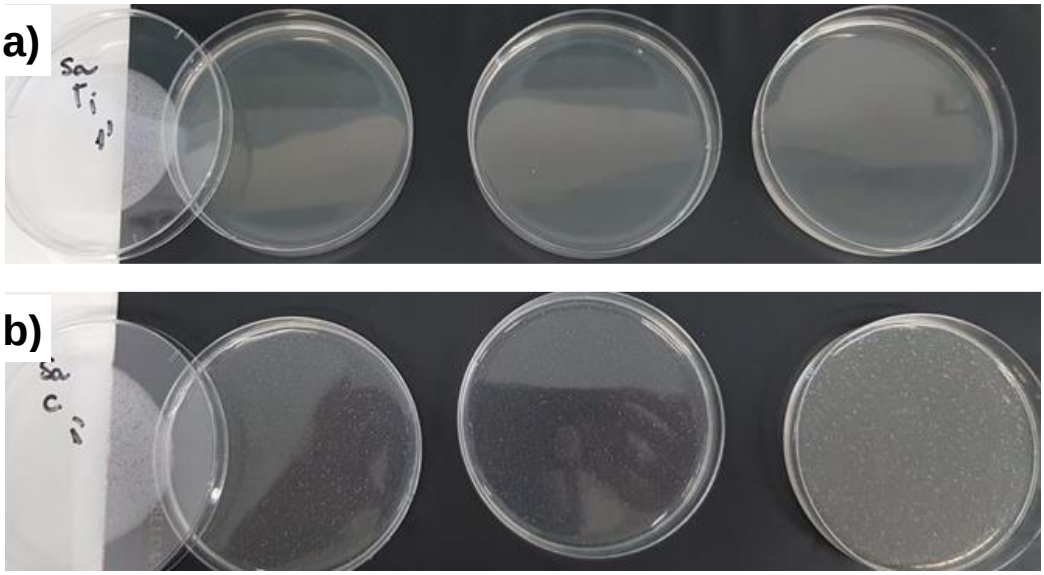
Figura 72-Análise em triplicata, do crescimento de *S. Aureus* após exposição à uma lâmpada de UV em 30 segundos. a) fibras de PVDF/TiO_2-50%, b) Fibras de PVDF.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Devido a maior resistência apresentada pelas bactérias *S. Aureus* optou-se por manter a distância da lâmpada e aumentar o tempo para 1 minuto de exposição sob as fibras de PVDF e PVDF/TiO_2. Como pode ser observado na Figura 73, após 1 minuto de exposição as membranas de PVDF/TiO_2-50% foram capazes de eliminar quase totalmente as colônias de *S. Aureus*, apenas a triplicata do centro possui duas colônias; já as triplicatas de PVDF apresentam pontos brancos por toda a placa de petri. Dessa forma, apenas a luz UV não foi suficiente para matar a bactérias mesmo com 1 minuto de exposição.

Figura 73-Análises em triplicada, do crescimento de *S. Aureus*, após exposição à uma lâmpada de UV, em 1 minuto a) fibras de PVDF/TiO_2-50%, b) Fibras de PVDF.



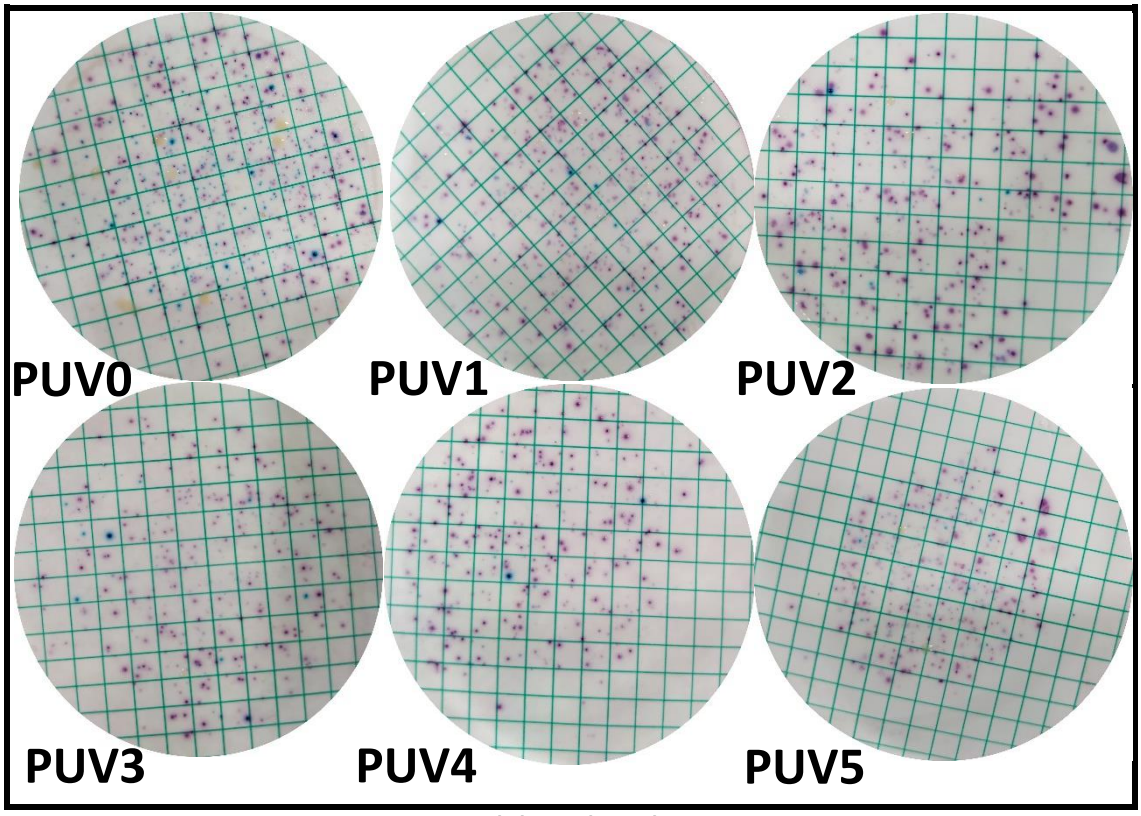
Fonte: Elaborado pelo autor.

A atividade bactericida observada nas fibras de PVDF/TiO_2 se dá pela atividade fotocatalítica do compósito que quando em contato com as bactérias e irradiado por luz UV, iniciam a excitação dos elétrons para a banda de valência do semicondutor TiO_2, gerando o par elétron-buraco. Os portadores de carga fotogerados, podem interagir diretamente com a bactéria caso ela entre em contato com a superfície das fibras ou através dos subprodutos gerados. Em ambos os casos a membrana celular será a primeira a ser danificada, e caso a fotocatálise continue, todo o conteúdo interno da bactéria será exposto a essa mesma interação oxidativa, matando ou inibindo seu desenvolvimento.

