

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS À
BASE DE POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) CARREGADOS COM
NANOPARTÍCULAS DE PROPRIEDADES BACTERICIDAS VIA
ELETROFIAÇÃO”**

Rodrigo Guerreiro Fontoura Costa*

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
DOUTOR em CIÊNCIAS, área de
concentração: FÍSICO-QUÍMICA

Orientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Co-Orientador: Dr. Caue Ribeiro de Oliveira

***Bolsista CAPES**

São Carlos – SP

2011

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

C837pc

Costa, Rodrigo Guerreiro Fontoura.

Preparação e caracterização de nanocompósitos a base de poli(álcool vinílico) carregados com nanopartículas de propriedades bactericidas via eletrofiação / Rodrigo Guerreiro Fontoura Costa. -- São Carlos : UFSCar, 2011. 117f.

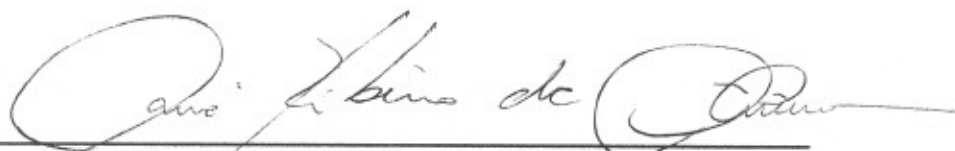
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Nanocompósitos. 2. Eletrofiação. 3. poli(álcool vinílico). 4. Bactericida. 5. Óxido de titânio. I. Título.

CDD: 541.3 (20ª)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

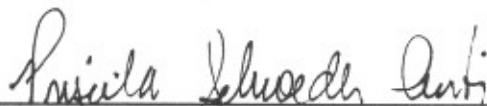
*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado do candidato **Rodrigo Guerreiro Fontoura Costa**, realizada em 19 de abril de 2011:*



Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira



Prof. Dr. Rafael Salomão



Profa. Dra. Priscila Schroeder Curti



Profa. Dra. Mariselma Ferreira



Dr. Paulo Henrique de Souza Picciani

A minha mãe, Maria Aparecida, que tanto me apoiou nesses quatro anos de Doutorado, e por seu amor incondicional pelos filhos.

Dedico este trabalho a minha querida namorada, Eliana, que sempre esteve ao meu lado durante esse tempo, me ajudando a superar os momentos de dificuldade, com o seu amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida, paz e saúde, sem as quais seria impossível a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Caue Ribeiro pela oportunidade, orientação, conselhos, discussões, amizade, incentivo e paciência.

Ao Prof. Dr. Luiz Mattoso pela oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa, orientação, ajuda e apoio.

À Prof. Dra. Agnieszka Pawlicka pela orientação na iniciação científica e mestrado.

Aos analistas e técnicos da Embrapa Instrumentação, especialmente a Silviane, Adriana, Matheo, Rene e Joana, pela grande disponibilidade em me ajudar na montagem e realização dos experimentos.

Aos funcionários do PPGQ-UFSCar e da Embrapa Instrumentação.

A todos os professores do PPGQ-UFSCar.

Aos membros da banca pela disposição em participar da avaliação e grande contribuição na arguição.

Ao Juliano Elvis pela amizade e grande disposição em me ajudar na realização das medidas de análise térmica e viscosidade.

Aos colegas do grupo do Prof. Dr. Luiz Mattoso e Prof. Dr. Caue Ribeiro pela amizade e momentos de descontração.

Ao Prof. Dr. Paulo Picciani pela indispensável ajuda na montagem do equipamento de eletrofição e sugestões.

Ao Prof. Dr. Eliton Medeiros pelas discussões e sugestões.

Ao Dr. Marcio de Paula do IQSC-USP pelas análises de MEV.

A todos os demais amigos que fiz durante esses anos de graduação e pós-graduação.....

À minha querida família, Mãe, Renata e Guto pelo amor, carinho e atenção.

Ao meu pai Sérgio (in memoriam), pela ótima educação e amor com os filhos.

À minha namorada Eliana pelo amor, incentivo e companheirismo.

A Embrapa Instrumentação e ao Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar pela ótima infra-estrutura oferecida para a realização deste trabalho.

A CAPES pela bolsa concedida possibilitando a realização desse trabalho.

A todas as pessoas que de alguma maneira me ajudaram na realização desse trabalho.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigos Publicados:

- Costa, Rodrigo G. F.; Ribeiro, Caue; Mattoso, Luiz H. C. "Morphological and Photocatalytic Properties of PVA/TiO₂ Nanocomposite Fibers Produced by Electrospinning". **Journal of Nanoscience and Nanotechnology** (Print), v. 10, p. 5144-5152, 2010.
- Costa, R. G. F.; Ribeiro, C.; Mattoso, L.H.C. "Preparation and Characterization of PVA-Ag Nanocomposite Fibers with Antibacterial Activities". **Science of Advanced Materials**, v. 2, p. 157-162, 2010.

Artigos Aceitos Para Publicação:

- Costa, R.G.F.; Oliveira, J.E.; Paula, G. F. de.; Picciani, P. H. S.; Medeiros, E.S.; Ribeiro, C.; Mattoso, L.H.C. "Eletrofição de polímeros em solução Parte I: Fundamentação Teórica". **Polímeros: Ciência e Tecnologia** .
- Costa, R.G.F.; Oliveira, J.E.; Paula, G. F. de.; Picciani, P. H. S.; Medeiros, E.S.; Ribeiro, C.; Mattoso, L.H.C. "Eletrofição de polímeros em solução Parte II: Aplicações e Perspectivas". **Polímeros: Ciência e Tecnologia**.

Publicações em anais de congressos e workshops

- COSTA, R. G. F.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H. C. "Preparation of poly(vinyl alcohol)/titanium dioxide nanocomposite produced by electrospinning". **VII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais**, Guarujá-S.P., 2008.
- COSTA, R. G. F.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H. C. "Morphologic study of poly(vinyl alcohol) nanocomposites containing silver particles via electrospinning". **VII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais**, Guarujá- S.P., 2008.
- COSTA, R. G. F.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H. C. "Eletrofição do PVA carregado com nanopartículas de TiO₂". Anais da I Jornada Científica, Embrapa Pecuária Sudeste e Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos- S.P., 2009.
- COSTA, R. G. F.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H. C. "Nanofibras de PVA/TiO₂ preparadas via eletrofição". **Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio- Anais do Workshop**, São Carlos-S.P., 2009.
- COSTA, R. G. F.; RIBEIRO, C. ; MATTOSO, L. H. C. "Preparação de Nanofibras de PVA-AG com atividade antibacteriana". **Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio- Anais do Workshop**, São Carlos-S.P. , 2009.
- COSTA, R. G. F.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H. C. "Synthesis of TiO₂ nanoparticles by Hydrothermal Treatment and Preparation of Nanocomposite Fibers". **International Conference on Food and Agriculture Applications of Nanotechnologies**, São Pedro-S.P., 2010.
- COSTA, R. G. F.; OLIVEIRA, J.E.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H. C. "Thermal Characterization of electrospun PVA/TiO₂ nanocomposite fibers". **International Conference on Food and Agriculture Applications of Nanotechnologies**, São Pedro-S.P., 2010.

LISTA DE ABREVIATURAS

HNO₃ = ácido nítrico

H₂SO₄ = ácido sulfúrico

Al = alumínio

MMT = argila organicamente modificada

DSC = Calorimetria Exploratória Diferencial

DRX = Difração de Raios X

DMF = N,N- dimetilformamida

SiO₂ = dióxido de silício

EAB = eficácia antibacteriana

DLS = Espalhamento Dinâmico da Luz

EDS = Espectroscopia de Energia Dispersiva

FTIR = Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

G.C. = Grau de Cristalinidade

GH = Grau de Hidrólise

AgPF₆ = hexafluorofosfato de prata

HFIP = hexafluorisopropanol

NH₄OH = hidróxido de amônio

KOH = hidróxido de potássio

AgI = iodeto de prata

Ag⁺ = íons prata

MET = Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura

CnF = nanofibrilas de celulose

AgNPs = nanopartículas de prata

AgNO₃ = nitrato de prata

TiO₂ = óxido de titânio

AgClO₄ = perclorato de prata

H₂O₂ = peróxido de hidrogênio

Pt = platina

PVAC = poli(acetato de vinila)

PLA = poli(ácido láctico)

PAN = poli(acrilonitrila)

PVOH = poli(álcool vinílico)

PA 6 = poli(amida) 6

PBS = poli(butileno succinato)

PVC = poli(cloreto de vinila)

PCL = poli(ϵ -caprolactona)

PS = poli(estireno)

PE = poli(etileno)

PVDF = poli(fluoreto de vinilideno)

PMMA = poli(metil metacrilato)

POE = poli(óxido de etileno)

PU = poli(uretano)

PVP = poli(vinil pirrolidona)

Ag = prata

RhB = Rodamina B

Tonset = temperatura inicial de degradação

TG = Termogravimetria

DTG = Termogravimetria Derivativa

AgBF₄ = tetrafluorborato de prata

THF = tetrahidrofurano

Ti = titânio metálico

UV-vis = Ultravioleta-Visível

UFC = unidades formadoras de colônias

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 – Porcentagem das fases rutilo e anatase nas misturas anatase-rutilo e tamanho médio de cristalito estimado a partir da equação de Scherrer com os principais picos de difração das duas fases.....	31
TABELA 3.2 – Valores dos parâmetros do processo utilizados na eletrofiação das soluções de PVOH/TiO ₂ anatase (comercial).....	36
TABELA 3.3 – Valores dos parâmetros do processo utilizados na eletrofiação das soluções de PVOH/TiO ₂ (sintetizado pelo método hidrotérmico).....	36
TABELA 3.4 – Valores dos parâmetros do processo utilizados na eletrofiação das soluções de PVOH(10% em massa)/Ag.....	37
TABELA 4.1 – Diâmetros médios e desvios-padrão das nanofibras de PVOH obtidas a partir da eletrofiação das soluções aquosas de PVOH (10% em massa).....	48
TABELA 4.2 – Diâmetros médios e desvios-padrão das nanofibras de PVOH obtidas a partir da eletrofiação das soluções aquosas de PVOH (18% em massa).....	51
TABELA 4.3 – Viscosidade e condutividade elétrica das soluções aquosas de PVOH (10% em massa) e PVOH (18% em massa). *Valores obtidos na taxa de cisalhamento de 10 s ⁻¹	54
TABELA 4.4 – Campo elétrico aplicado, parâmetros das soluções, diâmetro médio das nanofibras PVOH/Ag e os seus respectivos desvios-padrão.....	58
TABELA 4.5 - Análise elementar da nanofibra de PVOH/Ag (20% em massa).....	61
TABELA 4.6. Teste da atividade antibacteriana da nanofibra de PVOH/Ag (20% em massa) com as bactérias <i>E. coli</i> e <i>S. aureus</i>	67
TABELA 4.7 - Campo elétrico aplicado, parâmetros das soluções de PVOH/TiO ₂ anatase, diâmetro médio das nanofibras e os seus respectivos desvios-padrão.....	71
TABELA 4.8 - Análise elementar da fibra de PVOH/TiO ₂ (5,0% em massa).....	77
TABELA 4.9 - Porcentagem de resíduo a 594 °C e T <i>onset</i> da fibra de PVOH e das fibras de PVOH/TiO ₂ anatase.....	86
TABELA 4.10 – Temperatura de cristalização (T _c) e entalpia de cristalização (ΔH _c) obtidas na curva de resfriamento. Temperatura de fusão (T _f) e entalpia de fusão (ΔH _f) obtidas na curva de aquecimento. Grau de cristalinidade (G.C.), da fibra de PVOH puro e das fibras de PVOH/TiO ₂ anatase.....	88
TABELA 4.11 – Diâmetros médios e desvios-padrão das nanofibras obtidas através da eletrofiação das soluções aquosas de PVOH (18%)/TiO ₂ hidrotérmico (2,5% em massa).....	92

TABELA 4.12 – Diâmetros médios e desvios-padrão das nanofibras obtidas através da eletrofiação das soluções aquosas de PVOH (18%)/TiO ₂ hidrotérmico (5,0% em massa).....	94
TABELA 4.13 – Viscosidade e condutividade elétrica das soluções aquosas de PVOH(18%) e PVOH(18%)/TiO ₂ hidrotérmico.....	95
TABELA 4.14 - Análise elementar da fibra de PVOH/TiO ₂ hidrotérmico (5,0% em massa).....	98
TABELA 4.15 – Temperatura de cristalização (T _c) e entalpia de cristalização (ΔH _c), obtidas na curva de resfriamento. Temperatura de fusão (T _f) e entalpia de fusão (ΔH _f) obtidas na curva de aquecimento. Grau de cristalinidade (G.C.%), da nanofibra de PVOH e das nanofibras de PVOH/TiO ₂ (2,5% em massa) e PVOH/TiO ₂ (5,0% em massa).....	106

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1.1** – Estrutura da molécula de PVOH parcialmente hidrolisada.....3
- FIGURA 1.2** - Divisão do jato eletrofiado baseado em [1].....7
- FIGURA 1.3** – Esquema simplificado do aparato utilizado nos experimentos de eletrofiação com sistema de injeção a volume constante.....13
- FIGURA 3.1** – Esquema do aparato experimental usado na síntese das nanopartículas de TiO₂ pelo método hidrotérmico: a) controlador digital, b) chapa com agitação magnética, c) resistência, d) copo de teflon com a mistura, e) tampa em aço inox do reator de hidrotermal, f) manômetro acoplado ao reator, g) termopar.....28
- FIGURA 3.2** - Distribuição de tamanho das nanopartículas de TiO₂ sintetizadas pelo método hidrotérmico dispersas em água em pH = 5.6.....29
- FIGURA 3.3** - Difractogramas das nanopartículas de TiO₂ sintetizadas pelo método hidrotérmico em pH = 0 (2 horas/200 °C): a) amostra 1, b) amostra 2 e c) amostra 3. Legenda: picos relativos aos planos de difração estão identificados em: (a) fase anatase (*) e (b) fase rutilo (+).30
- FIGURA 3.4** – Imagens de MET de campo escuro das nanopartículas de TiO₂ sintetizadas pelo método hidrotérmico em pH=0: a) Nanopartículas de TiO₂, b) Aglomerado das nanopartículas de TiO₂.33
- FIGURA 3.5** – Esquema do equipamento utilizado nos experimentos de eletrofiação.....35
- FIGURA 3.6** - Placa com o meio de cultura, *E. coli* inoculada e o nanocompósito de PVOH/Ag (20% em massa) após incubação.....42
- FIGURA 3.7** – Estrutura da molécula do corante Rodamina43
- FIGURA 4.1** – Equipamento de eletrofiação montado na Embrapa Instrumentação: (A) Fonte de alta tensão; (B) Bomba com seringa; (C) Capilar; (D) Cilindro rotativo aterrado; (E) Caixa de policarbonato.....45
- FIGURA 4.2** - Micrografias obtidas por MEV das nanofibras de PVOH obtidas a partir das soluções aquosas de PVOH (10% em massa) nas condições de: a) 18 KV e 0,1 mL.h⁻¹ (1A), b) 24 KV e 0,1 mL.h⁻¹ (2A), c) 28 KV e 0,1 mL.h⁻¹ (3A), d) 18 KV e 0,2 mL.h⁻¹ (4A), e) 24 KV e 0,2 mL.h⁻¹ (5A), f) 28 KV e 0,2 mL.h⁻¹ (6A). A velocidade de rotação do coletor foi fixada em 200 rpm. Todas as micrografias possuem aumento de 20.000x.....47
- FIGURA 4.3** - Micrografias obtidas por MEV das nanofibras de PVOH preparadas a partir das soluções aquosas de PVOH (10% em massa) nas condições de: a) 20 KV e 0,7 mL.h⁻¹ (7A), b) 24,4 KV e 0,7 mL.h⁻¹ (8A), c) 27,2 KV e 0,7 mL.h⁻¹ (9A). A

velocidade de rotação do coletor foi fixada em 200 rpm. Todas as micrografias possuem aumento de 20.000x.....49

FIGURA 4.4 - Micrografias obtidas por MEV das nanofibras de PVOH preparadas a partir das soluções aquosas de PVOH (10% em massa) nas condições de: a) 18 KV, 400 rpm e 0,1 mL.h⁻¹ (10A), b) 18 KV, 400 rpm e 0,2 mL.h⁻¹ (11A), c) 24 KV, 400 rpm e 0,2 mL.h⁻¹ (12A). Todas as micrografias possuem aumento de 20.000x.....50

FIGURA 4.5 - Micrografias obtidas por MEV das nanofibras de PVOH obtidas a partir das soluções aquosas de PVOH (18% em massa) nas condições de: a) 14 KV e 0,1 mL.h⁻¹ (1B), b) 20 KV e 0,1 mL.h⁻¹ (2B) c) 27 e 0,1 mL.h⁻¹ (3B), d) 14 KV e 0,2 mL.h⁻¹ (4B), e) 20 KV e 0,2 mL.h⁻¹ (5B); f) 27 KV e 0,2 mL.h⁻¹ (6B). A velocidade de rotação do coletor foi fixada em 200 rpm. Todas as micrografias possuem aumento de 20.000x.....52

FIGURA 4.6 - Micrografias obtidas por MEV das nanofibras de PVOH obtidas a partir das soluções aquosas de PVOH (18% em massa) nas condições de: a) 14 KV e 0,7 mL.h⁻¹ (7B), b) 20 KV e 0,7 mL.h⁻¹ (8B). A velocidade de rotação do coletor foi fixada em 200 rpm. Todas as micrografias possuem aumento de 20.000x.....53

FIGURA 4.7- a) Micrografia obtida por MEV da nanofibra de PVOH; b) histograma da nanofibra de PVOH preparada nas condições de 15 KV; 10 cm e 0,02 mL.h⁻¹55

FIGURA 4.8 - a) Micrografia obtida por MEV da fibra de PVOH/Ag (6,0% em massa); b) histograma da fibra de PVOH/Ag (6,0% em massa), preparada nas condições de 20,1 KV; 10 cm e 0,02 mL.h⁻¹56

FIGURA 4.9 – a) Micrografia obtida por MEV da fibra de PVOH/Ag (11,3% em massa); b) histograma da nanofibra de PVOH/Ag (11,3% em massa), preparada nas condições de 20,5 KV; 10 cm e 0,02 mL.h⁻¹56

FIGURA 4.10 – a) Micrografia obtida por MEV da fibra de PVOH/Ag (20,0% em massa); b) histograma da nanofibra de PVOH/Ag (20,0% em massa), preparada nas condições de 24 KV; 10 cm e 0,02 mL.h⁻¹57

FIGURA 4.11- Difratogramas de raios X: a) nanofibra de PVOH, b) nanofibra de PVOH/Ag (6% em massa), c) nanofibra de PVOH/Ag (11,3% em massa) e d) nanofibra de PVOH/Ag (20% em massa).....60

FIGURA 4.12 - a) Micrografia usada no mapeamento por EDS, b) Mapeamento por EDS de Ag da nanofibra de PVOH/Ag (20% em massa) e c) Espectro de EDS da nanofibra de PVOH/Ag (20% em massa).....61

FIGURA 4.13 – Espectro de reflectância difusa no UV-Vis da nanofibra de PVOH.....62

- FIGURA 4.14** – Espectros de reflectância difusa no UV-Vis das nanofibras: PVOH/Ag (20% em massa), PVOH/Ag (11,3% em massa) e PVOH/Ag (6,0% em massa).....63
- FIGURA 4.15** - a) Micrografia de campo claro obtida por MET da fibra de PVOH/Ag (20% em massa), b) Micrografia de campo escuro obtida por MET da fibra de PVOH/Ag (20% em massa), c) Micrografia de campo claro obtida por MET da fibra de PVOH/Ag (20% em massa) destacando uma região onde ocorre a presença de aglomerados das nanopartículas de Ag, d) Micrografia de campo claro obtida por MET de um aglomerado das nanopartículas de Ag na nanofibra de PVOH/Ag (20% em massa).....65
- FIGURA 4.16** - a) Micrografia obtida por MEV da fibra de PVOH puro; b) histograma da fibra de PVOH puro, nas condições de 8 KV, 10 cm e 0,7 mL.h⁻¹.....68
- FIGURA 4.17** - a) Micrografia obtida por MEV da fibra de PVOH/TiO₂ (2,5% em massa); b) histograma da fibra de PVOH/TiO₂ (2,5% em massa), nas condições de 8 KV, 10 cm e 0,7 mL.h⁻¹.....69
- FIGURA 4.18** - a) Micrografia obtida por MEV da fibra de PVOH/TiO₂ (5,0% em massa); b) histograma da fibra de PVOH/TiO₂ (5,0% em massa) nas condições de 8 KV, 10 cm e 0,7 mL.h⁻¹.....69
- FIGURA 4.19** - a) Micrografia obtida por MEV da fibra de PVOH/TiO₂ (10,0% em massa); b) histograma da fibra de PVOH/TiO₂ (10,0% em massa) nas condições de 8,4 KV, 8 cm e 0,7 mL.h⁻¹.....70
- FIGURA 4.20** - a) Micrografia obtida por MEV da fibra de PVOH/TiO₂ (20,0% em massa); b) histograma da fibra de PVOH/TiO₂ (20,0% em massa) nas condições de 13,6 KV, 8 cm e 0,7 mL.h⁻¹.....70
- FIGURA 4.21** - a) Micrografia obtida por MEV da fibra de PVOH/TiO₂ (30,0% em massa); b) histograma da fibra de PVOH/TiO₂ (30,0% em massa) nas condições de 14,0 KV, 8 cm e 0,7 mL.h⁻¹.....70
- FIGURA 4.22** - Difratoogramas de raios X do: a) pó de TiO₂ anatase (comercial), b) pó de PVOH, c) fibra de PVOH, d) fibra de PVOH/TiO₂ (2,5% em massa), e) fibra de PVOH/TiO₂ (5,0% em massa).....74
- FIGURA 4.23** - Difratoogramas de raios X da: a) fibra de PVOH/TiO₂ (10% em massa), b) fibra de PVOH/TiO₂ (20% em massa) e c) fibra de PVOH/TiO₂ (30% em massa).....74
- FIGURA 4.24** - Espectros Raman da (a) fibra de PVOH, (b) fibra de PVOH/TiO₂ (2,5% em massa) e (c) fibra de PVOH/TiO₂ (5% em massa).....75

- FIGURA 4.25** - Espectros Raman da (a) fibra de PVOH/TiO₂ (10% em massa), (b) fibra de PVOH/TiO₂ (20% em massa) e (c) fibra de PVOH/TiO₂ (30% em massa).....76
- FIGURA 4.26** - a) Micrografia usada no mapeamento por EDS, b) Mapeamento por EDS de Ti da fibra de PVOH/TiO₂ (5,0% em massa), c) Espectro de EDS da fibra de PVOH/TiO₂ (5,0% em massa).....77
- FIGURA 4.27** – Micrografias obtidas por MET: a) Campo claro da fibra de PVOH/TiO₂ (2,5%), b) Campo claro da mesma fibra, c) Campo escuro de um aglomerado de TiO₂ na mesma fibra.....79
- FIGURA 4.28** - Distribuição de tamanho das nanopartículas de TiO₂ dispersas em água na concentração de 9,3 mg.L⁻¹, no pH de 5,6 e na temperatura de 25 °C.....79
- FIGURA 4.29** - Espectro de reflectância difusa no UV-Vis da (a) fibra de PVOH/TiO₂ (5% em massa), (b) fibra de PVOH/TiO₂ (2,5% em massa) e (c) fibra de PVOH puro.....80
- FIGURA 4.30** - Espectros no UV-VIS da degradação fotocatalítica da RhB utilizando lâmpada UV-C em diferentes intervalos de tempo e condições: (a) RhB (30 min), (b) RhB (7h), (c) RhB com a fibra de PVOH/TiO₂ (5% em massa) (30 min), (d) RhB com a fibra de PVOH/TiO₂ (5% em massa) (7h), (e) RhB com TiO₂ comercial (30 min), (f) RhB com TiO₂ comercial (7h).....81
- FIGURA 4.31** – (a) Perda de massa do PVOH nas fibras de PVOH e PVOH/TiO₂ (5% em massa) sob irradiação de lâmpada UV-C no ar em função do tempo. (b) Espectros Raman das fibras depois de 20 h de irradiação.(c) Micrografia da fibra de PVOH/TiO₂ (5% em massa) obtida por MEV após 20 h de irradiação com a lâmpada UV-C.....83
- FIGURA 4.32**- Curvas TG para a fibra de PVOH, pó de PVOH e das fibras de PVOH/TiO₂ anatase em atmosfera de nitrogênio, 10 °C.min⁻¹.....84
- FIGURA 4.33**- Curvas DTG da fibra de PVOH, pó de PVOH e das fibras de PVOH/TiO₂ anatase em atmosfera de nitrogênio, 10 °C.min⁻¹85
- FIGURA 4.34** - Curva TG do pó de TiO₂ anatase em atmosfera de nitrogênio, 10 °C.min⁻¹.....86
- FIGURA 4.35** - Curvas DSC obtidas durante o aquecimento do pó de PVOH e das fibras de PVOH e PVOH/TiO₂ anatase em atmosfera de nitrogênio, 10 °C.min⁻¹87
- FIGURA 4.36** - Curvas DSC obtidas durante o resfriamento do pó de PVOH e das fibras de PVOH e PVOH/TiO₂ anatase em atmosfera de nitrogênio, 10 °C.min⁻¹87

FIGURA 4.37 - Micrografias obtidas por MEV com aumento de 20.000x das nanofibras de PVOH/TiO₂ hidrotérmico (2,5% em massa) preparadas nas seguintes condições: a) 14 KV e 0,2 mL.h⁻¹ (1A), b) 20 KV e 0,2 mL.h⁻¹ (2A), c) 27 KV e 0,2 mL.h⁻¹ (3A), d) 14KV e 0,7 mL.h⁻¹ (4A), e) 20 KV e 0,7 mL.h⁻¹ (5A), e) 27 KV e 0,7 mL.h⁻¹ (6A). A distância de trabalho e a velocidade de rotação do coletor foram mantidas constantes, 10 cm e 200 rpm.....91

FIGURA 4.38 - Micrografias obtidas por MEV com aumento de 20.000x das nanofibras de PVOH/TiO₂ hidrotérmico (5,0% em massa) preparadas nas seguintes condições: a) 14 KV e 0,2 mL.h⁻¹ (1B), b) 20 KV e 0,2 mL.h⁻¹ (2B), c) 27 KV e 0,2 mL.h⁻¹ (3B), d) 14 KV e 0,7 mL.h⁻¹ (4B), e) 20 KV e 0,7 mL.h⁻¹ (5B), f) 27 KV e 0,7 mL.h⁻¹ (6B). A distância de trabalho e a velocidade de rotação do coletor foram mantidas constantes, 10 cm e 200 rpm.....93

FIGURA 4.39 - Difratoogramas de raios X das nanofibras de: a)PVOH; b)PVOH/TiO₂ (2,5% em massa) e c) PVOH/TiO₂ (5% em massa).....96

FIGURA 4.40- Difratoogramas de raios X ampliado na região onde estão localizados os picos de difração da fase rutilo e da fase anatase: a)PVOH/TiO₂ (2,5% em massa) e b) PVOH/TiO₂ (5% em massa).....96

FIGURA 4.41- a) Micrografia com aumento de 30.000x usada no mapeamento por EDS, b) Mapeamento por EDS de Ti da fibra de PVOH/TiO₂ hidrotérmico (5,0% em massa), c) Espectro de EDS da fibra de PVOH/TiO₂ hidrotérmico (5,0% em massa).....97

FIGURA 4.42 - a) Micrografia obtida por MET da fibra de PVOH/TiO₂ (5% em massa). Aumento de 175.000x. b) Ampliação da região destacada na Figura 4.42a.....98

FIGURA 4.43 - Espectro de reflectância difusa no UV-vis das nanofibras de: a) PVOH/TiO₂ (5,0% em massa), b) PVOH/TiO₂ (2,5% em massa) e c) PVOH.....99

FIGURA 4.44 - Espectros no UV-VIS da degradação fotocatalítica da RhB utilizando lâmpada UV-C em diferentes intervalos de tempo e condições: (a) RhB (30 min), (b) RhB (7h), (c) RhB com a fibra de PVOH/TiO₂ hidrotérmico (5% em massa) (30 min), (d) RhB com a fibra de PVOH/TiO₂ hidrotérmico (5% em massa) (7h), (e) RhB com TiO₂ hidrotérmico (30 min), (f) RhB com TiO₂ hidrotérmico (7h), (g) RhB com TiO₂ anatase (comercial) (30 min), (h) RhB com TiO₂ anatase (comercial) (7h).....100

FIGURA 4.45 - Espectros no UV-VIS da degradação fotocatalítica da RhB utilizando lâmpada UV-C em diferentes intervalos de tempo e condições: (a) RhB (17h), (b) RhB (24h), (c) RhB com a fibra de PVOH/TiO₂ hidrotérmico (5% em massa) (17h), (d) RhB com a fibra de PVOH/TiO₂ hidrotérmico (5% em massa) (24h), (e) RhB com TiO₂ hidrotérmico (17h), (f) RhB com TiO₂ hidrotérmico (24h).....101

- FIGURA 4.46** – Perda de massa do PVOH na fibra e na fibra de PVOH/TiO₂ hidrotérmico (5% em massa) sob irradiação de lâmpada UV-C no ar em função do tempo.....102
- FIGURA 4.47** - Curvas TG para as nanofibras: a) PVOH, b) PVOH/TiO₂ (2,5% em massa) e c) PVOH/TiO₂ (5,0% em massa), em atmosfera de nitrogênio, 10 °C.min⁻¹104
- FIGURA 4.48** - Curvas DTG para as nanofibras: a) PVOH, b) PVOH/TiO₂ (2,5% em massa) e c) PVOH/TiO₂ (5,0% em massa), em atmosfera de nitrogênio, 10 °C.min⁻¹104
- FIGURA 4.49**- Curvas DSC obtidas durante aquecimento das nanofibras de PVOH, PVOH/TiO₂ (2,5% em massa) e PVOH/TiO₂ (5,0% em massa).....105
- FIGURA 4.50**- Curvas DSC obtidas durante resfriamento das nanofibras de PVOH, PVOH/TiO₂ (2,5% em massa) e PVOH/TiO₂ (5,0% em massa).....106

RESUMO

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS À BASE DE POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) CARREGADOS COM NANOPARTÍCULAS DE PROPRIEDADES BACTERICIDAS VIA ELETROFIAÇÃO. Nesta tese foram desenvolvidos e caracterizados nanocompósitos a base de poli(álcool vinílico) (PVOH) carregados com nanopartículas de dióxido de titânio, TiO_2 anatase e TiO_2 preparado pelo método hidrotérmico, e de prata (Ag), com o objetivo de serem usados como materiais bactericidas. Para isso, primeiro foram eletrofiadas soluções aquosas de PVOH nas concentrações de 10% e 18% em massa do polímero. A caracterização morfológica mostrou que estas nanofibras possuem diâmetros na faixa de 77 a 155 nm. A seguir, foram preparados os nanocompósitos de poli(álcool vinílico) (PVOH)/prata (Ag). Estes foram caracterizados através das técnicas de MEV, EDS, DRX, Espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis e MET. As imagens obtidas por MEV mostraram que os valores dos diâmetros médios das nanofibras são de aproximadamente 90 nm. Através das imagens obtidas por MET, observou-se que as nanopartículas de Ag estão homogeneamente distribuídas nas fibras, cujo valor médio foi de 5,8 nm. Estes materiais apresentaram bons valores de eficácia antibacteriana frente as bactérias *Staphylococcus aureus* (87,8%) e *Escherichia coli* (85%). O presente trabalho apresenta também os resultados da caracterização dos nanocompósitos de PVOH/ TiO_2 (anatase, comercial) e PVOH/ TiO_2 (hidrotérmico). Estes foram caracterizados por MEV, DRX, EDS, MET, Espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis, TG e DSC. O carregamento com TiO_2 demonstrou ser efetivo mudando a absorção da luz na região do UV. Com o objetivo de se avaliar indiretamente a atividade antibacteriana destes nanocompósitos, foram feitos os experimentos fotocatalíticos, utilizando o corante Rodamina B (RhB), como prova da atividade da fibra. Os resultados obtidos mostraram que apesar da degradação da Rodamina B (RhB) ser muito menor com as nanofibras de PVOH/ TiO_2 (anatase) e PVOH/ TiO_2 (hidrotérmico) do que com as nanopartículas de TiO_2 (anatase) e TiO_2 (hidrotérmico), as nanofibras possuem fotoatividade indicando que algumas nanopartículas de TiO_2 estão acessíveis na superfície das fibras, degradando a RhB. Entretanto, através dos experimentos de fotodegradação do PVOH, foi verificado que somente as nanopartículas de TiO_2 anatase, na forma de esfera, degradaram o PVOH, resultando numa perda de massa de 56% em 1 hora em relação à nanofibra do polímero puro. A não degradação do polímero no nanocompósito de PVOH/ TiO_2 (5% em massa de TiO_2 hidrotérmico) foi atribuída ao formato bastonete das nanopartículas de TiO_2 e a predominância da fase cristalina rutilo, a qual é conhecida por ser um pior fotocatalisador do que o TiO_2 anatase. Este trabalho demonstrou que os nanocompósitos a base de PVOH carregados com TiO_2 (anatase, comercial), TiO_2 (hidrotérmico) e Ag podem ser considerados materiais promissores para aplicação na indústria alimentícia.

