



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de São José dos Campos
Instituto de Ciência e Tecnologia

ANDREA SOUZA NOGUEIRA

MÔNICA CRISTINA RIBEIRO QUEIROZ

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS A PARTIR DE
DIÓXIDO DE TITÂNIO E POLIETILMETACRILATO, PELA TÉCNICA DE
ELETROFIAÇÃO.**

2017

**ANDREA SOUZA NOGUEIRA
MÔNICA CRISTINA RIBEIRO QUEIROZ**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS A PARTIR DE DIÓXIDO DE
TITÂNIO E POLIETILMETACRILATO, PELA TÉCNICA DE ELETROFIAÇÃO.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista (Unesp), Campus de São José dos Campos, como parte das exigências para a obtenção do grau de CIRURGIÃO-DENTISTA.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Luiz Souto Borges
Co-orientadora: Profa. Dra. Cristiane Campos Quishida

São José dos Campos

2017

BANCA EXAMINADORA

Prof^a Dr Alexandre Luiz Souto Borges Titulação

Universidade Estadual Paulista (Unesp)
Instituto de Ciência e Tecnologia
Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese

João Maurício Ferraz da Silva

Universidade Estadual Paulista (Unesp)
Instituto de Ciência e Tecnologia
Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese

Alberto Noriyuki Kojima

Universidade Estadual Paulista (Unesp)
Instituto de Ciência e Tecnologia
Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese

São José dos Campos, 09 de Novembro de 2017.

DEDICATÓRIA

A toda minha família, que com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente eu, Andrea Souza Nogueira, agradeço a Deus que permitiu que tudo isso acontecesse. Agradeço a minha família, pelo amor, incentivo e apoio incondicional e aos meus amigos que fizeram parte da minha formação e que vão continuar presentes em minha vida. Agradeço também a todos os professores por me proporcionarem o conhecimento não apenas racional, mas a manifestação do caráter e afetividade da educação no processo de formação profissional, não somente por terem me ensinado, mas por terem me feito aprender, inclusive ao meu orientador Alexandre Borges pela oportunidade e apoio na elaboração desse trabalho e a minha co-orientadora Cristiane Quishida, pelo suporte no pouco tempo que lhe coube, pelas suas correções e incentivos e a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado!

AGRADECIMENTOS

Eu, Mônica Cristina Ribeiro Queiroz, agradeço a Deus por ter me dado saúde e inteligência para superar todas as dificuldades e conseguir chegar onde estou.

Agradeço de forma especial ao meu pai, minha mãe e minha irmã por não medirem esforços para que eu pudesse levar meus estudos adiante e por todo amor, carinho e paciência que tiveram até aqui.

Ao professor Alexandre Borges por toda orientação e ajuda que me foram dados neste trabalho e a todos os professores pelo incentivo, apoio e conhecimento para seguir adiante na minha carreira profissional.

Agradeço a minha dupla Andrea Nogueira pela dedicação e ajuda para que este trabalho fosse realizado.

Não poderia deixar de agradecer também aos meus amigos pela dignidade, carinho, autenticidade e amizade e por estarem ao meu lado nos momentos bons, ruins e na cumplicidade do dia-a-dia.

Obrigada a todos que participaram desta fase em minha vida, colaborando em minha formação.

“O insucesso é apenas uma oportunidade para recomeçar com mais inteligência.” -
Henry Ford

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
1 INTRODUÇÃO	9
2 MATERIAL E MÉTODOS	11
2.1 Síntese e Caracterização das Nanofibras de Dióxido de Titânio – Polietilmetacrilato	11
2.1.1 Síntese das nanofibras	12
2.1.2 Caracterização das Nanofibras	12
2.1.3 Mensuração do diâmetro das nanofibras pelo software image J	13
2.1.4 Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	13
3 RESULTADOS	13
3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	13
3.2 Mensuração do diâmetro das nanofibras pelo software image J	14
4 DISCUSSÃO	18
5 CONCLUSÃO	19
REFERÊNCIAS	20

Nogueira, A. S; Queiroz, M. C. R. Síntese e caracterização de nanofibras a partir de dióxido de titânio e polietilmetacrilato, pela técnica de eletrofiação. São José dos Campos (SP): Universidade Estadual Paulista, Instituto de Ciência e Tecnologia; 2017.

RESUMO

O objetivo deste estudo foi sintetizar e caracterizar morfológicamente as nanofibras (NF) de Polietilmetacrilato (PEMA) com dióxido de titânio (TiO₂) produzidas pela técnica da eletrofiação. Foram dissolvidos 2,5gr de PEMA em 6,75gr de 1,1,2,2-tetracloretoetano e 3,337gr de dimetilformamida. Em seguida adicionou-se 0,405gr de TiO₂ à solução. Para eletrofiação, o equipamento foi constituído por uma fonte de alta tensão, uma seringa plástica com agulha de ponta reta e as NF obtidas foram coletadas em anteparo metálico a 10, 12 e 15cm da ponta da agulha. A tensão aplicada foi de 17KV e o fluxo de ejeção de 0,05ml/h e 0,08ml/h. O diâmetro e a morfologia das NFs obtidas foram avaliados com o auxílio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e o diâmetro mensurado por meio do software Image J. A técnica aplicada resultou em nanofibras desalinhas. As nanofibras obtidas pelo fluxo 0,08mL/h apresentaram diâmetro médio de $0,15 \pm 0,07 \mu\text{m}$. Para o fluxo 0,05mL/h a média foi de $0,14 \pm 0,03 \mu\text{m}$. As médias não apresentaram diferenças estatisticamente significantes entre as amostras. Quanto a análise morfológica das NF observou-se uma formação mais reticular demonstrando que a distancia de 15cm da ponta da agulha ao anteparo não otimizou a produção de NF. A partir dos resultados obtidos podemos concluir que o método empregado foi eficiente para a produção de NFs. Os parâmetros mais eficientes foram a distância de 12 cm para as duas razões de fluxo, mantendo-se constante a tensão de 17Kv.