Após a verificação da atividade biocida da membrana de PVDF/TiO_2 pela técnica "*pour plate*" foi realizado um segundo ensaio, da eficiência como filtro biocida. O ensaio utilizou água de um poço contaminado com Coliformes Totais e *E. coli* e um filtro adaptado com inserção de uma lâmpada com emissão de luz no espectro ultravioleta. Em um béquer foram adicionados 3 litros de água contaminada; para circulação da água utilizou-se uma bomba de aquário, na velocidade mínima em um sistema fechado, como apresentado na Figura *16***.** Neste processo foi utilizado o sistema de detecção Chromocult, que possibilita a quantificação dos microrganismos presentes como mostrado na Figura 18.

Primeiramente, como forma de identificar o efeito biocida desempenhada apenas pela lâmpada UV, foi realizado um ensaio utilizando uma membrana de PVDF puro dentro do filtro sob irradiação UV. Para análise bacteriana foi retirada alíquotas de 100 ml no tempo de ensaios de 1, 2, 5, 7 e 10 minutos. As alíquotas retiradas foram filtradas com o filtro da Sartorius e depositadas no pad nutritivo, veja o procedimento em Análise da atividade bactericida 5.9. Os resultados obtidos estão representados na Figura 74 e na Tabela 14.

Figura 74- Meio de cultura (Chromocult) de coliformes totais e *E. coli* após o processo de filtração utilizando lâmpada UV e membrana de PVDF.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 14-Descrição dois ensaios bactericidas com o filtro de PVDF luz ultravioleta.

Amostra	**Descrição**		**Coliformes totais**	***E. coli***
	Fibra utilizada	Tempo(min)	UFC/100ml	UFC/100ml
PUV0	PVDF	0	701	139
PUV1	PVDF	1	544	37
PUV2	PVDF	2	534	32
PUV3	PVDF	5	350	22
PUV4	PVDF	7	315	15
PUV5	PVDF	10	343	19

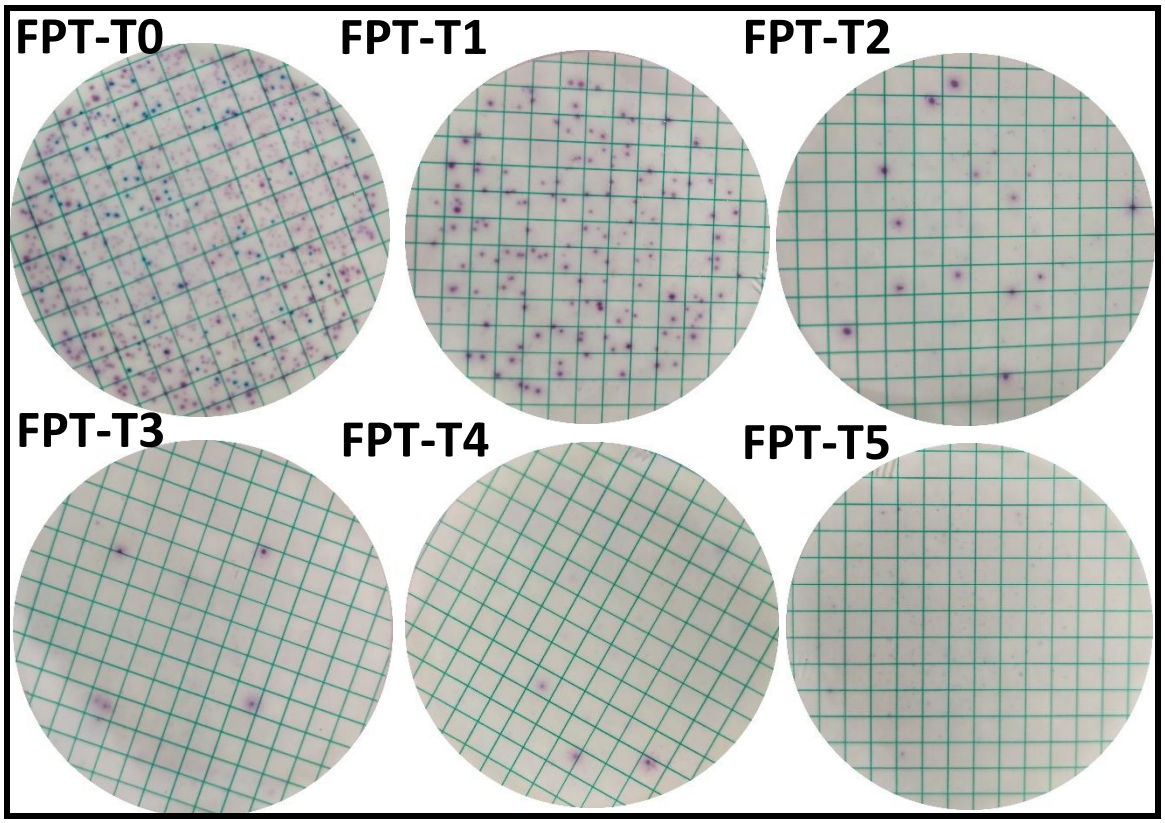
Fonte: Elaborado pelo autor.

Antes de iniciar o processo, foi retirada uma alíquota representada pela amostra PUV0, como forma de avaliar a quantidade de bactérias presentes no meio. Foram identificados 701 Coliformes Totais e dessa quantidade 139 *E. coli*. Após o acionamento da lâmpada UV, transcorridos 5 minutos de ensaio, as amostras PUV1 até PUV3, reduziram para 350 UFC de coliformes totais. Essa diminuição de 44% da quantidade de bactérias pode estar relacionada a dois fatores: primeiro fator seria bactérias presas no filtro, que acabam se soltando durante o ensaio com o fluxo constante de água; e o segundo fator é o próprio efeito biocida da luz ultravioleta que consegue penetrar a membrana proteica das bactérias e alterar DNA, RNA e proteínas da bactéria[154].

Na Figura 75 e Tabela 15 estão os resultados obtidos utilizando o mesmo sistema descrito anteriormente, mas fazendo o uso da membrana de PVDF/TiO_2-50%, a amostra FPT-T0 foi analisada antes do ensaio biocida e continha 1195 Coliformes totais e 91 bactérias do tipo *E. coli*, durante o primeiro minuto amostra FPT-T1 nota-se a diminuição significativa da quantidade de bactérias presentes na água, cerca de 85% das UFC foram eliminadas assim como todas as bactérias do tipo *E. coli*, após 10 minutos de ensaio referente a amostra FPT-T5 não possui mais indícios da presença de Coliformes totais, mostrando a alta

eficiência do sistema como filtro biocida mesmo nos primeiros minutos de utilização[155].