ABSTRACT

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLY(VINYL ALCOHOL)-BASED NANOCOMPOSITES LOADED WITH NANOPARTICLES OF BACTERICIDAL PROPERTIES VIA ELECTROSPINNING. The work in this thesis mainly focuses on the preparation and characterization of poly(vinyl alcohol) (PVOH)-based nanocomposites loaded with nanoparticles of titanium dioxide (TiO_2 anatase and TiO_2 prepared by hydrothermal treatment) and silver (Ag) designed to test the bactericidal activity of such materials. For this purpose, PVOH aqueous solutions at concentrations of 10 wt.% and 18 wt.% were electrospun. Results of the morphological characterization showed that the average diameters of these fibers are in the range of 77 to 155 nm. Subsequently, the poly(vinyl alcohol)(PVOH)/silver (Ag) nanocomposites were prepared by electrospinning process. These nanofibers were characterized by SEM, EDS, XRD, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy and MET. SEM images have shown the average diameter of electrospun fibers of around 90 nm. TEM images have shown the nanoparticles homogeneously dispersed in the fiber, with an average diameter of 5,8 nm. These materials demonstrated significant antibacterial activities against *Stapylococcus aureus* (87,8%) and *Escherichia coli* (85,0%). Likewise, this work presents the characterization of PVOH/ TiO_2 (anatase, commercial) and PVOH/ TiO_2 (hydrothermal) nanocomposites. These nanofibers were characterized by SEM, XRD, EDS, TEM, UV-VIS diffuse reflectance spectroscopy, TG, and DSC. The TiO_2 loading have been shown to be effective in the nanocomposite, changing the UV absorbance. In an attempt to offer an indirect assessment of the antibacterial activities of these nanocomposites, photocatalytic experiments were carried out using a dye, Rhodamine B (RhB), that have been used to probe the activity of TiO_2 . Although the degradation degree of RhB using nanofibers of PVOH/ TiO_2 (anatase) and PVOH/ TiO_2 (hydrothermal) is lower than nanopowders of TiO_2 (anatase) and TiO_2 (hydrothermal), conversely, the results have shown that nanofibers have photoactivity indicating that some nanoparticles of TiO_2 were on the surface, degrading RhB. However, the PVOH photocatalytic degradation experiment showed that only the TiO_2 nanoparticles (anatase and spherical in shape) degraded the PVOH. The results showed that the total weight loss percentage of PVOH in the PVOH/ TiO_2 fiber is 56% after 1 hour irradiation. The PVOH in nanocomposite PVOH/ TiO_2 (5wt.%) (hydrothermal) was not degraded due to the rod-shaped nanoparticles of TiO_2 and the predominance of the rutile crystalline phase, which is known to have less and poor photocatalyst activity than TiO_2 anatase phase. In this study, PVOH/ TiO_2 (anatase), PVOH/ TiO_2 (hydrothermal), and PVOH/Ag nanocomposites are considered to be promising materials for application in the food industry.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO GERAL	1
1.1 - Motivação para o trabalho.....	2
1.2 – Revisão Bibliográfica.....	3
1.2.1 - Poli(álcool vinílico).....	3
1.2.2 – Nanopartículas bactericidas: prata (Ag) e óxido de titânio (TiO ₂).....	3
1.2.3 – O processo de eletrofiação.....	6
1.2.3.1 – Teoria.....	6
1.2.3.2 - Modelos teóricos.....	8
1.2.3.3 - Arranjo Experimental	12
1.2.3.4 - Sistemas polímeros/solventes: parâmetros da solução.....	15
1.2.3.5 - Parâmetros do processo: campo elétrico aplicado, distância de trabalho, velocidade de injeção da solução e velocidade de rotação do coletor.....	16
1.2.3.6 - Parâmetros Ambientais.....	18
1.2.3.7 - Tipos de morfologias obtidas por eletrofiação.....	19
1.2.4 - Nanocompósitos eletrofiados.....	22
2 – OBJETIVOS.....	26
3 – PARTE EXPERIMENTAL.....	27
3.1 – Síntese das Nanopartículas de TiO ₂ pelo Método Hidrotérmico em pH=0....	27
3.2 – Caracterização das Nanopartículas de TiO ₂ e Apresentação dos Resultados Obtidos nas Caracterizações das Nanopartículas de TiO ₂ Hidrotérmico.....	28
3.2.1 – Medidas da Distribuição de Tamanho das Nanopartículas de TiO ₂	28
3.2.2 - Difração de Raios X (DRX).....	29
3.2.3 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	32

3.3 – Preparação das Soluções de PVOH/TiO ₂ e PVOH/AgNO ₃	33
3.4 – Eletrofiação das Soluções de PVOH/TiO ₂	34
3.5 – Eletrofiação das Soluções de PVOH/AgNO ₃	36
3.6 – Caracterização das Nanofibras.....	37
3.6.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Acoplada ao Detector de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)	37
3.6.2 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	38
3.6.3 – Análise Térmica: Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	39
3.6.4 - Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-vis.....	39
3.6.5 – Análise estrutural: Espectroscopia Raman e Difração de Raios X (DRX).....	40
3.6.6 - Teste da Atividade Antibacteriana com as Bactérias <i>Escherichia coli</i> e <i>Staphylococcus aureus</i>	40
3.6.7 – Avaliação do Comportamento dos Nanocompósitos com TiO ₂ sob Radiação Ultravioleta: Teste da Atividade Fotocatalítica das Nanofibras de PVOH/TiO ₂ (5% em massa) e Avaliação da Degradação do PVOH nas Nanofibras de PVOH e PVOH/TiO ₂ (5% em massa)	42
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
4.1 – MONTAGEM DO EQUIPAMENTO DE ELETROFIAÇÃO E EXPERIMENTOS INICIAIS DE ELETROFIAÇÃO DAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE PVOH.....	45
4.1.1- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): nanofibras de PVOH obtidas a partir da eletrofiação das soluções aquosas de PVOH (10 % em massa).....	46
4.1.1.1 – Variação da velocidade de injeção da solução e do campo elétrico aplicado.....	46
4.1.1.2 – Aumento da velocidade de rotação do coletor.....	49

4.1.2- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): nanofibras de PVOH obtidas a partir da eletrofiação das soluções aquosas de PVOH (18% em massa).....	51
4.1.2.1 – Variação da velocidade de injeção da solução e do campo elétrico aplicado	51
4.2 – NANOFIBRAS DE PVOH/Ag.....	55
4.2.1- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	55
4.2.2 - Difração de Raios X (DRX).....	59
4.2.3 - Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	60
4.2.4 – Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-Vis.....	62
4.2.5 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	63
4.2.6 – Caracterização da atividade antibacteriana da fibra de PVOH/Ag.....	66
4.3 - NANOFIBRAS DE PVOH/TiO ₂ anatase (comercial).....	68
4.3.1- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	68
4.3.2 - Difração de Raios X (DRX).....	73
4.3.3 - Espectroscopia Raman.....	75
4.3.4 - Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	76
4.3.5 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Medidas de tamanho de partícula.....	78
4.3.6 – Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-Vis.....	80
4.3.7 – Caracterização da atividade fotocatalítica da fibra de PVOH/TiO ₂ (5 % em massa).....	81
4.3.8 – Experimento de degradação fotocatalítica do PVOH nas fibras de PVOH e PVOH/TiO ₂ (5 % em massa).....	82
4.3.9 – Termogravimetria (TG).....	84
4.3.10 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	87
4.4 - NANOFIBRAS DE PVOH/TiO ₂ (sintetizado pelo método hidrotérmico).....	89
4.4.1- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	89
4.4.2 - Difração de Raios X (DRX).....	95

4.4.3 - Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	97
4.4.4 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	98
4.4.5 – Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-Vis.....	98
4.4.6 – Caracterização da atividade fotocatalítica da fibra de PVOH/TiO ₂ hidrotérmico (5% em massa).....	99
4.4.7 – Experimento de degradação fotocatalítica do PVOH nas fibras de PVOH e PVOH/TiO ₂ (5% em massa).....	102
4.4.8 – Termogravimetria (TG).....	103
4.4.9 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	105
5 – CONCLUSÕES.....	107
6 – SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	109
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	110

1 – INTRODUÇÃO GERAL

Novas fronteiras na aplicação de polímeros têm sido recentemente investigadas, envolvendo a obtenção de novas moléculas precursoras, estruturas e arranjos moleculares em etapas de síntese e processamento [1,2]. Entre os tópicos de grande interesse, o processamento de estruturas poliméricas em tamanhos nanométricos ganha constante atenção em função das novas propriedades associadas à escala nanométrica, e da ampla possibilidade de novas aplicações para tais estruturas [1,2]. Diferentes formatos das estruturas nanométricas podem levar a diferentes aplicações e, neste aspecto, trabalhos acerca do processamento destas estruturas ganham importância.

Dentre estes formatos, as nanofibras e o nanofios são de grande interesse científico e tecnológico, dado o grande número de possíveis aplicações [2]. Em especial, o processo de eletrofiação se mostra bastante conveniente para a produção destas estruturas. Este processo, inicialmente proposto por FORMHALS, em 1938 [3] foi redescoberto recentemente por DOSHI e RENEKER [4] e tem sido extensivamente estudado para a produção de diversos tipos de nanofibras ou nanofios de diferentes polímeros, como poli(álcool vinílico) [5], poli(ácido láctico) [6], poli(acrilonitrila) [7] entre muitos outros.

Além da preparação de nanofibras de matrizes poliméricas, o processo de eletrofiação permite obter nanofibras cerâmicas, nanofibras metálicas e nanofibras de blendas poliméricas [2,8,9]. As nanofibras cerâmicas e as nanofibras metálicas possuem propriedades únicas [2,8], as quais fazem com que estes materiais tenham potenciais aplicações nas mais diversas áreas como nanoeletrônica, nanofiltração e nanossensores. As blendas poliméricas, na forma de nanofibras, também possuem aplicações em várias áreas, tais como, liberação controlada, biomateriais, sensores e de embalagens [10].

Assim como a redescoberta da eletrofiação [4], a pesquisa de nanocompósitos eletrofiados é muito recente [11]. Na literatura, os primeiros artigos nos quais os autores relataram a eletrofiação de nanocompósitos foram publicados somente no início da década de 2000 [11,12]. Apesar de atualmente vários grupos de pesquisa estudarem os nanocompósitos eletrofiados [12-15], o desenvolvimento destes materiais ainda apresenta muitas possibilidades de avanço, tanto em novos

sistemas polímero/carga, quanto nas diferentes aplicações industriais destes materiais. Curativos inteligentes, reforço de materiais de engenharia, membranas de filtração com alta seletividade, recobrimento de próteses médicas e materiais para uso na indústria alimentícia, são apenas algumas das inúmeras possibilidades de aplicação destes compósitos nanoestruturados [14,15].

1.1 - Motivação para o trabalho

O poli(álcool vinílico) (PVOH) é transformado industrialmente em microfibras através dos processos convencionais de fiação [16,17]. Entretanto, para aplicações em curativos inteligentes e nanocompósitos são necessárias fibras com dimensões nanométricas. Neste caso, o processo de eletrofiação é muito simples e versátil para se preparar nanofibras poliméricas com uma razão área superficial/volume que pode aumentar até 1000 vezes em relação à sua microfibras [2].

Apesar do PVOH ser biodegradável, a sua velocidade de degradação é lenta para fins práticos [13]. Além do que, o uso deste polímero na área alimentícia pode ocasionar a sua contaminação por bactérias tanto no seu descarte direto quanto na sua manipulação durante o processo de preparação de alimentos. Uma alternativa para melhorar a sua velocidade de degradação e diminuir a sua contaminação por microorganismos é o carregamento de nanopartículas ao PVOH formando nanocompósitos. Estas nanopartículas devem conferir aos materiais propriedades específicas, como por exemplo, propriedades bactericidas, ou melhorar a sua degradação. Os nanocompósitos de PVOH/Ag e PVOH/TiO₂ apresentam grande potencial para serem usados como materiais bactericidas [13,18]. Ainda, a incorporação das nanopartículas de TiO₂ ao polímero pode aumentar a sua velocidade de degradação [13].

O motivo para o uso da eletrofiação nesta tese de doutorado é a obtenção de nanofibras poliméricas com diâmetros na faixa de 50 nm, os quais são próximos aos diâmetros das nanopartículas de TiO₂ e Ag, o que permite avaliar o efeito de constrição de volume nas propriedades, principalmente a bactericida, dos nanocompósitos de PVOH/TiO₂ (Aldrich, anatase), PVOH/TiO₂ (sintetizado pelo método hidrotérmico) e PVOH/Ag.

1.2 – Revisão Bibliográfica

1.2.1 - Poli(álcool vinílico)

O poli(álcool vinílico) é um polímero obtido comercialmente através da hidrólise alcalina do poli(acetato de vinila) (PVAC). As suas propriedades dependem do seu grau de polimerização e do seu grau de hidrólise (GH) [16,17]. O grau de hidrólise do PVOH é definido como a relação entre o percentual de grupos hidroxilas no copolímero final e o número total inicial de radicais ácidos acéticos, antes da reação de hidrólise. O PVOH com grau de hidrólise de 87-89% é solúvel em água somente com aquecimento em temperaturas acima de 60 °C [16,19]. Devido as suas propriedades biodegradáveis e biocompatíveis, este polímero é usado como hidrogel, componente artificial do sangue, lentes de contato e sistema de liberação de drogas. Também, é usado como membranas, filmes, adesivos, estabilizadores de polimerização, dispositivos eletroluminescentes e fibras [16]. A Figura 1.1 apresenta a estrutura do PVOH parcialmente hidrolisado.

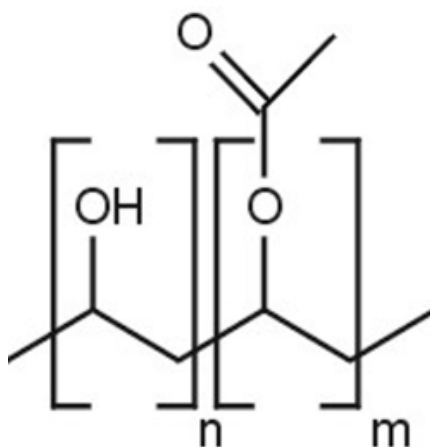


FIGURA 1.1 – Estrutura da molécula de PVOH parcialmente hidrolisada.

1.2.2 – Nanopartículas bactericidas: prata (Ag) e óxido de titânio (TiO₂)

Os compostos de prata são conhecidos desde a antiguidade por suas propriedades bactericidas frente a vários microorganismos, como por exemplo, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae* e *Pseudomonas aeruginosa* [20,21,22]. Devido a esta propriedade, vários autores têm utilizado as

nanopartículas de prata (AgNPs), os íons prata (Ag^+) e outros compostos de prata em aplicações, tais como, curativos inteligentes e filtros antimicrobianos [20,22]. Contudo, devido ao aumento da resistência das bactérias aos antibióticos clássicos, aumentou o interesse da comunidade científica nas nanopartículas de prata. Além da propriedade bactericida, estes materiais possuem também boa estabilidade química, boa condutividade elétrica e alta atividade catalítica [22].

Apesar de não haver um consenso em relação ao mecanismo da ação bactericida das nanopartículas de prata, existem alguns mecanismos propostos [23, 24, 25]. Segundo MARINI *et al.* [24] as espécies de prata liberam íons Ag^+ , os quais interagem com os grupos tióis nas proteínas das bactérias, diminuindo a replicação do DNA bacteriano. Já HOLT e BARD [25] reportaram que os íons Ag^+ podem atuar de duas maneiras: separam a cadeia respiratória da fosforilação oxidativa ou colapsam a força motriz do próton através da membrana citoplasmática. Contudo, a interação das nanopartículas de prata com as bactérias também dependem do seu tamanho e da sua forma [22].

As nanopartículas de prata podem ser sintetizadas a partir de vários precursores e diferentes rotas de síntese. Geralmente utiliza-se sais de prata como precursores, tais como, iodeto de prata (AgI), hexafluorofosfato de prata (AgPF_6), tetrafluorborato de prata (AgBF_4), perclorato de prata (AgClO_4) e nitrato de prata (AgNO_3) [7, 26, 27]. Estas rotas de síntese envolvem o uso de agentes redutores, tais como, borohidreto de sódio e citrato de sódio. KIM e colaboradores [26] estudaram a influência dos precursores na velocidade de formação das nanopartículas de prata metálica. Os autores observaram que para os sais AgBF_4 , AgPF_6 e AgClO_4 a velocidade inicial da reação foi rápida, mas diminuiu depois de 10 minutos. Já para o sal de AgNO_3 a velocidade da reação foi menor, porém foi constante. Esta diferença foi atribuída à forte interação entre a prata e os íons nitratos [26].

PATAKFALVI *et al.* [27] relataram a síntese de nanopartículas de prata a partir de soluções aquosas de nitrato de prata, usando hidroquinona e citrato de sódio como agentes redutores, e poli(álcool vinílico) e poli(vinil pirrolidona) (PVP) como estabilizadores. Os autores obtiveram nanopartículas de prata com diâmetros médios na faixa de 2,7 a 9,3 nm. Também, observaram que a velocidade de reação e o tamanho das nanopartículas de prata diminuem com o aumento da concentração

do PVOH e do PVP. Neste caso, o impedimento estérico da cadeia polimérica inibe a nucleação e o crescimento dos íons Ag^+ e as partículas de Ag [27].

LEE e colaboradores [7] documentaram a síntese de nanopartículas de prata utilizando AgNO_3 como precursor, DMF como solvente e agente redutor para os íons Ag^+ e poli(acrilonitrila) (PAN) como estabilizador. Apesar de todas estas sínteses utilizarem moléculas para reduzir os íons Ag^+ a Ag^0 , é possível obter nanopartículas de prata utilizando somente uma solução contendo um polímero que apresente grupos doadores de elétrons e o sal de nitrato de prata (AgNO_3) [27].

Assim como as nanopartículas de Ag, as nanopartículas de óxido de titânio, TiO_2 , possuem boas propriedades, como por exemplo, bactericida, ótica, eletrônica e atividade catalítica [28,29,30].

O óxido de titânio é um óxido anfótero e polimorfo. Este material pode existir em três fases cristalográficas: rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e brookite (ortorrômbico) [30,31]. A fase brookite é difícil de ser sintetizada, instável e de baixo interesse, porém ocorre naturalmente. Entretanto, as fases anatase e rutilo são as mais pesquisadas e podem ser sintetizadas em laboratório. A fase anatase apresenta maior atividade fotocatalítica do que a fase rutilo. Ambas as fases são semicondutoras, com um *bandgap* de 3,23 eV para a fase anatase e 3,10 eV para a fase rutilo [31]. Alguns trabalhos reportaram que a formação da fase anatase ocorre preferencialmente em relação à fase rutilo apenas para nanopartículas esféricas de tamanhos inferiores a 12-13 nm, pois acima destes valores há a tendência de transformação de fases [32,33]. Assim, muitos grupos de pesquisa vêm desenvolvendo novos métodos de síntese que sejam capazes de controlar a morfologia, a composição de fases e o tamanho das partículas de TiO_2 . Todos esses fatores podem influenciar em suas propriedades, tais como, fotocatalítica e bactericida. As nanopartículas de TiO_2 têm sido preparadas por diferentes métodos de síntese, tais como, método Pechini, sol-gel, métodos solvotermais e métodos hidrotérmicos [31,34,35].

Dentre estes métodos, o método hidrotérmico tem sido muito usado [34,35]. KOLEN'KO e colaboradores [34] utilizaram este método para sintetizar nanopartículas de TiO_2 a partir de soluções aquosas de diferentes precursores, TiOSO_4 , $\text{H}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ e $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$. Os autores obtiveram nanopartículas de TiO_2

com diâmetros na faixa de 20 a 50 nm. Porém, a síntese utilizando TiOSO_4 em solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4), na temperatura de $250\text{ }^\circ\text{C}$ e com o tempo de 6 h, obtiveram uma mistura de fases cristalinas, 85% fase anatase e 15% fase rutilo. Dentre todas as nanopartículas de TiO_2 sintetizadas pelos autores, esta mistura foi a que melhor fotodegradou o corante fenol [34].

RIBEIRO *et al.* [35] desenvolveram um novo método de síntese de nanocristais de TiO_2 variando o pH. Os autores ajustaram o pH da dispersão aquosa do precursor amorfo para a faixa de 0-14 com ácido nítrico (HNO_3) ou hidróxido de potássio (KOH). Esta dispersão foi colocada no reator de hidrotermal na temperatura de $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas para cristalizar o material amorfo. Para o pH zero, os autores obtiveram somente a fase cristalina rutilo na forma de *nanorods*, no pH de 2 a 12, obtiveram nanopartículas na fase anatase na forma de *nanorods* e *nanoneedles*, e algumas nanopartículas coalescidas. Já no pH 14, obtiveram nanoestruturas de titanato de hidrogênio com várias formas [35].

Neste trabalho foram escolhidas três tipos de nanopartículas para serem usadas como carga nos nanocompósitos de PVOH, as nanopartículas de Ag, as nanopartículas de TiO_2 comercial (Aldrich, 99,9% anatase) e as nanopartículas de TiO_2 sintetizadas pelo método hidrotérmico em pH=0 (predominância da fase rutilo).

1.2.3 – O processo de eletrofiação

1.2.3.1 – Teoria

A aplicação de um potencial elétrico cada vez maior em uma gota faz com que esta seja estirada até o ponto em que subitamente ela tende a um formato aproximadamente cônico. Este fenômeno ficou conhecido na literatura como “cone de Taylor” [36,37,38,39].

Em estudos recentes, RENEKER e YARIN [1] propuseram a divisão do jato eletrofiado em cinco regiões distintas, o eixo longitudinal da trajetória, o cone de Taylor, a zona de transição, o segmento linear e a região de espalhamento. A Figura 1.2 apresenta a divisão do jato eletrofiado. Os autores também demonstraram que a superfície de um fluido desenvolve uma forma crítica e que esta configuração se aproxima de um cone que depende das forças elásticas, do fluxo, das cargas

elétricas e da tensão superficial em fluidos elásticos ou viscoelásticos abaixo de seu tempo de relaxação. Com isso os autores propuseram um fluxo newtoniano para a solução polimérica nesta região de eletrofição [1].

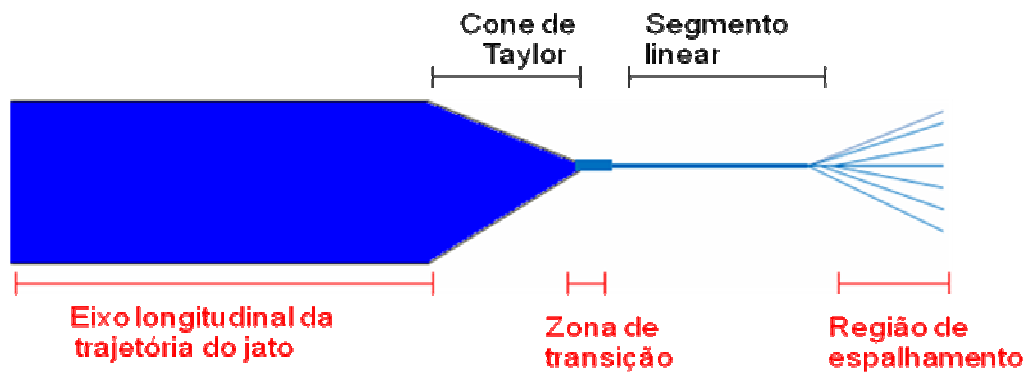


FIGURA 1.2- Divisão do jato eletrofiado baseado em [1].

FENG [36,40] mostrou que um estiramento significativo ocorre nas soluções poliméricas no início da zona de transição entre o cone de Taylor, onde a tensão de estiramento ainda é pequena, e o segmento linear, onde o fluido já se encontra pré-estirado. Como resultado deste pré-estiramento o diâmetro inicial do jato ($2a_b$) é reduzido a um diâmetro menor ($2a_e$) no início da região caracterizada pelo segmento linear. Medidas experimentais realizadas por HAN *et al.* [41,42,43] estimam que a taxa de estiramento nesta região de transição é da ordem de $100-1000 \text{ s}^{-1}$. Esta elevada tensão longitudinal à qual a solução é submetida afeta o diâmetro do jato. Desta forma, a alteração do formato do jato causa uma redistribuição dinâmica das cargas na sua superfície, levando a uma instabilidade devido à flexão causada pela redistribuição das cargas elétricas.

Resultados apresentados por RENEKER e YARIN [1] evidenciam que a relaxação das cadeias poliméricas afeta o estiramento na região do segmento linear, onde um fluxo elongacional com taxa de estiramento de aproximadamente 20 s^{-1} é controlado pelos efeitos da tensão elétrica e da tensão de estiramento. Além disso, foi constatado que a tensão longitudinal é atenuada ao longo do jato. Com isso foi proposto [1, 44, 45] que a estabilidade do jato é mantida a curtas distâncias (2-4 cm) do cone de Taylor devido às altas tensões a que o jato se encontra submetido. Porém em maiores distâncias as tensões causadas pelas forças elétricas na superfície do jato se comparam à tensão longitudinal, causando assim uma instabilidade no jato e levando à região de espalhamento [42-45].

Segundo estudos recentes [46,47,48,49], a instabilidade elétrica presente no processo de eletrofiação é análoga a instabilidade aerodinâmica do jato eletrificado. YARIN e colaboradores [46] propuseram um modelo baseado em equações diferenciais parciais da aerodinâmica do jato líquido viscoso aliado aos fenômenos elétricos que são observados na região de espalhamento. Neste modelo, os autores atribuem a formação das fibras submicrométricas e nanométricas às altas taxas de estiramento às quais o polímero se encontra submetido na região de espalhamento [46, 49]. Também, os autores consideram que a evaporação do solvente, e a conseqüente solidificação do material polimérico, ocorrem na região de espalhamento.

1.2.3.2 - Modelos teóricos

Em 1873, PLATEAU [50] encontrou evidências experimentais de que um jato de água caindo verticalmente divide-se em gotas, se seu comprimento for aproximadamente três vezes maior que seu diâmetro. Mais tarde, RAYLEIGH [51] mostrou teoricamente que uma coluna vertical de um líquido não viscoso com uma secção transversal circular em queda livre, deve dividir-se em gotas, se o seu comprimento ultrapassar π vezes seu diâmetro. A este fenômeno foi dado o nome de instabilidade de Plateau-Rayleigh ou instabilidade de Rayleigh.

TAYLOR [52] foi um dos primeiros autores a propor um modelo matemático para a forma do cone originado pelas gotas do líquido sob o efeito de um campo elétrico. BAUMGARTEM [53], em 1971, também se esforçou para modelar o processo de eletrofiação. O autor utilizou câmeras de alta velocidade e propôs a divisão do processo de eletrofiação em dois momentos: (1) distorção da geometria da gota devido à ação de um campo elétrico e (2) formação de um jato contínuo a partir da extremidade da gota.

Atualmente, os fenômenos eletrohidrodinâmicos observados nos experimentos de eletrofiação são interpretados com a ajuda destes modelos, os quais serão apresentados a seguir [48,54,55].

HOHMAN *et al.* [37,47] propuseram um modelo de equilíbrio unidimensional de um jato eletrificado como se segue:

$$\pi r^2 u \rho = Q \quad (\text{equação 1})$$

$$2\pi r \sigma u + \pi r^2 k E = I \quad (\text{equação 2})$$

$$u \frac{\delta u}{\delta z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\delta p}{\delta z} + \frac{2\sigma E}{\rho r} + \frac{\delta \tau}{\delta z} \quad (\text{equação 3})$$

onde r é o raio da secção transversal do jato, u a velocidade, ρ a densidade, Q é a vazão mássica, σ densidade superficial de carga no jato, E a tensão aplicada, I a corrente, p pressão interna do fluido e τ a força viscosa.

Nestes trabalhos, HOHMAN e colaboradores [37,47] buscaram evidências da influência dos parâmetros experimentais sobre o início do processo de eletrofiação e encontraram indícios de que a formação das nanofibras é governada pela região de espalhamento. Também, propuseram que a densidade de carga superficial nos jatos interage com o campo elétrico externo induzindo a instabilidade da região de espalhamento [47].

Já os trabalhos de GAÑÁN [56,57] representam uma abordagem numérica experimental para a atomização eletrohidrodinâmica de jatos fluídos em modo estacionário. Esta análise serviu como uma solução razoável para a região intermediária entre cone-segmento linear em jatos fluídos eletrificados [57].

SPIVAK *et al.* [58,59] apresentaram um modelo no qual o jato está no estado estacionário durante o processo de eletrofiação:

$$\nabla \cdot u = 0 \quad (\text{equação 4}) \text{ Equação de balanço de massa}$$

$$\rho(u \cdot \nabla)u = \nabla T^m + \nabla T^e \quad (\text{equação 5}) \text{ Equação de balanço de momento}$$

$$\nabla \cdot J = 0 \quad (\text{equação 6}) \text{ Equação de balanço de carga elétrica}$$

Nota-se que na equação de balanço de massa, equação 4, a soma das derivadas vetoriais das velocidades do jato (u) em um plano de coordenadas cilíndricas é zero. Logo, desprezando-se o efeito da evaporação do solvente, ocorre a conservação de massa do sistema. Na equação de balanço de momento os autores consideram que a densidade mássica (ρ) de um dado elemento de volume

do jato eletrificado se mantém constante. Também, observa-se uma relação de proporcionalidade entre o vetor velocidade e o somatório das derivadas vetoriais da tensão devido à viscosidade da solução (T^m) e do tensor tensão de Maxwell (T^e). Na equação do balanço de carga elétrica, nota-se que a variação da densidade de corrente elétrica (J) num elemento de volume do jato é nula. Esta equação estabelece que a variação da carga elétrica em um elemento de volume do jato é exatamente igual à variação da carga que flui para este mesmo elemento de volume menos a variação da carga que sai [58,59].

Aqui a análise apresentada estende a aplicação de modelos eletrohidrodinâmicos para fluidos pseudoplásticos e dilatantes [58]. Assim estes resultados podem ser empregados na avaliação da estabilidade de jatos poliméricos viscosos. Os autores [59] desenvolveram um modelo geral eletrohidrodinâmico para um jato viscoso acelerado por um campo elétrico externo que é formulado levando-se em conta as forças inerciais, hidroestáticas, viscosas, elétricas e de tensão superficial. Equações reológicas constitutivas não lineares (Lei de Oswald-de Waele) foram empregadas para descrever o comportamento do fluido polimérico.

WAN *et al.* [60] incorporaram o efeito da temperatura aos modelos eletrohidrodinâmicos. Neste artigo, os autores [60] aplicaram modificações das equações de Maxwell para a ação de um campo elétrico num fluido em movimento, equações modificadas de Navier-Stokes que governam o fluxo de calor e massa sob a influência de um campo elétrico e de equações constitutivas para descrever o comportamento do jato polimérico. As equações usadas neste modelo são:

$$\frac{\delta q_e}{\delta t} + \nabla \cdot J = 0 \quad (\text{equação 7}) \text{ Equação de balanço de carga elétrica}$$

$$\rho \frac{D_u}{D_t} = \nabla \cdot t + \rho f + q_e E + (\nabla E) \cdot P + \zeta \nabla T \quad (\text{equação 8}) \text{ Equação de balanço de momento}$$

$$\rho c_p \frac{DT}{Dt} = Qh + \nabla \cdot q + J \cdot E + E \frac{DP}{Dt} \quad (\text{equação 9}) \text{ Equação de balanço de energia}$$

A equação de balanço de carga elétrica, equação 7, foi obtida a partir da combinação da lei de Gauss e a de Ampère-Maxwell. Esta equação de conservação mostra que a variação da densidade de cargas (q_e) em função do

tempo (t), assim como a variação da densidade de corrente elétrica ao longo de um elemento de volume do jato eletrificado é nula. A equação de conservação de momento expressa uma relação entre a densidade mássica (ρ) e a derivada da velocidade do fluido em função do tempo (D_u/D_t) com as forças mecânicas (f) e eletromagnéticas as quais o elemento de volume está sendo submetido. Efeitos térmicos nestas forças foram considerados através da adição de um termo relacionado a variação da temperatura absoluta ($\zeta \nabla T$). A força eletromagnética foi definida pela relação entre a intensidade do campo elétrico (E) e q_e e a variação entre E ao longo do elemento de volume e a polarização total (P). No lado esquerdo da equação de conservação de energia tem-se a densidade mássica, o calor específico do fluido (C_p) e a variação da temperatura com o tempo (DT/D_t). Já no lado direito da equação tem-se a soma da quantidade de calor do elemento de volume (Q_h), da variação do fluxo de calor (∇q), do fluxo de cargas devido a densidade de cargas elétricas (JE) e do fluxo de cargas devido a variação da polarização ao longo do tempo ($E DP/D_t$) [60].

HE e colaboradores [61-63] também propuseram um modelo matemático de lei de potências baseado nas relações entre o formato e o comprimento do jato durante a eletrofiação. Através de uma aproximação bidimensional estabeleceram as relações entre tensão, corrente, vazão da solução e diâmetro médio da fibra. Os autores [54] levaram em consideração a instabilidade do jato polimérico. Este modelo, baseado na lei de potências, foi capaz de descrever de forma satisfatória resultados experimentais. No entanto, os autores [61,63] ainda estão realizando algumas verificações experimentais, para ter uma validação deste modelo.

A redescoberta da eletrofiação em 1995 por DOSHI e RENEKER [4] como uma técnica potencial para o desenvolvimento de materiais nanoestruturados, fez com que o grupo de pesquisa de RENEKER buscasse desenvolver um modelo matemático para compreender e analisar cada uma das quatro regiões do jato eletrofiado [38,39,42,43,46]. Neste modelo, o jato é considerado equivalente a um sistema tridimensional massa-mola que apresenta irregularidade nas fibras em forma de contas ou pequenas bolas, conhecidas como *beads* em inglês, contendo uma

carga elétrica (e) e uma determinada massa (m), conectados por elementos viscoelásticos.

RENEKER *et al.* [48] afirmam que essas contas devem interagir umas com as outras através da lei de Coulomb. Além disso, elas se encontram sob o efeito das forças elétricas criadas devido à diferença de potencial entre o cone de Taylor e o coletor metálico. O comportamento de mola dos elementos viscoelásticos que conectam as contas ao longo do jato representaram a resistência viscoelástica de Maxwell ao alongamento do jato. Os autores ainda incluíram os efeitos da tensão superficial [48]. Evidências mostraram que a força da gravidade, bem como as forças de arraste e sustentação aerodinâmicas, apresentam efeito insignificante no processo de eletrofiação [46,48].

Um balanço das forças que atuam no deslocamento das contas foi utilizado para acompanhar, através de simulações, a evolução da trajetória dos jatos pseudoplásticos carregados eletricamente na presença de diversas instabilidades [46]. Os resultados obtidos se mostraram em acordo com os dados experimentais [46]. Os modelos teóricos mostraram que são as forças viscoelásticas ao longo do jato e a tensão superficial do fluido que tendem a estabilizar o jato carregado [48].

Todo o processo de eletrofiação, assim como suas instabilidades, pode ser visto como um caso particular do teorema de Earnshaw da eletrostática [48]. Isto nos leva a conclusão de que é inviável a existência de uma estrutura estável onde seus elementos interagem somente através da lei de Coulomb [48]. Desta forma, a eletrofiação se utiliza desta instabilidade para poder produzir estruturas poliméricas na escala nanométrica.

1.2.3.3 - Arranjo Experimental

O equipamento usado na pesquisa em eletrofiação é composto basicamente por um sistema de injeção da solução polimérica para controlar a vazão da solução, uma fonte de alta tensão e um coletor metálico aterrado onde são depositadas as nanofibras [1,2]. A Figura 1.3 apresenta um esquema simplificado do aparato utilizado nos experimentos de eletrofiação.

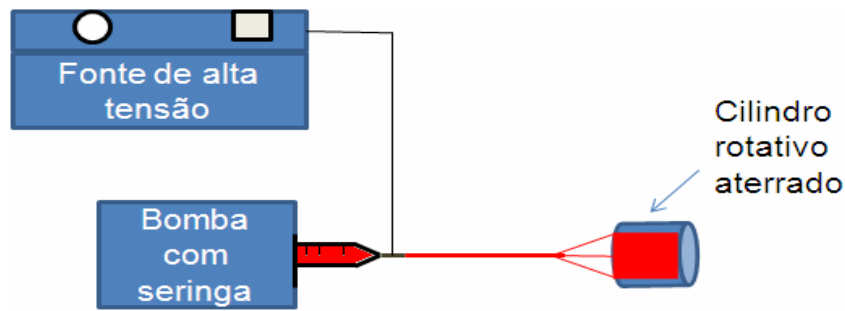


FIGURA 1.3 – Esquema simplificado do aparato utilizado nos experimentos de eletrofiação com sistema de injeção a volume constante.

O sistema de injeção deve levar a solução polimérica para a extremidade de um capilar metálico, formando, desta forma, uma gota semi-esférica que irá dar origem ao cone de Taylor. Este sistema de injeção pode ser baseado em uma vazão a volume ou pressão constante. No caso da pressão constante, a solução polimérica é levada verticalmente até a extremidade do capilar através da força da gravidade. Entretanto, o sistema de injeção mais utilizado é o de volume constante, onde a vazão é controlada por um sistema de bomba peristáltica [1,2].

Uma das dificuldades encontradas para que o processo de eletrofiação seja mais usado nas indústrias e empresas privadas, é a baixa velocidade de produção das nanofibras. Com o objetivo de aumentar a velocidade de produção das mesmas, alguns grupos de pesquisa vêm realizando modificações no sistema de fornecimento [64,65]. THERON *et al.* [64] modificaram o sistema de eletrofiação utilizando múltiplos capilares, e verificaram um aumento na quantidade de nanofibras produzidas, além de possibilitar o desenvolvimento de mantas obtidas contendo nanofibras de mais de um material.