Palavras-chave: Nanofibras; Eletrofiação; dióxido de titânio.

Nogueira, A. S; Queiroz, M. C. R. *Synthesis and characterization of nanofibers formed from titanium dioxide and polyethylmethacrylate, by electrospinning technique.* São José dos Campos (SP): São Paulo State University (Unesp), Institute of Science and Technology; 2017.

ABSTRACT

The objective of this study was to synthesize and characterize morphologically the nanofibers (NF) of Polietilmetacrilato (PEMA) with titanium dioxide (TiO₂) produced by electrospinning technique. 2,5gr of PEMA were dissolved in 6,75gr of 1,1,2,2-tetrachloroethane and 3,337gr of 1,1,2,2-dimethylformamide. Then added 0,405gr of TiO₂ in the solution. For electrospinning technique, the equipment consisted of a high voltage source, a plastic syringe with needle, straight tip and the NF obtained were collected in metal bulkhead to 10, 12 and 15 cm from the tip of the needle. The applied voltage was 17KV and the flow ejection were 0,05ml/h and 0,08ml/h. the diameter and morphology of NFs obtained were evaluated with the aid of scanning electron microscopy (SEM) and the diameter measured by the software Image J. The technique applied resulted in nanofibers misaligned. The nanofibers obtained by 0,08mL/h flow showed average diameter of $0.15 \pm 0.07 \mu\text{m}$. For the stream 0,05mL/h the average was $0.14 \pm 0.03 \mu\text{m}$. The averages didn't show statistically significant differences among the samples. As for morphological analysis of NF a reticular formation showing that the distance of 15 cm from the tip of the needle to the bulkhead not optimized the production of NF. From the results we can conclude that the method employed was efficient for the production of NFs. And the more efficient parameters were the distance of 12 cm for two reasons, keeping constant the voltage of 17kV.

Keywords: Nanofibers; Electrospinning; Titanium dioxide.

1 INTRODUÇÃO

A estomatite protética (EP) é uma inflamação que acomete a mucosa de grande porcentagem de pacientes que utilizam próteses removíveis totais ou parciais. E tem sido registrada alta taxa de recidiva após o tratamento [4]. É caracterizada clinicamente pela presença de múltiplos pontos hiperêmicos, principalmente, na mucosa que mantém íntimo contato com a superfície interna da prótese, e em casos mais avançados também podem ser observadas áreas eritematosas difusas e hiperplasia papilar do palato[41]. A etiologia da EP é considerada multifatorial, envolvendo causas de origem sistêmicas e locais. Entretanto, a infecção por *Candida* spp, especialmente *Candida albicans*, é considerada o principal fator etiológico [11].

A adesão inicial dos micro-organismos às superfícies das próteses é uma condição primordial para formação de biofilme, importante fator relacionado ao desenvolvimento de patologias [11]. As espécies de *Candida* apresentam grande capacidade de aderência às células epiteliais da mucosa e as resinas utilizadas para próteses dentárias [28]. À habilidade de *Candida* spp em aderir à resina acrílica [4], pode tornar a superfície interna das próteses em um reservatório microbiano [1], colonizada por um biofilme complexo e consistente, capaz de colonizar outras regiões da cavidade bucal [24].

Os estudos recentes denotam uma grande preocupação no sentido de evitar a proliferação microbiana na superfície das próteses, desta forma, agentes com capacidade antimicrobiana têm sido incorporados às resinas acrílicas para confecção de base de prótese, resinas acrílicas com finalidade reembasadoras e condicionadores de tecido. Dentre os agentes antimicrobianos utilizados para esta finalidade encontra-se a nistatina [37], clorexidina [34], triclosan [20], zeólito de prata [23], zeólito de zinco [3], nanopartículas (NP) de prata [17], NP de cobre [37] e NP de platina [27].

Além desses, as NP de dióxido de titânio (TiO₂) têm sido adicionadas a biomateriais com finalidade antimicrobiana [36]. Estudos recentes mostraram que o TiO₂ apresenta atividade antimicrobiana contra *Candida albicans*,

Staphylococcus aureus, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* e

Lactobacillus acidophilus [40]. As características do TiO₂ tais como cor branca, baixa toxicidade, alta estabilidade, disponibilidade e baixo custo [25] fazem com que o TiO₂ seja considerado agente com capacidade antimicrobiana adequado para a utilização em materiais dentários.

Entretanto, apesar desses agentes promoverem redução na adesão microbiana quando incorporados às resinas, ao longo do tempo uma boa parte das substâncias são liberadas, acarretando em prejuízo para propriedades antimicrobianas do material e adicionalmente, podem comprometer as propriedades físicas e mecânicas do polímero [3]. Diante da dificuldade da manutenção do agente antimicrobiano presente por períodos prolongados nos biomateriais, há a necessidade de serem empregadas outras técnicas para a sintetização de agentes antimicrobianos.

A técnica de eletrofiação tem sido muito utilizada para a produção de fibras com diâmetro em escala nanométrica [16], por ser um método com baixo custo, simples e versátil para a fabricação de nanofibras (NFs) a partir de uma grande variedade de materiais que incluem polímeros, compósitos e materiais cerâmicos [21]. Por meio desta tecnologia é possível a produção de NFs a partir de soluções poliméricas. Neste processo, quando a força elétrica sobre polímeros líquidos supera a tensão da superfície um jato fino de polímero é ejetado. O jato é alongado e acelerado pelo campo elétrico, seca pela evaporação dos solventes, e é depositado sobre um substrato como uma manta de NFs [12].