Figura 75- Meio de cultura de coliformes totais e *E. coli* após o processo de filtração com tempos deferente de permanência no filtro em ciclo fechado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

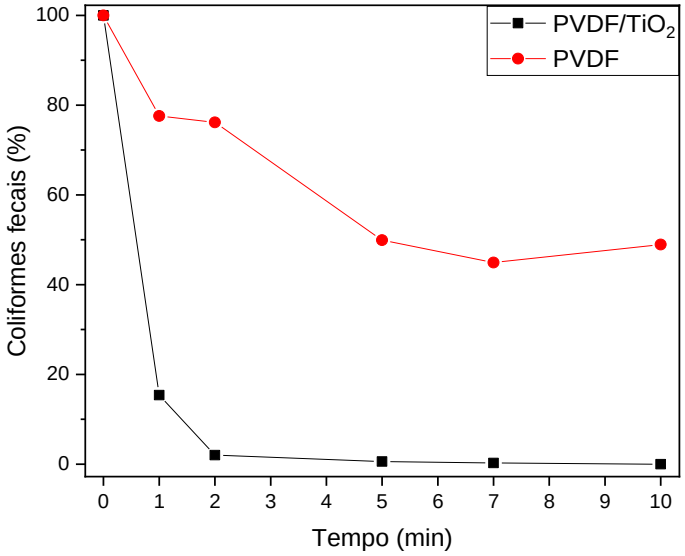
Tabela 15- Descrição dos ensaios bactericidas com o filtro de PVDF-TiO_2 com luz ultravioleta.

Amostra	Descrição		Coliformes totais	*E. coli*
	Fibra utilizada	Tempo(min)	UFC/100ml	UFC/100ml
FPT0	PVDF/TiO_2	0	1195	91
FPT1	PVDF/TiO_2	1	184	-
FPT2	PVDF/TiO_2	2	24	-
FPT3	PVDF/TiO_2	5	7	-
FPT4	PVDF/TiO_2	7	3	-
FPT5	PVDF/TiO_2	10	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como forma de comparar a eficiência das membranas no filtro fotocatalítico estão apresentados na Figura 76 a porcentagem de UFC em relação ao tempo de exposição a luz UV. O efeito biocida das fibras de PVDF/TiO_2 está relacionado com os subprodutos da reação fotocatalítica, como os superóxidos (O_2^-) e principalmente de radicais hidroxila (OH^-), que devido a seu potencial de oxidação, interage com a camada lipídica da bactéria levando a ruptura ou a um fluxo de entrada de outros subprodutos da reação fotocatalítica que podem interagir com proteínas, DNA e RNA levando ao rompimento dessas ligações moleculares e assim a morte celular[156,157].

Figura 76- Quantidade de bactérias formadoras de colônia.



Fonte: Elaborado pelo autor.

9. CONCLUSÃO

Nesta segunda parte do trabalho fibras de PVDF/TiO_2 foram produzidas com sucesso empregando a técnica SBS através, a morfologia das fibras foi verificada pela caracterização por MEV notou-se que o aumento no diâmetro das fibras foi influenciado pelo aumento da viscosidade da solução, de 508 nm e 852 cP na amostra de PVDF para 904 nm e 2750 cP na amostra com incorporação de 50 % de TiO_2.

O Mapeamento de EDX confirmou boa dispersão das nanopartículas de TiO_2 por toda a membrana e através do DRX foram verificados a presença de TiO_2 nas fases anatase e rutilo, devido a utilização das partículas Degussa P25 assim como o pico referente à fase β polar do PVDF.

A degradação do corante RhB utilizando o filtro fotocatalítico mostraram que dentre as membranas a incorporação de 50% de TiO_2 apresentou o melhor desempenho, os ciclos de reutilização também mostraram boa estabilidade da membrana com desempenho de 86% após o 3° ciclo.

As medidas de ângulo de contato mostraram queda no ângulo de contato com a incorporação de TiO_2 fator que pode ter influenciado na melhora da atividade fotocatalítica, por outro as partículas de TiO_2 diminuíram tanto a tensão na ruptura quanto a deformação máxima para todas as fibras compósito.

Os ensaios bactericidas por *pour plate* mostraram que as membranas são eficientes na eliminação de *E. coli* com 30 segundos e 1 minuto para *S. Aureus* de exposição por luz UV. No sistema com o filtro fotocatalítico utilizando água contaminada foi possível identificar a morte de 85% das bactérias com 1 minuto de exposição e 98% após 2 minutos.

Em resumo este trabalho buscou a produção de microfibras unidirecionais de PEO utilizando duas diferentes técnicas e membranas compósito de PVDF/TiO_2. As microfibras de PEO demonstram propriedades ajustáveis com base na concentração de polímero, abrindo portas para aplicações em engenharia de materiais e biotecnologia. A adição de quitosana revela potencial antimicrobiano, indicando possíveis aplicações na área de saúde. Por outro lado, as membranas compósitas de PVDF/TiO_2 apresentam eficiência fotocatalítica, com aplicações promissoras na purificação de água e degradação de poluentes. Para o futuro, as pesquisas podem se concentrar no aperfeiçoamento desses

materiais para otimizar seu desempenho em diversas aplicações, contribuindo para avanços significativos em tecnologias de purificação, tratamento de água e controle de micro-organismos.

10. IMPACTO/RELEVÂNCIA CIENTÍFICO-SOCIAL

Este trabalho teve como objetivo a produção e comparação de fibras unidirecionais utilizando duas técnicas diferentes. O propósito era compreender o comportamento do polímero PEO e identificar suas características quando transformado em fibras unidirecionais. Essa pesquisa servirá como base para futuras investigações, contribuindo para o avanço do conhecimento científico nessa área.

Durante o desenvolvimento deste estudo, também foi possível incorporar quitosana às fibras de PEO. Essa incorporação abre a possibilidade de aplicações antibacterianas, como a utilização dessas fibras após cirurgias ou em ferimentos para prevenir a proliferação de fungos e bactérias.

Na segunda parte deste trabalho, buscamos abordar um problema relevante que afeta muitas famílias brasileiras, especialmente em áreas rurais, assentamentos e comunidades carentes: a contaminação da água por bactérias. Nesse contexto, desenvolvemos um filtro fotocatalítico de baixo custo e fácil utilização, que se mostrou promissor na eliminação de coliformes totais, Escherichia coli (E. coli) e Staphylococcus aureus (S. aureus). Este filtro pode ser uma solução viável para regiões onde o acesso à água tratada é limitado.