STANGER e colaboradores [65] propuseram um modelo baseado na idéia original de FORMHALS [3]. Neste modelo, um cilindro metálico parcialmente imerso na solução polimérica gira numa velocidade constante enquanto é submetido à alta tensão. Um coletor metálico é posicionado numa distância definida e desta forma pode-se produzir numerosos jatos a partir do cilindro e um grande volume de nanofibras é coletado.

A utilização de capilares concêntricos para a produção de nanotubos ou nanofibras com estrutura interna e externa diferente (*core-shell*) foi proposto por ZHANG *et al.* [66]. Os autores obtiveram diferentes morfologias de nanofibras

usando um óleo mineral no capilar de menor diâmetro no caso dos nanotubos e de diferentes soluções no caso da estrutura *core-shell*.

O segundo componente do equipamento de eletrofição, a fonte de alta tensão, tem a função de gerar forças elétricas suficientes para que estas superem a tensão superficial da gota, formando o cone de Taylor e a solução seja eletrofiada. O contato da solução com a alta tensão pode ocorrer de duas maneiras. Na primeira, uma agulha de seringa hipodérmica permite o contato da solução com a alta tensão e na segunda o contato se dá através de um eletrodo imerso na solução.

O campo eletrostático pode ser modificado de três maneiras diferentes. A primeira delas é modificar o campo na origem do capilar; a segunda é baseada na modificação do campo próximo ao coletor, e uma terceira propõe a introdução de outros campos elétricos. YANG e colaboradores [67] utilizaram um tubo de PVC para envolver o capilar. Os autores constataram que houve a formação de um campo elétrico mais uniforme, ocasionando num melhor controle na coleta das nanofibras. KIM [68] inseriu um eletrodo auxiliar próximo ao capilar. O autor verificou que o eletrodo auxiliar possibilitou uma maior estabilização na região do segmento linear do jato.

O terceiro componente do equipamento de eletrofição é o coletor. Este pode apresentar diversas formas e tamanhos, porém as mais comuns são a de chapa na vertical ou na horizontal, e cilindro metálicos acoplados a um agitador mecânico. Este eletrodo é aterrado para que possa compensar o excesso da quantidade de carga elétrica oposta à alta tensão. Ele tem a função de recolher as nanofibras produzidas no processo de eletrofição. Alguns estudos recentes mostram que para o caso de coletores cilíndricos, a velocidade de rotação, afeta a morfologia das nanofibras, existindo uma tendência no alinhamento destas nanofibras a altas rotações. LI *et al.* [8] utilizaram duas placas de ouro separadas por um espaço isolante de distância variável como coletor. Este sistema coletor possibilitou a produção de diferentes sentidos de orientação numa mesma manta.

1.2.3.4 - Sistemas polímeros/solventes: parâmetros da solução

Os parâmetros da solução, tais como, viscosidade, condutividade elétrica e tensão superficial, influenciam diretamente nos diâmetros das nanofibras e nas suas morfologias. Estes parâmetros estão relacionados com as propriedades físico-químicas dos polímeros, dos solventes e com as interações polímero-solvente [2].

A concentração do polímero e, conseqüentemente, a viscosidade da solução, é um parâmetro de fundamental importância na eletrofiação [2,17]. Para se obter nanofibras uniformes sem contas é necessário que se tenha uma rede de cadeias na solução polimérica, a qual corresponde a um valor de concentração (viscosidade) mínimo, a concentração de emaranhamento. Neste valor de concentração, ocorre o emaranhamento das cadeias poliméricas em solução [6]. Com o aumento do valor de concentração de emaranhamento e mantendo-se fixo os demais parâmetros do processo, a tendência é ocorrer um aumento do diâmetro das fibras. Porém, quando o valor da concentração é muito baixo, o emaranhamento das cadeias poliméricas é pequeno, causando uma instabilidade capilar na extremidade do jato. Pode também ocorrer um espalhamento eletrostático (*electrospraying*) em vez de eletrofiação. Neste caso, partículas esféricas ou nanofibras com *beads* são obtidas. MCKEE *et al.* [69] propuseram um método para se determinar a concentração de emaranhamento das soluções de poli(DL-ácido láctico) (PDLLA)/DMF, o qual consiste em determinar a viscosidade específica (η_{sp}) da solução em função da fração volumétrica de PDLLA (ϕv). Fazendo um gráfico desses valores, determina-se a concentração de emaranhamento no ponto em que a dependência de η_{sp} com ϕv deixa de ser uma reta [6,69].

A tensão superficial é um parâmetro que está diretamente relacionada com a formação do cone de Taylor. Este fenômeno ocorre quando a voltagem aplicada é suficientemente alta para fazer com que as forças eletrostáticas superem a tensão superficial da gota. A partir desse valor de voltagem, chamada de voltagem crítica, inicia-se o processo de eletrofiação [2]. LEE e colaboradores [70] verificaram que para o poliestireno o aumento da tensão superficial da mistura de solventes, tetrahidrofurano (THF) e N,N- dimetilformamida (DMF), resultou no aumento da voltagem crítica. Outros autores reportaram que a diminuição da tensão superficial da solução pode favorecer a formação de fibras sem contas [71,72].

A condutividade elétrica da solução também influencia na morfologia das fibras produzidas [2,73]. Em geral, a adição de um sal à solução faz com que a sua condutividade elétrica aumente, resultando em uma maior mobilidade dos íons em solução. Com a aplicação de um campo elétrico externo, estas cargas se orientam permitindo que a gota sofra um maior alongamento, resultando em segmentos menos espessos e uma diminuição nos diâmetros das fibras. A adição de um sal à solução também permite que o processo de eletrofição produza nanofibras mais uniformes com poucas contas. GUERRINI *et al.* [74] eletrofiaram soluções de PVOH/água e PVOH/água/cloreto de alumínio nas concentrações de 12,4% m/v. Os autores verificaram uma diminuição no diâmetro médio das fibras de 695 para 558 nm (15 KV) e de 679 para 518 nm (18 KV) com a adição do cloreto de alumínio. Este comportamento também foi observado por outros autores [73,75].

1.2.3.5 - Parâmetros do processo: campo elétrico aplicado, distância de trabalho, velocidade de injeção da solução e velocidade de rotação do coletor.

O ajuste dos parâmetros do processo, como campo elétrico aplicado, distância de trabalho, velocidade de injeção e velocidade de rotação do coletor, é essencial para se obter nanofibras com os diâmetros e as morfologias desejadas. Com este objetivo, DOSHI e RENEKER [4] documentaram o efeito do campo elétrico na formação das fibras do poli(óxido de etileno) (POE). Os autores observaram que para diferentes concentrações de soluções aquosas de POE (2,5-5,0% em massa), existe um intervalo de valores de campo elétrico aplicado no qual ocorre a formação de um jato estável, como por exemplo, para a concentração de 5% a formação do jato ocorre no intervalo entre 12 e 5 KV. Os autores também concluíram que o diâmetro do jato diminui à medida que este se afasta da ponta da agulha até atingir um valor mínimo, formando o cone de Taylor [4].

DEITZEL *et al.* [76] estudaram a influência do campo elétrico na morfologia das nanofibras de POE. Os autores observaram que neste caso, os valores de campo elétrico aplicado estão diretamente relacionados com a formação de contas nas nanofibras, sendo que o monitoramento da corrente em função do campo elétrico aplicado, com um microamperímetro, pode indicar o valor de campo no qual a densidade das contas aumenta significativamente [76].

A distância de trabalho é definida como o espaço entre a ponta do bico injetor e o coletor. Geralmente, um valor de distância de trabalho mínimo é necessário para garantir a total evaporação do solvente, e, um valor máximo para que o campo elétrico seja efetivo na formação do cone de Taylor e, conseqüentemente, na formação das nanofibras [5,77].

ZHANG e colaboradores [5] pesquisaram a influência da distância de trabalho na morfologia das nanofibras de PVOH 98% hidrolisado. Os autores eletrofiaram soluções aquosas de PVOH (7,4% em massa) nas condições de 5 KV e 0,2 mL.h⁻¹. As distâncias de trabalho usadas foram 8, 10, 12 e 15 cm. As micrografias obtidas mostraram que nestas condições as fibras são indistinguíveis e que a distância de trabalho não tem efeito significativo na morfologia das fibras [5].

GOMES *et al.* [77] investigaram o efeito da variação da distância de trabalho na formação das nanofibras de poliácrlonitrila (PAN). Os autores demonstraram que para uma solução de 4% em massa de PAN dissolvida em DMF, o aumento da distância de trabalho de 2 para 14 cm diminuiu o diâmetro da fibra, porém para maiores valores de distância de trabalho, de 14 a 20 cm, os valores dos diâmetros permaneceram praticamente constantes. Ao se comparar as micrografias, os autores observaram que para a menor distância de trabalho, 2 cm, as nanofibras se apresentaram mais densas e no formato de esponjas, devido ao fato do polímero alcançar o coletor ainda úmido, enquanto que para maiores distâncias, de 8 a 12 cm, não houve mudança na morfologia das fibras [77].

A velocidade de rotação do coletor geralmente é controlada acoplando-se o cilindro rotativo a um agitador mecânico. Esta variável está mais relacionada com a orientação das nanofibras. Em baixas velocidades de rotação as nanofibras apresentam orientação randômica enquanto que altas velocidades permitem que as nanofibras fiquem mais orientadas, e, em alguns casos alinhadas [78]. MEDEIROS e colaboradores [78] documentaram o efeito da velocidade de rotação do coletor na orientação das nanofibras de PVOH reforçadas com nanofibrilas de celulose (CnF). Os autores verificaram que o aumento da velocidade de rotação de 200 para 1000 rpm fez com que as nanofibras ficassem mais orientadas e deslocou a distribuição de diâmetros para menores valores devido aos altos estiramentos impostos às nanofibras [78].

A velocidade de injeção da solução pode ser controlada conectando-se a seringa que contém a solução polimérica a uma bomba peristáltica. Este parâmetro também influencia na morfologia das nanofibras. ZHANG *et al.* [5] relataram este efeito para as soluções de PVOH (7,4% em massa) eletrofiadas nas condições de 8 KV e 15 cm. Os autores observaram que o aumento da velocidade de injeção de $0,1 \text{ mL.h}^{-1}$ para $0,3 \text{ mL.h}^{-1}$ resultou no aparecimento de contas nas nanofibras. Os autores atribuíram este efeito ao deslocamento do balanço de massa, pois quando a velocidade de injeção excede um valor crítico, a velocidade com que a solução chega na ponta da agulha é maior do que a velocidade de remoção da solução pelas forças elétricas. Logo, ocorre um deslocamento do balanço de massa resultando num jato instável e fibras com contas são formadas [5]. MEDEIROS *et al.* [78] observaram efeito semelhante para as nanofibras de PVOH/CnF. Os autores verificaram que a mudança da velocidade de injeção de $2 \text{ }\mu\text{L.min}^{-1}$ para $8 \text{ }\mu\text{L.min}^{-1}$ fez com que o número de contas e irregularidades nas nanofibras aumentassem [78].

1.2.3.6 - Parâmetros Ambientais

O estudo da influência dos parâmetros ambientais, temperatura, umidade e composição do ar, na morfologia e na formação das nanofibras têm sido investigadas mais recentemente [79, 80, 81].

VRIEZE e colaboradores [79] documentaram o efeito da umidade e da temperatura ambiente nas nanofibras de acetato de celulose e poli(vinil pirrolidona)(PVP). Os autores verificaram que, para o PVP, o aumento da umidade relativa resultou numa diminuição do diâmetro médio da fibra, enquanto que para o acetato de celulose o diâmetro médio da fibra aumentou. Os autores atribuíram esse comportamento à natureza química de cada polímero. Em relação ao efeito da temperatura, os autores observaram para os dois polímeros que o aumento da temperatura de 293K para 303 K fez com que o diâmetro das fibras diminuísse [79].

MEDEIROS *et al.* [80] pesquisaram a influência da umidade relativa na morfologia das nanofibras poliméricas. Os autores verificaram que a morfologia final das fibras é definida pelo efeito dinâmico da separação de fases bem como pela taxa de evaporação do solvente. Também observaram, que quando o ambiente é

rico em água, tem-se uma rápida formação de uma pele com contornos bem definidos na superfície do jato eletrificado, enquanto que num ambiente pobre em água uma fina estrutura permite a rápida evaporação do solvente ao redor do jato. Se o polímero eletrofiado é hidrofóbico, a água age como um não-solvente e uma pele é rapidamente formada na interface ar-jato polimérico. Com isso, os autores evidenciaram que um ambiente contendo a partir de 30% de umidade permite a formação de fibras porosas de poli(metilmetacrilato), poli(cloreto de vinila), poliestireno e poli(ácido láctico), enquanto este tipo de estrutura não foi observado em fibras de polímeros hidrofílicos como o poli(álcool vinílico) [80].

1.2.3.7 - Tipos de morfologias obtidas por eletrofiação

Através de simples ajustes nos parâmetros do processo e nos parâmetros da solução é possível obter materiais com diversas morfologias, como por exemplo, nanotubos, nanofitas, nanofibras porosas, nanofibras ramificadas, nanofibras alinhadas e nanofibras com contas [82-89].

Nanotubos poliméricos podem ser preparados através da técnica de eletrofiação co-axial [82]. Nessa técnica, utiliza-se um sistema contendo dois capilares concêntricos que ejetam soluções de forma independente. Assim, a fibra final será constituída por dois materiais. Com este objetivo, MACCANN *et al.* [82] documentaram um sistema de eletrofiação co-axial estável baseado em soluções imiscíveis. Após a eletrofiação, o material foi reticulado e a camada exterior da estrutura núcleo-casca (*core-shell*) foi estabilizada. Os autores usaram polivinilpirrolidona (PVP) na estrutura casca, e isopropóxido de titânio e um óleo mineral como núcleo. Assim, obtiveram uma estrutura de nanotubos após a extração do óleo mineral com octano [82].

KOOMBHONGSE e colaboradores [83] estudaram a formação de nanofitas através da eletrofiação das soluções de polieterimida em hexafluorisopropanol (HFIP). Os autores propuseram um mecanismo de formação das nanofitas, no qual a evaporação do solvente ocorre de forma heterogênea e há a formação de uma pele solidificada contendo em seu interior uma estrutura ainda líquida. Neste caso, a própria pressão atmosférica causa o colapso desta fina pele dando origem a uma estrutura plana de largura semelhante a do jato eletrofiado. À

medida que o colapso prossegue, as cargas elétricas se distribuem pelas nanofitas e se concentram em suas arestas, aumentando as instabilidades eletromecânicas do material, podendo levar à torção das fitas ou mesmo seu rompimento [83].

A formação de nanofibras porosas através da técnica de eletrofiação têm sido o objeto de estudo de alguns autores [85-86]. BOGNITZKI *et al.* [85,86] estudaram o efeito de solventes com diferentes pressões de vapor na formação dos poros. Os autores verificaram que o uso do clorofórmio como solvente produziu nanofibras de poli(ácido lático) com uma quantidade menor de poros do que as nanofibras preparadas com diclorometano.

CASPER *et al.* [87] pesquisaram o efeito da umidade relativa do ar na formação de nanofibras porosas de poliestireno. Os autores verificaram que o aumento na umidade relativa faz com que o número e o diâmetro dos poros das nanofibras sejam aumentados.

RAMAKRISHNA e colaboradores [88] discutiram o mecanismo de formação das nanofibras ramificadas durante a eletrofiação. Nesta discussão, os autores consideram que a formação de nanofibras ramificadas pode ser explicada pela formação de jatos secundários a partir do jato primário formado, ou pela separação do jato inicial em dois jatos menores. O alongamento e a evaporação do solvente leva a uma mudança dinâmica na forma e distribuição de cargas ao longo do jato. Desta forma, um desequilíbrio entre as forças elétricas e a tensão superficial do jato pode levar a uma instabilidade. Uma opção para se reduzir esta instabilidade é através da criação dos jatos secundários que darão origem as ramificações. KOOMBHONGSE *et al.* [83] puderam comprovar esta teoria utilizando câmeras de alta velocidade. Os autores conseguiram observar a formação dos jatos secundários em soluções de 20% (m/v) de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) em uma mistura 50/50 (v/v) de dimetilformamida/dimetilacetamida.

Nanofibras alinhadas têm sido estudadas por vários autores [4,64]. LI e colaboradores [8] afirmam que para grandes áreas o alinhamento obtido com coletores a altas velocidades não é satisfatório. YAN *et al.* [89] também estudaram o alinhamento das nanofibras. Os autores substituíram os coletores por diversos materiais dielétricos permitindo um ajuste do perfil do campo eletromagnético. Para evitar o efeito da forma e dimensão dos coletores, os autores empregaram placas de

mesma dimensão e geometria. Os coletores foram aterrados com o auxílio de uma espessa placa de vidro. Os autores verificaram através de simulações no software Ansoft Maxwell 2D e de resultados experimentais que, menores valores de potencial elétrico são requeridos para se formar nanofibras alinhadas quando trabalhavam com coletores de maior permissividade elétrica [89].

Nanofibras com contas ou *beads* têm sido relatadas por vários autores [2,90]. Entretanto, esta morfologia não é muito desejada visto que se o número de contas for muito grande o material eletrofiado começa a perder a sua característica de fibra. JEONG *et al.* [90] estudaram o efeito de diversos solventes na morfologia de fibras de poli(butileno succinato) (PBS). Os autores verificaram que existe uma forte relação entre o solvente ou mistura de solventes usados e a formação de contas. Neste caso, a utilização de diferentes solventes, faz com que existam muitos fatores que podem influenciar na morfologia final das fibras como taxa de evaporação, polaridade, condutividade, tensão superficial, viscoelasticidade, massa molar, grau de emaranhamento das cadeias e condições ambientais [2,88]. Contudo, FONG e colaboradores [71] documentaram que a formação das fibras com contas ocorre devido a instabilidade capilar do jato e a densidade de cargas elétricas do jato. Os autores afirmaram que a tensão superficial e a viscoelasticidade da solução são os parâmetros mais importantes na formação de contas nas nanofibras. A diminuição da tensão superficial leva a uma tendência ao rompimento do jato, o que causa a formação das contas. Já o aumento da concentração de polímero em solução afeta dois parâmetros, aumenta a tensão superficial e a viscoelasticidade da solução, com isso tem-se uma menor instabilidade do jato [71].

FONG *et al.* [71] também pesquisaram a influência da densidade de cargas elétricas da solução na morfologia das fibras de POE. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que o aumento na densidade de cargas elétricas da solução devido à adição de um sal reduz o número de contas nas nanofibras. ZONG *et al.* [91] atribuíram esta redução ao aumento das forças elétricas atuando na solução, o que leva a maiores taxas de estiramento e maior estabilidade do jato, resultando em nanofibras mais uniformes.

1.2.4 - Nanocompósitos eletrofiados

Em geral a pesquisa de nanocompósitos visa o desenvolvimento de materiais com propriedades novas, intermediárias ou superiores às observadas nos seus constituintes puros, polímero e nanocarga [92]. Além disso, no caso de uma fibra, a mudança da escala micrométrica para a escala nanométrica, confere-lhe ótimas características, tais como, alta razão área superficial/volume, flexibilidade em funcionalidades de superfície e propriedades mecânicas superiores em relação a qualquer outra forma conhecida de material [92, 93]. A melhoria nas propriedades das fibras decorrentes da escala nanométrica fez com que muitos grupos de pesquisa utilizassem a eletrofição como técnica de preparação de nanocompósitos [12,14,15]. Vários trabalhos enfocam a utilização de nanotubos de carbono como reforços na matriz polimérica [12,94]. Entretanto, as propriedades desses nanocompósitos estão diretamente relacionadas ao alinhamento do nanotubo na matriz polimérica, o qual é difícil de ser obtido por meio de métodos convencionais.

Com este objetivo KO *et al.* [12] obtiveram nanocompósitos com os nanotubos de carbono paralelos ao eixo das fibras de poli(acrilonitrila), PAN. SEN e colaboradores [94] prepararam nanofibras na faixa de 50-100 nm de poliestireno (PS) reforçadas com nanotubos de carbono e observaram que os mesmos se orientaram paralelamente ao eixo das fibras de poliestireno. Com a funcionalização do grupo éster do nanotubo para depois ser eletrofiado, obtiveram uma nanofibra de poli(uretana) (PU)/nanotubo com um aumento da resistência à tração e do módulo elástico de 104 e 250%, respectivamente, em relação à membrana eletrofiada de PU pura [94].

WONG *et al.* [95] pesquisaram o efeito do carregamento com nanotubo de carbono no módulo elástico das nanofibras de PVOH/nanotubos de carbono. Para melhorar a dispersão dos nanotubos de carbono em água e no PVOH, os autores usaram o sal sódico do ácido lignosulfônico. Os autores verificaram que para o nanocompósito de PVOH–sal sódico do ácido lignosulfônico- nanotubos de carbono, houve um aumento de 33% no módulo elástico em relação à fibra de PVOH–sal sódico do ácido lignosulfônico.

Além dos nanotubos de carbono, outros materiais têm sido usados como cargas nas nanofibras compósitas, como por exemplo, SiO₂, TiO₂, Ag, argila e nanofibrilas de celulose [13, 14, 15, 78].

SHAO e colaboradores [14] prepararam e caracterizaram nanofibras de PVOH/SiO₂. As nanofibras obtidas apresentaram diâmetros na faixa de 200-400 nm. Os autores verificaram que o aumento do carregamento de sílica resultou em nanofibras com maior estabilidade térmica e menor cristalinidade.

Em artigo recente, WU *et al.* [96] pesquisaram compósitos de PVOH/SiO₂ funcionalizados com grupos mercaptos. Através da caracterização por microscopia eletrônica de varredura, os autores verificaram que as fibras obtidas possuem diâmetros na faixa de 200 a 300 nm. Os espectros de FTIR indicaram que as nanofibras foram funcionalizadas pelos grupos mercaptos através das reações de poli-condensação e hidrólise. Os autores observaram através das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (N₂), que as moléculas orgânicas podem ser completamente removidas quando as fibras de PVOH/SiO₂ são calcinadas em temperaturas acima de 500 °C. Acima de 500 °C, obtiveram fibras de sílica com estrutura mesoporosa. Os autores concluíram que as nanofibras de PVOH/SiO₂ funcionalizadas com grupos mercaptos tem grande potencial para serem usadas no tratamento de água, como por exemplo, adsorção de íons de metais pesados e corantes [96].

HE e GONG [13] estudaram nanofibras de PVOH-Pt/TiO₂. Os autores constataram que após 16 horas de irradiação com a luz UV nos comprimentos de onda de 250 e 360 nm, a perda de massa de PVOH na fibra foi de 78,5 e 40,2%, respectivamente. Também, verificaram que a velocidade de degradação do PVOH na fibra foi maior do que no filme compósito em condições idênticas [13].

WU e colaboradores [97] documentaram as propriedades térmicas radiantes das fibras de PVOH e PVOH/TiO₂. Os autores verificaram que os coeficientes de extinção de Rosseland para as fibras de PVOH e PVOH/TiO₂, 90 cm⁻¹ e 135 cm⁻¹, são maiores do que para as espumas de poli(etileno)(PE) e poli(uretano) (PU), na faixa de 10 cm⁻¹ a 40 cm⁻¹. Também, observaram que as fibras de PVOH e PVOH/TiO₂ possuem menores valores de condutividade térmica radiante (0,69 mW.mK⁻¹) do que as espumas de PE e PU (3mW.mK⁻¹). Os autores concluíram que a melhor performance isolante das fibras deve-se ao seu pequeno diâmetro, de 150 nm a 300 nm [97].

NAKANE *et al.* [98] utilizaram as nanofibras de PVOH/lactato de titânio como precursoras das nanofibras de TiO₂. As nanofibras de PVOH/lactato de titânio calcinadas nas temperaturas de 400, 500 e 600 °C (5 horas, ar) resultaram em

nanofibras de TiO₂ anatase enquanto que a calcinação na temperatura de 700 °C (5 horas, ar) resultou numa nanofibra de TiO₂ composta por uma mistura de fases, anatase-rutilo. Os autores verificaram que apesar das nanofibras de TiO₂ calcinadas na temperatura de 400 °C terem maior área superficial específica, 56 m².g⁻¹, do que as nanopartículas de TiO₂ anatase comercial, 50 m².g⁻¹, estas foram mais efetivas na decomposição fotocatalítica do azul de metileno do que as nanofibras de TiO₂. Os autores consideram que esse resultado pode ser devido a menor cristalinidade das fibras em relação às nanopartículas de TiO₂ [98].

Estudos feitos por HONG e colaboradores [15] relatam a preparação de nanofibras de PVOH contendo nanopartículas de prata com propriedades bactericidas. Os autores prepararam as mantas a partir da eletrofição de soluções de PVOH/AgNO₃ com posterior tratamento térmico em 155 °C por 3 minutos. HONG [20] também eletrofiou soluções aquosas de PVOH/AgNO₃ e posteriormente, tratou as mantas com irradiação UV para reduzir a prata. JIN *et al.* [99] descreveram dois métodos para a preparação destes materiais. No primeiro método, os autores colocaram as soluções de PVOH/AgNO₃ sob refluxo para reduzir os íons Ag⁺, enquanto no segundo método, as mantas eletrofiadas de PVOH/AgNO₃ foram recozidas (*annealed*) a 80 °C por 14 horas para gerar as nanopartículas de Ag. Os autores concluíram que nos dois métodos as nanopartículas de Ag foram produzidas, mas no segundo método o tamanho médio aumentou e o número diminuiu [99].

SON *et al.* [100] estudaram nanofibras de acetato de celulose/Ag com propriedades bactericidas. Porém, neste caso, as nanopartículas de Ag com diâmetros médios de 21 nm foram geradas através da irradiação das mantas com lâmpada UV. Estas mantas apresentaram uma atividade antibacteriana de 99,9% depois de 18 horas de incubação [100].

Em 2008, MEDEIROS e colaboradores [78] eletrofiaram o PVOH reforçado com nanofibrilas de celulose (CnF). Os autores verificaram que há uma forte influência do campo elétrico aplicado, da velocidade de injeção da solução e da velocidade de rotação do coletor na morfologia das fibras. Também observaram, que as propriedades mecânicas, o módulo de elasticidade e a resistência à tração dos nanocompósitos de PVOH/CnF foram aumentadas em cerca de 240% através da adição de 7% em massa de CnF sem mudanças significativas nos valores de alongação na ruptura [78].

Recentemente, em 2009, LEE e colaboradores [101] obtiveram nanofibras de PVOH/MMT com diâmetro médio de aproximadamente 250 nm a partir de soluções aquosas de PVOH (7,5% em massa) contendo diferentes porcentagens de MMT (1 a 10% em massa). Os autores verificaram que a incorporação de MMT na matriz de PVOH melhorou a estabilidade térmica e a resistência à tração do polímero. Também observaram através dos difratogramas de raios X e das micrografias que algumas camadas de MMT são esfoliadas [101].

2 – OBJETIVOS

O objetivo da presente tese de doutorado é:

Avaliar o efeito do processo de eletrofição na preparação e nas propriedades bactericidas dos nanocompósitos a partir do PVOH, utilizando TiO_2 (Aldrich, anatase), TiO_2 (sintetizado pelo método hidrotérmico) e de Ag como nanocargas.

Para este objetivo final, serão estudadas as etapas:

- avaliar o efeito do carregamento com diferentes porcentagens das nanopartículas de TiO_2 e Ag na morfologia dos nanocompósitos de PVOH;
- avaliar a influência dos diferentes formatos das nanocargas nas propriedades do PVOH, principalmente em suas propriedades bactericidas;
- avaliar “efeitos acessórios”, como a degradação do PVOH em função da presença da nanocarga de TiO_2 .

3 – PARTE EXPERIMENTAL

Os materiais utilizados na síntese do dióxido de titânio através do tratamento hidrotérmico e na preparação dos nanocompósitos de PVOH/TiO₂ e PVOH/Ag foram:

- Titânio metálico (Ti, Aldrich);
- Peróxido de hidrogênio (H₂O₂, Synth);
- Hidróxido de amônio (NH₄OH, Chemis);
- Poli(álcool vinílico) (PVOH, J.T. Baker), grau de hidrólise 87-89%, massa molar média = 11-31 KDa;
- Dióxido de titânio (TiO₂, Aldrich), tamanho médio = 5 nm, 99,7% anatase;
- Nitrato de prata (AgNO₃, CENNABRAS);
- Ácido nítrico (HNO₃, Aldrich).

3.1 – Síntese das Nanopartículas de TiO₂ pelo Método Hidrotérmico em pH = 0

As nanopartículas de dióxido de titânio foram sintetizadas usando a metodologia descrita por RIBEIRO *et al.* [35]. Titânio metálico (0,5 g) foi adicionado a uma mistura de peróxido de hidrogênio (120 mL) e hidróxido de amônio (40 mL). Em seguida, a mistura resultante foi colocada num banho de gelo até a completa dissolução do metal. Após essa dissolução, a solução ficou por aproximadamente 12 horas na geladeira obtendo-se uma solução amarela correspondente ao íon peroxititanato $\{[(Ti(OH)_3O_2]^{-}\}$, a qual foi aquecida até o início de sua ebulição e, em seguida, colocada num banho de gelo. Este procedimento foi repetido cinco vezes até a completa precipitação do precursor amorfo. A solução, juntamente com o precipitado, foi congelada e liofilizada. Após a secagem do precipitado, este foi retirado do balão, pesado (~0,2 g) e colocado num copo de teflon com 100 mL de ácido nítrico (2 mol.L⁻¹), obtendo-se uma suspensão em pH = 0. Este copo foi colocado num reator de hidrotermal (Figura 3.1) e em seguida, foi tratado por 2 horas na temperatura de 200 °C e na pressão de 14 bar. Após o tratamento

hidrotermal, as nanopartículas de TiO_2 foram separadas do sobrenadante através da centrifugação e liofilização. Esta síntese foi repetida várias vezes para obtenção de quantidade significativa de material para incorporação no poli(álcool vinílico).

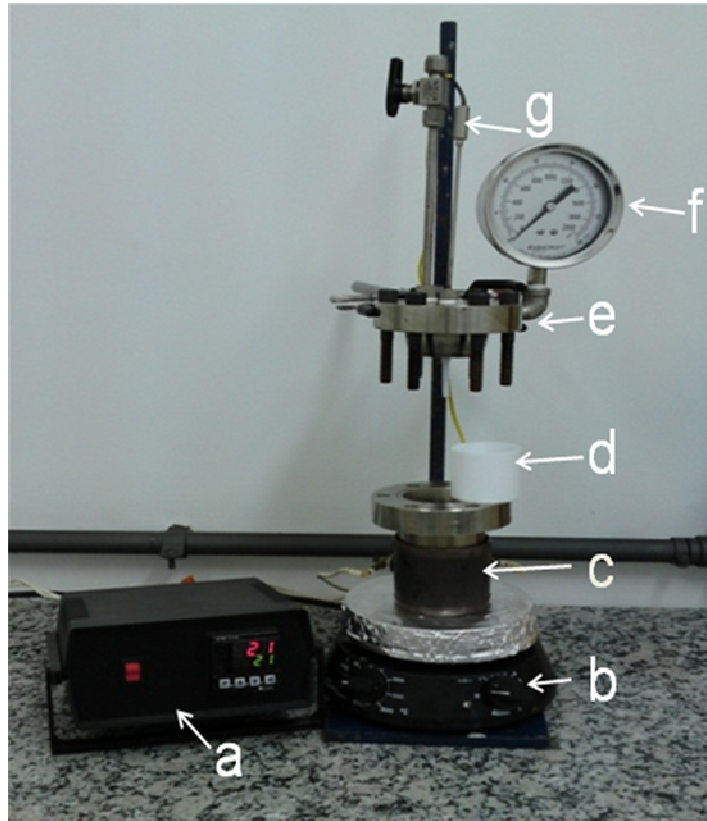


FIGURA 3.1 – Esquema do aparato experimental usado na síntese das nanopartículas de TiO_2 pelo método hidrotérmico: a) controlador digital, b) chapa com agitação magnética, c) resistência, d) copo de teflon com a mistura, e) tampa em aço inox do reator de hidrotermal, f) manômetro acoplado ao reator, g) termopar.

3.2 – Caracterização das Nanopartículas de TiO_2 e Apresentação dos Resultados Obtidos nas Caracterizações das Nanopartículas de TiO_2 Hidrotérmico

3.2.1 – Medidas da Distribuição de Tamanho das Nanopartículas de TiO_2

A técnica de espalhamento dinâmico da luz (DLS) foi utilizada para determinar o tamanho das nanopartículas de TiO_2 anatase (comercial) e TiO_2 sintetizada pelo método hidrotérmico. Estas medidas foram realizadas em triplicata com um equipamento Zetasizer Nano particles analyzer series. Para a realização

destas medidas, as nanopartículas de TiO_2 foram dispersas em água, no pH de 5,6 e na temperatura de 25 °C.

A Figura 3.2 apresenta a distribuição de tamanho das nanopartículas de TiO_2 sintetizadas pelo método hidrotérmico. Nota-se nesta figura, que a distribuição de tamanho das nanopartículas de TiO_2 hidrotérmico ficou entre 50 nm a 100 nm.

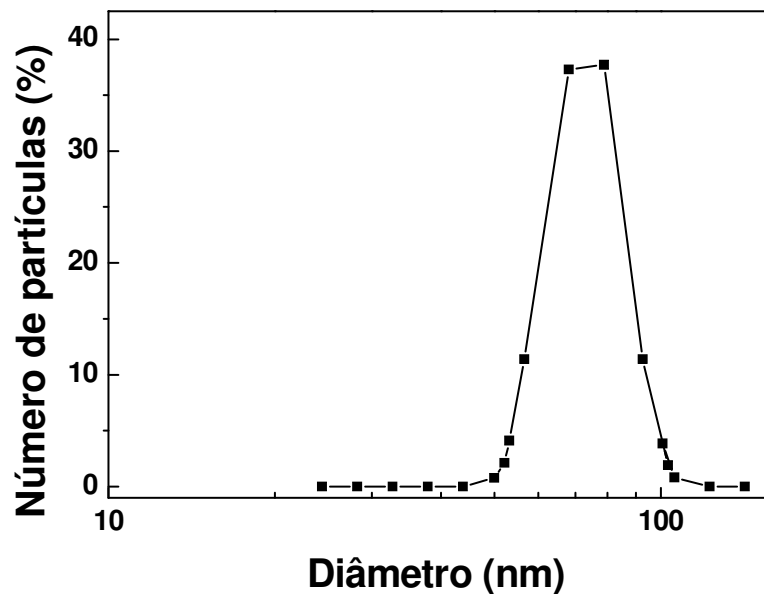


FIGURA 3.2 - Distribuição de tamanho das nanopartículas de TiO_2 sintetizadas pelo método hidrotérmico dispersas em água em pH = 5.6.

3.2.2 - Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X das nanopartículas de TiO_2 anatase (comercial) e TiO_2 sintetizada pelo método hidrotérmico na forma de pó foram obtidos utilizando-se um equipamento Rigaku modelo D Max 2500 PC (radiação $\text{CuK}\alpha$). As varreduras foram realizadas em uma faixa de 5° - $70^\circ(2\theta)$, com passo de $1,0^\circ.\text{min}^{-1}$.

A Figura 3.3 apresenta os difratogramas de raios X de três amostras de TiO_2 sintetizados pelo método hidrotérmico em pH=0. Esta caracterização foi feita com o objetivo de verificar a presença da fase rutilo e determinar a composição

porcentual das fases cristalinas rutilo – anatase na mistura. Nestes difratogramas estão marcados os picos relativos aos conjuntos de planos da fase anatase (*) e à fase rutilo (+), confirmando a coexistência das duas fases e mostrando que a fase desejada na mistura, rutilo, foi obtida.