O objetivo deste estudo é definir o padrão para a sintetização de nanofibra formada a partir da associação entre o dióxido de titânio (TiO₂) e o polímero polietilmetacrilato e a caracterização desta fibra.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Síntese e Caracterização das Nanofibras de Dióxido de Titânio – Polietilmetacrilato

O processo de sintetização das NFs foi realizado no laboratório de Bioengenharia Aplicada a Odontologia, do Instituto de Ciência e Tecnologia de São José dos Campos e no laboratório de nanotecnologia biomédica da Universidade do Vale do Paraíba.

Para a síntese das nanofibras (NFs), inicialmente foi obtida uma solução de 3,780gr dióxido de titânio (0,405gr de TiO_2 + 3,375 de DMF) pela dispersão das nanopartículas de dióxido de titânio em água por meio de sonicação durante 5 minutos. Em seguida foi adicionada o poli (álcool vinílico), após o período de três horas sob aquecimento (70 °C) foi obtida a completa solubilização das nanopartículas de dióxido de titânio. 2,5gr do polímero Polietilmetacrilato (PEMA), componente da resina reembasadora, Tokuyama Rebase Fast II (Tokuyama Dental Corp., Tokyo, Japan), foram dissolvidas em 6,75gr de 1,1,2,2-tetracloroetano e 3,375gr de dimetilformamida (DMF). A solução de PEMA foi feita em frasco âmbar, em seguida dentro do frasco foi colocada uma barra magnética e o frasco fechado foi colocado em agitador magnético para dissolução do polímero por 24 horas (figura 1). Após esse período adicionou-se a solução de dióxido de titânio à solução de PEMA.



Figura 1 – Agitação da solução em agitador magnético

2.1.1 Síntese das nanofibras

Para a confecção das NFs experimentais, o equipamento de eletrofiacção foi constituído por uma fonte de alta tensão, uma bomba de ejeção e uma seringa plástica com agulha de ponta reta de 0,7mm de diâmetro (figura 2). As NFs produzidas foram coletadas em anteparo de vidro revestido por papel alumínio. Foram analisadas as distâncias de 10, 12 e 15 cm da ponta da agulha e o anteparo, e os fluxos de ejeção de 0,05ml/h e 0,08ml/h, mantendo-se constante a tensão de 17kv, para a síntese das NFs. O tempo de coleta das NFs foi de 10 minutos para todas as amostras. A partir dessas condições aplicadas foram obtidos 6 grupos experimentais.

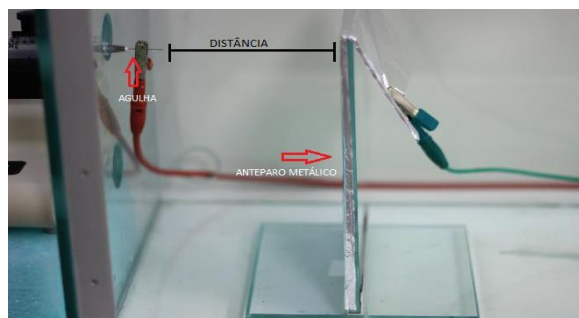


Figura 2 – distância da ponta da agulha ao anteparo metálico

Após a sintetização das NFs, o diâmetro e a morfologia das NFs foram avaliados com o auxílio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para a análise da composição dos elementos encontrados na superfície das amostras.

2.1.2 Caracterização das Nanofibras

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Após a obtenção das amostras essas foram fixadas nos suportes (“stubs”), em seguida foi realizado o recobrimento das amostras com ouro para obtenção das imagens microscópicas das NFs através da MEV (figura 3) e avaliação morfológica através do software imageJ e do Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)



Figura 3 – passos para obtenção das imagens microscópicas

2.1.3 Mensuração do diâmetro das nanofibras pelo software image J

Após a obtenção das imagens por MEV, o diâmetro das NFs foi mensurado por meio do software Image J. Para cada imagem foram realizadas 100 mensurações de diâmetro.

2.1.4 Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A condutividade eléctrica de complexos de polímeros foram medidos a partir de gráficos de impedância. A referida análise foi realizada no IP&D da Univap utilizando o equipamento de FT-IR (Spotlight 400 – Perkin-Elmer) no modo ATR na região de $4000 - 500\text{cm}^{-1}$, 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

3 RESULTADOS

3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A partir dos grupos experimentais descritos na metodologia foram obtidas imagens de microscopias eletrônica de varredura (MEV), que podem ser observadas na figura a seguir