Assim, este trabalho não apenas contribui para o avanço científico, mas também busca soluções práticas para problemas relevantes da sociedade, como a contaminação da água, demonstrando o potencial das técnicas desenvolvidas para melhorar a qualidade de vida das pessoas.

11. REFERÊNCIAS

[1] TUCKER, Paul; GEORGE, Waller. Microfibers within fibers: a review. **Polymer Engineering & Science**, v. 12, n. 5, p. 364-377, 1972.

[2] WHITE, James L.; CAKMAK, Mukerrem. Orientation development and crystallization in *melt spinning* of fibers. **Advances in Polymer Technology: Journal of the Polymer Processing Institute**, v. 6, n. 3, p. 295-337, 1986.

[3] DENN, Morton M. Continuous drawing of liquids to form fibers. **Annual Review of Fluid Mechanics**, v. 12, n. 1, p. 365-387, 1980.

[4] MARTIN, Charles R. Membrane-based synthesis of nanomaterials. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 8, p. 1739-1746, 1996.

[5] MIGUEL, Sónia P. et al. Electrospun polymeric nanofibres as wound dressings: A review. **Colloids and surfaces B: Biointerfaces**, v. 169, p. 60-71, 2018.

[6] Zhu, Long, Junsheng Liang, Xiaojian Li, Shijie Su, Huaan Wang, Jianping Xiao, Lujing Sun, and Dazhi Wang. "Preparation of High Positioning Accuracy Lattice Patterns with Polymeric Microfibers Derived from Near-field Electrospinning." **Journal of Applied Polymer** Science 140.36 (2023)

[7] SZULC, Marta; LEWANDOWSKA, Katarzyna. Biomaterials Based on Chitosan and Its Derivatives and Their Potential in Tissue Engineering and Other Biomedical Applications—A Review. **Molecules**, v. 28, n. 1, p. 247, 2022.

[8] UNICEF et al. Progress on drinking water, sanitation and hygiene. 2017.

[9] HIRATA, Ricardo et al. A revolução silenciosa das águas subterrâneas no Brasil: uma análise da importância do recurso e os riscos pela falta de saneamento. 2019.

[10] WIEBECK, H.; HARADA, J. Plásticos de engenharia: tecnologia e aplicações. 350 p. **Editora Artiber**, 2005.

[11] IMURA, Y.; HOGAN, R. M. C.; JAFFE, Michael. *Dry spinning* of synthetic polymer fibers. In: **Advances in Filament Yarn Spinning of Textiles and Polymers**. Woodhead Publishing, 2014. p. 187-202.

[12] GOU, Z.; MCHUGH, A. J. *Dry spinning* of Polymer Fibers in Ternary Systems. **International Polymer Processing**, v. 19, n. 3, p. 244-253, 2004.

[13] HUANG, Zheng-Ming et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. **Composites science and technology**, v. 63, n. 15, p. 2223-2253, 2003.

[14] MEDEIROS, Eliton S. et al. *Solution blow spinning*: A new method to produce micro-and nanofibers from polymer solutions. **Journal of applied polymer science**, v. 113, n. 4, p. 2322-2330, 2009.

[15] ZHANG, Wenlu et al. Large-scale solution blow spinning of flexible carbon nanofibers for the separation applications. **Separation and Purification Technology**, v. 329, p. 125199, 2024.

[16] DARISTOTLE, John L. et al. A review of the fundamental principles and applications of *solution blow spinning*. **ACS applied materials & interfaces**, v. 8, n. 51, p. 34951-34963, 2016.

[17] c, Juliano E. et al. Nano and submicrometric fibers of poly (D, L-lactide) obtained by *solution blow spinning*: **Process and solution variables. Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, n. 5, p. 3396-3405.

[18] GUPTA, Pankaj et al. *Electrospinning* of linear homopolymers of poly (methyl methacrylate): exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in a good solvent. **Polymer**, v. 46, n. 13, p. 4799-4810, 2005.

[19] GAO, Yuan et al. A portable *solution blow spinning* device for minimally invasive surgery hemostasis. **Chemical Engineering Journal**, v. 387, p. 124052, 2020.

[20] GAO, Yuan et al. Recent progress and challenges in *solution blow spinning*. **Materials Horizons**, v. 8, n. 2, p. 426-446, 2021.

[21] KASSEM, Racha et al. Nanobody-guided redox and enzymatic functionalization of icosahedral virus particles for enhanced bioelectrocatalysis. **Bioelectrochemistry**, v. 155, p. 108570, 2024.

[22] BAILEY, FE Jr. Poly (ethylene oxide). Elsevier, 2012.

[23] THOMPSON, M. S. et al. Synthesis and applications of heterobifunctional poly (ethylene oxide) oligomers. **Polymer**, v. 49, n. 2, p. 345-373, 2008.

[24] FU, Yupeng et al. Polyethylene glycol (PEG)-Related controllable and sustainable antidiabetic drug delivery systems. **European journal of medicinal chemistry**, v. 217, p. 113372, 2021.

[25] BARCELLOS, Ivonete O. et al. In vivo and in vitro responses to poly (ethylene terephthalate-co-diethylene glycol terephthalate) and polyethylene oxide blends. **Biomaterials**, v. 19, n. 22, p. 2075-2082, 1998.

[26] WILHELM, Manfred et al. Poly (styrene-ethylene oxide) block copolymer micelle formation in water: a fluorescence probe study. **Macromolecules**, v. 24, n. 5, p. 1033-1040, 1991.

[27] NAGAOKA, Shoji; NAKAO, Akimasa. Clinical application of antithrombogenic hydrogel with long poly (ethylene oxide) chains. **Biomaterials**, v. 11, n. 2, p. 119-121, 1990.

[28] KOLHE, Pratik et al. Block copolymer-derived recessed nanodisk-array electrodes for electrochemical detection of β-lactam antibiotics. **Food Chemistry**, v. 435, p. 137557, 2024.

[29] BLUMBERG, Avrom A.; POLLACK, Sidney S.; HOEVE, C. A. J. A poly (ethylene oxide)–mercuric chloride complex. **Journal of Polymer Science Part A: General Papers**, v. 2, n. 6, p. 2499-2502, 1964.

[30] MA, Lulu; DENG, Li; CHEN, Jianming. Applications of poly (ethylene oxide) in controlled release tablet systems: a review. **Drug development and industrial pharmacy**, v. 40, n. 7, p. 845-851, 2014.

[31] XUE, Zhigang; HE, Dan; XIE, Xiaolin. Poly (ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 38, p. 19218-19253, 2015.