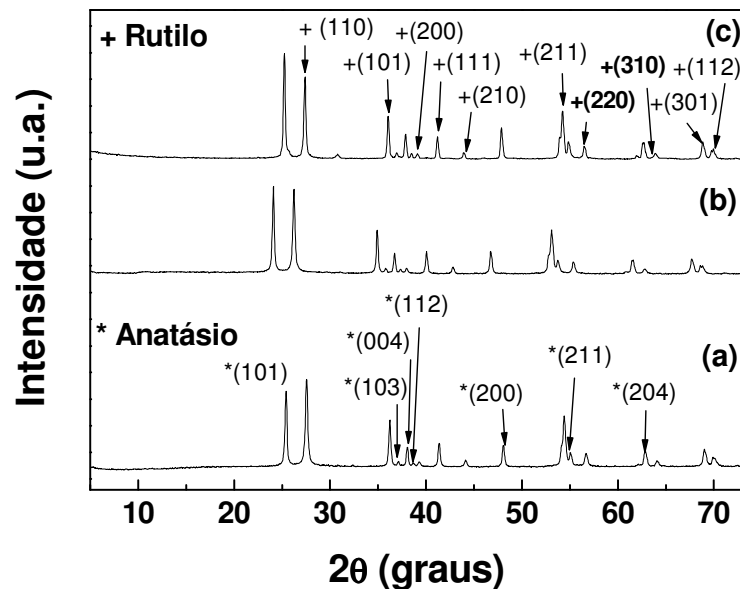


FIGURA 3.3 - Difratogramas das nanopartículas de TiO_2 sintetizadas pelo método hidrotérmico em $\text{pH} = 0$ (2 horas/200 °C): a) amostra 1, b) amostra 2 e c) amostra 3. Legenda: picos relativos aos planos de difração estão identificados em: (a) fase anatase (*) e (b) fase rutilo (+).

Analisando os difratogramas, podemos observar que os picos das duas fases estão bem definidos. Entretanto, ao se comparar o pico mais intenso relativo a cada fase nos três difratogramas, anatase pico de difração (101) e rutilo pico de difração (110) [34], observa-se que o pico relativo à fase rutilo diminui de intensidade enquanto que o da fase anatase aumenta de intensidade na amostra 3 (Figura 3.3 c), indicando que na amostra 3 a porcentagem de rutilo na mistura anatase-rutilo diminui. Assim, foi feita a determinação da porcentagem da fase anatase e da fase rutilo na mistura utilizando a metodologia proposta por SPURR e MYERS [102]. Estes resultados foram obtidos utilizando-se a equação 10 e estão apresentados na Tabela 3.1.

$$X_a = [1 + 1,26 (I_r/I_a)]^{-1} \quad \text{Equação 10:}$$

Onde:

- X_a é a razão da fase anatase na mistura;
- I_a é a intensidade integrada do pico de difração (101) da fase anatase;
- I_r é a intensidade integrada do pico de difração (110) da fase rutilo;
- $X_r = 1 - X_a$;
- %Rutilo = $X_r \cdot 100$;
- % Anatase = $X_a \cdot 100$ [102].

A Tabela 3.1 apresenta também os tamanhos médios de cristalitos estimados a partir da Equação de Sherrer [103]:

$$D_c = (k \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \Theta) \quad \text{Equação 11}$$

Onde:

- D_c é o tamanho estimado do cristalito;
- k é uma constante de proporcionalidade, para partículas esféricas $k = 0,89$;
- λ é o comprimento de onda dos raios X, para o cobre $\lambda = 1,5418$ angstroms;
- β é a largura do pico de difração, medido a meia altura;
- Θ é o ângulo correspondente ao pico de difração [103].

TABELA 3.1 – Porcentagem das fases rutilo e anatase nas misturas anatase-rutilo e tamanho médio de cristalito estimado a partir da equação de Scherrer com os principais picos de difração das duas fases.

	% Rutilo	% Anatase	D_{rutilo} (nm)	D_{anatase} (nm)
Amostra 1	59,3	40,7	30,8	33,6
Amostra 2	58,5	41,5	32,9	38,3
Amostra 3	51,3	48,7	37,0	36,2

Pode-se observar nesta tabela, que todas as amostras possuem a fase rutilo como componente majoritário da mistura anatase-rutilo. Também, nota-se que o diâmetro médio da fase rutilo estimado a partir da equação de Scherrer ficou entre 30,8 nm e 37,0 nm.

3.2.3 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As nanopartículas de TiO_2 sintetizadas pelo método hidrotérmico foram dispersas em água na concentração de aproximadamente $0,0001\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ com o ultrassom de ponta por 4 minutos. Em seguida, foi retirada uma gota do sobrenadante e adicionada sobre o gride de cobre-carbono. Após 1 hora, adicionou-se mais uma gota da dispersão de TiO_2 . Repetiu-se este procedimento por mais duas vezes. Esperou-se aproximadamente 24 horas para a amostra secar e somente depois realizar a medida de MET. As micrografias foram obtidas através de um microscópio eletrônico de transmissão da marca Philips CM 120 operando a uma voltagem de aceleração de 120 KV.

Nas Figuras 3.4 *a-b* encontram-se as micrografias obtidas por MET das nanopartículas de TiO_2 sintetizadas pelo método hidrotérmico. O diâmetro das nanopartículas foi medido com o auxílio do programa *IMAGE J*. Para isso, foram escolhidas aleatoriamente 10 nanopartículas. A partir da Figura 3.4 *a*, obteve-se diâmetros das nanopartículas de TiO_2 na faixa de 4,2 a 42,2 nm, com valor médio de 11,6 nm. Contudo, observa-se na imagem da Figura 3.4 *b*, a existência de alguns aglomerados de TiO_2 , cujo valor médio foi de 148,8 nm. Os resultados obtidos por DRX e MET mostram que a síntese pelo método hidrotérmico em $\text{pH}=0$ foi eficiente para a obtenção do pó de TiO_2 com predominância da fase rutilo, nanométrico e cristalino, corroborando com os resultados obtidos por RIBEIRO *et al.* [35].

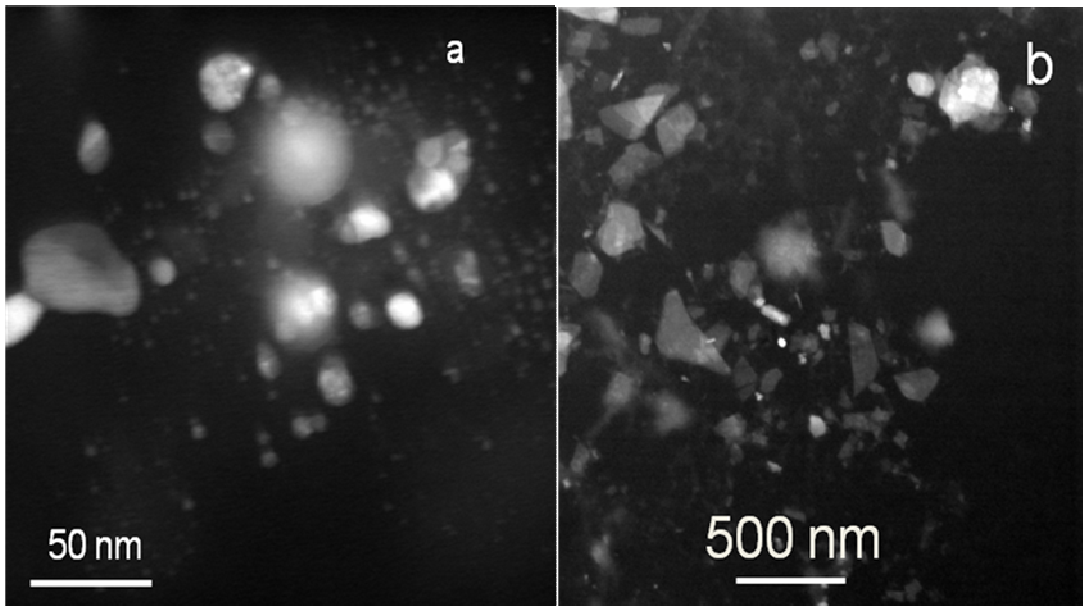


FIGURA 3.4 – Imagens de MET de campo escuro das nanopartículas de TiO_2 sintetizadas pelo método hidrotérmico em $\text{pH}=0$: a) Nanopartículas de TiO_2 , b) Aglomerado das nanopartículas de TiO_2 .

3.3 – Preparação das Soluções de PVOH/ TiO_2 e PVOH/ AgNO_3

O PVOH na concentração de 18% em massa (massa seca de PVOH/massa de água) foi dissolvido em água e aquecido por 2 horas em uma temperatura de aproximadamente $60\text{ }^\circ\text{C}$. Em outros dois béqueres, TiO_2 anatase e TiO_2 sintetizado pelo método hidrotérmico foram dispersos em água utilizando-se um ultra-som por aproximadamente 30 min, para separar os agregados. Em seguida, as dispersões de TiO_2 com volume final de 1mL foram adicionadas às soluções de PVOH. Estas misturas foram agitadas por uma hora com aquecimento na temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$ e ultrassonificadas por mais 10 minutos. Assim, obtiveram-se soluções nanocompósitas de PVOH/ TiO_2 anatase (comercial) com diferentes porcentagens de TiO_2 : 0; 2,5; 5,0; 10; 20 e 30% (massa seca de TiO_2 /massa seca de PVOH). Para as soluções nanocompósitas de PVOH/ TiO_2 (sintetizado pelo método hidrotérmico), foram utilizadas menores porcentagens de TiO_2 , 0; 2,5 e 5,0% (massa seca de TiO_2 /massa seca de PVOH), devido a dificuldade em se obter maiores massas de TiO_2 através da síntese pelo método hidrotérmico.

O procedimento experimental usado na preparação das soluções de PVOH/ AgNO_3 foi basicamente o mesmo da preparação das soluções de PVOH/ TiO_2 , diferindo pelo fato de que neste caso a concentração de PVOH usada foi de 10% em

massa (massa seca de PVOH/massa de água) e adicionou-se algumas gotas de ácido nítrico (HNO_3) à solução do polímero para baixar o pH (2-4), e, somente depois adicionou-se o nitrato de prata (AgNO_3) [15,20]. Assim, obtiveram-se soluções de PVOH(10% em massa)/ AgNO_3 com diferentes porcentagens de AgNO_3 : 0; 10; 20 e 40% (massa seca de AgNO_3 /massa seca de PVOH).

As medidas de condutividade elétrica das soluções de PVOH, PVOH/ TiO_2 e PVOH/ AgNO_3 foram feitas em duplicata utilizando um condutímetro Horiba, Modelo ES-12 a 25 °C. Neste mesmo valor de temperatura, foram realizadas as medidas de viscosidade das soluções eletrofiadas a baixas taxas de cisalhamento ($0,01 \text{ s}^{-1}$ até 100 s^{-1}), utilizando-se um Reômetro Anton Paar, modelo Physica MCR301, com geometria do tipo cilindros concêntricos (diâmetro interno de 23,819 mm e diâmetro externo de 27,602 mm). Após a realização desta medida, foi determinado o valor médio de viscosidade das soluções na taxa de cisalhamento de 10 s^{-1} .

3.4 – Eletrofição das Soluções de PVOH/ TiO_2

As soluções de PVOH, PVOH/ TiO_2 anatase (comercial) e PVOH/ TiO_2 (sintetizado pelo método hidrotérmico) foram transferidas para uma seringa plástica de 10 mL com uma agulha descartável (Becton Dickinson com as medidas de: 1,60x40 mm e 0,70x25 mm). Nesta agulha foi enrolada a ponta do fio de alimentação da fonte de alta tensão.

Um cilindro de alumínio aterrado e coberto com uma folha de alumínio foi usado como coletor das mantas nanofibrílicas. Ligou-se a fonte de alta tensão, partindo-se do valor inicial de 0,0 KV e aumentou-se o valor da voltagem aplicada até que houvesse a formação do cone de Taylor. Para todas as soluções de PVOH e PVOH/ TiO_2 utilizou-se ao menos um valor de voltagem aplicada, a voltagem mínima necessária para a formação do cone de Taylor estável. Então, manteve-se constante o valor da voltagem por aproximadamente 30 minutos para testes exploratórios iniciais. Finalmente, desligou-se a fonte para que as mantas nanofibrílicas pudessem ser retiradas do coletor. As mantas nanofibrílicas foram secas na estufa a vácuo na temperatura de 50 °C por aproximadamente 8 horas. A Figura 3.5 apresenta o

esquema do equipamento utilizado nos experimentos de eletrofiação de todas as soluções.

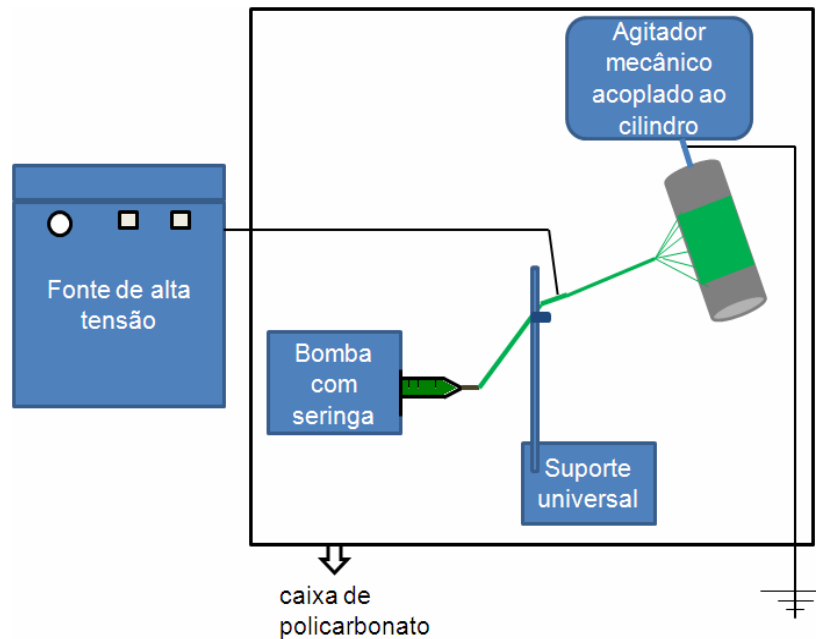


FIGURA 3.5 – Esquema do equipamento utilizado nos experimentos de eletrofiação.

A distância de trabalho e a velocidade de rotação do coletor foram escolhidas baseadas nos trabalhos de MEDEIROS *et al.* [78] e ZHANG *et al.* [5]. A velocidade de injeção da solução foi determinada experimentalmente com as soluções aquosas de PVOH. As Tabelas 3.2 e 3.3 apresentam os valores de voltagem aplicada, o campo elétrico aplicado e os outros parâmetros do processo utilizados na eletrofiação das soluções de PVOH/TiO₂. O campo elétrico aplicado foi obtido dividindo a voltagem aplicada pela distância de trabalho [17]. A umidade do ar, dentro da caixa de policarbonato, foi medida com um higrômetro e ficou na faixa de 40-55%.

TABELA 3.2 – Valores dos parâmetros do processo utilizados na eletrofiação das soluções de PVOH/TiO₂ anatase (comercial).

Porcentagem de TiO ₂ (massa de TiO ₂ /massa de PVOH)	Voltagem Aplicada (KV)	Distância de trabalho (cm)	Campo elétrico aplicado (KV.cm ⁻¹)	Velocidade de injeção (mL.h ⁻¹)	Velocidade de rotação do coletor (rpm)
0,0	8,0	10	0,80	0,7	30
2,5	8,0	10	0,80	0,7	30
5,0	8,0	10	0,80	0,7	30
10,0	8,4	8	1,08	0,7	30
20,0	13,6	8	1,70	0,7	30
30,0	14,0	8	1,75	0,7	30

TABELA 3.3 – Valores dos parâmetros do processo utilizados na eletrofiação das soluções de PVOH/TiO₂ (sintetizado pelo método hidrotérmico)

Porcentagem de TiO ₂ (massa de TiO ₂ /massa de PVOH)	Voltagem Aplicada (KV)	Distância de trabalho (cm)	Campo elétrico aplicado (KV.cm ⁻¹)	Velocidade de injeção (mL.h ⁻¹)	Velocidade de rotação do coletor (rpm)
0,0	14,0; 20,0	10	1,4; 2,0	0,7	200
2,5	14,0; 20,0; 27,0	10	1,4; 2,0; 2,7	0,7	200
5,0	14,0; 20,0; 27,0	10	1,4; 2,0; 2,7	0,7	200

3.5 – Eletrofiação das Soluções de PVOH/AgNO₃

O procedimento utilizado na eletrofiação das soluções de PVOH/AgNO₃ foram similares aos utilizados na eletrofiação das soluções de PVOH/TiO₂, ajustando-se os valores da voltagem aplicada, os quais foram definidos como sendo o valor mínimo necessário para a formação do cone de Taylor.

Os valores de distância de trabalho foram definidos com base em artigos publicados por outros autores [5,78]. Na Tabela 3.4, estão apresentados os valores dos parâmetros do processo utilizados na eletrofição das soluções de PVOH/AgNO₃. A umidade do ar dentro da caixa ficou na faixa de 40-55%. Nesta tabela, a massa em porcentagem de nitrato de prata (AgNO₃), 0; 10; 20 e 40%, está expressa em termos de porcentagem em massa de prata metálica (Ag) considerando-se uma conversão de 100% dos íons Ag⁺ a Ag e utilizando-se a razão estequiométrica entre a massa de íons prata presentes no nitrato de prata e a massa molar do sal de nitrato de prata. Assim, obtiveram-se as seguintes porcentagens de prata (Ag): 0,0; 6,0; 11,3 e 20,0%.

TABELA 3.4 – Valores dos parâmetros do processo utilizados na eletrofição das soluções de PVOH(10% em massa)/Ag.

Porcentagem de Ag (massa de Ag/ massa de PVOH)%	Voltagem aplicada (kV)	Distância de trabalho (cm)	Campo elétrico aplicado (KV.cm ⁻¹)	Velocidade de injeção (mL.h ⁻¹)
0;0	15,0	10	1,50	0,02
6;0	20,1	10	2,01	0,02
11;3	20,5	10	2,05	0,02
20;0	24,0	10	2,40	0,02

3.6 – Caracterização das Nanofibras

3.6.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Acoplada ao Detector de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

Para observação da morfologia obtida e medida direta dos diâmetros das nanofibras, foram feitas medidas de microscopia eletrônica de varredura. A detecção da presença das nanocargas foi feita por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), monitorando-se principalmente a presença do elemento Ti ou Ag, dependendo da nanocarga utilizada.

O procedimento utilizado na preparação das nanofibras para realizar as análises de MEV foi o seguinte: depois de secas na estufa a vácuo na temperatura de 50 °C por aproximadamente 8 horas, as mantas nanofibrílicas de PVOH, PVOH/TiO₂ e PVOH/Ag foram cortadas e fixadas nos porta amostras de MEV com fita carbono. Com este procedimento, as amostras analisadas preservam as suas características originais [88]. As micrografias e os espectros de EDS das nanofibras foram obtidos utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura Leo 440 acoplado a um detector de energia dispersiva de raios X (EDS). As ampliações obtidas foram de 10.000x e 20.000x. A análise estatística das nanofibras foi feita escolhendo-se aleatoriamente ao menos 50 fibras e utilizando-se o programa *IMAGE J*. Após a medida direta dos diâmetros, foi determinado o diâmetro médio, os respectivos desvios- padrão e feito o histograma das nanofibras.

3.6.2 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As micrografias de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas com o objetivo de verificar a distribuição e o tamanho das nanopartículas de TiO₂ e Ag ao longo das nanofibras.

O procedimento utilizado na preparação das amostras para as análises de MET foi o seguinte: aproximadamente 3 mg das nanofibras de PVOH/TiO₂ foram dispersas em 2 mL de uma mistura de hexano-água 3:1 (v/v). Esta dispersão foi colocada no ultra-som comum por aproximadamente 1 minuto. Em seguida, uma gota da fase hexano foi adicionada sobre o gride de cobre-carbono, o qual estava em cima de um pedaço de papel de filtro. Este procedimento foi repetido por mais três vezes. Após 24 horas de secagem dos grides com as nanofibras de PVOH/TiO₂, estes foram usados para a obtenção das micrografias. Já as nanofibras de PVOH/Ag foram depositadas diretamente sobre os grides de cobre-carbono durante o experimento de eletrofiliação. Para isso, os grides foram presos ao coletor de alumínio com uma fita dupla face. O tempo de deposição foi cerca de 15 segundos e a voltagem aplicada foi de 24,0 KV. Após 24 horas de secagem dos grides com as nanofibras de PVOH/Ag, estes foram usados para as análises de MET. As micrografias foram obtidas utilizando-se dois modelos de microscópios eletrônicos

de transmissão: Philips CM 120 e FEI TECNAI G² operando nas voltagens de 120 KV e 200 KV, respectivamente.

3.6.3 – Análise Térmica: Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As nanofibras de PVOH/TiO₂ foram caracterizadas quanto aos seus perfis de degradação térmica com o objetivo de verificar se a incorporação das nanopartículas de TiO₂ aumentou a estabilidade térmica ou alterou o mecanismo de degradação do PVOH. Para isso, utilizou-se um equipamento TGA Q500 da marca TA Instruments, sob fluxo contínuo de nitrogênio (40 mL.min⁻¹). Primeiro as mantas nanofibrilicas foram secas na estufa a vácuo por cerca de 12 horas na temperatura de 40 °C. Aproximadamente 8 mg de cada amostra foi cortada e fixada no porta amostra de platina utilizando-se uma espátula. Estas amostras foram analisadas em uma faixa de temperatura de 25 °C a 600 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

As análises de calorimetria exploratória diferencial das nanofibras de PVOH/TiO₂ foram realizadas visando obter informações sobre o grau de cristalinidade, temperatura de fusão e temperatura de cristalização das mesmas. O equipamento usado foi um TA Q100 da TA Instruments. As nanofibras foram previamente secas na estufa a vácuo por cerca de 12 horas na temperatura de 40 °C. Estas foram destacadas do papel alumínio e cortadas obtendo-se massas de aproximadamente 6 mg. Após a prensagem da panela de alumínio contendo a amostra, foi feito um furo na sua parte superior com uma agulha. As curvas de aquecimento das amostras foram obtidas a uma taxa de 10 °C.min⁻¹, no intervalo de 30 °C até 225 °C. As curvas de resfriamento foram obtidas a uma taxa de 10 °C.min⁻¹, no intervalo de 225 °C até 30 °C. O fluxo de nitrogênio foi de 50 mL.min⁻¹.

3.6.4 - Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-vis

A técnica espectroscópica de reflectância difusa no UV-vis foi utilizada para a identificação das nanopartículas presentes nas nanofibras e determinação

das propriedades óticas das mesmas. Os espectros das nanofibras foram obtidos utilizando um espectrofotômetro Varian Cary 5G, na faixa de 190 a 620 nm. A calibração do espectrofotômetro foi feita utilizando os dois extremos dos padrões de reflectância, preto e branco. As nanofibras foram cortadas na forma de círculos e fixadas nos portas amostras. Os valores da função de Kubelka-Munk [104], a razão k/S , foram calculados utilizando-se a Equação 12:

$$k/S = (1 - R^\infty)^2 / (2R^\infty) \quad \text{Equação 12}$$

onde k é o coeficiente de absorção da luz, S é o coeficiente de espalhamento da luz e R^∞ é a reflectância de uma camada infinita [104]. Assim, os espectros foram graficados como a razão k/S em função do comprimento de onda em nanômetros (nm).

3.6.5 – Análise Estrutural: Espectroscopia Raman e Difração de Raios X (DRX)

A análise estrutural das nanofibras de PVOH/TiO₂ foi feita para identificar as fases cristalinas do TiO₂, anatase e rutilo, e verificar se o processo de eletrofiação mudou a estrutura cristalina do PVOH. Os espectros Raman foram obtidos a temperatura ambiente utilizando um feixe de laser com excitação em $\lambda = 1064$ nm, 128 varreduras de 400 a 4000 cm⁻¹, e 4 cm⁻¹ de resolução. O espectrofotômetro utilizado foi o da marca Bruker RFS/100.

Os difratogramas de raios X das nanofibras de PVOH, PVOH/TiO₂ e PVOH/Ag foram obtidos utilizando-se um equipamento Rigaku modelo D Max 2500 PC (radiação CuK α). As varreduras foram feitas utilizando-se as nanofibras na forma de filmes em uma faixa de 5°-70°(2 θ), com passos de 1,0 °.min⁻¹ e 0,05 °.min⁻¹.

3.6.6 - Teste da Atividade Antibacteriana com as Bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*.

Os ensaios microbiológicos das nanofibras de PVOH/Ag foram feitos em triplicata utilizando-se o método de diluição em placas para contagem das colônias bacterianas. Este método baseia-se no princípio de que, sendo a diluição e

o semeio em placas bem feitos, cada colônia surgida é considerada originária de uma única célula viável.

Primeiramente, os frascos de vidro, as placas de petri e as ponteiras usadas nos ensaios foram esterilizadas em uma autoclave na temperatura de 120 °C por 20 minutos. O meio de cultura para o crescimento da bactéria *E. coli*, Ágar L.B.(Luria-Bertani), foi preparado e colocado nas placas de petri. Após esta etapa, foi feita a diluição progressiva, entre 10^{-1} até 10^{-9} , a partir da suspensão concentrada de *E. coli* da seguinte maneira: uma alíquota de 1 mL da suspensão concentrada foi retirada com uma pipeta e adicionada a um tubo de ensaio contendo 9 mL de solução salina (NaCl, 0,9%). Este procedimento foi repetido sucessivamente por oito vezes, até atingir a diluição de 10^{-9} . Estas soluções diluídas de *E. coli* foram inoculadas nas superfícies dos meios de cultura solidificados nas placas de petri, através da distribuição uniforme das soluções de *E. coli* usando uma alça de drigalsky. Após a completa secagem das soluções das bactérias, foi colocado um pedaço da nanofibra de PVOH/Ag (20% em massa), com área de 1 cm², sobre o meio de cultura. O mesmo procedimento foi feito para o papel alumínio.

As placas foram invertidas e colocadas na estufa a 37 °C por 48 hs. Finalmente, as placas foram retiradas da estufa e o número de colônias foi contado com o uso de um contador de colônias acoplado a uma lupa. O procedimento utilizado na diluição e espalhamento em placa da bactéria *S. aureus* foi igual ao usado para a *E. coli*, diferindo apenas o meio de cultura utilizado, Ágar TSA (Tiptona de Soja). A Figura 3.6 mostra a placa com o meio de cultura usada no teste de determinação da atividade antibacteriana da nanofibra de PVOH/Ag (20% em massa).

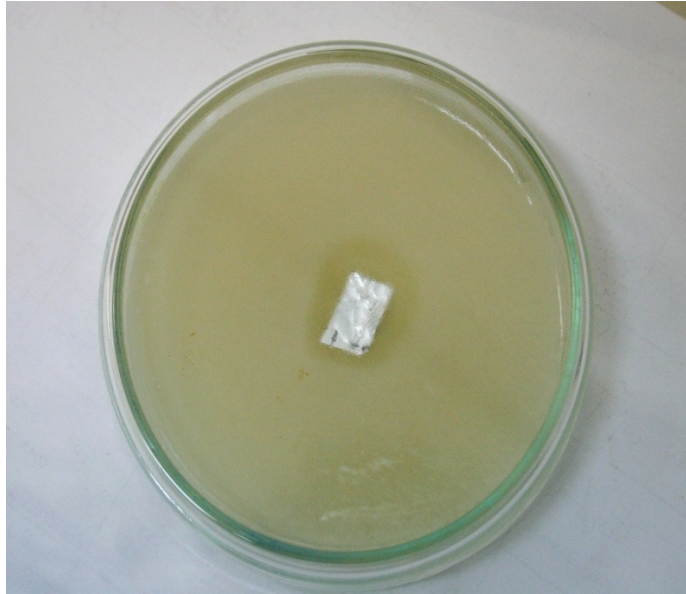


FIGURA 3.6 - Placa com o meio de cultura, *E. coli* inoculada e o nanocompósito de PVOH/Ag (20% em massa) após incubação.

A eficácia antibacteriana (EAB%) em porcentagem da nanofibra de PVOH/Ag foi calculada utilizando-se a Equação 13 [105]:

$$\text{EAB}(\%) = (B-A) / B \times 100 \quad \text{Equação 13}$$

Onde:

- B é o número de células sobreviventes (UFC.mL⁻¹) do controle (pedaço de folha de alumínio);
- A é o número de células sobreviventes (UFC.mL⁻¹) da fibra testada [PVOH/Ag];
- UFC.mL⁻¹ são as unidades formadoras de colônias por mililitro [105].

3.6.7 – Avaliação do Comportamento dos Nanocompósitos com TiO₂ sob Radiação Ultravioleta: Teste da Atividade Fotocatalítica das Nanofibras de PVOH/TiO₂ (5% em massa) e Avaliação da Degradação do PVOH nas Nanofibras de PVOH e PVOH/TiO₂ (5% em massa)

Como não foi possível determinar diretamente a atividade antibacteriana das nanofibras de PVOH/TiO₂ sob radiação ultravioleta através do método da formação de halos de inibição e do método de diluição para contagem

das colônias em placa, foi feito o teste da atividade fotocatalítica dos nanocompósitos de PVOH/TiO₂ frente o corante Rodamina B (RhB). Vários trabalhos relatam que a atividade antibacteriana do TiO₂ está correlacionada com a sua atividade fotocatalítica [33, 34, 106]. Assim, foi feita uma medida indireta da atividade antibacteriana das nanofibras de PVOH/TiO₂.

Os experimentos de fotodegradação da Rodamina B foram feitos utilizando-se uma caixa reatora contendo quatro lâmpadas UV-C, um espectrofotômetro UV-Visível da marca Shimadzu com o comprimento de onda selecionado na faixa de 400 a 650 nm. Para estes experimentos, foram utilizados aproximadamente 0,0036 g das nanofibras de PVOH/TiO₂ (5% em massa de TiO₂ anatase) e PVOH/TiO₂ (5% em massa de TiO₂ sintetizado pelo método hidrotérmico) dispersas em 20 mL das soluções de Rodamina B à 2,5 mg.L⁻¹. Em outros dois béqueres, 0,0036 g de TiO₂ anatase e TiO₂ sintetizado pelo método hidrotérmico foram dispersos em 20 mL das soluções de Rodamina B à 2,5 mg.L⁻¹. Para efeito de comparação, um experimento foi feito na ausência de TiO₂, com o objetivo de determinar a fotólise direta da Rodamina B (2,5 mg.L⁻¹, 20 mL). Em intervalos de tempo regulares, amostras foram coletadas, colocadas numa cubeta de quartzo e analisadas por espectroscopia UV-Visível para monitoramento da concentração do corante Rodamina B.

A Figura 3.7 apresenta a estrutura química da molécula de Rodamina B utilizada nos experimentos de fotodegradação.

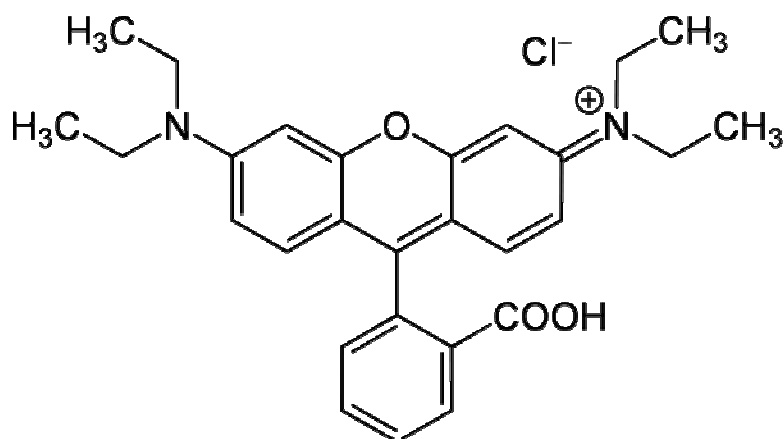


FIGURA 3.7 – Estrutura da molécula do corante Rodamina B.

Os ensaios de degradação fotocatalítica do polímero nas fibras de PVOH, PVOH/TiO₂ (5% em massa de TiO₂ anatase) e PVOH/TiO₂ (5% em massa de TiO₂ hidrotérmico) foram feitos em triplicata utilizando-se uma caixa reatora com quatro lâmpadas UV-C. Em intervalos de tempo regulares, as nanofibras foram pesadas em uma balança analítica. Este procedimento foi repetido várias vezes até que a massa da nanofibra permanecesse constante. Os dados obtidos foram graficados como a perda de massa do PVOH em função do tempo de irradiação.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – MONTAGEM DO EQUIPAMENTO DE ELETROFIAÇÃO E EXPERIMENTOS INICIAIS DE ELETROFIAÇÃO DAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE PVOH

Para a realização deste trabalho foi necessário montar o aparelho de eletrofiação, o qual foi feito na Embrapa Instrumentação, com o apoio do Prof. Dr. Paulo Picciani. Este aparelho é composto por uma fonte de alta tensão (modelo EH5005C da empresa Eletroteste), uma bomba (marca KD Scientific–100) acoplada a uma seringa de plástico de 10 mL com uma agulha hipodérmica descartável (Becton Dickinson de duas dimensões: 1,60x40 mm e 0,70x25 mm). Nesta, é conectado um capilar para que a solução alcance a agulha enrolada no cabo da fonte de alta tensão. O coletor é um cilindro rotativo na vertical, aterrado e coberto com folha de alumínio. A umidade dentro da caixa de policarbonato foi mantida na faixa de 40-55% através da adição de um béquer contendo uma solução aquosa de H_2SO_4 (45% p/v). Este aparelho está apresentado na Figura 4.1.

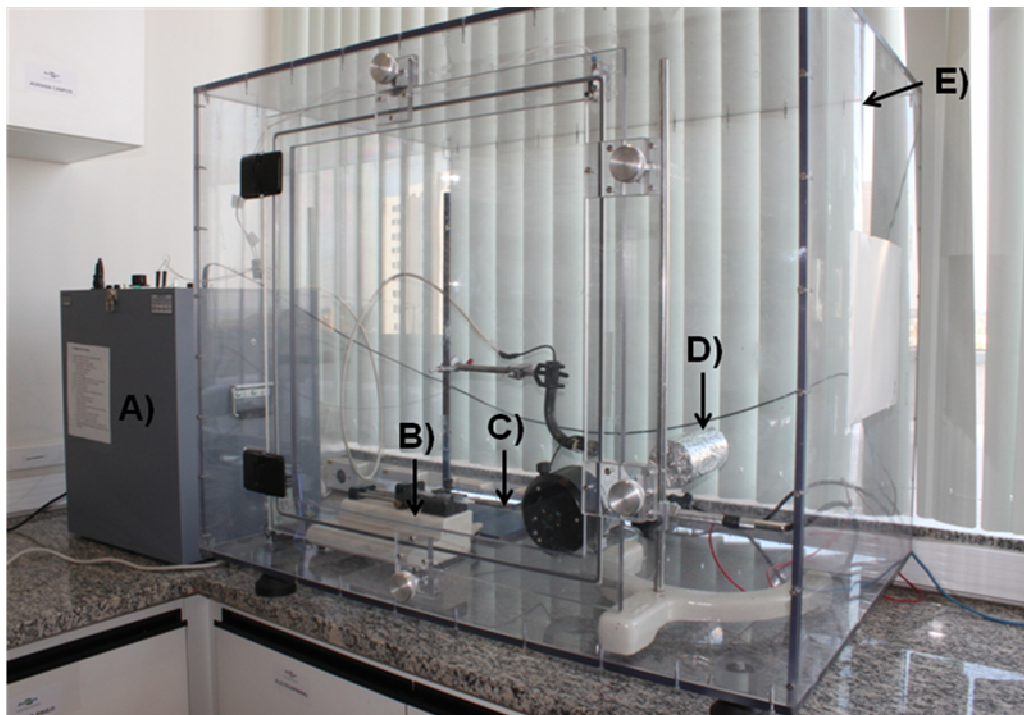


FIGURA 4.1 – Equipamento de eletrofiação montado na Embrapa Instrumentação: (A) Fonte de alta tensão; (B) Bomba com seringa; (C) Capilar; (D) Cilindro rotativo aterrado; (E) Caixa de policarbonato.