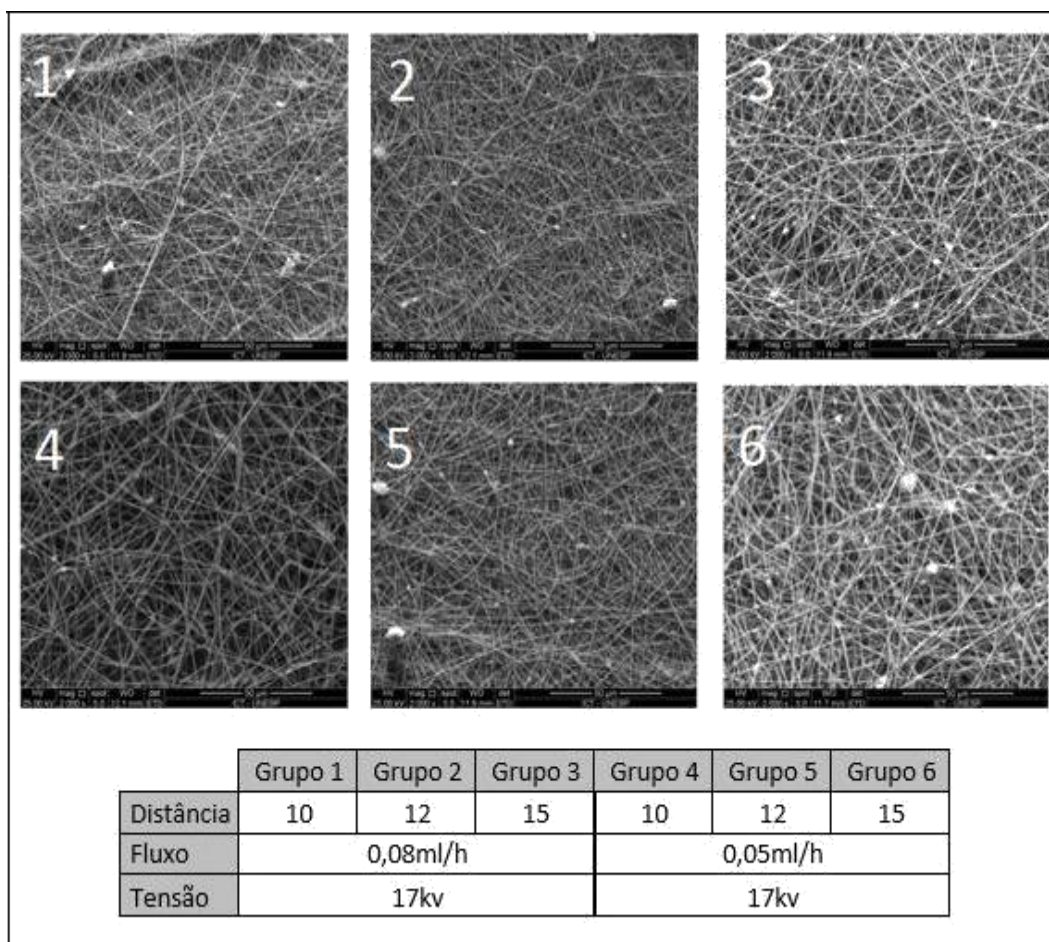


Figura 4 - Microscopia das condições experimentais, aumento de 2000X e escala de 50 μ m.

Morfologicamente, para todos os grupos, a técnica de eletrofiação aplicada resultou na síntese de NF desalinhasadas.

3.2 Mensuração do diâmetro das nanofibras pelo software image J

Após a obtenção das imagens de microscopia utilizou-se o programa Image J para mensuração do diâmetro das Nanofibras (NFs). Os dados numéricos foram utilizados para a confecção de gráficos por meio do histograma de frequência para a análise da distribuição de diâmetros obtidos para cada grupo experimental (figura 5).