[32] FANG, Junfeng; MATYBA, Piotr; EDMAN, Ludvig. The design and realization of flexible, long-lived light-emitting electrochemical cells. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 16, p. 2671-2676, 2009.

[33] FROST, Megan C.; REYNOLDS, Melissa M.; MEYERHOFF, Mark E. Polymers incorporating nitric oxide releasing/generating substances for improved biocompatibility of blood-contacting medical devices. **Biomaterials**, v. 26, n. 14, p. 1685-1693, 2005.

[34] NAAHIDI, Sheva et al. Biocompatibility of engineered nanoparticles for drug delivery. **Journal of controlled release**, v. 166, n. 2, p. 182-194, 2013.

[35] VISHU KUMAR, Acharya B. et al. Characterization of chito-oligosaccharides prepared by chitosanolysis with the aid of papain and Pronase, and their bactericidal action against Bacillus cereus and Escherichia coli. **Biochemical Journal**, v. 391, n. 2, p. 167-175, 2005.

[36] CHANG, Ke Liang B. et al. Heterogeneous N-deacetylation of chitin in alkaline solution. **Carbohydrate research**, v. 303, n. 3, p. 327-332, 1997.

[37] LI, J.; REVOL, J.-F.; MARCHESSAULT, R. H. Effect of degree of deacetylation of chitin on the properties of chitin crystallites. Journal of Applied **Polymer Science**, v. 65, n. 2, p. 373-380, 1997.

[38] LIU, Chuang et al. Synthesis of chitosan-based grafting magnetic flocculants for flocculation of kaolin suspensions. **Journal of Environmental Sciences**, v. 139, p. 193-205, 2024.

[39] GOY, Rejane C.; BRITTO, Douglas de; ASSIS, Odilio BG. A review of the antimicrobial activity of chitosan. **Polímeros**, v. 19, n. 3, p. 241-247, 2009.

[40] Chen, Xiaojin, Shuying Yu, Pingping Wang, XinFeng Zhao, and Gao Sang. Development and Evaluation of a Novel Hyaluronic Acid and Chitosanmodified Phytosome for Co-delivery of Oxymatrine and Glycyrrhizin for Combination Therapy. **Recent Patents on Anti-cancer Drug Discovery v.**19, n 2, p154-64 2024:.

[41] LI, Jianhui; ZHUANG, Shaoling. Antibacterial activity of chitosan and its derivatives and their interaction mechanism with bacteria: Current state and perspectives. **European Polymer Journal**, v. 138, p. 109984, 2020.

[42] CHANDRASEKARAN, Murugesan; KIM, Ki Deok; CHUN, Se Chul. Antibacterial activity of chitosan nanoparticles: A review. **Processes**, v. 8, n. 9, p. 1173, 2020.

[43] HASSAN, Emad Eldin; GALLO, James M. Targeting anticancer drugs to the brain. I: Enhanced brain delivery of oxantrazole following administration in magnetic cationic microspheres. **Journal of Drug Targeting**, v. 1, n. 1, p. 7-14, 1993.

[44]OUYANG, Qian-Qian et al. Application of chitosan, chitooligosaccharide, and their derivatives in the treatment of Alzheimer's disease. **Marine drugs**, v. 15, n. 11, p. 322, 2017.

[45] HERNANDO, Sara et al. Intranasal administration of TAT-conjugated lipid nanocarriers loading GDNF for Parkinson's disease. **Molecular neurobiology**, v. 55, n. 1, p. 145-155, 2018.

[46] KANDIL, Lamia Said et al. Intranasal galantamine/chitosan complex nanoparticles elicit neuroprotection potentials in rat brains via antioxidant effect. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, v. 47, n. 5, p. 735-740, 2021.

[47] SAXENA, Pooja; SHUKLA, Prashant. A comprehensive review on fundamental properties and applications of poly (vinylidene fluoride)(PVDF). **Advanced Composites and Hybrid Materials**, v. 4, n. 1, p. 8-26, 2021.

[48] CHOI, Sung Won et al. An electrospun poly (vinylidene fluoride) nanofibrous membrane and its battery applications. **Advanced Materials**, v. 15, n. 23, p. 2027-2032, 2003.

[49] LI, Mengyuan et al. Controlling the microstructure of poly (vinylidene-fluoride)(PVDF) thin films for microelectronics. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 46, p. 7695-7702, 2013.

[50] BONYADI, Sina; CHUNG, Tai-Shung. Highly porous and macrovoid-free PVDF hollow fiber membranes for membrane distillation by a solvent-dope

solution co-extrusion approach. **Journal of membrane science**, v. 331, n. 1-2, p. 66-74, 2009.

[51] HUANG, Yanfei et al. Enhanced piezoelectricity from highly polarizable oriented amorphous fractions in biaxially oriented poly (vinylidene fluoride) with pure β crystals. **Nature communications**, v. 12, n. 1, p. 1-8, 2021.

[52] WANG, Tzu-Heng et al. Flexible fiber optoelectrodes integrating Perovskite-Nafion-ITO layers for efficient photoelectrocatalytic water purification. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 342, p. 123397, 2024.

[53] TAO, Mi-mi et al. Effect of solvent power on PVDF membrane polymorphism during phase inversion. **Desalination**, v. 316, p. 137-145, 2013.

[54] CUI, Zhaoliang et al. Crystalline polymorphism in poly (vinylidenefluoride) membranes. **Progress in Polymer Science**, v. 51, p. 94-126, 2015.

[55] YU, Lei; CEBE, Peggy. Crystal polymorphism in electrospun composite nanofibers of poly (vinylidene fluoride) with nanoclay. **Polymer**, v. 50, n. 9, p. 2133-2141, 2009.

[56] BUCKLEY, Jennifer et al. Nanocomposites of poly (vinylidene fluoride) with organically modified silicate. **Polymer**, v. 47, n. 7, p. 2411-2422, 2006.

[57] BAR-COHEN, Yoseph (Ed.). **Electroactive polymer (EAP) actuators as artificial muscles: reality, potential, and challenges**. SPIE press, 2004.

[58] GALLANTREE, H. R. Review of transducer applications of polyvinylidene fluoride. **IEE Proceedings I-Solid-State and Electron Devices**, v. 130, n. 5, p. 219-224, 1983.

[59] SALIMI, A.; YOUSEFI, A. A. Analysis method: FTIR studies of β-phase crystal formation in stretched PVDF films. **Polymer Testing**, v. 22, n. 6, p. 699-704, 2003.

[60] SENCADAS, Vitor; GREGORIO JR, Rb; LANCEROS-MÉNDEZ, Senentxu. α to β phase transformation and microestructural changes of PVDF films induced by uniaxial stretch. **Journal of Macromolecular Science®**, v. 48, n. 3, p. 514-525, 2009.