Como esta fonte foi fabricada para testes de cabo de alta tensão, foi necessário fazer algumas ligações elétricas para adaptá-la ao nosso sistema e instalar um dispositivo de segurança, chave de fim de curso, na porta da caixa de policarbonato. Após a montagem do aparelho, foi feito um treinamento para sua operação. Iniciou-se também a parte experimental, utilizando-se o poli(álcool vinílico) (PVOH) solubilizado em água como solução polimérica para a fabricação de nanofibras via eletrofiação. Os primeiros resultados obtidos para as nanofibras de PVOH serão apresentados nesta seção.

Com o intuito de verificar a influência da velocidade de injeção da solução, do campo elétrico aplicado e da concentração da solução na morfologia das nanofibras do polímero, foram feitos experimentos iniciais de eletrofiação utilizando-se soluções aquosas de PVOH. Para todos estes experimentos a distância de trabalho foi fixada em 10 cm com base nos artigos publicados por ZHANG *et al.* [5] e MEDEIROS *et al.* [78].

4.1.1- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): nanofibras de PVOH obtidas a partir da eletrofiação das soluções aquosas de PVOH (10% em massa)

4.1.1.1 – Variação da velocidade de injeção da solução e do campo elétrico aplicado

A investigação morfológica das nanofibras de PVOH preparadas variando-se a velocidade de injeção da solução e o campo elétrico aplicado foi realizada por microscopia eletrônica de varredura. Nas Figuras 4.2 *a-f* estão apresentadas as micrografias destas nanofibras. A Tabela 4.1 resume as condições de preparação e os valores de diâmetros médios e os desvios-padrão.

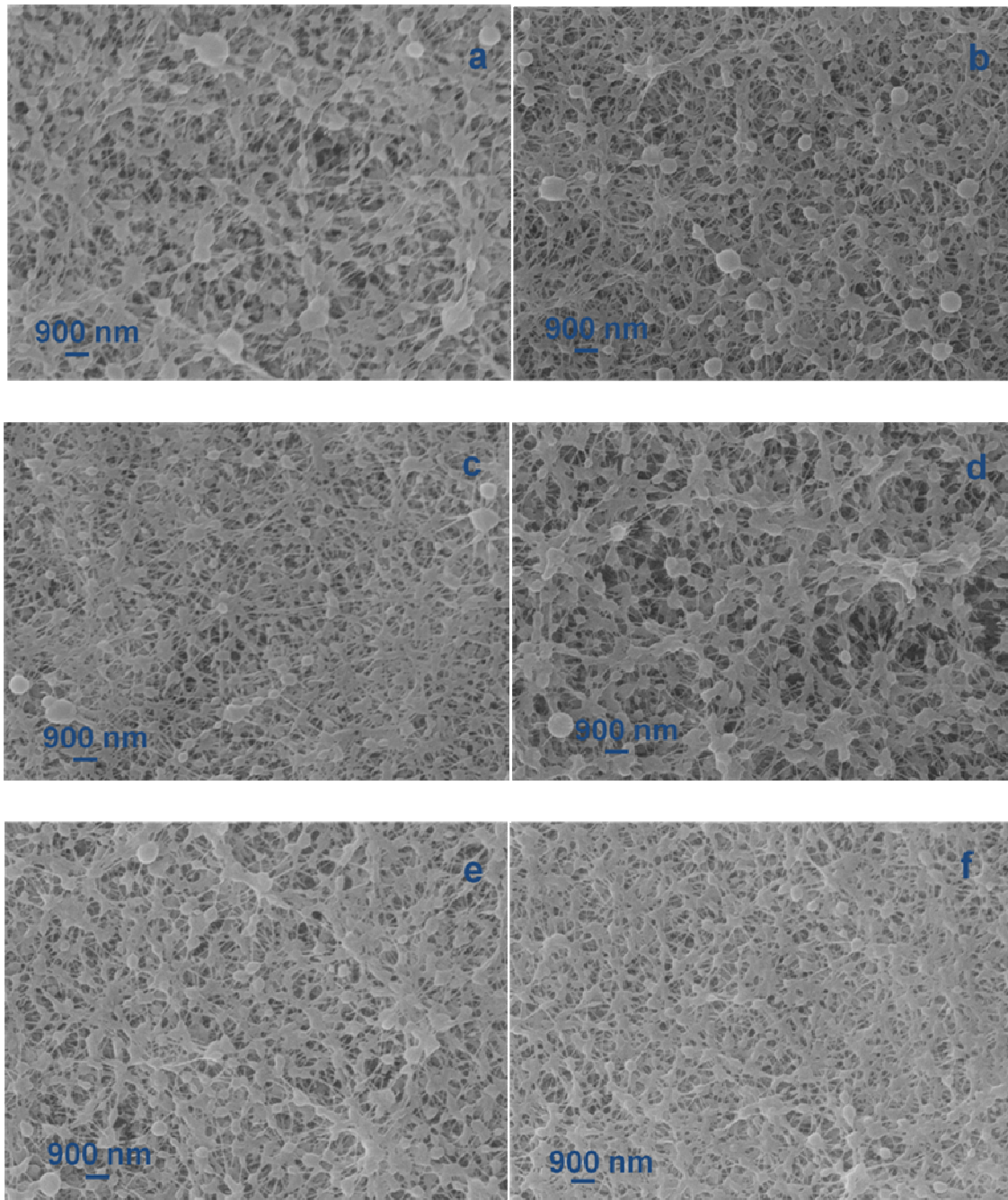


FIGURA 4.2 - Micrografias obtidas por MEV das nanofibras de PVOH obtidas a partir das soluções aquosas de PVOH (10% em massa) nas condições de: a) 18 KV e $0,1 \text{ mL.h}^{-1}$ (1A), b) 24 KV e $0,1 \text{ mL.h}^{-1}$ (2A), c) 28 KV e $0,1 \text{ mL.h}^{-1}$ (3A), d) 18 KV e $0,2 \text{ mL.h}^{-1}$ (4A), e) 24 KV e $0,2 \text{ mL.h}^{-1}$ (5A), f) 28 KV e $0,2 \text{ mL.h}^{-1}$ (6A). A velocidade de rotação do coletor foi fixada em 200 rpm. Todas as micrografias possuem aumento de 20.000x.

A análise das micrografias mostra que todas as amostras possuem morfologias heterogêneas com muitas contas ao longo das nanofibras. Verifica-se também que tanto o aumento do campo elétrico aplicado, de $1,8 \text{ KV.cm}^{-1}$ para $2,8 \text{ KV.cm}^{-1}$, quanto o aumento da velocidade de injeção da solução, de $0,1 \text{ mL.h}^{-1}$

(Figuras 4.2 *a-c*) para $0,2 \text{ mL.h}^{-1}$ (Figuras 4.2 *d-f*), não alteraram a morfologia das nanofibras. Através da Tabela 4.1, observa-se para este conjunto de nanofibras (1A-6A), que o valor máximo de diâmetro médio foi obtido para a nanofibra preparada nas condições de $2,8 \text{ KV.cm}^{-1}$ e $0,1 \text{ mL.h}^{-1}$, sendo 98 nm, e o valor mínimo para a nanofibra obtida nas condições de $2,4 \text{ KV.cm}^{-1}$ e $0,2 \text{ mL.h}^{-1}$, sendo 82 nm.

TABELA 4.1 – Diâmetros médios e desvios-padrão das nanofibras de PVOH obtidas a partir da eletrofiação das soluções aquosas de PVOH (10% em massa).

Nanofibra	Velocidade de injeção (mL.h^{-1})	Campo elétrico aplicado (KV.cm^{-1})	Velocidade de rotação do coletor (rpm)	Desvio Padrão (nm)	Diâmetro médio (nm)
1A	0,1	1,8	200	21	91
2A	0,1	2,4	200	27	92
3A	0,1	2,8	200	25	98
4A	0,2	1,8	200	20	85
5A	0,2	2,4	200	19	82
6A	0,2	2,8	200	23	91
7A	0,7	2,0	200	_____	_____
8A	0,7	2,4	200	16	77
9A	0,7	2,7	200	27	87
10A	0,1	1,8	400	17	82
11A	0,2	1,8	400	30	91
12A	0,2	2,4	400	18	83

As Figuras 4.3 *a-c* mostram as micrografias obtidas por MEV das nanofibras de PVOH preparadas com a velocidade de injeção constante, $0,7 \text{ mL.h}^{-1}$, e variando-se o campo elétrico aplicado. Os valores dos diâmetros médios e dos desvios padrão destas nanofibras estão apresentados na Tabela 4.1. Através das imagens, observa-se que as três nanofibras possuem contos em suas extensões. Ao compararem-se os diâmetros médios destas nanofibras com as apresentadas nas Figuras 4.2 *a-f*, podemos notar que os valores estão muito próximos, sendo que o valor máximo, 98 nm, e o valor mínimo, 77 nm, foram obtidos para as nanofibras preparadas nas condições de $2,8 \text{ KV.cm}^{-1}$ e $0,1 \text{ mL.h}^{-1}$ (3A), e $2,4 \text{ KV.cm}^{-1}$ e $0,7 \text{ mL.h}^{-1}$ (8A), respectivamente. Apesar de existir uma diferença entre o maior e o

menor valor de diâmetro médio, 21 nm, esta variação é muito pequena e não pode ser explicada em termos dos valores dos parâmetros do processo.

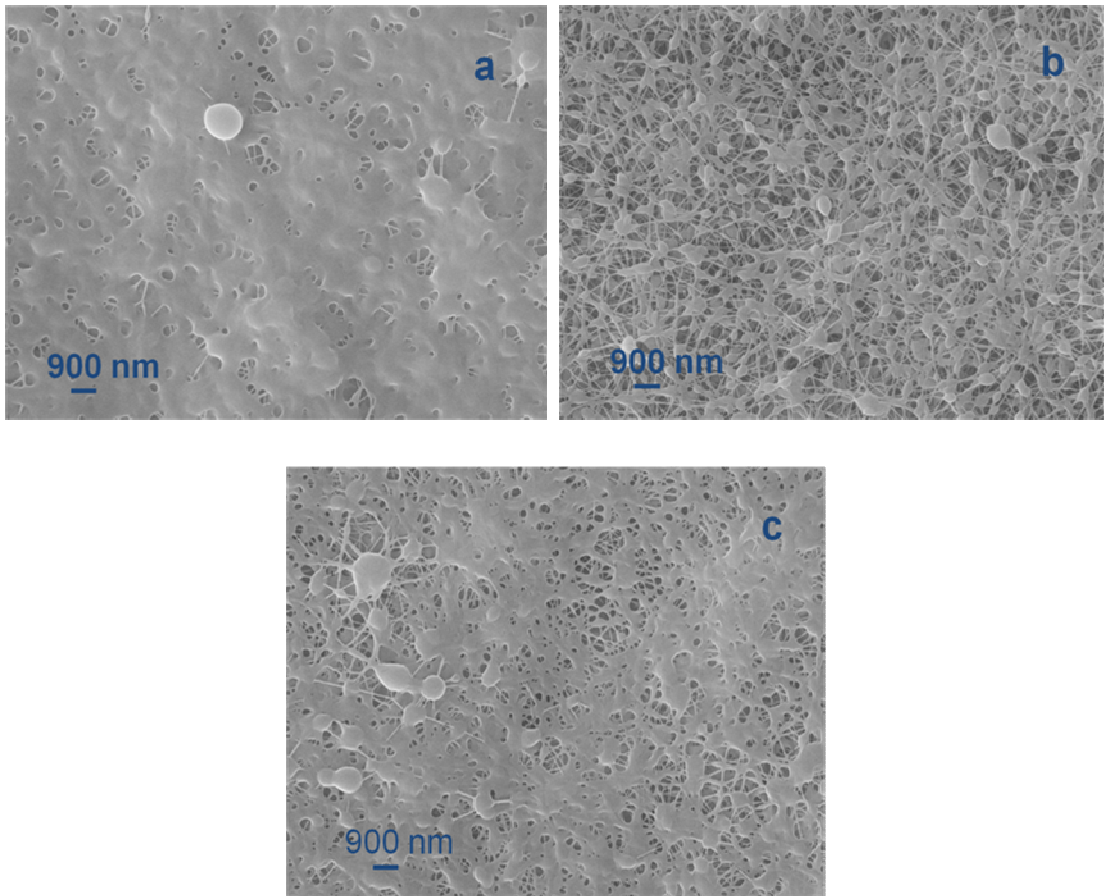


FIGURA 4.3 - Micrografias obtidas por MEV das nanofibras de PVOH preparadas a partir das soluções aquosas de PVOH (10% em massa) nas condições de: a) 20 KV e $0,7 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ (7A), b) 24,4 KV e $0,7 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ (8A), c) 27,2 KV e $0,7 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ (9A). A velocidade de rotação do coletor foi fixada em 200 rpm. Todas as micrografias possuem aumento de 20.000x.

4.1.1.2 – Aumento da velocidade de rotação do coletor

As micrografias das nanofibras preparadas utilizando-se a velocidade de rotação do coletor de 400 rpm estão apresentadas nas Figuras 4.4 a-c. Comparando estas imagens com as imagens das nanofibras apresentadas nas Figuras 4.2 a-f e 4.3 b, observa-se que o aumento da velocidade de rotação do coletor, de 200 rpm (Figuras 4.2 a-f e 4.3 b) para 400 rpm (Figuras 4.4 a-c), não alterou a morfologia das nanofibras. Através da Tabela 4.1, pode-se notar que os valores de diâmetros médios obtidos para as nanofibras 10A, 11A e 12A, foram: 82 nm, 91nm e 83 nm, respectivamente. Estes valores estão dentro da faixa de diâmetros médios

obtidos para o conjunto de nanofibras da Tabela 4.1, na faixa de 77 nm a 98 nm. A influência da velocidade de injeção na morfologia das nanofibras de PVOH reforçadas com nanofibrilas de celulose foi documentada por MEDEIROS *et al.* [78]. Os autores verificaram que o aumento da velocidade de rotação do coletor de 200 para 1000 rpm resultou em fibras mais orientadas e numa diminuição na distribuição dos valores de diâmetros das nanofibras. Entretanto, no presente trabalho, o aumento da velocidade de rotação do coletor foi muito menor, de 200 para 400 rpm, e, conseqüentemente, não mudou a morfologia das fibras. Os resultados obtidos indicam que o parâmetro mais importante é a concentração do polímero.

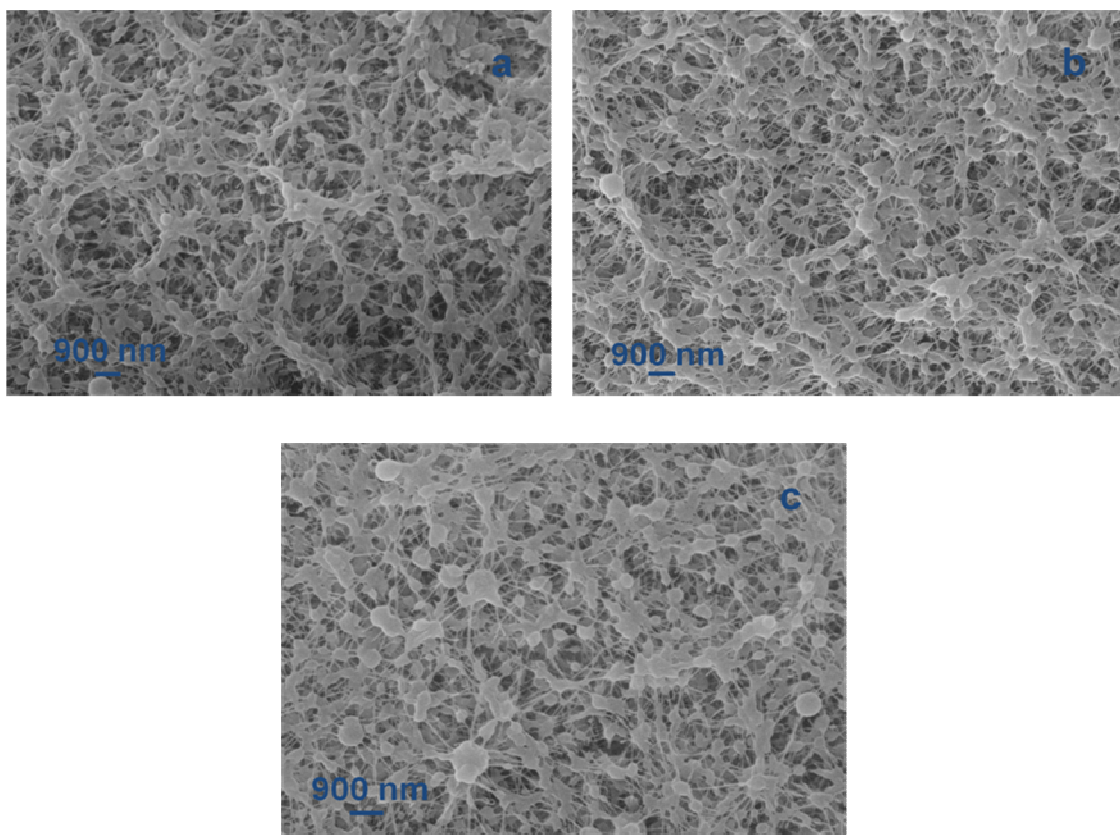


FIGURA 4.4 - Micrografias obtidas por MEV das nanofibras de PVOH preparadas a partir das soluções aquosas de PVOH (10% em massa) nas condições de: a) 18 KV, 400 rpm e $0,1 \text{ mL.h}^{-1}$ (10A), b) 18 KV, 400 rpm e $0,2 \text{ mL.h}^{-1}$ (11A), c) 24 KV, 400 rpm e $0,2 \text{ mL.h}^{-1}$ (12A). Todas as micrografias possuem aumento de 20.000x.

4.1.2- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): nanofibras de PVOH obtidas a partir da eletrofiação das soluções aquosas de PVOH (18% em massa)

4.1.2.1 – Variação da velocidade de injeção da solução e do campo elétrico aplicado

Com o objetivo de verificar o efeito do aumento da concentração do polímero na morfologia das fibras, foram preparadas nanofibras a partir da eletrofiação das soluções aquosas de PVOH (18% em massa). A Tabela 4.2 mostra os valores de diâmetros médios, os desvios-padrão e resume as condições experimentais utilizadas. Nas Figuras 4.5 *a-f* encontram-se as micrografias das nanofibras preparadas em diferentes condições de campo elétrico aplicado e velocidade de injeção.

TABELA 4.2 – Diâmetros médios e desvios-padrão das nanofibras de PVOH obtidas a partir da eletrofiação das soluções aquosas de PVOH (18% em massa).

Nanofibra	Velocidade de injeção (mL.h ⁻¹)	Campo elétrico aplicado (KV.cm ⁻¹)	Desvio Padrão (nm)	Diâmetro médio (nm)
1B	0,1	1,4	39	138
2B	0,1	2,0	30	114
3B	0,1	2,7	26	118
4B	0,2	1,4	29	115
5B	0,2	2,0	28	122
6B	0,2	2,7	55	155
7B	0,7	1,4	32	100
8B	0,7	2,0	39	109

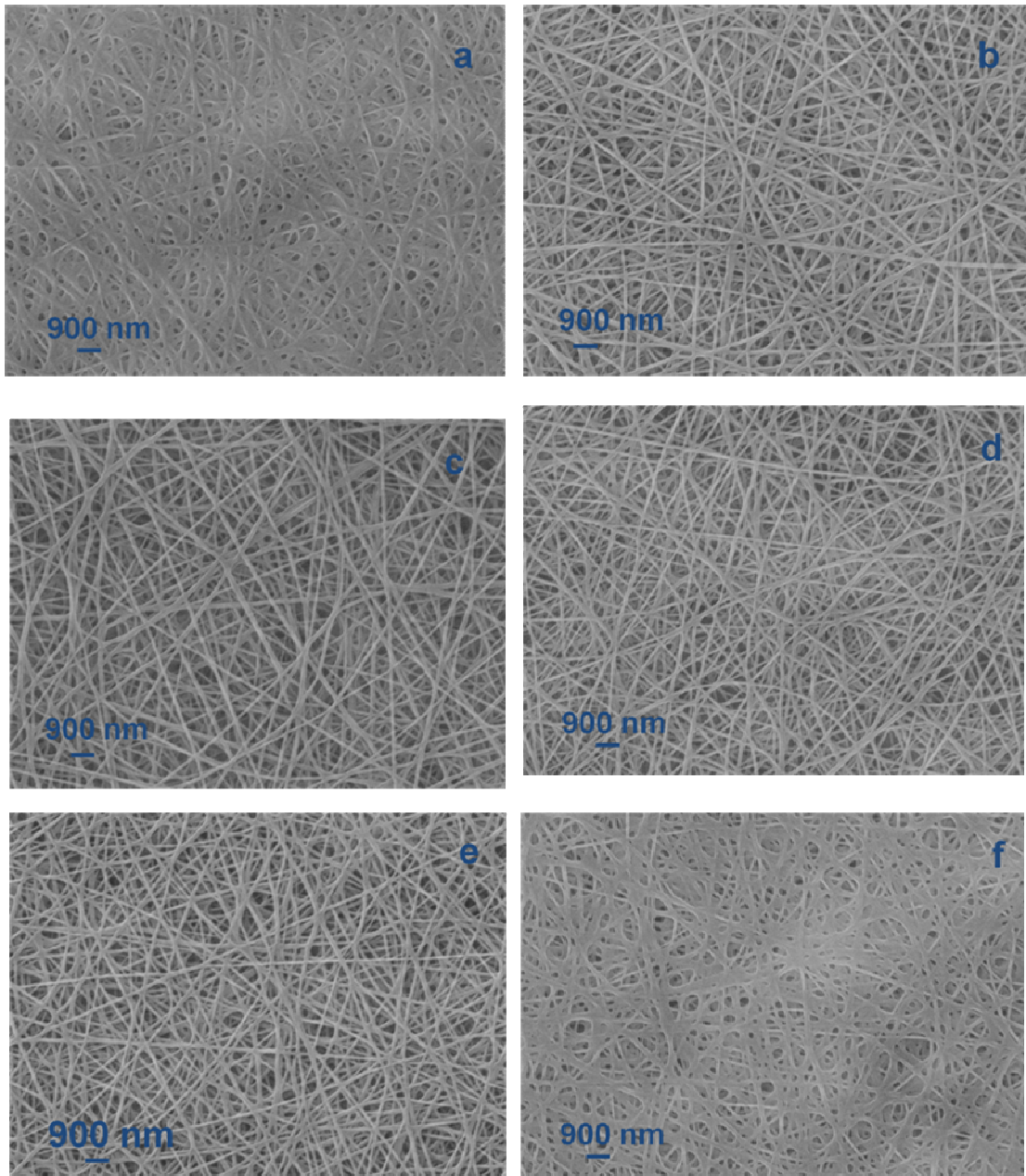


FIGURA 4.5 - Micrografias obtidas por MEV das nanofibras de PVOH obtidas a partir das soluções aquosas de PVOH (18% em massa) nas condições de: a) 14 KV e $0,1 \text{ mL.h}^{-1}$ (1B), b) 20 KV e $0,1 \text{ mL.h}^{-1}$ (2B) c) 27 e $0,1 \text{ mL.h}^{-1}$ (3B), d) 14 KV e $0,2 \text{ mL.h}^{-1}$ (4B), e) 20 KV e $0,2 \text{ mL.h}^{-1}$ (5B); f) 27 KV e $0,2 \text{ mL.h}^{-1}$ (6B). A velocidade de rotação do coletor foi fixada em 200 rpm. Todas as micrografias possuem aumento de 20.000x.

Analisando as Figuras 4.5 *b, c, d, e*, nota-se que estas nanofibras possuem morfologias praticamente idênticas, com orientação aleatória e os seus respectivos valores de diâmetros médios, 114 nm, 118 nm, 115 nm, 122 nm, são muito próximos. Entretanto, ao comparar as imagens das Figuras 4.5 *a, f*, com as das Figuras 4.5 *b,c,d,e*, observa-se que as nanofibras preparadas nas condições de

1,4 KV.cm⁻¹ e 0,1 mL.h⁻¹ (1B), 2,7 KV.cm⁻¹ e 0,2 mL.h⁻¹ (6B), possuem maiores valores de diâmetros médios, 138 nm e 155 nm.

A influência do aumento na velocidade de injeção da solução de PVOH (18% em massa) para 0,7 mL.h⁻¹ está apresentada nas micrografias das Figuras 4.6 a-b. Comparando estas imagens com as das Figuras 4.5 a,b,d,e, observa-se que a morfologia da nanofibra obtida nas condições de 2,0 KV.cm⁻¹, 0,7 mL.h⁻¹ e 200 rpm (8B), foi a única fibra que apresentou algumas contas. ZHANG *et al.*[5] verificaram um comportamento semelhante para as soluções de PVOH (7% em massa) eletrofiadas com um campo elétrico aplicado de 0,5 KV.cm⁻¹. Os autores observaram que o aumento da velocidade de injeção de 0,1 mL.h⁻¹ para 0,3 mL.h⁻¹, resultou em fibras mais heterogêneas com contas. Quando a velocidade de injeção excede um valor crítico, ocorre um deslocamento do balanço de massa resultando num jato instável e fibras com contas são formadas [5].

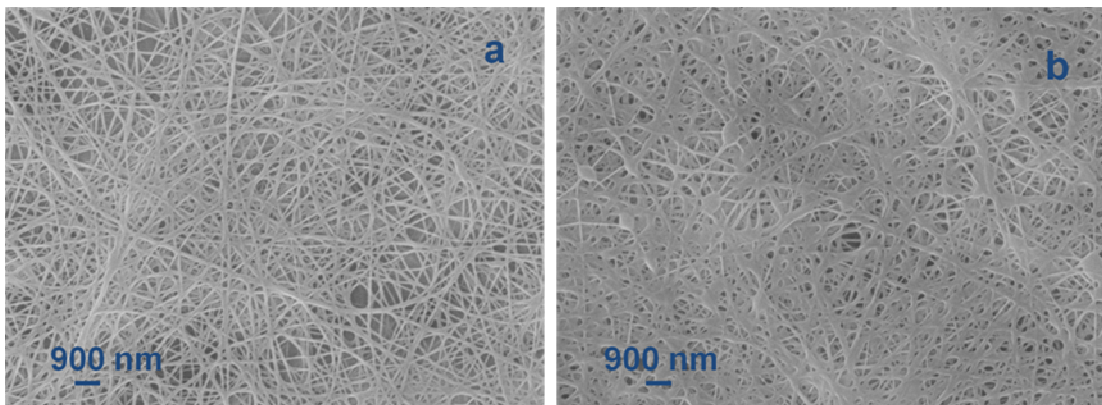


FIGURA 4.6 - Micrografias obtidas por MEV das nanofibras de PVOH obtidas a partir das soluções aquosas de PVOH (18% em massa) nas condições de: a) 14 KV e 0,7 mL.h⁻¹ (7B), b) 20 KV e 0,7 mL.h⁻¹ (8B). A velocidade de rotação do coletor foi fixada em 200 rpm. Todas as micrografias possuem aumento de 20.000x.

Ao comparar-se a morfologia das nanofibras obtidas a partir de soluções aquosas de PVOH (18% em massa), Figura 4.5 a-f e Figura 4.6 a-b, com as obtidas a partir de soluções de PVOH (10% em massa), Figura 4.2 a-f, Figura 4.3 a-c e Figura 4.4 a-c, podemos notar que todas as nanofibras de PVOH (10% em massa) são heterogêneas com muitas contas enquanto que apenas a nanofibra preparada através da eletrofiação da solução de PVOH (18% em massa) nas condições de 2,0 KV.cm⁻¹ e 0,7 mL.h⁻¹ (8B) possui algumas contas. A Tabela 4.3

apresenta os valores de viscosidade e condutividade elétrica das soluções de PVOH (10% em massa) e PVOH (18% em massa).

TABELA 4.3 – Viscosidade e condutividade elétrica das soluções aquosas de PVOH (10% em massa) e PVOH (18% em massa). *Valores obtidos na taxa de cisalhamento de 10 s^{-1} .

Concentração da solução de PVOH (% em massa)	Viscosidade* (Pa.s)	Condutividade elétrica (mS.cm^{-1})
10	0,032	1,05
18	0,190	1,41

Podemos notar nesta tabela, que o aumento da concentração de PVOH de 10 para 18% em massa, resultou num aumento significativo da viscosidade, de 0,032 para 0,190 Pa.s, e um pequeno aumento da condutividade elétrica, de 1,05 para 1,41 mS.cm^{-1} . Neste caso, o parâmetro que mais influência na morfologia das fibras é a concentração ou viscosidade das soluções eletrofiadas.

O efeito da concentração na morfologia das nanofibras foi pesquisado por vários autores [5, 78]. ZHANG *et al.* [5] estudaram a influência da concentração das soluções aquosas de PVOH na morfologia das fibras. Os autores eletrofiaram soluções de PVOH fixando os valores de campo elétrico aplicado e velocidade de injeção em $0,53 \text{ KV.cm}^{-1}$ e $0,2 \text{ mL.h}^{-1}$. Para a concentração de 6%, os autores obtiveram fibras com contas, enquanto que nas concentrações de 6,5%, 7% e 8% obtiveram fibras uniformes. Também, observaram um aumento no diâmetro médio das fibras, de 87 nm para 246 nm, com o aumento da concentração do polímero, de 6% para 8%. Comparando-se os resultados relatados por ZHANG *et al.* [5] com os resultados obtidos para as nanofibras já apresentadas nesta seção, observa-se um comportamento semelhante, pois o aumento da concentração de PVOH, de 10% para 18% em massa, resultou em fibras mais uniformes, sem contas e com maiores valores de diâmetros. Logo, conclui-se que neste caso a concentração do polímero é o parâmetro que determina o tipo de morfologia das nanofibras de PVOH.

4.2 – NANOFIBRAS DE PVOH/Ag

As nanofibras de PVOH/Ag foram preparadas a partir da eletrofiiação das soluções aquosas de PVOH (10% em massa)/AgNO₃ variando-se a quantidade percentual de nitrato de prata. A metodologia escolhida para a preparação destes materiais é mais simples do que as sínteses que usam reagentes redutores para os íons Ag⁺, tais como borohidreto de sódio e citrato de sódio, além de possibilitar a obtenção de nanopartículas de prata aproximadamente esféricas com diâmetros menores que 10 nm [15,20].

4.2.1- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o objetivo de se investigar a morfologia das nanofibras de PVOH/Ag, foram obtidas as micrografias através da microscopia eletrônica de varredura. Nas Figuras 4.7 *a-b*, 4.8 *a-b*, 4.9 *a-b* e 4.10 *a-b* estão apresentadas as micrografias das nanofibras contendo 0,0; 6,0; 11,3 e 20,0% em massa de Ag (massa seca de Ag/massa seca de PVOH) e os seus respectivos histogramas. Todas as micrografias possuem aumento de 20.000 vezes.

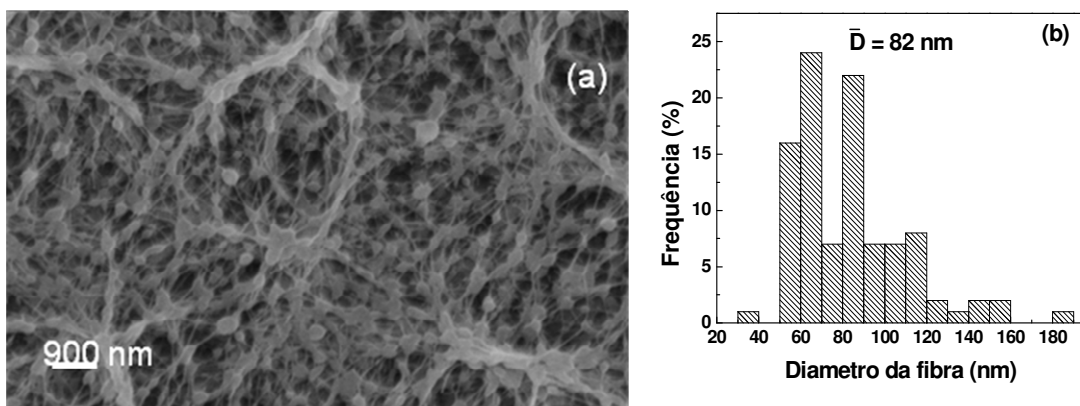


FIGURA 4.7- a) Micrografia obtida por MEV da nanofibra de PVOH; b) histograma da nanofibra de PVOH preparada nas condições de 15 KV; 10 cm e 0,02 mL.h⁻¹.

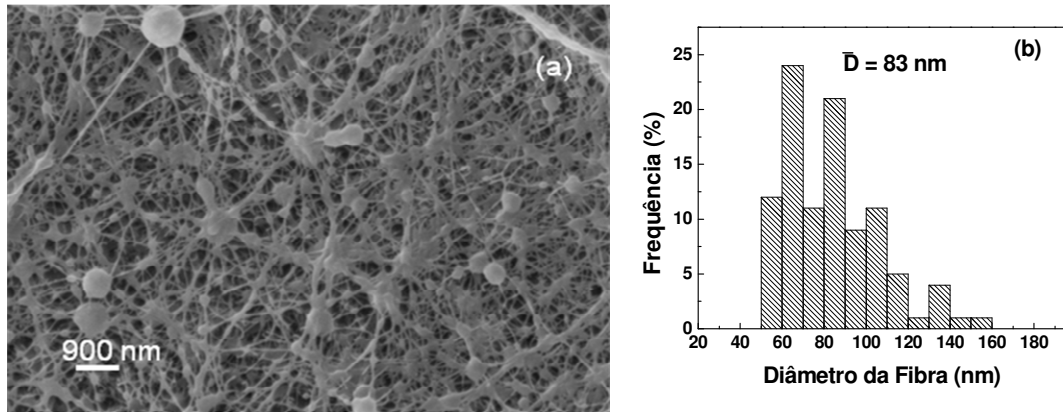


FIGURA 4.8 - a) Micrografia obtida por MEV da fibra de PVOH/Ag (6,0% em massa); b) histograma da fibra de PVOH/Ag (6,0% em massa), preparada nas condições de 20,1 KV; 10 cm e $0,02 \text{ mL.h}^{-1}$.