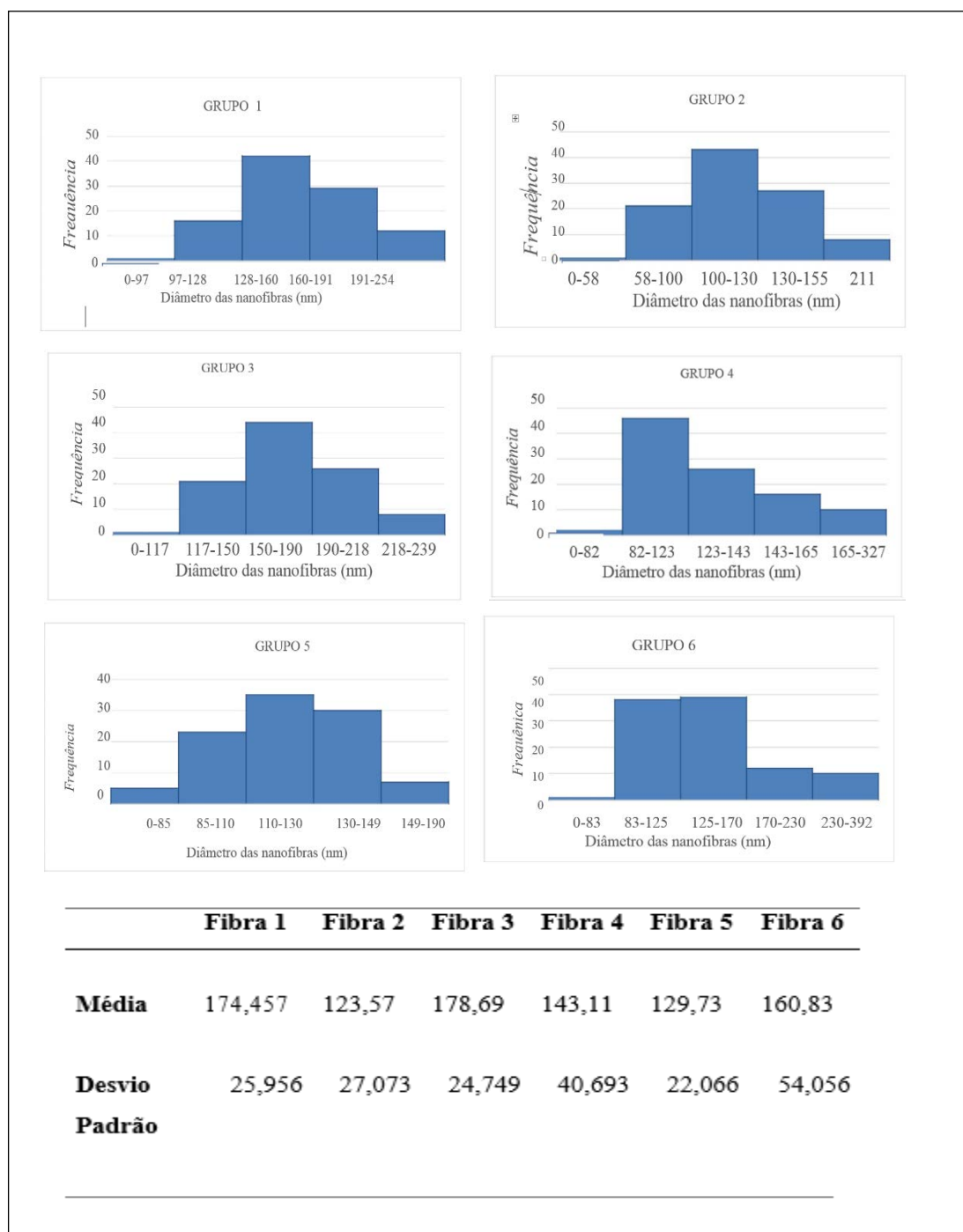


Figura 5 - histograma de frequência e média e desvio padrão de cada grupo de nanofibras analisadas (todas as medidas estão em nanômetros).

Para o Grupo 1, foi possível observar que as NFs obtidas tiveram diâmetros variados entre 97 nm e 254 nm. Entretanto, a maior porcentagem de NFs apresentou diâmetro na faixa de 128 a 160 nm, sendo o valor médio das fibras desse grupo de 174,46 nm.

Para o Grupo 2, foi possível observar que as NFs obtidas tiveram diâmetros variados entre 58 nm e 211 nm. Entretanto, a maior porcentagem de NFs apresentou diâmetro na faixa de 100 a 130 nm, sendo que o valor médio das fibras desse grupo foi de 123,57 nm.

Para o Grupo 3, foi possível observar que as NFs obtidas tiveram diâmetros variados entre 117 nm e 239 nm. Entretanto, a maior porcentagem de NFs apresentou diâmetro na faixa de 150 a 190 nm, sendo que o valor médio das fibras desse grupo foi de 178,69 nm. .

Para o Grupo 4, foi possível observar que as NFs obtidas tiveram diâmetros variados entre 82 nm e 327 nm. Entretanto, a maior porcentagem de NFs apresentou diâmetro na faixa de 82 a 123 nm, sendo que o valor médio das fibras desse grupo foi de 143,11 nm.

Para o Grupo 5, foi possível observar que as NFs obtidas tiveram diâmetros variados entre 85nm e 190 nm. Entretanto, a maior porcentagem de NFs apresentou diâmetro na faixa de 110 a 130 nm, sendo que o valor médio das fibras desse grupo foi de 129,73 nm.

Para o Grupo 6, foi possível observar que as NFs obtidas tiveram diâmetros variados entre 83 nm e 392 nm. Entretanto, a maior porcentagem de NFs apresentou diâmetro na faixa de 125 a 170 nm, sendo que o valor médio das fibras desse grupo foi de 160,83 nm.

Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O ensaio utilizando-se o Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi realizado para a caracterização física das nanofibras obtidas pela blenda de PEMA e TiO₂.

Neste ensaio foram avaliadas as amostras obtidas pelos seguintes parâmetros: distância 12 cm entre a ponta da agulha e anteparo coletor, razões de fluxo de 0,05 e 0,08 mL/h e 17kV, correspondentes aos grupos 2 e 5 avaliados pelo ensaio do MEV e mensuração do diâmetro pelo software Image J, sendo

considerados os parâmetros mais eficazes na síntese de NFs. A figura 6 mostra os espectros de FTIR do PEMA, PEMA/TiO₂ - na condição de ejeção de fluxo de 0,05mL/h, PEMA/TiO₂ na condição de ejeção de fluxo de 0,08mL/h sobreposição dos gráficos anteriormente citados para comparação visual dos resultados obtidos (figura 6).

