

RESSALVA

Atendendo a solicitação do autor, o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 07/11/2026.

**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/TiO₂ 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/TiO₂ 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

P124p Padovani, Guilherme Schiavão.
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

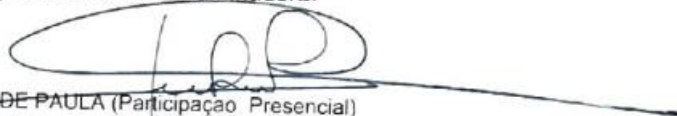
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

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 (Participação Presencial)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Ligia Maria Manzine Costa
Profa. Dra. LIGIA MARIA MANZINE COSTA (Participação Presencial)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Marcia Regina de Moura Acuada
Profa. Dra. MARCIA REGINA DE MOURA ACUADA (Participação Presencial)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

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

Prof. Dr. CÍCERO RAFAEL CENA DA SILVA (Participação 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 a 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/TiO₂ 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 TiO₂ 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 TiO₂, referente a incorporação P25. Verificou-se que um aumento da quantidade de TiO₂ 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 TiO₂. 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 fotocatalise 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- Difratoograma 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- Difratoograma 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- Ensaio de tração das fibras produzidas através da técnica dry spinning.....	79
Figura 46-Ensaio 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- Difratoogramas 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 <i>E. coli</i> 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- Difractogramas 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 triplicata, do crescimento de <i>E. coli</i> , 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 <i>S. Aureus</i> 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 triplicata, do crescimento de <i>S. Aureus</i> , 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 <i>E. coli</i> 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 ΔH_f 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 ΔH_f 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- Ensaio 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 <i>Dry spinning</i>	19
3.2 <i>Solution blow spinning</i> (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 fotocatalise	38
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
4.1 Materiais	41
4.2 Obtenção das fibras de PEO por <i>Dry spinning</i>	41
4.3 Obtenção das fibras de PEO por <i>Solution blow spinning</i>	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 <i>dry spinning</i>	56
6.1.1	Produção das fibras de PEO por <i>Solution blow spinning</i>	62
6.1.2	Comparativo da difração de Raios-X (DRX) das amostras de PEO por <i>dry spinning</i> e SBS.....	67
6.1.3	Análises térmica das fibras de PEO obtidas por <i>Dry spinning</i> e SBS. 72	
6.1.4	Ensaio de tensão e deformação das fibras de PEO obtidas por <i>dry spinning</i>	76
6.1.5	Ensaio 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 molde⁴, *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 bactericida⁷.

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/TiO₂ 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 impróprias para o consumo humanos. A ONU estima que mais 144 milhões de pessoas no mundo consomem 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 ano⁸.

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 sumidouros⁹.

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.

9. CONCLUSÃO

Nesta segunda parte do trabalho fibras de PVDF/TiO₂ 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 TiO₂.

O Mapeamento de EDX confirmou boa dispersão das nanopartículas de TiO₂ por toda a membrana e através do DRX foram verificados a presença de TiO₂ 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 TiO₂ apresentou o melhor desempenho, os ciclos de reutilização também mostraram boa estabilidade da membrana com desempenho de 86% após o 3º ciclo.

As medidas de ângulo de contato mostraram queda no ângulo de contato com a incorporação de TiO₂ fator que pode ter influenciado na melhora da atividade fotocatalítica, por outro as partículas de TiO₂ diminuiram 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/TiO₂. 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/TiO₂ 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.; ÇAKMAK, 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. **Editores 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 chitosan analysis 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 (vinylidene fluoride) 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 microstructural 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 H₂-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 its 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 photodegradable 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 electro spray 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. **ARNP 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.