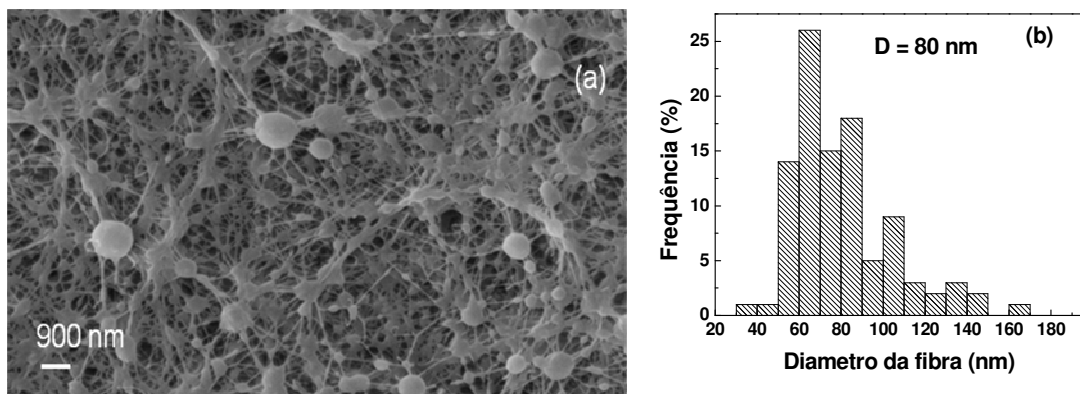


FIGURA 4.9 – a) Micrografia obtida por MEV da fibra de PVOH/Ag (11,3% em massa); b) histograma da nanofibra de PVOH/Ag (11,3% em massa), preparada nas condições de 20,5 KV; 10 cm e $0,02 \text{ mL.h}^{-1}$.

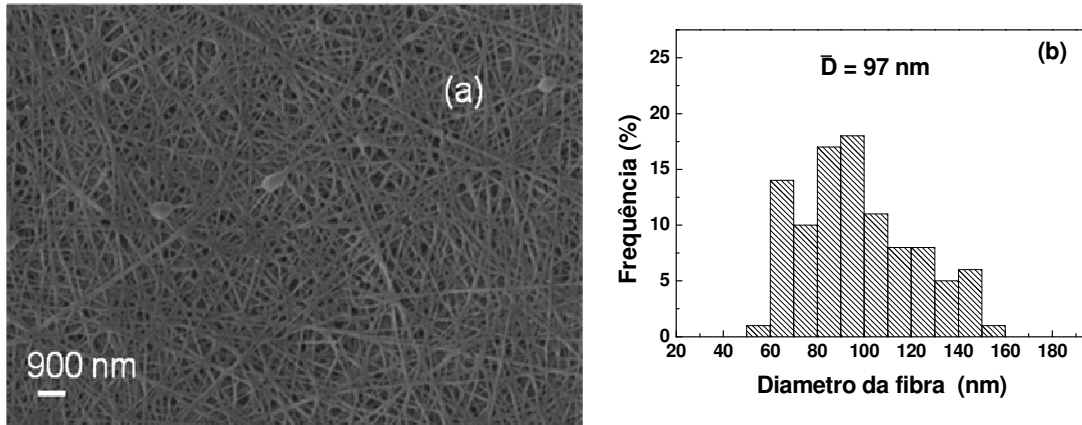


FIGURA 4.10 – a) Micrografia obtida por MEV da fibra de PVOH/Ag (20,0% em massa); b) histograma da nanofibra de PVOH/Ag (20,0% em massa), preparada nas condições de 24 KV; 10 cm e 0,02 mL.h⁻¹.

Podemos observar nestas imagens, que as nanofibras com menores quantidades de Ag, 0,0; 6,0 e 11,3% em massa, possuem orientação aleatória e muitas contas. Entretanto, para a nanofibra com maior quantidade de Ag, 20,0% em massa, o número de contas é muito pequeno. Nota-se também, que para todas as fibras a distribuição de diâmetros ficou entre 50 e 160 nm com diâmetros médios na faixa de 80 a 97nm. Comparando-se estes resultados com os resultados obtidos por JIN *et al.* [99], para os nanocompósitos de PVOH/Ag, com 0,0; 0,25; 0,6 e 1,1% em massa de Ag, observa-se que os autores obtiveram nanofibras sem contas e com diâmetros médios um pouco maiores do que os obtidos no presente trabalho, 200, 170, 160 e 120 nm, respectivamente. Esta pequena diferença deve-se a maior concentração de PVOH usada por JIN *et al.* [99], 12% em massa, visto que os valores dos demais parâmetros de eletrospiação foram muito próximas aos usados neste trabalho, 20 KV e 11,5 cm.

A presença de contas nas nanofibras foi reportada por FONG *et al.* [71]. Os autores [71] investigaram a influência das propriedades da solução de poli(óxido de etileno) na densidade de contas das nanofibras. Os autores observaram que a morfologia das nanofibras pode mudar de nanofibras com contas para nanofibras uniformes, ou com baixa densidade de contas, através do aumento da viscosidade da solução, adição de sais ou uso de um solvente com baixa tensão superficial [71]. Porém, no presente trabalho, a água foi usada como solvente em todas as soluções e os valores das viscosidades estão muito próximos (Tabela

4.4). Logo, esses dois parâmetros podem ser negligenciados para os resultados observados.

TABELA 4.4 – Campo elétrico aplicado, parâmetros das soluções, diâmetro médio das nanofibras PVOH/Ag e os seus respectivos desvios-padrão.

Porcentagem de Ag (massa seca de Ag/ massa seca de PVOH)	Campo elétrico aplicado (KV.cm ⁻¹)	Viscosidade (Pa.s)	Condutividade elétrica (mS.cm ⁻¹)	Desvio Padrão (nm)	Diâmetro médio (nm)
0,0	1,50	0,028	1,25	27	82
6,0	2,01	0,020	13,0	23	83
11,3	2,05	0,023	13,1	25	80
20,0	2,40	0,026	21,9	24	97

Neste caso, os dois parâmetros que mudam significativamente e podem influenciar na morfologia das nanofibras são o campo elétrico aplicado e a condutividade elétrica das soluções. Nota-se na Tabela 4.4, que com o aumento da quantidade de Ag de 0,0 para 20,0% em massa, ocorre o aumento da densidade de cargas e, conseqüentemente, os valores de condutividade elétrica das soluções aumentam de 1,25 para 21,9 mS.cm⁻¹, resultando em fibras mais uniformes. A influência dos sais no aumento da densidade de cargas das soluções eletrofiadas é muito conhecido na literatura [2,99]. Este efeito faz com que a força de alongação seja maior, permitindo que se obtenham fibras mais finas, devido a repulsão do excesso de cargas [2,99]. Este resultado mostra que para baixas concentrações de PVOH, a produção de fibras uniformes de PVOH/Ag é mais fácil de ser obtida com altos carregamentos de Ag do que com baixos carregamentos.

O outro parâmetro que pode influenciar na morfologia das nanofibras de PVOH/Ag é o campo elétrico aplicado. Segundo LI e XIA [2] com o aumento do campo elétrico aplicado há uma tendência em aumentar a densidade de contos nas nanofibras. Contudo, no nosso estudo essa tendência não foi observada, pois com

um pequeno aumento no campo elétrico aplicado, de 1,5 para 2,4 KV.cm⁻¹, o número de contas diminuiu. Neste caso, os resultados obtidos mostram que o campo elétrico aplicado é menos importante do que a condutividade elétrica da solução na morfologia final das fibras.

4.2.2 - Difração de Raios X (DRX)

Nas Figuras 4.11 *a-d* encontram-se os difratogramas de raios X das nanofibras de PVOH e PVOH/Ag, nos quais os picos relativos às fases PVOH, Ag e AgNO₃ estão marcados.

Analisando os difratogramas, observa-se que para a nanofibra de PVOH (Figura 4.11 *a*) os picos da fase PVOH aparecem claramente em $2\Theta = 11,5$; $19,8$; $22,0$ e $40,5^\circ$ [14,16]. Para as nanofibras de PVOH/Ag (Figuras 4.11 *b-d*), todos os picos do PVOH eletrofiado estão presentes em $2\Theta = 11,5$, $19,8$, $22,0$ e $40,5^\circ$, indicando que a presença da prata não impediu a cristalização da fase PVOH.

Para todas as nanofibras de PVOH/Ag, verifica-se um pico em $2\Theta = 24,1^\circ$, o qual é atribuído a presença do AgNO₃. Este resultado indica que alguns íons Ag⁺ não foram reduzidos para formar nanopartículas de Ag. Contudo, a presença do pico em $2\Theta = 37,8$ sugere a presença das partículas de prata [105]. Para a nanofibra de PVOH, dois picos aparecem em $2\Theta = 44,5$ e $64,8^\circ$, correspondentes a folha de alumínio usada como substrato para as nanofibras. Observa-se também, para as nanofibras de PVOH/Ag que esses picos têm aproximadamente os mesmos valores dos picos da prata metálica ($2\Theta = 45,3$ e $64,5^\circ$) e podem estar sobrepostos à esses picos [105].

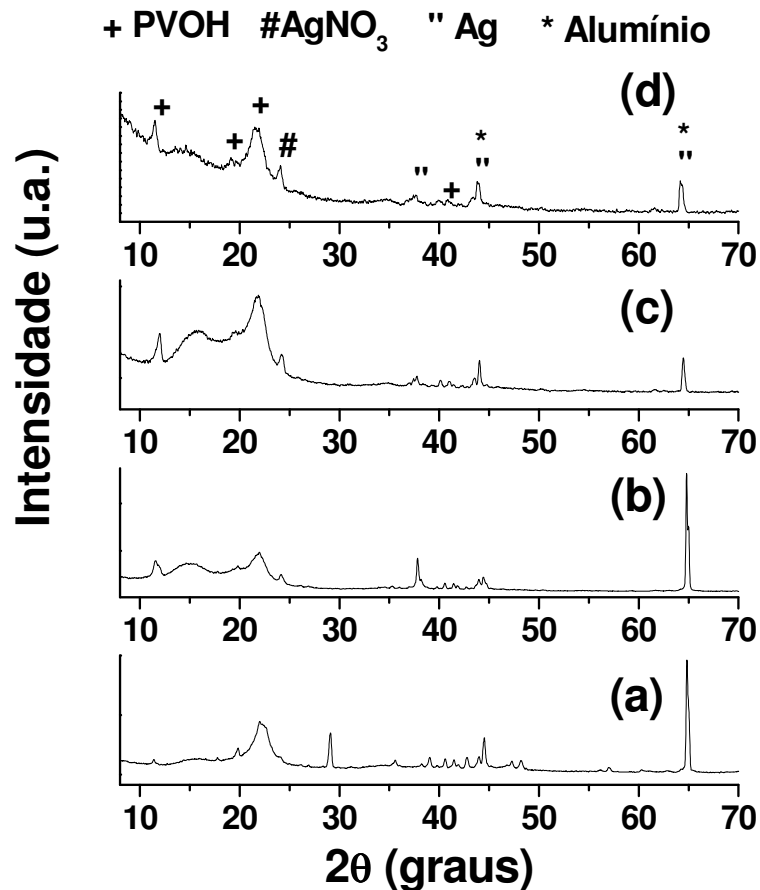


FIGURA 4.11- Difratomogramas de raios X: a) nanofibra de PVOH, b) nanofibra de PVOH/Ag (6% em massa), c) nanofibra de PVOH/Ag (11,3% em massa) e d) nanofibra de PVOH/Ag (20% em massa).

4.2.3 - Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A fim de verificar a distribuição das nanopartículas de Ag ao longo das nanofibras, foram obtidos o mapeamento de EDS, o espectro de EDS e a análise elementar da nanofibra de PVOH/Ag (20% em massa), os quais estão apresentados nas Figuras 4.12 *b-c* e na Tabela 4.5. Pode-se observar no mapeamento de EDS, que a distribuição do elemento Ag é uniforme, indicando que as fibras são homogêneas e sem segregação de fases. Também, observa-se na Figura 4.12 *c* e na Tabela 4.5, que a análise elementar do espectro de EDS confirma a presença da prata (Ag) na nanofibra. A alta porcentagem atômica encontrada para o alumínio é devido ao uso da folha de alumínio como suporte para a preparação das nanofibras.

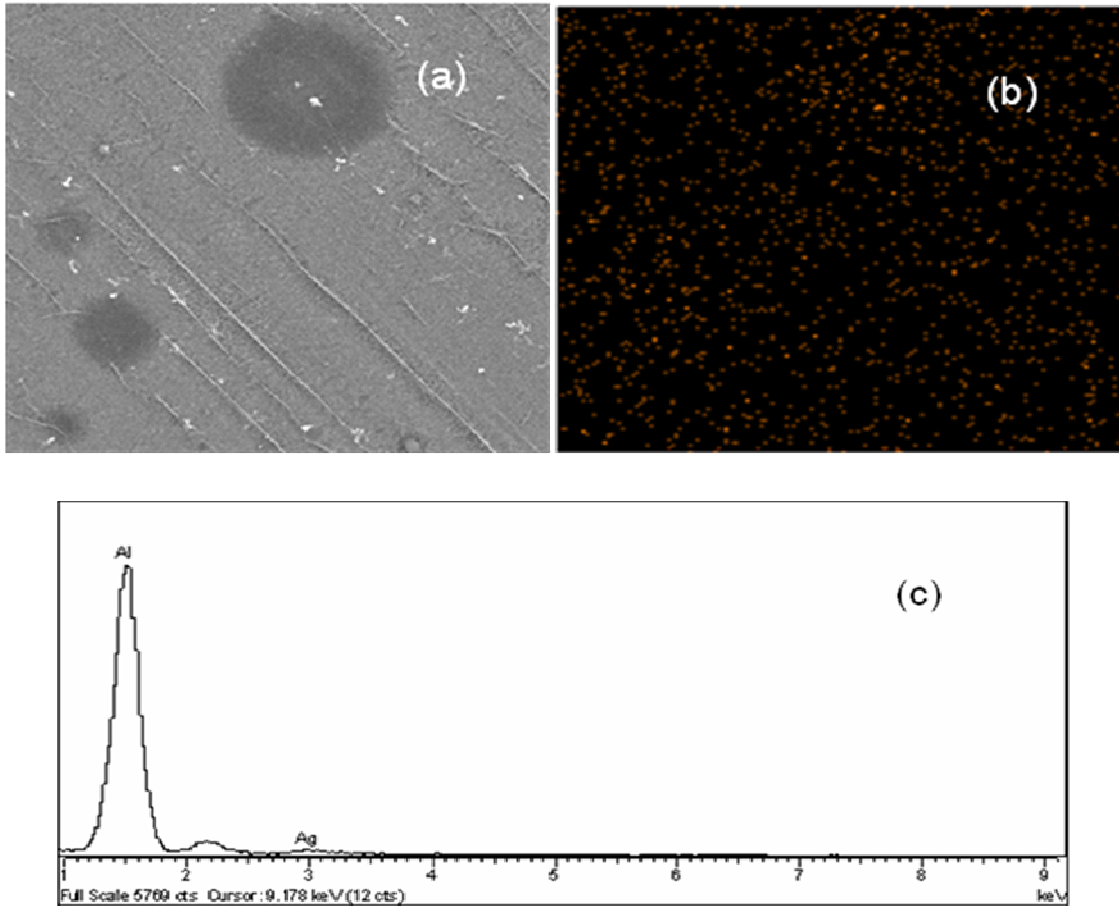


FIGURA 4.12 - a) Micrografia usada no mapeamento por EDS, b) Mapeamento por EDS de Ag da nanofibra de PVOH/Ag (20% em massa) e c) Espectro de EDS da nanofibra de PVOH/Ag (20% em massa).

TABELA 4.5 - Análise elementar da nanofibra de PVOH/Ag (20% em massa).

Elemento	Porcentagem em peso (%)	Porcentagem atômica (%)
Al K	95,19	98,75
Ag L	4,81	1,25
Total	100,00	100,00

4.2.4 – Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-Vis

Com o objetivo de verificar a presença das nanopartículas de prata nas nanofibras e caracterizá-las quanto as suas propriedades ópticas, foram obtidos os espectros de reflectância difusa no UV-Vis da nanofibra de PVOH (Figura 4.13) e das nanofibras de PVOH/Ag (Figura 4.14). Estes são análogos aos espectros de absorção no UV-vis das soluções aquosas contendo nanopartículas de prata (AgNPs), nos quais as AgNPs possuem um *plasmon* característico em 420 nm [27,99]. Como a redução do sal de nitrato de prata em solução aquosa de PVOH ocorre antes e durante o experimento de eletrofiação [7,15,20,99], a determinação na região do UV-Vis das AgNPs após a preparação das nanofibras é uma maneira de garantir que as nanopartículas geradas sejam detectadas nesta região do espectro eletromagnético.

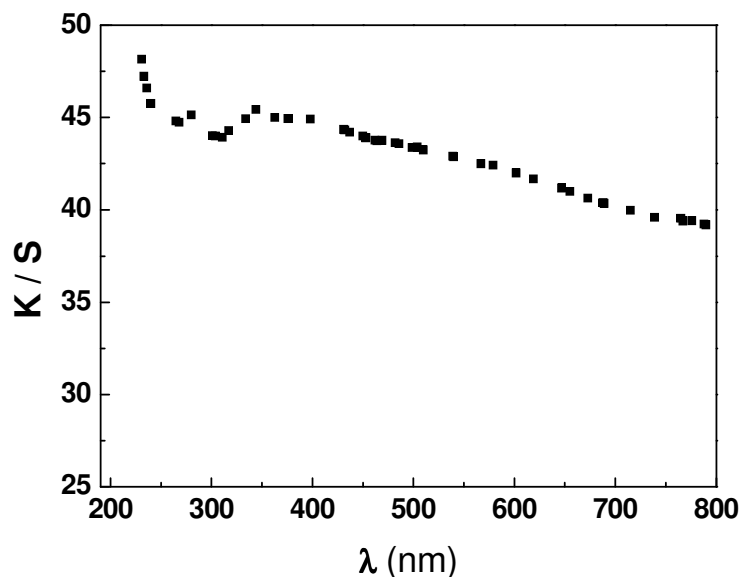


FIGURA 4.13 – Espectro de reflectância difusa no UV-Vis da nanofibra de PVOH.

Analisando-se os espectros, podemos observar que a fibra de PVOH tem maior capacidade de absorver a luz UV-Vis do que as fibras de PVOH/Ag. Para as nanofibras de PVOH/Ag, nota-se a absorção das nanopartículas de prata em 420-425 nm, mostrando que uma grande porcentagem do sal de nitrato de prata (AgNO_3) foi reduzido a AgNPs sem qualquer tratamento posterior. Observa-se também, que

a absorção das nanopartículas de Ag em aproximadamente 420-425nm para a nanofibra de PVOH/Ag (20% em massa) foi maior do que as nanofibras com 6,0 e 11,3% em massa de Ag. Estes resultados confirmam a presença das nanopartículas de Ag nas nanofibras de PVOH/Ag.

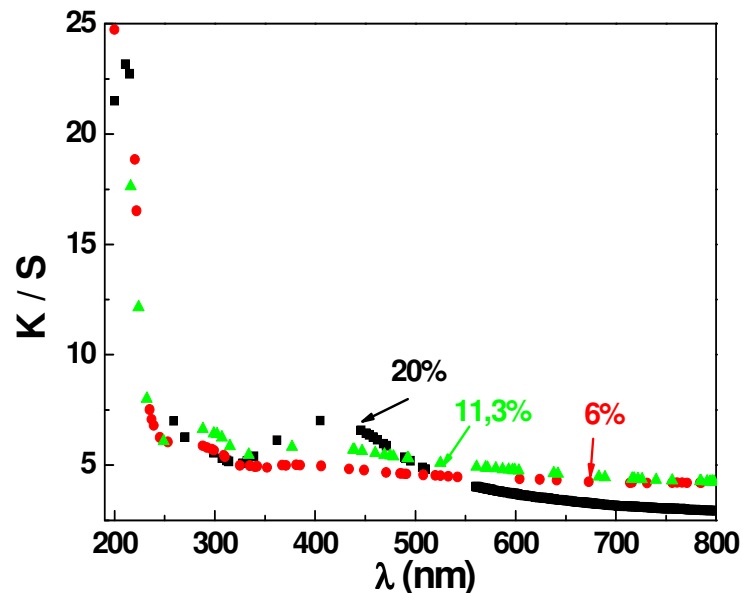


FIGURA 4.14 – Espectros de reflectância difusa no UV-Vis das nanofibras: PVOH/Ag (20% em massa), PVOH/Ag (11,3% em massa) e PVOH/Ag (6,0% em massa).

4.2.5 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Nas Figuras 4.15 *a-c* são apresentadas as micrografias obtidas por MET da nanofibra de PVOH/Ag (20% em massa) e na Figura 4.15 *d* é mostrada uma região onde existe um aglomerado das nanopartículas de Ag.

Analisando as Figuras 4.15 *a-c*, observa-se que as nanopartículas de prata estão localizadas internamente e externamente às fibras. Entretanto, na região destacada da Figura 4.15 *c*, nota-se a presença de um aglomerado de prata, mostrando que apesar da boa dispersão das nanopartículas de prata nas fibras, existem algumas regiões com aglomerados. Este aglomerado (Figura 4.15 *d*) possui nanopartículas de prata aproximadamente esféricas com diâmetros na faixa de 3,6 nm a 8,0 nm, cujo valor médio é de 5,8 nm. O valor de diâmetro médio obtido no

presente trabalho, 5,8 nm, está muito próximo dos valores dos diâmetros médios das nanopartículas de prata esféricas obtidos por JIN *et al.* [99], na faixa de 3,1 nm a 5,8 nm. Estes resultados confirmam a presença das nanopartículas de prata nas fibras de PVOH e demonstram que a metodologia utilizada para a preparação das nanofibras de PVOH/Ag, sem o uso de reagentes redutores, foi eficiente para obter nanopartículas de prata com o diâmetro desejado e com boa dispersão. Neste caso, os íons Ag^+ foram reduzidos a nanopartículas de Ag durante o experimento de eletrofiliação e também pelo PVOH [7,15,99].

O PVOH possui pares de elétrons livres dos grupos hidroxilas, os quais podem se coordenar aos íons Ag^+ , reduzindo-os a prata metálica. Além de agente redutor, as cadeias do PVOH também podem atuar como estabilizadoras dos íons Ag^+ , impedindo estericamente o crescimento e a nucleação das nanopartículas de Ag [7,15,99]. Já a redução durante o experimento de eletrofiliação, deve-se ao fato de que a agulha da seringa usada é composta de ferro (Fe^0), que em contato com a solução de PVOH/ AgNO_3 pode reduzir os íons Ag^+ a Ag^0 [7,15,99].

Segundo LEE *et al.* [7] a redução dos íons Ag^+ durante o experimento de eletrofiliação depende da solução, pois para as soluções de PVP, PAN e PU com AgNO_3 , este comportamento não foi observado [7].

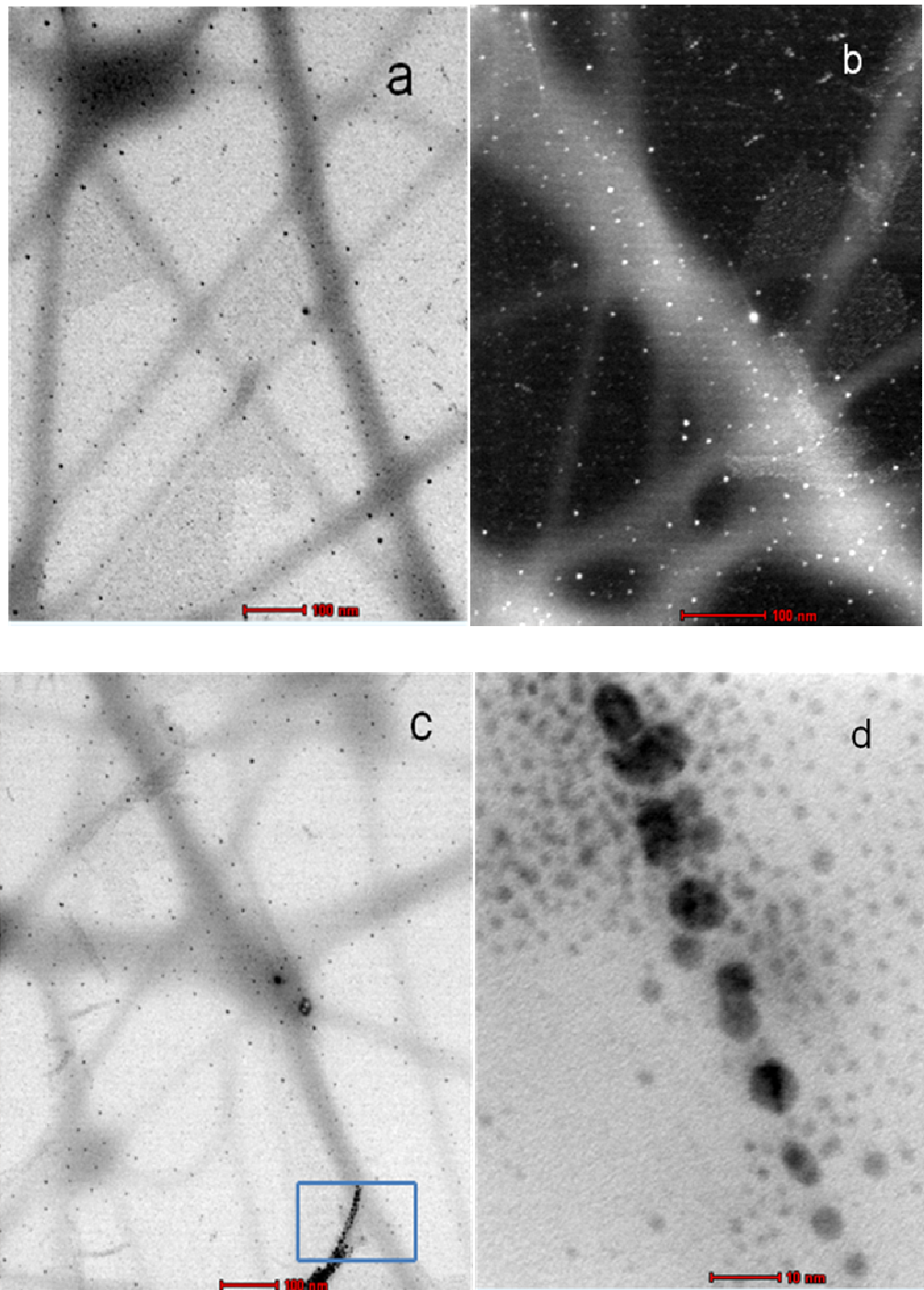


FIGURA 4.15 - a) Micrografia de campo claro obtida por MET da fibra de PVOH/Ag (20% em massa), b) Micrografia de campo escuro obtida por MET da fibra de PVOH/Ag (20% em massa), c) Micrografia de campo claro obtida por MET da fibra de PVOH/Ag (20% em massa) destacando uma região onde ocorre a presença de aglomerados das nanopartículas de Ag, d) Micrografia de campo claro obtida por MET de um aglomerado das nanopartículas de Ag na nanofibra de PVOH/Ag (20% em massa).

4.2.6 – Caracterização da atividade antibacteriana da fibra de PVOH/Ag

A fim de testar a atividade antibacteriana da nanofibra de PVOH/Ag frente às bactérias Gram-positiva *Staphylococcus aureus* e Gram-negativa *Escherichia coli*, o método de diluição em placas para contagem das colônias bacterianas foi utilizado. O espalhamento em placa foi escolhido como metodologia de inoculação das bactérias. Nesta metodologia, uma alíquota da solução de bactéria é distribuída na superfície do meio de cultura solidificado e somente depois da sua completa secagem, é adicionada a amostra a ser testada, garantindo assim que o polímero não tenha contato com o meio líquido, logo não se solubilize. Além disso, o PVOH usado neste trabalho é solúvel em água somente com o aquecimento em temperaturas acima de 60 °C [16].

A Tabela 4.6 mostra os resultados obtidos para a nanofibra de PVOH/Ag (20% em massa), onde verifica-se que a eficácia antibacteriana (EAB%) da fibra de PVOH/Ag é um pouco maior para a *S. aureus*, 87,8%, do que para a *E. coli*, 85,0%.

Como o PVOH nunca foi relatado na literatura como material bactericida [14,16,17], a atividade das nanofibras testadas deve-se a presença das nanopartículas de prata [21,22]. Entretanto, para sua comprovação, foi feito o ensaio microbiológico com a fibra de PVOH, através do método de formação de halos de inibição (não mostrado aqui) [107], onde observou-se que nas fibras do polímero não houve a formação de zonas de inibição tanto para a *E. coli* quanto para a *S. Aureus*. Logo, comprovou-se que o PVOH não possui atividade antibacteriana.

Estes resultados demonstram que os nanocompósitos de PVOH/Ag possuem forte atividade antibacteriana frente aos dois microorganismos testados. Um comportamento semelhante foi observado por XU *et al.* [105] para as nanofibras de PLA/Ag. Os autores obtiveram valores de eficácias antibacterianas de 98,5% e 94,2%, para a *S. aureus* e a *E. coli*. Esta pequena diferença foi atribuída à constituição da parede celular bacteriana [105].

TABELA 4.6. Teste da atividade antibacteriana da nanofibra de PVOH/Ag (20% em massa) com as bactérias *E. coli* e *S. aureus*.

Bactéria	Células sobreviventes (UFC.mL ⁻¹) no controle após 48h	Células sobreviventes (UFC.mL ⁻¹) na fibra de PVOH/Ag (20% em massa) após 48h	EAB (%) da fibra de PVOH/Ag (20% em massa) após 48h
<i>Staphylococcus aureus</i>	9.10 ⁸	11.10 ⁷	87,8
<i>Escherichia coli</i>	2.10 ⁸	3.10 ⁷	85,0

4.3 - NANOFIBRAS DE PVOH/TiO₂ anatase (comercial)

Apesar de a prata ser o material bactericida mais utilizado na literatura, o TiO₂ anatase tem destaque, inclusive pelo fato de ser insolúvel em meio aquoso, o que é interessante para aplicações nas quais o nanocompósito tenha contato com a água, pois nestas condições o íon Ag⁺ pode migrar para o meio aquoso, diminuindo ou perdendo a sua atividade a longo prazo [105]. No entanto, o processo de ação bactericida do TiO₂ é bastante diferente, envolvendo a irradiação com luz ultravioleta, o que pode levar a outros efeitos sobre a nanofibra de PVOH, como por exemplo, a degradação do polímero. Assim, nesta etapa foi feita uma medida indireta da atividade antibacteriana das nanofibras PVOH/TiO₂ anatase (comercial) através do experimento de fotodegradação da Rodamina B.

4.3.1- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A investigação morfológica das seis nanofibras de PVOH/TiO₂, contendo de 0,0 a 30,0% de TiO₂ (massa seca de TiO₂ / massa seca de PVOH), foi realizada por medidas de microscopia eletrônica de varredura. Nas Figuras 4.16 a-b, 4.17 a-b, 4.18 a-b, 4.19 a-b, 4.20 a-b e 4.21 a-b encontram-se as micrografias das fibras contendo 0,0; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0 e 30,0% de TiO₂ e os seus respectivos histogramas. Todas as micrografias possuem aumento de 10.000 vezes.

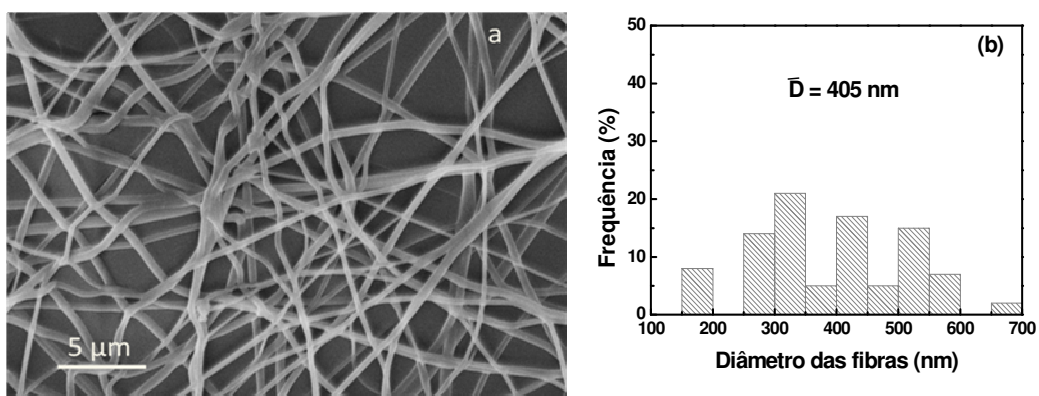


FIGURA 4.16 - a) Micrografia obtida por MEV da fibra de PVOH puro; b) histograma da fibra de PVOH puro, nas condições de 8 KV, 10 cm e 0,7 mL.h⁻¹.

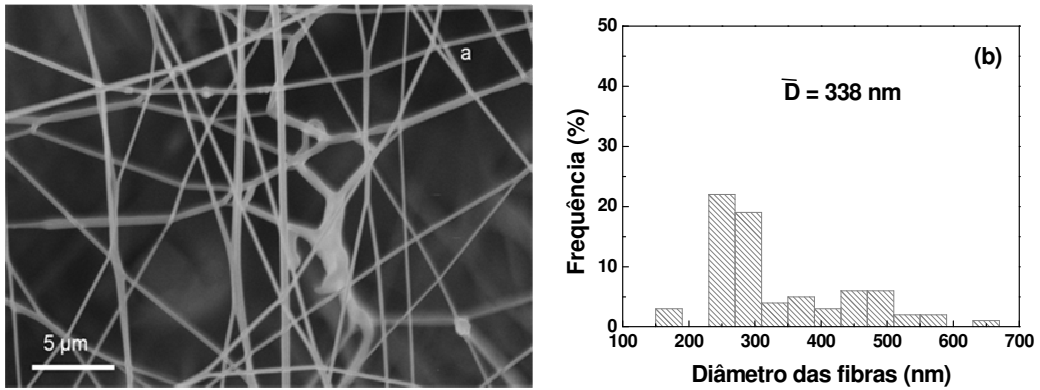


FIGURA 4.17 - a) Micrografia obtida por MEV da fibra de PVOH/TiO₂ (2,5% em massa); b) histograma da fibra de PVOH/TiO₂ (2,5% em massa), nas condições de 8 KV, 10 cm e 0,7 mL.h⁻¹.

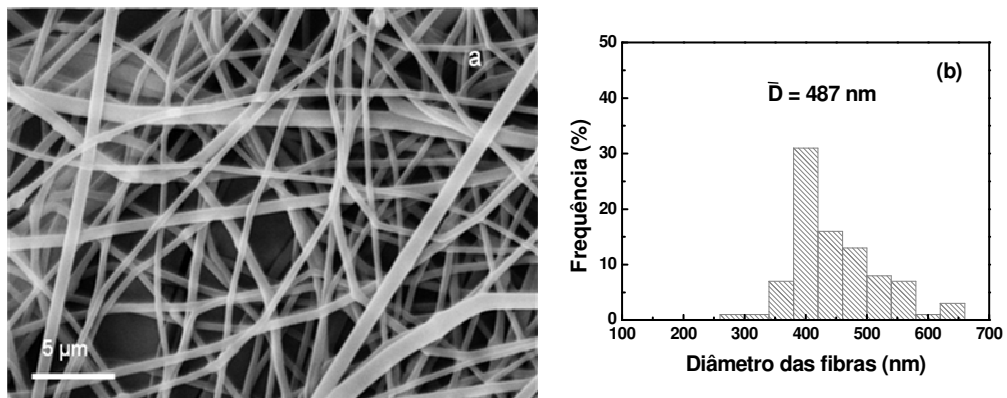


FIGURA 4.18 - a) Micrografia obtida por MEV da fibra de PVOH/TiO₂ (5,0% em massa); b) histograma da fibra de PVOH/TiO₂ (5,0% em massa) nas condições de 8 KV, 10 cm e 0,7 mL.h⁻¹.