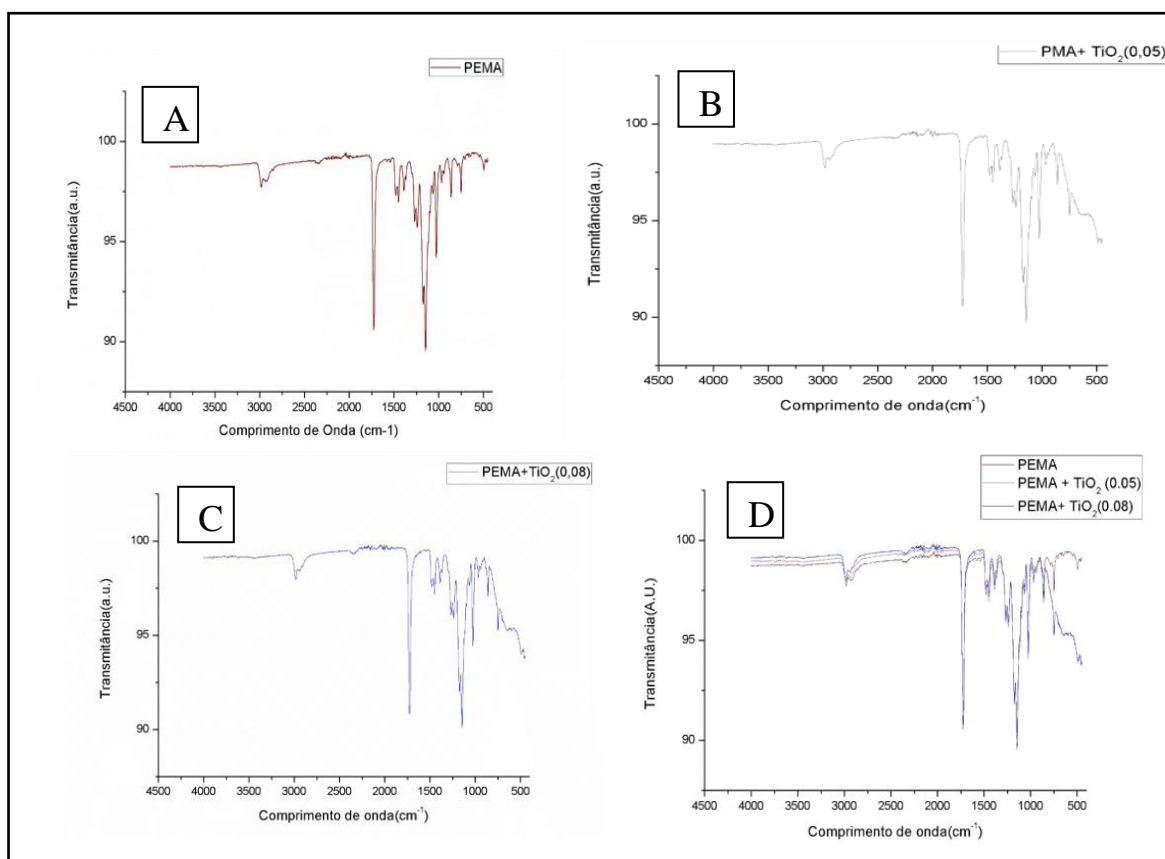


Figura 6 – A) Espectro de FTIR de PEMA; B) Espectro de FTIR de PEMA e TiO₂ para a ejeção de fluxo de 0,05mL/h.; C) Espectro de FTIR de PEMA e TiO₂ para a ejeção de fluxo de 0,08mL/h.; D) Sobreposição dos gráficos de espectro de FTIR.

A espectroscopia FTIR é importante na investigação da estrutura do composto, uma vez que fornece informações sobre as interações entre os vários elementos constituintes de blendas poliméricas. A averiguação é possível por meio desse ensaio porque os átomos que formam as moléculas possuem frequências específicas de vibração, que variam de acordo com a estrutura, composição e o modo de vibração da amostra [7]

4 DISCUSSÃO

As médias dos diâmetros não apresentaram diferença estatisticamente significativa entre as amostras demonstrando que todos os parâmetros foram efetivos para a produção de NF. Quanto a análise morfológica das NF observa-se nas micrografias C e F uma formação mais reticular demonstrando que a distância de 15cm da ponta da agulha ao anteparo não otimizou a produção de NF.

A distância de 12 cm entre a ponta da agulha e o anteparo coletor de NFs resultou em diâmetros menores de NFs para as duas razões de fluxo avaliadas, sendo que a razão de fluxo de 0,08mL/h resultou em NFs com o menor diâmetro (123 nm).

O ajuste dos parâmetros é essencial para a obtenção de NFs com morfologia e diâmetro desejados. A distância entre a ponta do bico injetor e o coletor deve ser a mínima capaz de garantir a total evaporação do solvente, e a máxima para que o campo elétrico seja efetivo na estabilização do cone de Taylor e, conseqüentemente, na formação das NFs [14]. Além disso, outros parâmetros como, viscosidade, condutividade elétrica e tensão superficial influenciam diretamente nas morfologias e na geometria das NFs. Com o aumento da viscoelasticidade e mantendo-se fixo os demais parâmetros, diâmetro das fibras tendem a aumentar. Quando a concentração é muito baixa, o grau de emaranhamento das cadeias poliméricas é pequeno, causando uma instabilidade capilar na extremidade do jato. Esta instabilidade pode ocasionar um espalhamento eletrostático (electrospraying) ao invés de eletrofiação o que leva a formação de partículas esféricas ou nanofibras com defeitos.

De acordo com a literatura a estrutura química do PEMA é muito semelhante ao Polimetilmetacrilato (PMMA) [33], a diferença entre eles está no comprimento da cadeia do grupo alquilo ligado ao grupo metacrilato. O PMMA contém o grupo metoxi (-OCH₃) ligado ao carbonilo (C=O) de carbono enquanto que o grupo etoxi (-OC₂H₅) é encontrado no PEMA.

A frequência vibracional do PEMA pode ser encontrada na literatura de acordo com Venkatesh et al 1985, as bandas observadas em 2991, 2942 e 2927 cm⁻¹, tem sido atribuídas a sobreposição do estiramento do C-H das vibrações dos

grupos metileno (-CCH₃) e etileno (-OC₂H₅). No estudo realizado por Sim LN et al, 2012, os picos característicos de PEMA devido ao estiramento do grupo carbonilo [$\nu(\text{C}=\text{O})$], deformação de CH₂ [$\delta(\text{CH}_2)$], flexão O-C₂H₅ assimétrico [$\gamma(\text{OC}_2\text{H}_5)$], torção do [$\tau(\text{CH}_2)$] e assimetria da vibração da ligação de estiramento de C-O-C [$\nu_a(\text{COC})$] são observadas em 1723, 1476, 1446, 1388 e 1142 cm⁻¹, respectivamente.