[61] CALLISTER, William. **Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução** . Grupo Gen-LTC, 2000.

[62] ABDALI, Karar. Novel Flexible Glass Composite Film for Stretchable Devices Applications. **Silicon**, p. 1-9, 2023.

[63] KAVESH, S.; SCHULTZ, J. M. Meaning and measurement of crystallinity in polymers: A review. **Polymer Engineering & Science**, v. 9, n. 5, p. 331-338, 1969.

[64] MANO, Eloisa Biasotto. **Introdução a polímeros**. Edgar Blücher, 2001.

[65] AKCELRUD, Leni. Fundamentos da ciência dos polímeros. Editora Manole Ltda, 2007.

[66] CANEVAROLO JR, Sebastião V. Ciência dos polímeros. **Artiliber editora, São Paulo**, v. 24, 2002. **polímeros**. Editora Manole Ltda, 2007.

[67] BROADHURST, M. G. et al. Piezoelectricity and pyroelectricity in polyvinylidene fluoride—A model. **Journal of applied physics**, v. 49, n. 10, p. 4992-4997, 1978.

[68] IRFAN, M. et al. Effect of Fe ions beam on the structural, optical, photovoltaic properties of TiO2 based dye-sensitized solar cells. **Optical Materials**, v. 123, p. 111794, 2022.

[69] ZHAO, Dan; YANG, Chun-Feng. Recent advances in the TiO2/CdS nanocomposite used for photocatalytic hydrogen production and quantum-dot-sensitized solar cells. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 54, p. 1048-1059, 2016.

[70] JAFARI, Sevda et al. Biomedical applications of TiO2 nanostructures: Recent advances. **International Journal of Nanomedicine**, v. 15, p. 3447, 2020.

[71] CHEN, Dongjie et al. Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO2-based photocatalysts: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 268, p. 121725, 2020.

[72] BANERJEE, Swagata; DIONYSIOU, Dionysios D.; PILLAI, Suresh C. Self-cleaning applications of TiO2 by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176, p. 396-428, 2015.

[73] ALOTAIBI, Abdullah M. et al. Zn and N codoped TiO2 thin films: photocatalytic and bactericidal activity. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 13, n. 8, p. 10480-10489, 2021.

[74] HANAOR, Dorian AH; SORRELL, Charles C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials science**, v. 46, n. 4, p. 855-874, 2011.

[75] ZHANG, Hengzhong; BANFIELD, Jillian F. Structural characteristics and mechanical and thermodynamic properties of nanocrystalline TiO2. **Chemical reviews**, v. 114, n. 19, p. 9613-9644, 2014.

[76] SU, Ren et al. How the anatase-to-rutile ratio influences the photoreactivity of TiO2. **The journal of physical chemistry C**, v. 115, n. 49, p. 24287-24292, 2011.

[77] THIRUVENKATACHARI, Ramesh; VIGNESWARAN, Saravanamuthu; MOON, Il Shik. A review on UV/TiO2 photocatalytic oxidation process (Journal Review). **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 1, p. 64-72, 2008.

[78] KIM, Byunghoon et al. Bactericidal effect of TiO2 photocatalyst on selected food-borne pathogenic bacteria. **Chemosphere**, v. 52, n. 1, p. 277-281, 2003.

[79] FUJISHIMA, Akira; HONDA, Kenichi. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972.

[80] KATO, S.-i; MASUO, F. Titanium dioxide-photocatalyzed oxidation. I. **Titanium dioxide photocatalyzed liquid phase oxidation of tetralin**, v. 67, p. 1136-1140, 1964.

[81] MCLINTOCK, Iain S.; RITCHIE, Mowbray. Reactions on titanium dioxide; photo-adsorption and oxidation of ethylene and propylene. **Transactions of the Faraday Society**, v. 61, p. 1007-1016, 1965.

[82] MACHADO, Antonio Eduardo Hora et al. Potential applications for solar photocatalysis: from environmental remediation to energy conversion. **Solar radiation**, v. 19, p. 339-378, 2012.

[83] GUAN, Jiaojiao et al. Enhanced photocatalytic ammonia oxidation activity and nitrogen selectivity over Ag/AgCl/N-TiO2 photocatalyst. **Journal of Environmental Sciences**, v. 138, p. 395-405, 2024.

[84] WANG, Meiya et al. Self-optimized H-adsorption affinity of CuRu alloy cocatalysts towards efficient photocatalytic H2 evolution. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 174, p. 168-175, 2024.

[85] ODLING, Gylen; ROBERTSON, Neil. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? The importance of free hydroxyl radicals. **ChemSusChem**, v. 8, n. 11, p. 1838-1840, 2015.

[86] AL-MAMUN, M. R. et al. Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO2 photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103248, 2019.

[87] REZA, Khan Mamun; KURNY, A. S. W.; GULSHAN, Fahmida. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO2: a review. **Applied Water Science**, v. 7, n. 4, p. 1569-1578, 2017.

[88] MITORAJ, Dariusz et al. Visible light inactivation of bacteria and fungi by modified titanium dioxide. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 6, n. 6, p. 642-648, 2007.

[89] INGRAHAM, John L. et al. **Growth of the bacterial cell**. Sinauer Associates, 1983.

[90] DAS NEVES BURGOS, Tatiane et al. ÁGUA DE CONSUMO HUMANO PROVENIENTE DE POÇOS RASOS COMO FATOR DE RISCO DE DOENÇAS DE VEICULAÇÃO HÍDRICA. **Revista de Ciências da Saúde**, v. 16, n. 1.

[91] KERMANIAN, Kimia; FARAHPOUR, Mohammad Reza; TABATABAEI, Zohreh Ghazi. Accelerative effects of alginate-chitosan/titanium oxide@ geraniol nanosphere hydrogels on the healing process of wounds infected with Acinetobacter baumannii and Streptococcus pyogenes bacteria. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 254, p. 127549, 2024.

[92] MAGAÑA-LÓPEZ, Rafael et al. The use of TiO2 as a disinfectant in water sanitation applications. **Water**, v. 13, n. 12, p. 1641, 2021.

[93] RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, Vicente et al. An approach to the photocatalytic mechanism in the TiO2-nanomaterials microorganism interface for the control of infectious processes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 270, p. 118853, 2020.

[94] CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais:** uma introdução. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002.

[95] KAVIYARASU, K. et al. Photocatalytic activity of ZrO2 doped lead dioxide nanocomposites: Investigation of structural and optical microscopy of RhB organic dye. **Applied surface science**, v. 421, p. 234-239, 2017.

[96] SON, Won Keun et al. The effects of solution properties and polyelectrolyte on *electrospinning* of ultrafine poly (ethylene oxide) fibers. **polymer**, v. 45, n. 9, p. 2959-2966, 2004.