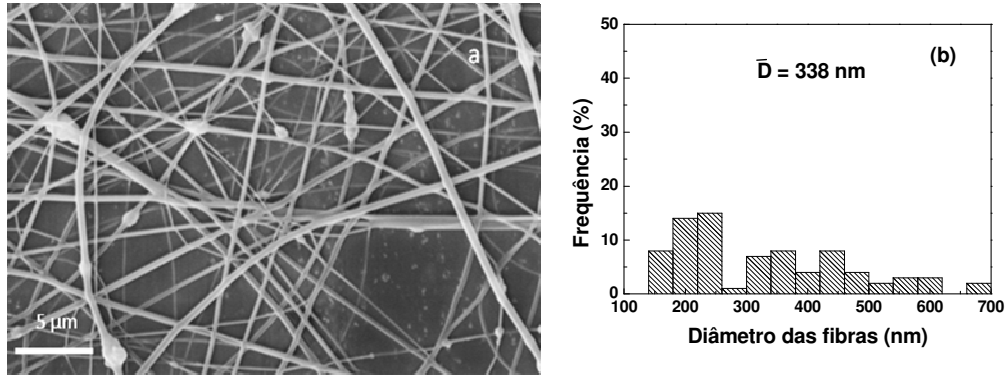


FIGURA 4.19 - a) Micrografia obtida por MEV da fibra de PVOH/TiO₂ (10,0% em massa); b) histograma da fibra de PVOH/TiO₂ (10,0% em massa) nas condições de 8,4 KV, 8 cm e 0,7 mL.h⁻¹.

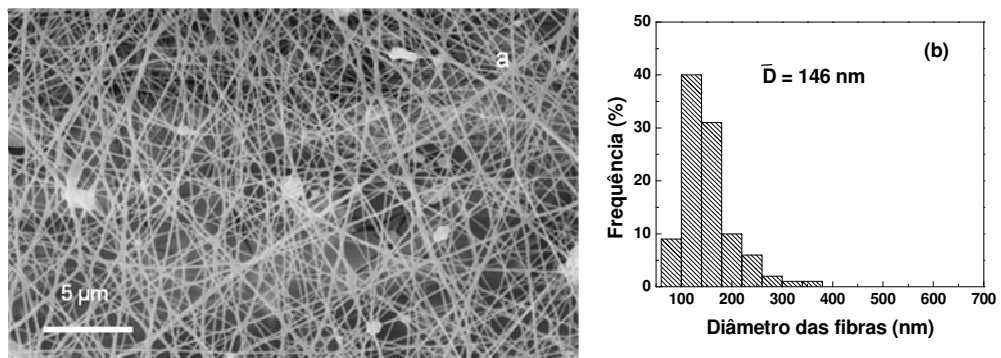


FIGURA 4.20 - a) Micrografia obtida por MEV da fibra de PVOH/TiO₂ (20,0% em massa); b) histograma da fibra de PVOH/TiO₂ (20,0% em massa) nas condições de 13,6 KV, 8 cm e 0,7 mL.h⁻¹.

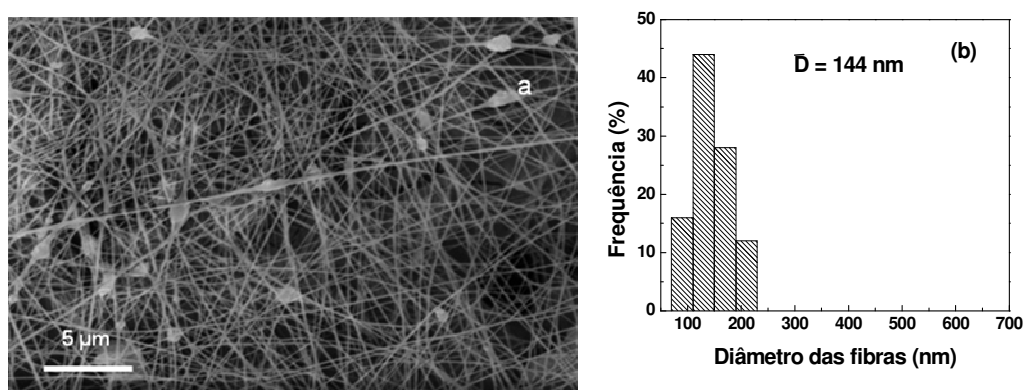


FIGURA 4.21 - a) Micrografia obtida por MEV da fibra de PVOH/TiO₂ (30,0% em massa); b) histograma da fibra de PVOH/TiO₂ (30,0% em massa) nas condições de 14,0 KV, 8 cm e 0,7 mL.h⁻¹.

Analisando as imagens, pode-se observar que para a maioria das fibras a seção transversal é uniforme na maior parte do seu comprimento. Nota-se também, que todas as fibras apresentam morfologias semelhantes. Entretanto, nas fibras com menores carregamentos de TiO_2 , 0,0; 2,5 e 5,0%, o número de contas observado foi menor que nas fibras com maiores carregamentos de TiO_2 , 10,0; 20,0 e 30,0%. Isto provavelmente deve-se ao fato de que, para maiores carregamentos de TiO_2 , houve uma instabilidade inicial na gota [13]. Também, não houve segregação de fases, indicando que provavelmente existe uma boa distribuição das nanopartículas.

Ao comparar-se os valores obtidos para a distribuição de diâmetros das fibras, observa-se que, nas fibras com menores quantidades de TiO_2 , 0,0; 2,5; 5,0 e 10,0%, os diâmetros ficaram entre 200 e 600nm, enquanto que nas amostras com maiores porcentagens de TiO_2 , 20,0 e 30,0%, os valores de diâmetros mostraram uma pequena redução, de 60 a 350 nm e de 70 a 230 nm, respectivamente. Neste caso, os dois parâmetros que podem influenciar no diâmetro das fibras são o campo elétrico aplicado e a viscosidade das soluções. Os valores do campo elétrico aplicado, viscosidade e condutividade elétrica das soluções de PVOH/ TiO_2 anatase estão apresentados na Tabela 4.7.

TABELA 4.7 - Campo elétrico aplicado, parâmetros das soluções de PVOH/ TiO_2 anatase, diâmetro médio das nanofibras e os seus respectivos desvios-padrão.

Porcentagem de TiO_2 anatase (massa seca de TiO_2 /massa seca de PVOH)	Campo elétrico aplicado (KV.cm^{-1})	Viscosidade (Pa.s)	Condutividade elétrica (mS.cm^{-1})	Desvio Padrão (nm)	Diâmetro médio (nm)
0,0	0,80	1,31	1,52	164	405
2,5	0,80	0,65	1,58	104	338
5,0	0,80	0,65	1,61	154	487
10,0	1,08	0,34	1,62	145	338
20,0	1,70	0,33	1,64	53	146
30,0	1,75	0,19	1,64	33	144

Pela análise da Tabela 4.7, pode-se observar que o campo elétrico necessário para formar o cone de Taylor, aproximadamente $1,7 \text{ kV.cm}^{-1}$, nas amostras com menores valores de diâmetros médios foi maior do que nas amostras com maiores valores de diâmetros médios, $0,8$ e $1,1 \text{ kV.cm}^{-1}$. Entretanto, alguns trabalhos mostram que existe uma controvérsia em relação ao efeito do campo elétrico no diâmetro das fibras. ZHANG *et al.* [5] verificaram que para uma solução de PVOH (7,4% em massa), o aumento do campo elétrico, de $0,33$ para $0,87 \text{ kV.cm}^{-1}$, fez com que o diâmetro médio das fibras sofresse um pequeno aumento, de 218 para 254 nm . Porém, SUPAPHOL e CHUANGCHOTE [108] demonstraram que o aumento do campo elétrico aplicado, de $0,83$ para $1,67 \text{ kV.cm}^{-1}$, resultou na diminuição do diâmetro médio das fibras de PVOH (14% p/v).

Apesar de o campo elétrico aplicado influenciar na morfologia e no diâmetro das fibras, os resultados obtidos para o nanocompósito de PVOH/TiO₂ indicam que o principal parâmetro que influencia no diâmetro médio das fibras é a viscosidade das soluções (Tabela 4.7). Como pode ser observado pela Tabela 4.7, os valores de viscosidade foram menores para as amostras com 20 e 30% de TiO₂, $0,33$ e $0,19 \text{ Pa.s}$, do que para as amostras com 0,0; 2,5; 5,0 e 10,0% de TiO₂, $1,31$; $0,65$; $0,66$ e $0,34 \text{ Pa.s}$. Este decréscimo mostra que há uma boa interação entre o PVOH e as nanopartículas de TiO₂, resultando numa boa dispersão do TiO₂ na matriz de PVOH e diminuindo a coesão na rede do PVOH. Isto indica que para os carregamentos com maiores concentrações de nanopartículas, estas podem interferir com maior intensidade, deformando a fibra ou diminuindo o diâmetro da fibra [13].

Um comportamento semelhante foi observado por ZHANG *et al.*[5] ao estudarem o efeito da viscosidade das soluções de PVOH na morfologia e no diâmetro das nanofibras. Os autores verificaram que o aumento da viscosidade das soluções de $0,07$ para $0,23 \text{ Pa.s}$ fez com que a morfologia das fibras ficasse mais uniformes e sem contos, aumentando o diâmetro médio das nanofibras, de 87 para 246 nm .

4.3.2 - Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X do pó de TiO_2 , do pó de PVOH, da fibra de PVOH e das fibras de PVOH/ TiO_2 estão apresentados nas Figuras 4.22 a-e e 4.23 a-c. Como pode ser observado, o difratograma de raios X do pó de TiO_2 apresenta apenas os picos da fase cristalina anatase em $2\theta = 25,3; 37,8; 48,1; 53,9; 55,1$ e $62,8^\circ$ [35]. Comparando-se o difratograma da fibra de PVOH com o do pó de PVOH, observa-se uma inversão de picos em $2\theta = 19,9$ e $23,2^\circ$. Essa diferença indica que houve um processo de texturização da fibra, corroborando com trabalhos publicados por outros autores [91,109]. Nota-se também para a fibra de PVOH, outros picos em $2\theta = 29,2; 37,8; 39,1; 42,8$ e $47,1^\circ$, indicando que o processo de eletrofição modificou a cristalinidade do polímero. Estes picos não foram identificados, entretanto eles não pertencem ao PVOH [14,16].

Analisando-se os difratogramas das fibras de PVOH/ TiO_2 com baixos carregamentos de TiO_2 , 2,5; 5,0 e 10,0%, observa-se a presença de todos os picos do PVOH puro eletrofiado, indicando que a presença das nanopartículas não impedem a cristalização do PVOH. Nota-se também que para a amostra com a menor porcentagem de TiO_2 (2,5%), apenas um pequeno pico da fase cristalina anatase aparece, em $2\theta = 25^\circ$. Entretanto, na amostra com 5,0% de TiO_2 , os picos da fase anatase aparecem claramente ($2\theta = 25,3; 39,0$ e $48,2^\circ$) e não foram encontrados picos da fase rutilo [35]. Este resultado mostra que as condições de processamento não fizeram com que o TiO_2 mudasse de fase, permanecendo como foi incorporado no PVOH.

Para a amostra com 30% de TiO_2 , observa-se apenas dois picos da fase PVOH ($2\theta = 21,8$ e $28,7^\circ$) e mais dois picos da fase anatase, $2\theta = 54,7$ e $62,9^\circ$, devido a alta porcentagem de TiO_2 . Também, para todas as fibras (Figuras 4.22 c-e e Figuras 4.23 a-c) nota-se a presença de um pico em $2\theta = 44,5^\circ$ referente ao alumínio, pois uma folha de alumínio foi usada como suporte para as fibras eletrofiadas.

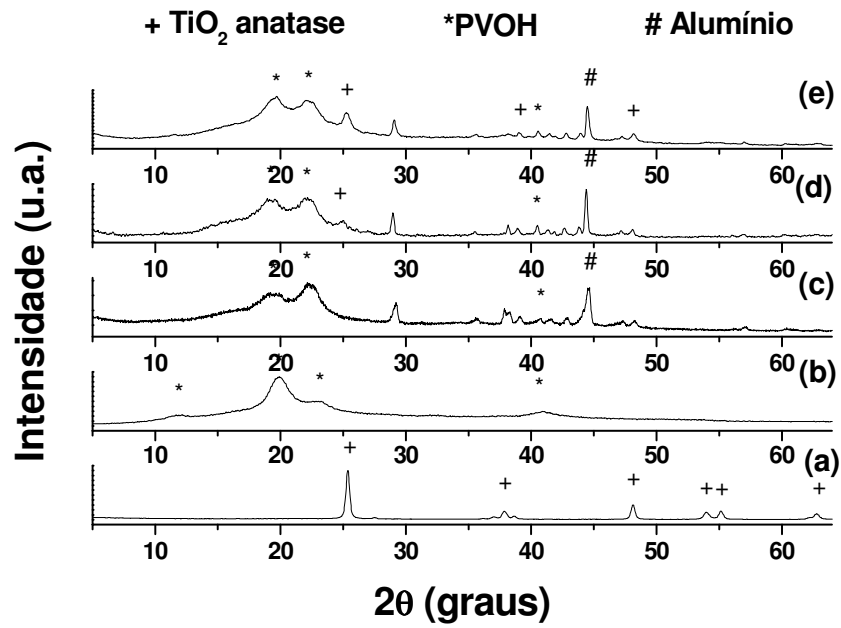


FIGURA 4.22 - Difratomogramas de raios X do: a) pó de TiO₂ anatase (comercial), b) pó de PVOH, c) fibra de PVOH, d) fibra de PVOH/TiO₂ (2,5% em massa), e) fibra de PVOH/TiO₂ (5,0% em massa).

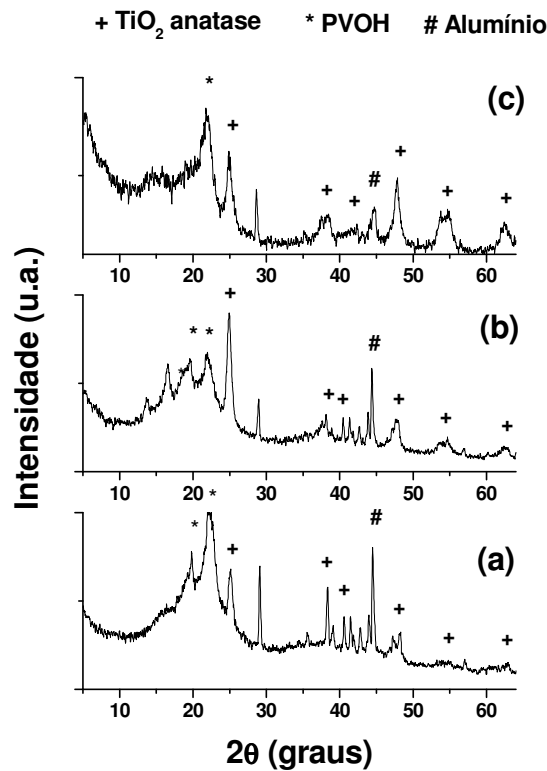


FIGURA 4.23 - Difratomogramas de raios X da: a) fibra de PVOH/TiO₂ (10% em massa), b) fibra de PVOH/TiO₂ (20% em massa) e c) fibra de PVOH/TiO₂ (30% em massa).

4.3.3 - Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das fibras de PVOH e PVOH/TiO₂ contendo 2,5; 5,0; 10,0; 20,0 e 30,0% em massa de TiO₂ encontram-se nas Figuras 4.24 a-c e 4.25 a-c. Através destes espectros, observam-se para todas as fibras de PVOH/TiO₂, que apenas as bandas características da fase anatase estão presentes em aproximadamente 145 cm⁻¹ (E_g), 396 cm⁻¹(B_{1g}), 513 cm⁻¹(A_{1g}) e 637 cm⁻¹(E_g) e não foram encontradas as bandas da fase rutilo [110,111]. Nota-se também, que duas bandas do PVOH aparecem em 1439 cm⁻¹ e 2910 cm⁻¹, as quais são atribuídas aos grupos (CH-CH₂) e (CH), respectivamente [16,19]. Comparando-se estes espectros, nota-se que o aumento da porcentagem de TiO₂ nas fibras compósitas, de 2,5% para 30%, resultou no aumento da intensidade da principal banda da fase anatase, 145 cm⁻¹ (E_g), e a diminuição da banda mais intensa do PVOH, 2910 cm⁻¹. Estes resultados corroboram com os difratogramas de raios X, confirmando que o processo de eletrofiação não fez com que houvesse mudança de fase do dióxido de titânio.

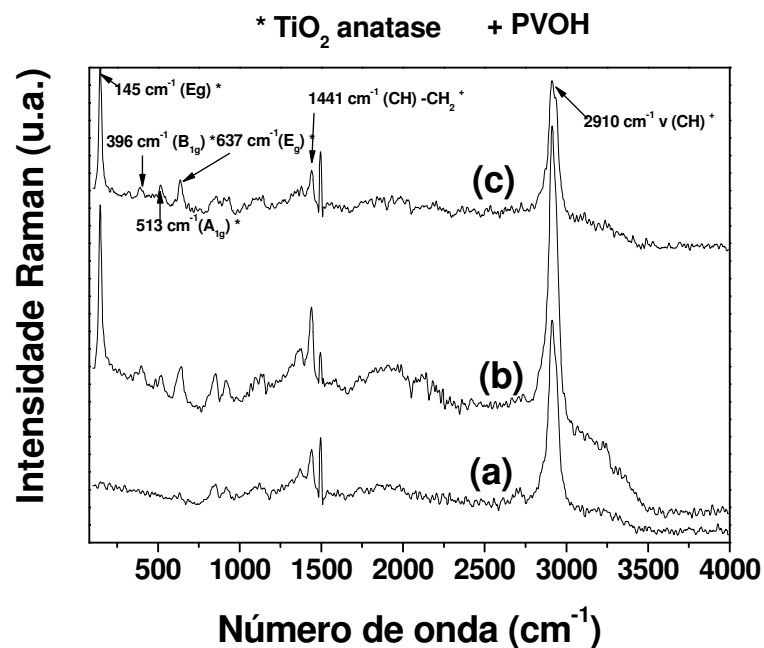


FIGURA 4.24 - Espectros Raman da (a) fibra de PVOH, (b) fibra de PVOH/TiO₂ (2,5% em massa) e (c) fibra de PVOH/TiO₂ (5% em massa).

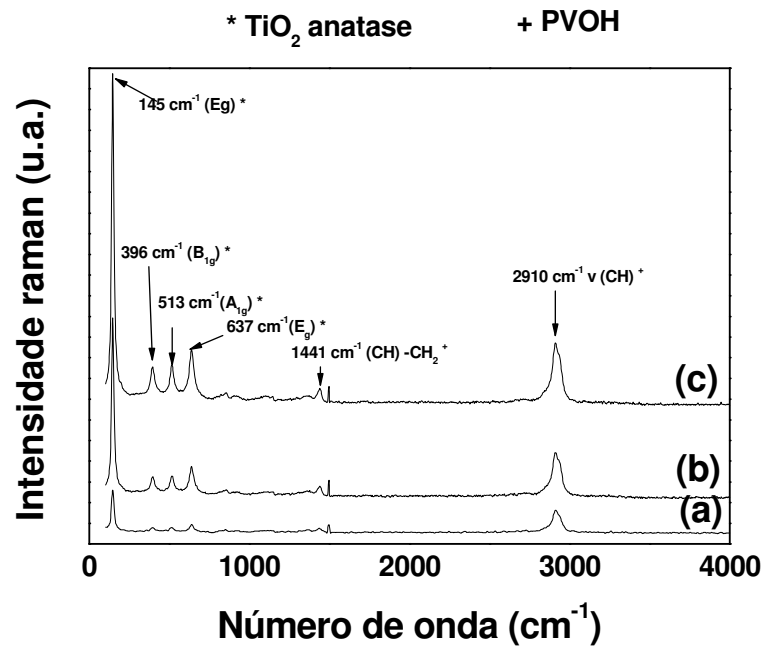


FIGURA 4.25 - Espectros Raman da (a) fibra de PVOH/TiO₂ (10% em massa), (b) fibra de PVOH/TiO₂ (20% em massa) e (c) fibra de PVOH/TiO₂ (30% em massa).

4.3.4 - Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Com o objetivo de verificar a distribuição das nanopartículas de TiO₂ ao longo das fibras, foram obtidos o mapeamento por EDS e o espectro de EDS da fibra de PVOH/TiO₂ (5,0% em massa) (Figuras 4.26 b-c). O mapa de EDS de uma região selecionada mostra que a distribuição do elemento Ti é uniforme, indicando que as fibras são homogêneas, sem segregação de fases. Entretanto, ao observarem-se as regiões de contas, nota-se uma concentração maior de nanopartículas de TiO₂, mostrando que as condições de processamento são decisivas na segregação das nanopartículas. Este resultado corrobora com as micrografias das fibras de PVOH/TiO₂ (Figuras 4.17 a, 4.18 a, 4.19 a, 4.20 a, 4.21 a), onde verifica-se que há uma tendência em aumentar a densidade de contas com o aumento do carregamento de TiO₂, provavelmente devido a presença de alguns aglomerados de TiO₂.

A análise elementar do espectro de EDS confirma a presença das nanopartículas de TiO₂ na fibra, uma vez que o elemento Ti foi detectado (Figura

4.26 c e Tabela 4.8). A presença do alumínio é devido ao uso da folha de alumínio como suporte para as nanofibras.

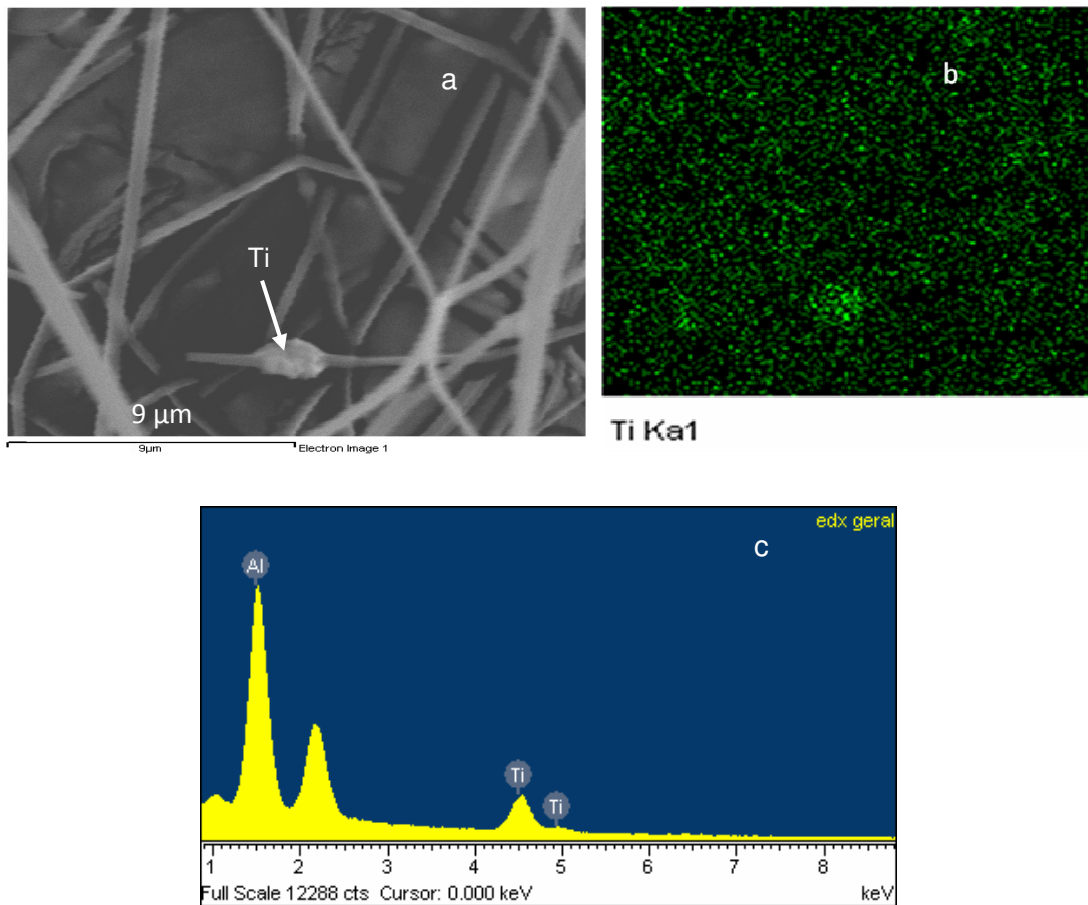


FIGURA 4.26 - a) Micrografia usada no mapeamento por EDS, b) Mapeamento por EDS de Ti da fibra de PVOH/TiO₂ (5,0% em massa), c) Espectro de EDS da fibra de PVOH/TiO₂ (5,0% em massa).

TABELA 4.8 - Análise elementar da fibra de PVOH/TiO₂ (5,0% em massa).

Elemento	Porcentagem em peso	Porcentagem atômica
AlK	73,32	82,99
TiK	26,68	17,01
Total	100,00	100,00

4.3.5 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Medidas de tamanho de partícula

As micrografias obtidas por MET da fibra de PVOH/TiO₂ (2,5% em massa) estão apresentadas nas Figuras 4.27 a-c, onde pode-se observar que apesar de existir alguns aglomerados de TiO₂, as nanopartículas estão distribuídas homogeneamente nas fibras.

As nanopartículas de TiO₂ podem ser melhor identificadas através da imagem de campo escuro de um aglomerado (Figura 4.27 c), a qual foi obtida através do exame de difração eletrônica de área selecionada, DEAS (não mostrado aqui).

O exame de DEAS mostra que estas nanopartículas pertencem ao plano de difração (101) da fase anatase. Ao comparar este resultado com a distribuição de tamanho das nanopartículas de TiO₂ obtidas pela técnica de espalhamento dinâmico da luz (Figura 4.28), observa-se que as nanopartículas estão bem dispersas nas fibras, com os valores de diâmetros na faixa de 10 a 100nm, os quais estão próximos dos diâmetros medidos nas imagens de MET. Esta é uma indicação de que a escolha dos parâmetros do processo foram eficientes para obter os nanocompósitos desejados.

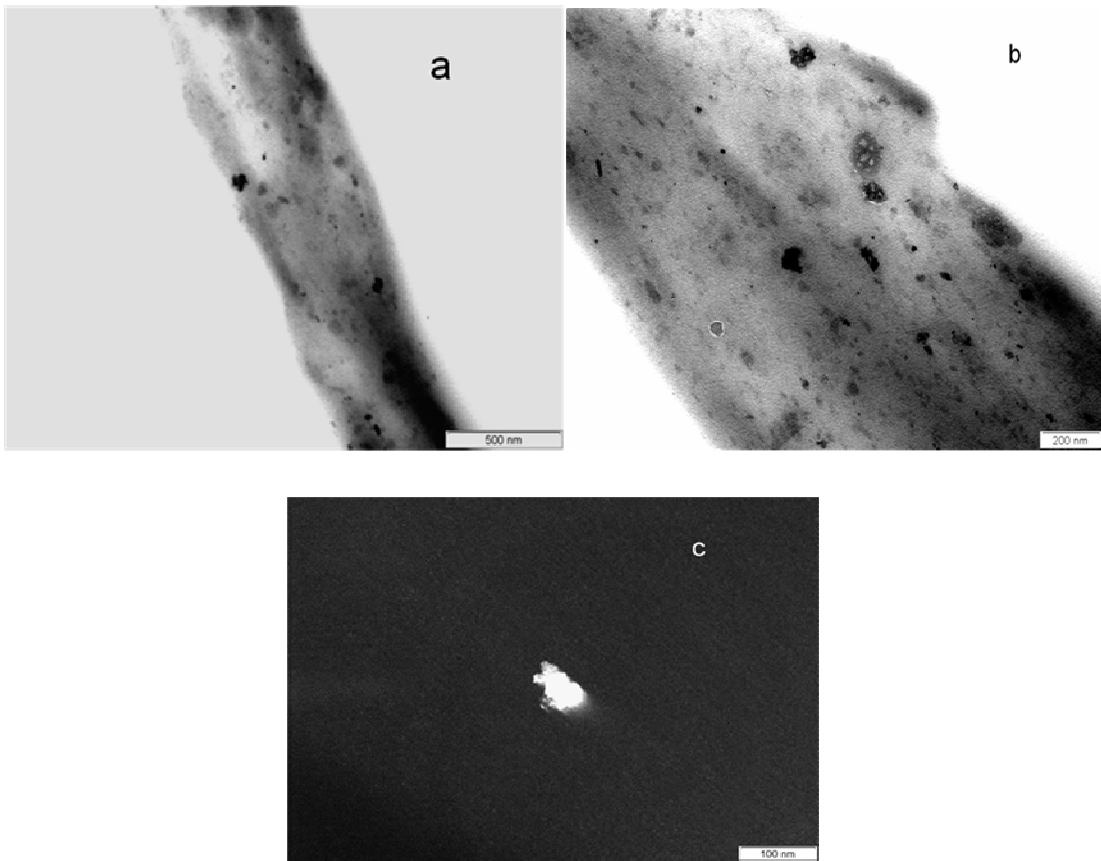


FIGURA 4.27 – Micrografias obtidas por MET: a) Campo claro da fibra de PVOH/TiO₂ (2,5%), b) Campo claro da mesma fibra, c) Campo escuro de um aglomerado de TiO₂ na mesma fibra.

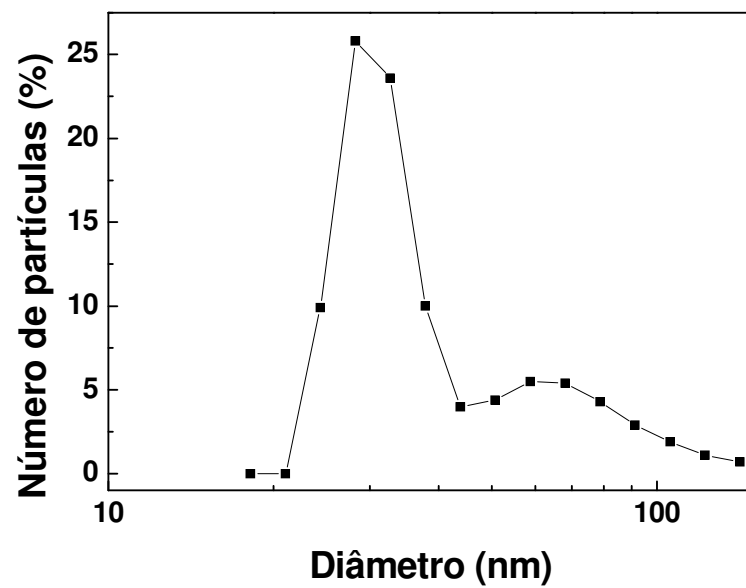


FIGURA 4.28 - Distribuição de tamanho das nanopartículas de TiO₂ dispersas em água na concentração de 9,3 mg.L⁻¹, no pH de 5,6 e na temperatura de 25 °C.

4.3.6 – Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-Vis

Os espectros de reflectância difusa no UV-Vis para as fibras contendo 0,0; 2,5 e 5,0% em massa de TiO_2 são apresentados na Figura 4.29. Pela análise dos espectros, observa-se que a fibra de PVOH(c) apresenta a maior transparência na região do UV. Entretanto, na região da luz visível ($\lambda > 400$ nm), o espectro de reflectância difusa das fibras de PVOH/ TiO_2 (Figura 4.29 a-b) e da fibra de PVOH (Figura 4.29 c) apresentam aproximadamente a mesma intensidade ($k/S = 4,5$). Observa-se também, que as fibras de PVOH/ TiO_2 têm uma transição em aproximadamente 380-390 nm, correspondente ao *bandgap* do TiO_2 . Estes resultados mostram que os nanocompósitos de PVOH/ TiO_2 possuem maior capacidade de absorver a radiação UV do que a fibra de PVOH e, conseqüentemente, podem produzir um fator de proteção UV maior do que a fibra de PVOH. Também, mostram que as nanopartículas de TiO_2 estão distribuídas uniformemente no polímero.

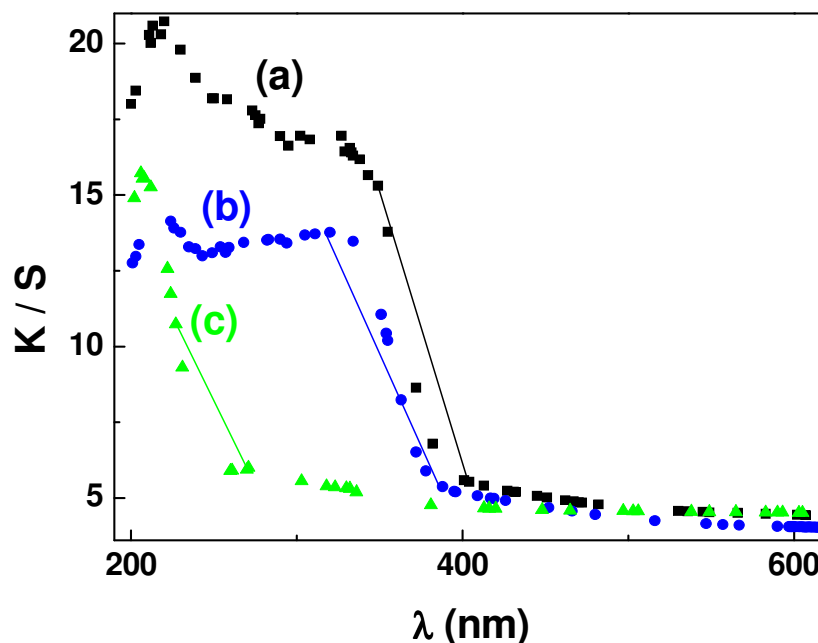


FIGURA 4.29 - Espectro de reflectância difusa no UV-Vis da (a) fibra de PVOH/ TiO_2 (5% em massa), (b) fibra de PVOH/ TiO_2 (2,5% em massa) e (c) fibra de PVOH puro.

4.3.7 – Caracterização da atividade fotocatalítica da fibra de PVOH/TiO₂ (5% em massa)

Com o objetivo de avaliar indiretamente se as nanopartículas de TiO₂ estão distribuídas na superfície ou no interior da fibra, foi feito um experimento fotocatalítico usando um corante, Rodamina B (RhB), como prova para a atividade fotocatalítica do TiO₂ presente nas fibras [112]. Como o PVOH não possui nenhuma atividade fotocatalítica, se a fibra apresentar algum efeito fotocatalítico, este deve ser atribuído ao TiO₂ apenas se as partículas estiverem presentes na superfície. Os espectros no UV-Vis da degradação fotocatalítica da RhB em diferentes condições estão apresentados na Figura 4.30.

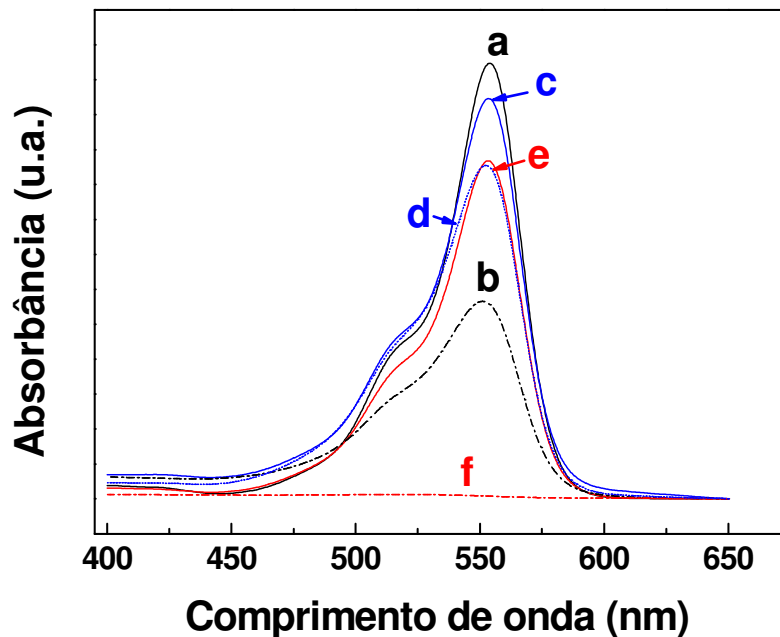


FIGURA 4.30 - Espectros no UV-VIS da degradação fotocatalítica da RhB utilizando lâmpada UV-C em diferentes intervalos de tempo e condições: (a) RhB (30 min), (b) RhB (7h), (c) RhB com a fibra de PVOH/TiO₂ (5% em massa) (30 min), (d) RhB com a fibra de PVOH/TiO₂ (5% em massa) (7h), (e) RhB com TiO₂ comercial (30 min), (f) RhB com TiO₂ comercial (7h).