Quanto ao titânio as bandas em 700, 643 e 550 cm⁻¹ são características do TiO₂ na forma cristalina anatásio [6]

Por meio dos gráficos podemos sugerir que a razão de fluxo empregada não alterou o padrão do gráfico para a blenda PEMA/TiO₂. Além disso pode ser constatado que ambos os componentes (PEMA e TiO₂) estão presentes na composição final da NF. Isto pode ser visualizado na Figura 6 na qual podemos detectar a presença das bandas características de TiO₂ e PEMA.

5 CONCLUSÃO

O método empregado foi eficiente para a produção de NFs contendo PEMA e TiO₂. E os parâmetros mais eficientes para a produção das NFs a partir da blenda (PEMA e TiO₂) foi a distância de 12 cm entre a ponta da agulha e o anteparo coletor de NFs para as duas razões de fluxo estudadas mantendo-se constante a tensão de 17kV.

REFERÊNCIAS

1. Banting DW, Greenhorn PA, McMinn JG. Effectiveness of a topical antifungal regimen for the treatment of oral candidiasis in older, chronically ill, institutionalized, adults. *J Can Dent Assoc.* 1995; 61: 199-200.
2. Budtz-Jorgensen E. The significance of *Candida albicans* in denture stomatitis. *Scand J Dent Res.* 1974; 82: 151-190.
3. Casemiro LA, Gomes Martins CH, Pires-de-Souza Fde C, Panzeri H. Antimicrobial and mechanical properties of acrylic resins with incorporated silver-zinc zeolite - part I. *Gerodontology.* 2008; 25: 187-94.
4. Chandra J, Kuhn DM, Mukherjee PK, Hoyer LL, McCormick T, Ghannoum MA. Biofilm formation by the fungal pathogen *Candida albicans*: development, architecture, and drug resistance. *J Bacteriol.* 2001b; 183:5385-94.
5. Chandra J, Mukherjee PK, Leidich SD, Faddoul FF, Hoyer LL, Douglas LJ, et al. Antifungal resistance of candidal biofilms formed on denture acrylic in vitro. *J Dent Res.* 2001a; 80: 903-8.
6. CHEN J. et al. Synthesis, characterization and infrared emissivity study of polyurethane/TiO₂ nanocomposites. *Applied Surface Science.* 2007; 253: 9154-9158.
7. Chia, S. Ricketts. *Basic techniques and Experiments in Infrared and FTIR Spectroscopy*, 1984.
8. Choi JY, Kim KH, Choy KC, Oh KT, Kim KN. Photocatalytic antibacterial effect of TiO₂ film formed on Ti and TiAg exposed to *Lactobacillus acidophilus*. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2007;80:353–9.
9. Deepa M, Sharma N, Arnihotry SA, Chandra R. FTIR investigations on ion-ion interactions in liquid and gel polymeric electrolytes: LiCF₃SO₃-PC-PMMA. *J. Mater. Sci.* 2002; 37 (9): 1759–1765.
10. Del Valle LJ, Camps R, Díaz A, et al. Electrospinning of polylactide and polycaprolactone mixtures for preparation of materials with tunable drug release properties. *J Polym Res.* 2011; 18:1903–1917.
11. Dorko E, Jenca A, Pilipcinec E, Danko J, Svicky E, Tkacikova L. *Candida* associated denture stomatitis. *Folia Microbiol.* 2001; 46: 443–46.
12. Dzenis YA. *Spinning Continuous Fibers for Nanotechnology.* Science. 2004; 304: 1917-1919.
13. Gendreau L, Loewy ZG. Epidemiology and etiology of denture stomatitis. *J Prosthodont.* 2011; 20(4): 251-60. Wilson, 1998.

14. Gomes, D. S.; Silva, A. N. R.; Morimoto, N. I.; Mendes, L. T. F.; Furlan, R. & Ramos, I. et al. Eletrofição de Polímeros em Solução. Parte I: Fundamentação Teórica - Polimeros, 17, p.206 (2007).
15. He XY, Meurman JH, Kari K, Rautemaa R, Samaranayake LP. In vitro adhesion of *Candida* species to denture base materials. *Mycoses*. 2006; 49: 80-4.
16. Huang, Z.M.; Zhang, Y.Z.; Kotaki, M.; Ramakrishna, S., A Review on Polymers Nanofibers by Electrospinning and Their Applications in Nanocomposites. *Comp. Sci. Tech.* 63 (2003) 2223-2253.
17. Kamikawa Y, Hirabayashi D, Nagayama T et al. In Vitro Antifungal Activity against Oral *Candida* Species Using a Denture Base Coated with Silver Nanoparticles. *J Nanomater.* 2014; 1-6.
18. Kim K, Luu YK, Chang C, Fang D, Hsiao BS, Chu B, Hadjiargyrou M. Incorporation and controlled release of a hydrophilic antibiotic using poly(lactide-co-glycolide)-based electrospun nanofibrous scaffolds. *J Control Release*. 2004 Jul 23;98(1):47-56.
19. Kumar R, Sharma JP, Sekhon SS. FTIR study of ion dissociation in PMMA based gel electrolytes containing ammonium triflate: Role of dielectric constant of solvent. *Eur. Polym. J.* 2005; 41 (11): 2718–2725.
20. Lefebvre CA, Wataha JC, Cibirka RM, Schuster GS, Parr GR. Effects of triclosan on the cytotoxicity and fungal growth on a soft denture liner. *J Prosthet Dent.* 2001; 85: 352-56.
21. Li D, Xia Y. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel? *Adv Mater.* 2004;16(14):1151–70.
22. Maneerat C, Hayata Y. Antifungal activity of TiO₂ photocatalysis against *Penicillium expansum* in vitro and in fruit tests. *Int J Food Microbiol* 2006;107:99–103.
23. Matsuura T, Abe Y, Sato Y, Okamoto K, Ueshige M, Akagawa Y. Prolonged antimicrobial effect of tissue conditioners containing silver zeolite. *J Dent.* 1997; 25: 373-7.
24. Monroy TB, Maldonado VM, Martinez FF, Barrios BA, Quindos G, Vargas LO. *Candida albicans*, *Staphylococcus aureus* and *Streptococcus mutans* colonization in patients wearing dental prosthesis. *Med Oral Patol Oral Cir Bucal.* 2005; 10 (supl 1): E27-E39.
25. Mu R, Xu Z, Li L, Shao Y, Wan H, Zheng S. On the photocatalytic properties of elongated TiO₂ nanoparticles for phenol degradation and Cr(VI) reduction. *J Hazard Mater* 2010;176:495–502.
26. Nalbant AD, Kalkanci A, Filiz B, Kustimur S. Effectiveness of different cleaning agents against the colonization of *Candida* spp and the in vitro detection of the