[97] DARISTOTLE, John L. et al. A review of the fundamental principles and applications of *solution blow spinning*. **ACS applied materials & interfaces**, v. 8, n. 51, p. 34951-34963, 2016.

[98] SALTAN, Fehmi et al. Boron containing polyvinyl alcohol/polyethylene oxide/polyvinyl pyrrolidone composites: Preparation, characterization, gamma radiation shielding and gamma radiation effect on it's thermal properties. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 214, p. 111261, 2024.

[99] DENG, Youjun; DIXON, Joe B.; WHITE, G. Norman. Bonding mechanisms and conformation of poly (ethylene oxide)-based surfactants in interlayer of smectite. **Colloid and Polymer Science**, v. 284, n. 4, p. 347-356, 2006.

[100] WANG, Yanming et al. Enhanced orientation of PEO polymer chains induced by nanoclays in electrospun PEO/clay composite nanofibers. **Colloid and Polymer Science**, v. 291, n. 6, p. 1541-1546, 2013.

[101] BURBA, Christopher M.; FRECH, Roger; GRADY, Brian. Stretched PEO–LiCF3SO3 films: Polarized IR spectroscopy and X-ray diffraction. **Electrochimica acta**, v. 53, n. 4, p. 1548-1555, 2007.

[102] WANG, Yanming et al. Enhanced orientation of PEO polymer chains induced by nanoclays in electrospun PEO/clay composite nanofibers. **Colloid and Polymer Science**, v. 291, n. 6, p. 1541-1546, 2013.

[103] WYATT, Tom P. et al. Development of a gel spinning process for high-strength poly (ethylene oxide) fibers. **Polymer Engineering & Science**, v. 54, n. 12, p. 2839-2847, 2014.

[104] LU, Chenhao et al. Thermal conductivity of *electrospinning* chain-aligned polyethylene oxide (PEO). **Polymer**, v. 115, p. 52-59, 2017.

[105] XU, Xuezhu et al. Comparison between cellulose nanocrystal and cellulose nanofibril reinforced poly (ethylene oxide) nanofibers and their novel shish-kebab-like crystalline structures. **Macromolecules**, v. 47, n. 10, p. 3409-3416, 2014.

[106] WEN, Xiangning et al. Isothermal Crystallization Kinetics of Poly (ethylene oxide)/Poly (ethylene glycol)-g-silica Nanocomposites. **Polymers**, v. 13, n. 4, p. 648, 2021.

[107] XU, Xuezhu et al. Preparation and properties of electrospun soy protein isolate/polyethylene oxide nanofiber membranes. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 4, n. 8, p. 4331-4337, 2012.

[108] SOMANI, R. H. et al. Orientation-induced crystallization in isotactic polypropylene melt by shear deformation. In: **Macromolecular Symposia**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2002. p. 105-117.

[109] INAI, N. H. et al. Interfaces in polyethylene oxide modified cellulose nanocrystal-polyethylene matrix composites. Composites Science and Technology, v. 154, p. 128-135, 2018.

[110] KELLY, Taylor et al. In situ study of strain-dependent ion conductivity of stretchable polyethylene oxide electrolyte. **Scientific reports**, v. 6, n. 1, p. 1-9, 2016.

[111] MERCHIERS, Jorgo et al. Centrifugally spun poly (ethylene oxide) fibers rival the properties of electrospun fibers. **Journal of Polymer Science**, v. 59, n. 22, p. 2754-2762, 2021.

[112] PAKRAVAN, Mehdi; HEUZEY, Marie-Claude; AJJI, Abdellah. A fundamental study of chitosan/PEO *electrospinning*. **Polymer**, v. 52, n. 21, p. 4813-4824, 2011.

[113] PAKRAVAN, Mehdi; HEUZEY, Marie-Claude; AJJI, Abdellah. Core–shell structured PEO-chitosan nanofibers by coaxial *electrospinning*. **Biomacromolecules**, v. 13, n. 2, p. 412-421, 2012.

[114] OGAWA, Kozo; YUI, Toshifumi. Crystallinity of partially N-acetylated chitosans. **Bioscience, biotechnology, and biochemistry**, v. 57, n. 9, p. 1466-1469, 1993.

[115] JAWORSKA, Malgorzata et al. Influence of chitosan characteristics on polymer properties. I: Crystallographic properties. **Polymer International**, v. 52, n. 2, p. 198-205, 2003.

[116] ZHU, Zhaozhang et al. Thymol incorporation within chitosan/polyethylene oxide nanofibers by concurrent coaxial electrospinning and in-situ crosslinking from core-out for active antibacterial packaging. **Carbohydrate Polymers**, v. 323, p. 121381, 2024.

[117] TALEBIAN, Sepehr et al. Chitosan (PEO)/bioactive glass hybrid nanofibers for bone tissue engineering. **Rsc Advances**, v. 4, n. 90, p. 49144-49152, 2014.

[118] LI, Zhen et al. High efficiency fabrication of chitosan composite nanofibers with uniform morphology via centrifugal spinning. **Polymers**, v. 11, n. 10, p. 1550, 2019.

[119] NETO, CG da T. et al. Thermal analysis of chitosan based networks. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, n. 2, p. 97-103, 2005.

[120] ROBERT, N. Wenzel. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 28, n. 8, p. 988-994, 1936.

[121] PILLAI, Chennakkattu KS; PAUL, Willi; SHARMA, Chandra P. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. **Progress in polymer science**, v. 34, n. 7, p. 641-678, 2009.

[122] JIN, J.; SONG, M.; HOURSTON, D. J. Novel chitosan-based films cross-linked by genipin with improved physical properties. **Biomacromolecules**, v. 5, n. 1, p. 162-168, 2004.

[123] ANISIEI, Alexandru et al. Biodegradable trimethyl chitosan nanofiber mats by electrospinning as bioabsorbable dressings for wound closure and healing. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 249, p. 126056, 2023.

[124] LI, Jianhui; ZHUANG, Shaoling. Antibacterial activity of chitosan and its derivatives and their interaction mechanism with bacteria: Current state and perspectives. **European Polymer Journal**, v. 138, p. 109984, 2020.

[125] LI, Jianhui; WU, Yiguang; ZHAO, Liqing. Antibacterial activity and mechanism of chitosan with ultra high molecular weight. **Carbohydrate polymers**, v. 148, p. 200-205, 2016.

[126] ANDREICA, Bianca-Iustina et al. Quaternized chitosan-based nanofibers with strong antibacterial and antioxidant activity designed as ecological active food packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 39, p. 101157, 2023.

[127] CHANDRASEKARAN, Murugesan; KIM, Ki Deok; CHUN, Se Chul. Antibacterial activity of chitosan nanoparticles: A review. **Processes**, v. 8, n. 9, p. 1173, 2020.

[128] PAKRAVAN, Mehdi; HEUZEY, Marie-Claude; AJJI, Abdellah. Core–shell structured PEO-chitosan nanofibers by coaxial *electrospinning*. **Biomacromolecules**, v. 13, n. 2, p. 412-421, 2012.

[129] NETO, CG da T. et al. Thermal analysis of chitosan based networks. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, n. 2, p. 97-103, 2005.

[130] LIU, Hongxu et al. Self-cleaning and photodegradle PVDF separation membranes modified with self-assembled TiO2-g-CS/CNTs particle. **Carbohydrate Polymers**, v. 323, p. 121467, 2024.

[131] PADOVANI, Guilherme Schiavão et al. Photocatalytic and antimicrobial efficacy of PVDF/TiO2 membranes fabricated by solution blow spinning. **Journal of Applied Polymer Science**, p. e54761, 2023.

[132] ZADOROSNY, Lincon. **Produção e caracterização de micro e nanofibras de Poli (fluoreto de vinilideno)-PVDF obtidos pela técnica de fiação por sopro em solução**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, SP, 2013.

[133] PADOVANI, Guilherme Schiavão. **Propriedades fotocatalíticas de fibras de PVDF/TiO2-Ag produzidas pela técnica de fiação por sopro em solução.** Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, SP, 2018.

[134] NASIR, Muhamad et al. Control of diameter, morphology, and structure of PVDF nanofiber fabricated by electrospray deposition. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 44, n. 5, p. 779-786, 2006.

[135] LIAO, Xilin et al. Enhancing mechanical and photocatalytic properties by surface microstructure regulation of TiO2 nanofiber membranes. Chemosphere, v. 313, p. 137195, 2023.

[136] KOHSARI, Iraj; SHARIATINIA, Zahra; POURMORTAZAVI, Seied Mahdi. Antibacterial electrospun chitosan-polyethylene oxide nanocomposite mats containing ZIF-8 nanoparticles. **International journal of biological macromolecules**, v. 91, p. 778-788, 2016.

[137] KHOO, Weily; KOH, Ching Theng. A review of *electrospinning* process and microstructure morphology control. **ARPN J. Eng. Appl. Sci**, v. 11, n. 12, p. 7774-7781, 2016.

[138] ROJAS, Orlando J.; MONTERO, Gerardo A.; HABIBI, Youssef. Electrospun nanocomposites from polystyrene loaded with cellulose nanowhiskers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, n. 2, p. 927-935, 2009.

[139] TIWARI, Vineet; SRIVASTAVA, Geetika. Structural, dielectric and piezoelectric properties of 0–3 PZT/PVDF composites. **Ceramics International**, v. 41, n. 6, p. 8008-8013, 2015.

[140] GUAN, Jiaojiao et al. Enhanced photocatalytic ammonia oxidation activity and nitrogen selectivity over Ag/AgCl/N-TiO2 photocatalyst. **Journal of Environmental Sciences**, v. 138, p. 395-405, 2024.

[141] KHO, Yung Kent et al. Photocatalytic H2 evolution over TiO2 nanoparticles. The synergistic effect of anatase and rutile. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 6, p. 2821-2829, 2010.

[142] MA, Rui; CHEN, Tao. Checking the synergetic effect between anatase and rutile. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 32, p. 19479-19485, 2019.

[143] LIAQAT, Maira et al. Enhancing photocatalytic activity: investigating the synthesis and characterization of BiVO4/Cu2O/graphene ternary nanocomposites. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 446, p. 115122, 2024.

[144] WILHELM, Patrick; STEPHAN, Dietmar. Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO2 @ TiO2 nano-spheres. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 185, n. 1, p. 19-25, 2007.

[145] LI, Min et al. Optimizing physico-chemical properties of hierarchical ZnO/TiO2 nano-film by the novel heating method for photocatalytic degradation of antibiotics and dye. **Chemosphere**, v. 346, p. 140392, 2024.

[146] RAZMJOU, Amir et al. Superhydrophobic modification of TiO2 nanocomposite PVDF membranes for applications in membrane distillation. **Journal of membrane science**, v. 415, p. 850-863, 2012.

[147] YU, Li-Yun; SHEN, Hong-Mei; XU, Zhen-Liang. PVDF–TiO2 composite hollow fiber ultrafiltration membranes prepared by TiO2 sol–gel method and blending method. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, n. 3, p. 1763-1772, 2009.

[148] ZHAO, Xuejuan et al. Hydrophilicity and crystallization behavior of PVDF/PMMA/TiO2 (SiO2) composites prepared by in situ polymerization. **Journal of Polymer Research**, v. 19, n. 5, p. 1-9, 2012.

[149] PARK, Hyunwoong et al. Surface modification of TiO2 photocatalyst for environmental applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 15, p. 1-20, 2013.

[150] WEN, Jiuqing et al. Photocatalysis fundamentals and surface modification of TiO2 nanomaterials. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, n. 12, p. 2049-2070, 2015.

[151] LOU, Lihua et al. Visible light photocatalytic functional TiO2/PVDF nanofibers for dye pollutant degradation. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 36, n. 9, p. 1900091, 2019.

[152] KULKARNI, Nikhil Dilip; KUMARI, Poonam. Development of highly flexible PVDF-TiO2 nanocomposites for piezoelectric nanogenerator applications. **Materials Research Bulletin**, p. 112039, 2022.

[153] LOU, Lihua et al. Functional PVDF/rGO/TiO2 nanofiber webs for the removal of oil from water. **Polymer**, v. 186, p. 122028, 2020.

[154] CUTLER, Timothy D.; ZIMMERMAN, Jeffrey J. Ultraviolet irradiation and the mechanisms underlying its inactivation of infectious agents. **Animal Health Research Reviews**, v. 12, n. 1, p. 15-23, 2011.

[155] HE, Guoxu et al. A simple surface modification method to prepare versatile PVDF electrospun nanofibrous felts for separation, sterilization and degradation. **Progress in Organic Coatings**, v. 182, p. 107664, 2023.

[156] LIOU, Je-Wen; CHANG, Hsin-Hou. Bactericidal effects and mechanisms of visible light-responsive titanium dioxide photocatalysts on pathogenic bacteria. **Archivum immunologiae et therapiae experimentalis**, v. 60, n. 4, p. 267-275, 2012.

[157] COLEMAN, H. M. et al. Bactericidal effects of titanium dioxide-based photocatalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 113, n. 1, p. 55-63, 2005.