adherence of these yeast cells to denture acrylic surfaces. *Yonsei Med J* 2008; 49(4): 647- 54.

27. Nam KY. Characterization and bacterial anti-adherent effect on modified PMMA denture acrylic resin containing platinum nanoparticles. *J Adv Prosthodont*. 2014 Jun;6(3):207-14.

28. Nikawa H. Et al. In vitro evaluation of *Candida albicans* adherence to soft denture-lining materials. *J. Prosthet. Dent*. 1992; 68(5):804-808.

29. Ohko Y, Utsumi Y, Niwa C, Tatsuma T, Kobayakawa K, Satoh Y, et al. Self-sterilizing and self-cleaning of silicone catheters coated with TiO₂ photocatalyst thin films: a preclinical work. *J Biomed Mater Res* 2001;58:97–101.

30. Pant HR, Pandeya DR, Nam KT, Baek WI, Hong ST, et al. Photocatalytic and antibacterial properties of a TiO₂/nylon-6 electrospun nanocomposite mat containing silver nanoparticles. *J Hazard Mater* 2011;189:465–71.

31. Park SE, Chao M, Raj PA. Mechanical properties of surface-charged poly(methyl methacrylate) as denture resins. *Int J Dent*. 2009; Epub 2009 Apr 12.

32. Ramesh S, Leen KH, Kumutha K, Arof AK. FTIR studies of PVC/PMMA blend based polymer electrolytes. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2007;66(4-5):1237-42.

33. Ramesh S, Wen LC. Investigation on the effects of addition of SiO₂ nanoparticles on ionic conductivity, FTIR, and thermal properties of nanocomposite PMMA– LiCF₃SO₃–SiO₂. *Ionics*. 2010; 16 (3): 255–262.

34. Salim N, Moore C, Silikas N, et al. Candidacidal effect of fluconazole and chlorhexidine released from acrylic polymer . *J Antimicrob Chemother* 2013; 68: 587–592.

35. Sim L.N., Majid S.R., Arof A.K. FTIR studies of PEMA/PVdF-HFP blend polymer electrolyte system incorporated with LiCF₃SO₃ salt. *Vibrational Spectroscopy* . 2012; 58: 57-66.)

36. Su W, Wei SS, Hu SQ, Tang JX. Preparation of TiO₂/Ag colloids with ultraviolet resistance and antibacterial property using short chain polyethylene glycol. *J Hazard Mater* 2009;172:716–20.

37. Urban VM, de Souza RF, Arrais CA, Borsato KT, Vaz LG. Effect of the association of nystatin with a tissue conditioner on its ultimate tensile strength. *J Prosthodont*. 2006; 15: 295-9.

38. Usman MS, El Zowalaty ME, Shameli K, Zainuddin N, Salama M, Ibrahim NA. Synthesis, characterization, and antimicrobial properties of copper nanoparticles. *Int J Nanomedicine*. 2013;8:4467-79.

39. Venkatesh GM, Gilbert RD, Fornes RE. Fourier transform infra-red spectroscopy of nylon-6 blends: binary blends with poly(methyl methacrylate) and

ethylene vinyl ester/alcohol copolymer Original Research Article Polymer. 1985; 26(1): 45–49.

40. Wan Y, Zhang D, Wang Y, Qi P, Wu J, Hou B. Vancomycin-functionalised Ag@TiO₂ phototoxicity for bacteria. *J Hazard Mater* 2011;186:306–12.

41. Webb BC, Thomas CJ, Willcox MDP, Harty DWS, Knox KW. Candida-associated denture stomatitis. Aetiology and management: a review. Part 1. Factors influencing distribution of Candida species in the oral cavity. *Aust Dent J*. 1998; 43(1): 45-50.

42. Yao Y, Ohko Y, Sekiguchi Y, Fujishima A, Kubota Y. Self-sterilization using silicone catheters coated with Ag and TiO₂ nanocomposite thin film. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2008;85:453–60.

43. Yarin AL. Coaxial electrospinning and emulsion electrospinning of core–shell fibers. *Polym. Adv. Technol.* 2011, 22: 310–317.

44. Yu JH, Fridrikh SV, Rutledge GC. Production of Submicrometer Diameter Fibers by Two-Fluid Electrospinning. *Adv. Mater.* 2004; 16 (17): 1562-6.

Zander NE, Strawhecker KE, Orlicki JA, Rawlett AM, Beebe TP Jr. Coaxial electrospun poly(methyl methacrylate)-polyacrylonitrile nanofibers: atomic force microscopy and compositional characterization. *J Phys Chem B*. 2011; 115(43):12441-7