Através da Figura 4.30, observa-se que após 30 minutos, a degradação da RhB com a fibra de PVOH/TiO₂ (5% em massa) foi maior do que a auto-sensibilização da RhB. Este resultado mostra que a fibra de PVOH/TiO₂ possui

atividade catalítica, indicando que algumas nanopartículas de TiO_2 estão presentes na sua superfície. Entretanto, após 7 horas, o resultado da fotólise direta da RhB foi melhor do que a degradação com a fibra de PVOH/ TiO_2 . Isto indica que nessas condições as nanopartículas de TiO_2 podem degradar o PVOH e também as nanopartículas que estão internas a fibra podem atuar simplesmente como um fator de proteção UV do sistema, reduzindo o ataque direto. Comparando-se quantidades equivalentes de TiO_2 após 30 minutos e 7 horas, observa-se que o grau de degradação da RhB com a fibra de PVOH/ TiO_2 foi menor do que com o pó de TiO_2 anatase. Este resultado também indica que parte das nanopartículas de TiO_2 no nanocompósito não estão acessíveis à solução e apenas as nanopartículas situadas na superfície da fibra são ativas.

4.3.8 – Experimento de degradação fotocatalítica do PVOH nas fibras de PVOH e PVOH/ TiO_2 (5% em massa)

A fim de verificar o possível mecanismo de degradação do PVOH através da ação das nanopartículas de TiO_2 internas à fibra, foi feito um experimento de degradação fotocatalítica do polímero nas fibras de PVOH e PVOH/ TiO_2 (5% em massa). As Figuras 4.31 *a,b,c*, apresentam respectivamente, a perda de massa do polímero nas fibras de PVOH e PVOH/ TiO_2 (5% em massa) em função do tempo de irradiação, os espectros Raman das fibras de PVOH e PVOH/ TiO_2 (5% em massa) depois de 20 h de irradiação e a micrografia da fibra de PVOH/ TiO_2 (5% em massa) após 20 h de irradiação.

Pela Figura 4.31 *a*, percebe-se que a perda de massa do polímero na fibra de PVOH/ TiO_2 foi de 56% após 1 hora de irradiação. Contudo, após 20 horas, a perda de massa total foi aproximadamente o mesmo valor. A evidência para a degradação do polímero na fibra de PVOH/ TiO_2 pode ser vista na micrografia (Figura 4.31 *c*), onde observa-se que a degradação do polímero começa na interface entre o PVOH e o TiO_2 e, alguns agregados estão expostos após a degradação. Este resultado é muito importante, pois mostra que a carga de TiO_2 pode aumentar significativamente a velocidade de degradação do PVOH. O espectro Raman da fibra de PVOH/ TiO_2 após a degradação fotocatalítica (Figura 4.31 *b*) mostra que as principais bandas da fase anatase estão presentes [111]. Nota-se também, para as duas fibras, que duas bandas do PVOH aparecem em 1439 cm^{-1} [(CH-CH₂)] e 2910 cm^{-1} [(CH)] [16,19]. Estes resultados demonstram que a degradação não mudou

significativamente a estrutura do polímero. Comparando-se os dois espectros normalizados, antes (Figura 4.24 c) e após (Figura 4.31 b) a degradação fotocatalítica, a posição do pico e a intensidade são quase as mesmas, o que indica que as nanopartículas de TiO_2 provavelmente quebram o comprimento da cadeia e reduzem o peso molecular do polímero. Neste caso, a perda de massa do PVOH deve ser devido a formação de voláteis, CO_2 e H_2O , nos terminos das cadeias. De fato, uma redução significativa no tamanho das fibras foi observado (Figura 4.31 c). Estas cadeias residuais devem ser mais ou menos primarias no contato com as nanopartículas.

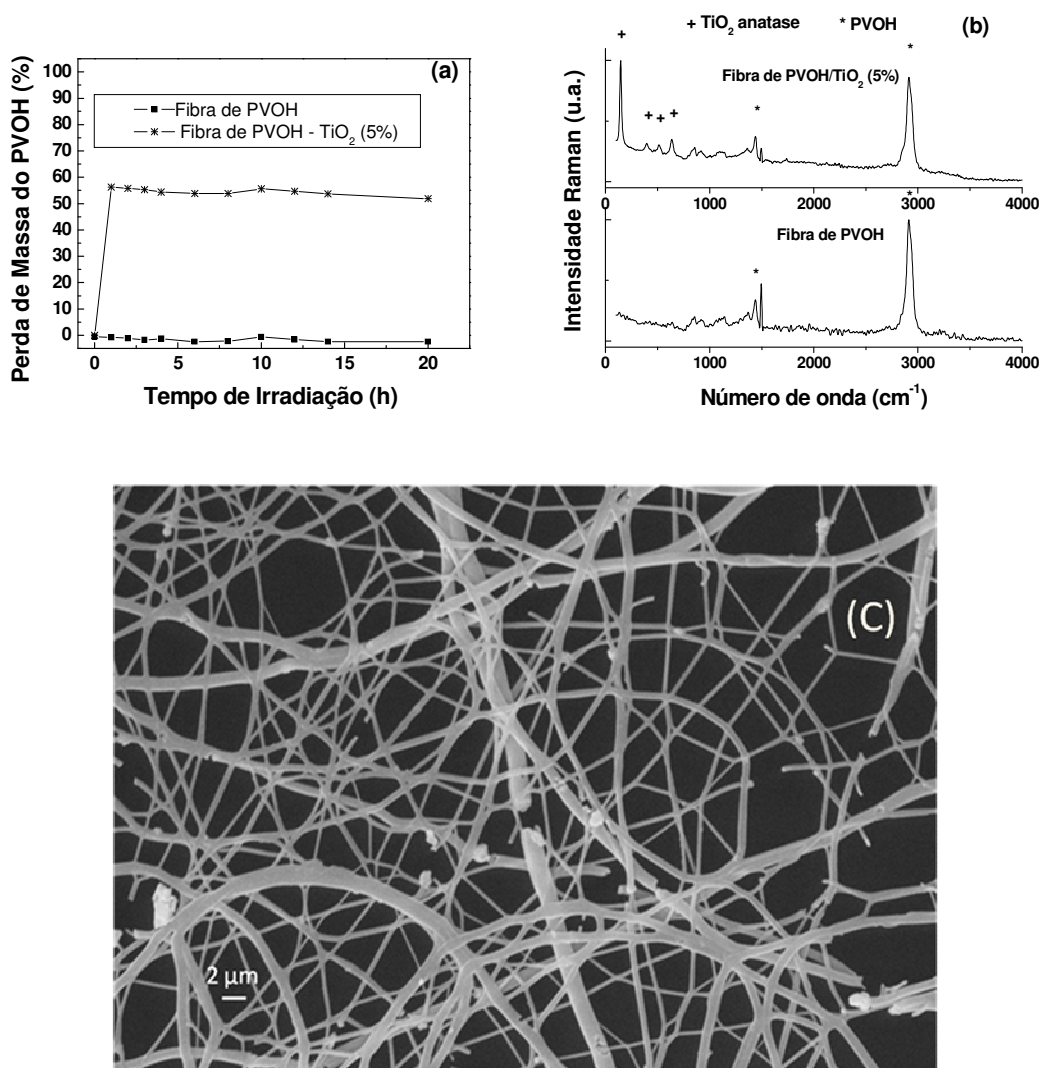


FIGURA 4.31 – (a) Perda de massa do PVOH nas fibras de PVOH e PVOH/TiO₂ (5% em massa) sob irradiação de lâmpada UV-C no ar em função do tempo. (b) Espectros Raman das fibras depois de 20 h de irradiação. (c) Micrografia da fibra de PVOH/TiO₂ (5% em massa) obtida por MEV após 20 h de irradiação com a lâmpada UV-C.

Comparando-se este resultado com o trabalho de HE e GONG [13], os quais prepararam nanocompósitos de PVOH-Pt/TiO₂ através da técnica de eletrofição, observa-se que os autores obtiveram aproximadamente 21% em peso de PVOH residual após a fotodegradação, contudo, os autores usaram uma porcentagem muito maior de TiO₂ do que a usada no presente trabalho, ~45% em peso. Além disso, os autores usaram TiO₂ dopado com platina (Pt), o qual é melhor catalisador do que o TiO₂ comercial [13]. No presente trabalho, obtiveram-se resultados parecidos utilizando menores quantidades de TiO₂ e sem o uso de platina, o qual é um material muito caro.

4.3.9 – Termogravimetria (TG)

As Figuras 4.32 e 4.33 apresentam as curvas TG e DTG, do pó de PVOH e das fibras de PVOH e de PVOH/TiO₂ anatase.

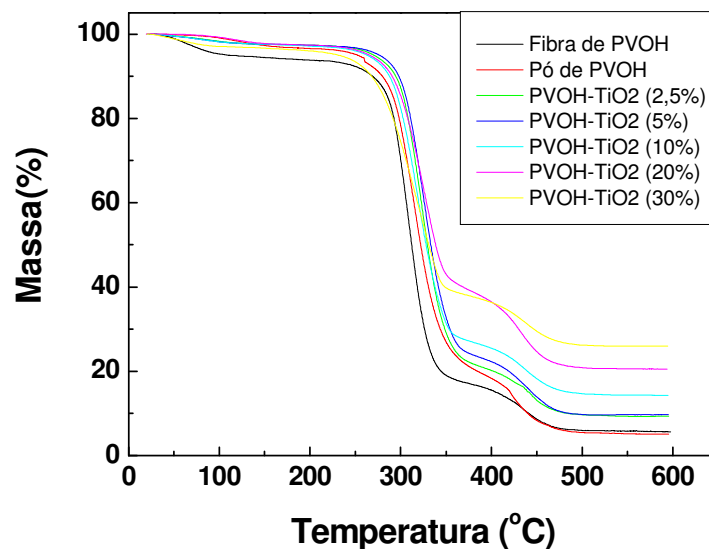


FIGURA 4.32- Curvas TG para a fibra de PVOH, pó de PVOH e das fibras de PVOH/TiO₂ anatase em atmosfera de nitrogênio, 10 °C.min⁻¹.

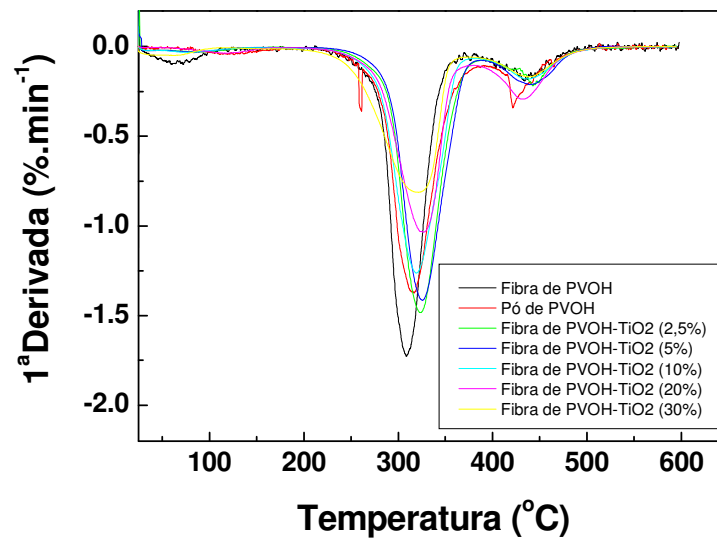


FIGURA 4.33- Curvas DTG da fibra de PVOH, pó de PVOH e das fibras de PVOH/TiO₂ anatase em atmosfera de nitrogênio, 10 °C.min⁻¹.

Através da análise das curvas TG e desconsiderando-se a etapa de perda de umidade, a qual termina em ~110 °C, nota-se que a degradação de todas as fibras ocorre em duas etapas, o que pode ser observado mais claramente pela presença dos dois picos na curva DTG (Figura 4.33) [113]. A primeira etapa de degradação ocorre entre aproximadamente 275 °C e 375 °C e é atribuída a perda de água através da reação de desidratação da cadeia lateral do polímero [113,114]. Entretanto, como o PVOH usado neste trabalho não é totalmente hidrolisado, grau de hidrólise de 87-89%, pode ocorrer também a perda de grupos acetatos residuais nas cadeias laterais do polímero [114]. Já a segunda etapa ocorre entre 380 °C e 480 °C é atribuída perda de hidrocarbonetos, podendo formar n-alcenos e n-alcenos [113,114]. Na Tabela 4.9, verifica-se que com exceção da fibra de PVOH/TiO₂ (30% em massa), o carregamento do PVOH com TiO₂ nas concentrações de 2,5; 5,0; 10,0 e 20,0% aumentou a temperatura inicial de degradação (*T_{onset}*) do polímero nos nanocompósitos em relação a matriz de PVOH. Em geral, a presença das nanopartículas de TiO₂ aumentam a estabilidade térmica do nanocompósito em relação à matriz polimérica [98].

Observa-se também, na Tabela 4.9 que a porcentagem de resíduo ao final da completa degradação do PVOH, em 594 °C, aumenta com o incremento da

concentração de TiO_2 . Este aumento deve-se ao fato de que nesta temperatura, $594\text{ }^\circ\text{C}$, o TiO_2 anatase (Figura 4.34) perde somente 4,9% de massa, logo quanto maior a porcentagem de TiO_2 na fibra menor é a quantidade de material que se degrada.

TABELA 4.9 – Porcentagem de resíduo a $594\text{ }^\circ\text{C}$ e T_{onset} da fibra de PVOH e das fibras de PVOH/ TiO_2 anatase.

Amostra	Porcentagem de resíduo na temperatura de $594\text{ }^\circ\text{C}$	T_{onset} (T inicial de degradação)
Fibra de PVOH	5,6	287,1
PVOH/ TiO_2 (2,5%)	9,3	298,1
PVOH/ TiO_2 (5%)	9,7	288,3
PVOH/ TiO_2 (10%)	14,3	291,6
PVOH/ TiO_2 (20%)	20,6	293,3
PVOH/ TiO_2 (30%)	25,9	275,6

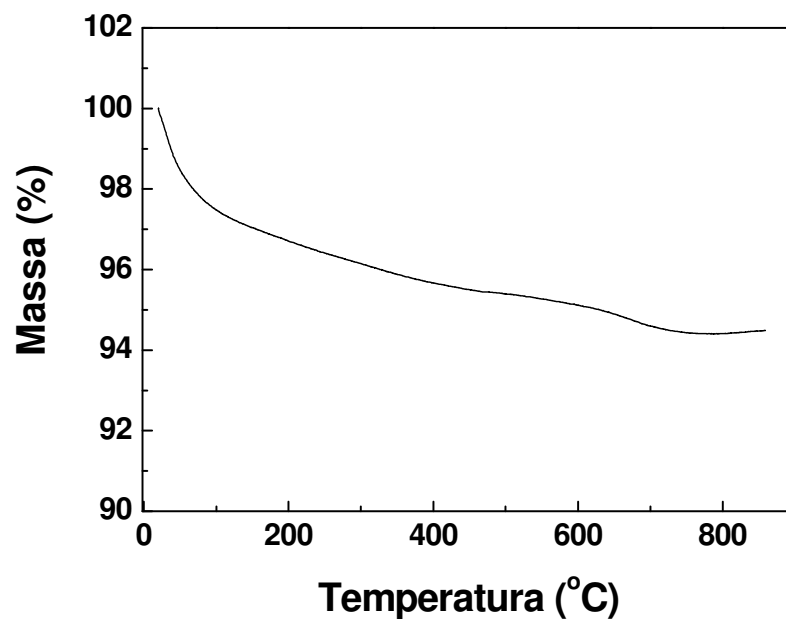


FIGURA 4.34 - Curva TG do pó de TiO_2 anatase em atmosfera de nitrogênio, $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.3.10 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As Figuras 4.35 e 4.36 apresentam as curvas DSC obtidas durante o aquecimento e o resfriamento, respectivamente, do pó de PVOH e das fibras de PVOH e PVOH/TiO₂ anatase.

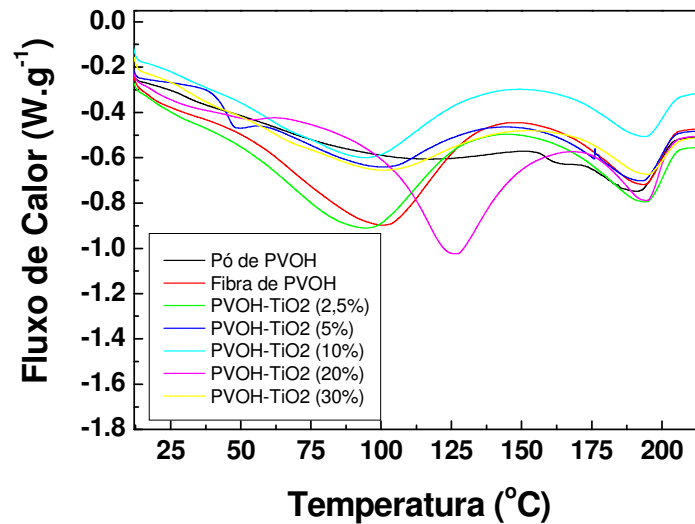


FIGURA 4.35 - Curvas DSC obtidas durante o aquecimento do pó de PVOH e das fibras de PVOH e PVOH/TiO₂ anatase em atmosfera de nitrogênio, 10 °C.min⁻¹.

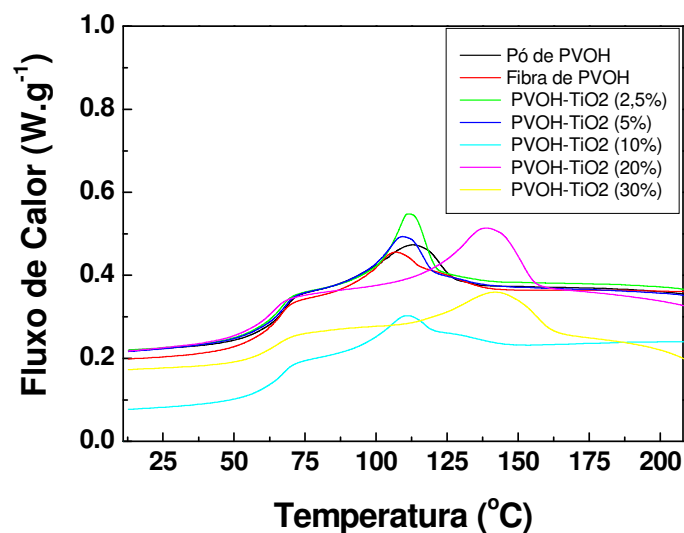


FIGURA 4.36 - Curvas DSC obtidas durante o resfriamento do pó de PVOH e das fibras de PVOH e PVOH/TiO₂ anatase em atmosfera de nitrogênio, 10 °C.min⁻¹.

Analisando a Figuras 4.35 e 4.36, nota-se que a incorporação das nanopartículas ao PVOH não mudou drasticamente o perfil da curva DSC do PVOH, onde verifica-se que os maiores valores da temperatura de cristalização da fibras foram obtidos para as porcentagens em massa de TiO_2 de 20% e 30%, 139,5 °C e 142,0 °C. Já variação da temperatura de fusão foi muito menor, sendo que o mínimo valor foi obtido para a fibra de PVOH/ TiO_2 (5% em massa), 192,5 °C, e o máximo valor para as fibras com maiores carregamentos de TiO_2 , 20% e 30%, 194,7 °C. O grau de cristalinidade (G.C.%) foi calculado utilizando-se a Equação 14:

$$\text{G.C.(\%)} = (\Delta H_f / \Delta H_f^0) \times 100 \quad \text{Equação 14}$$

Onde ΔH_f^0 é a entalpia de fusão de uma amostra de PVOH 100% cristalina ($\Delta H_f^0 = 159,0 \text{ J.g}^{-1}$) e ΔH_f é a entalpia de fusão da amostra [17].

Nota-se na Tabela 4.10, que com exceção da fibra de PVOH/ TiO_2 (5% em massa), o grau de cristalinidade das fibras diminuem com o aumento da concentração da nanopartícula, atingindo o valor mínimo para a fibra de PVOH/ TiO_2 (30% em massa), 11,5%.

TABELA 4.10 – Temperatura de cristalização (T_c) e entalpia de cristalização (ΔH_c) obtidas na curva de resfriamento. Temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f) obtidas na curva de aquecimento. Grau de cristalinidade (G.C.), da fibra de PVOH puro e das fibras de PVOH/ TiO_2 anatase.

Fibra	T_c (°C)	ΔH_c (J.g ⁻¹)	T_f (°C)	ΔH_f (J.g ⁻¹)	Grau de cristalinidade (G.C.) (%)
PVOH	106,7	9,5	193,5	31,7	19,9
PVOH/ TiO_2 (2,5%)	111,4	14,2	193,9	30,4	19,1
PVOH/ TiO_2 (5%)	109,4	12,0	192,5	31,9	20,1
PVOH/ TiO_2 (10%)	110,9	7,9	193,8	26,3	16,5
PVOH/ TiO_2 (20%)	139,5	21,4	194,7	23,7	14,9
PVOH/ TiO_2 (30%)	142,0	10,2	194,7	18,3	11,5

4.4 - NANOFIBRAS DE PVOH/TiO₂ (sintetizado pelo método hidrotérmico)

Na seção anterior foi demonstrado que a incorporação das nanopartículas de TiO₂ anatase (comercial) ao PVOH resultou na maior fotodegradação do mesmo em relação à fibra de PVOH puro, efeito este inicialmente não previsto. Entretanto, vários artigos reportam que o TiO₂ rutilo tem menor atividade fotocatalítica do que o TiO₂ anatase [31,34]. Logo, a adição de TiO₂ rutilo pode evitar a degradação do polímero porém comprometendo sua atividade bactericida. Assim, optou-se por estudar o efeito desta outra fase nas propriedades das nanofibras de PVOH, de forma comparativa.

No entanto, não foram encontrados fornecedores de TiO₂ rutilo (comercial) nas mesmas faixas de tamanho do TiO₂ anatase utilizado previamente. Assim, procedeu-se à síntese de TiO₂ com predominância da fase rutilo através do método hidrotérmico em pH=0, método que reconhecidamente produz nanobastonetes de cerca de 20 a 50 nm de largura na fase desejada [35]. As nanopartículas de TiO₂ obtidas foram caracterizadas e depois incorporadas ao PVOH nas concentrações de 2,5 e 5,0% (massa seca de TiO₂ / massa seca de PVOH) . Neste caso, foram utilizadas menores porcentagens de TiO₂ rutilo devido à dificuldade em se obter maiores massas do mesmo. Um efeito adverso do uso destas nanopartículas é a morfologia obtida, visto que a síntese adotada para produção das nanopartículas de rutilo favorece a formação de nanobastonetes, como já comentado [35]. Assim, o efeito da forma da nanopartícula também pode ser levado em conta. As caracterizações das nanofibras de PVOH/TiO₂ (hidrotérmico) serão apresentadas nesta seção.

4.4.1- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias das nanofibras de PVOH carregadas com 2,5% e 5,0% em massa de TiO₂ hidrotérmico foram obtidas com o intuito de observar a influência da concentração de TiO₂ e dos parâmetros do processo na morfologia das nanofibras. Nas Figuras 4.37 *a-f* estão apresentadas as micrografias obtidas por

MEV das nanofibras de PVOH/TiO₂ (2,5% em massa) preparadas em diferentes condições de campo elétrico aplicado e velocidade de injeção. A Tabela 4.11 resume as condições experimentais utilizadas e apresenta os valores de diâmetros médios destas nanofibras e os seus respectivos desvios-padrão.

Analisando as imagens observa-se que as nanofibras das Figuras 4.37 *a,c,d,e* possuem orientação aleatória e são uniformes. Entretanto, as fibras das Figuras 4.37 *b e f* possuem algumas contos. Na Tabela 4.11, nota-se que os valores de diâmetros médios praticamente não variaram, o maior valor, 118 nm, e o menor valor, 100 nm, correspondem aos diâmetros das nanofibras preparadas nas condições de 1,4 KV.cm⁻¹ e 0,7 mL.h⁻¹, e 2,0 KV.cm⁻¹ e 0,7 mL.h⁻¹, respectivamente. Ao se comparar os valores dos diâmetros das nanofibras obtidas com o aumento a da velocidade de injeção de 0,2 mL.h⁻¹ para 0,7 mL.h⁻¹, observa-se também que não houve uma variação significativa nos valores de diâmetro médio. Considerando-se que todos os valores médios se superpõem na faixa de desvio-padrão, pode-se afirmar que para as nanofibras preparadas a partir da eletrofição das soluções aquosas de PVOH(18%)/TiO₂ hidrotérmico (2,5% em massa) não houve variação do diâmetro médio. Logo, supõe-se que o fator mais influente no diâmetro médio destas fibras é a concentração da solução.

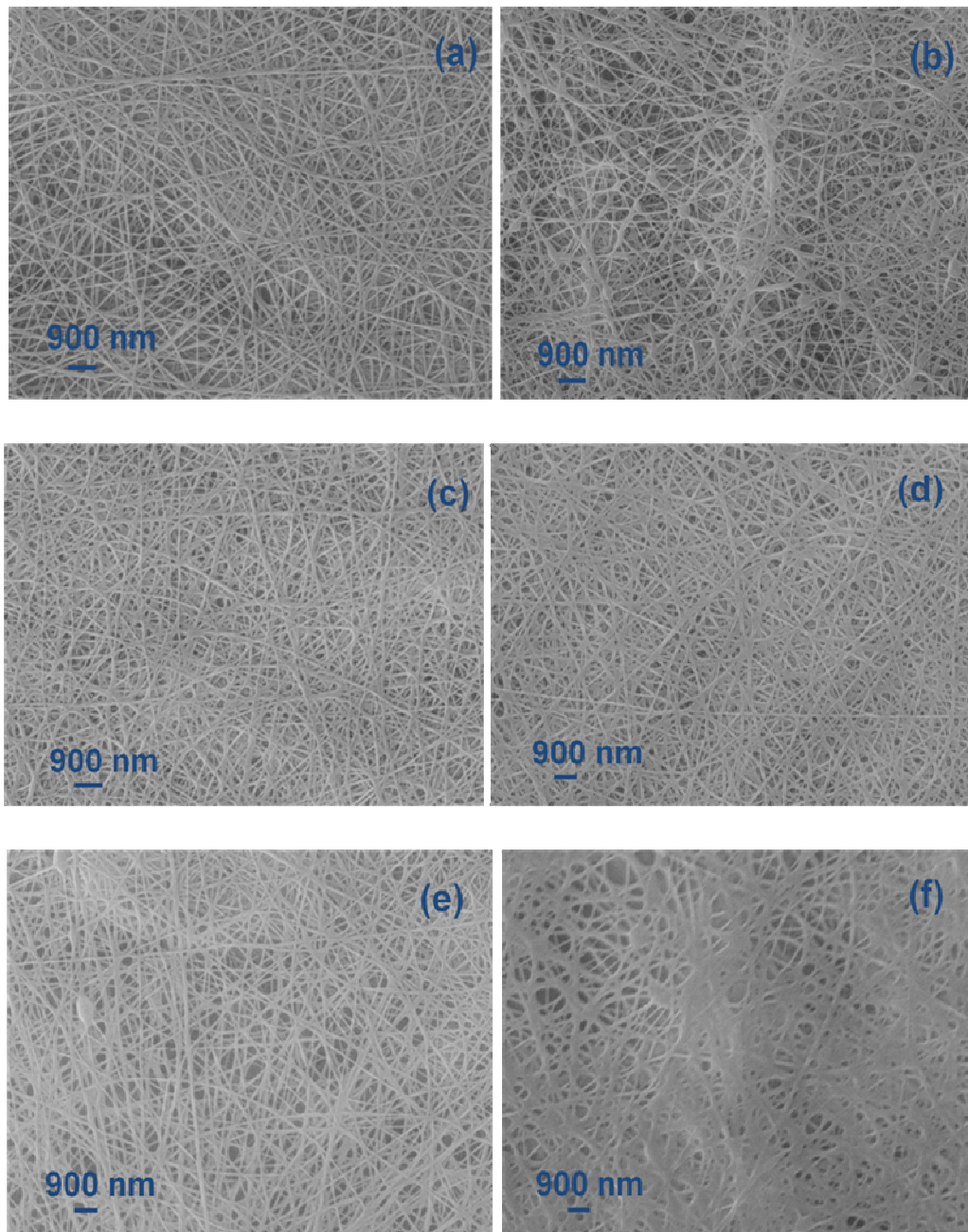


FIGURA 4.37 - Micrografias obtidas por MEV com aumento de 20.000x das nanofibras de PVOH/TiO₂ hidrotérmico (2,5% em massa) preparadas nas seguintes condições: a) 14 KV e 0,2 mL.h⁻¹ (1A), b) 20 KV e 0,2 mL.h⁻¹ (2A), c) 27 KV e 0,2 mL.h⁻¹ (3A), d) 14KV e 0,7 mL.h⁻¹ (4A), e) 20 KV e 0,7 mL.h⁻¹ (5A), e) 27 KV e 0,7 mL.h⁻¹ (6A). A distância de trabalho e a velocidade de rotação do coletor foram mantidas constantes, 10 cm e 200 rpm.

TABELA 4.11 – Diâmetros médios e desvios-padrão das nanofibras obtidas através da eletrofiação das soluções aquosas de PVOH (18%)/TiO₂ hidrotérmico (2,5% em massa).

Nanofibra	Velocidade de injeção (mL.h ⁻¹)	Campo elétrico aplicado (KV.cm ⁻¹)	Desvio Padrão (nm)	Diâmetro médio (nm)
1A	0,2	1,4	25	110
2A	0,2	2,0	34	103
3A	0,2	2,7	28	107
4A	0,7	1,4	27	118
5A	0,7	2,0	28	100
6A	0,7	2,7	36	117

Nas Figuras 4.38 *a-f* encontram-se as micrografias das nanofibras de PVOH/TiO₂ hidrotérmico (5,0% em massa) obtidas variando-se a velocidade de injeção da solução e o campo elétrico aplicado. Através destas imagens, podemos observar que exceto a nanofibra obtida nas condições de 2,0 KV.cm⁻¹ e 0,7 mL.h⁻¹ (Figura 4.38 *e*), a qual possui uma estrutura mais adensada e diâmetro médio de 140 nm (Tabela 4.12), as demais nanofibras (Figuras 4.38 *a,b,c,d,f*) possuem morfologias semelhantes, com orientação aleatória, sem contos e valores de diâmetros médios entre 119 nm e 132 nm. Porém, assim como para as nanofibras apresentadas anteriormente nesta seção (Tabela 4.11), não houve variação significativa nos valores de diâmetros médios (Tabela 4.12).

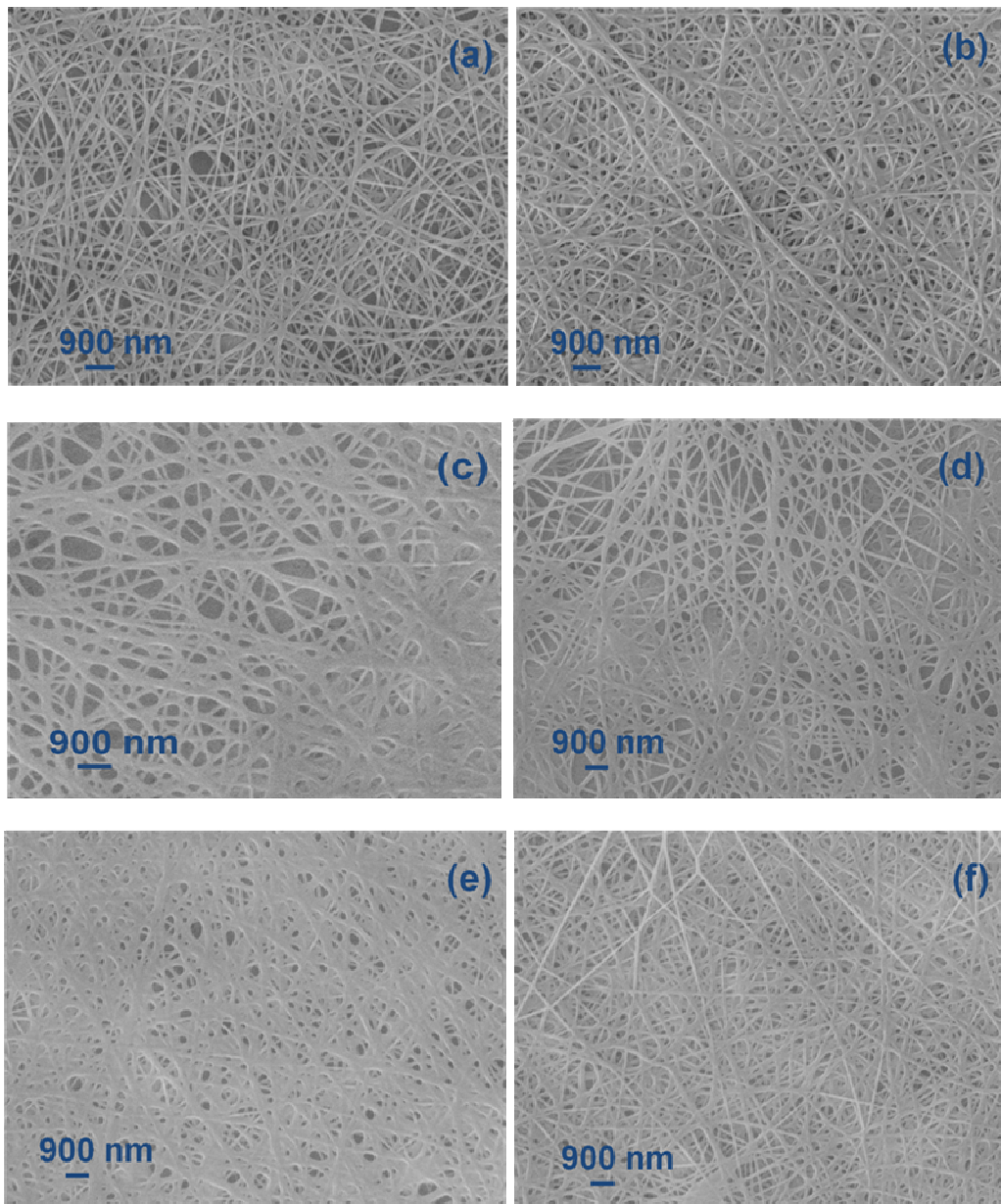


FIGURA 4.38 - Micrografias obtidas por MEV com aumento de 20.000x das nanofibras de PVOH/TiO₂ hidrotérmico (5,0% em massa) preparadas nas seguintes condições: a) 14 KV e 0,2 mL.h⁻¹ (1B), b) 20 KV e 0,2 mL.h⁻¹ (2B), c) 27 KV e 0,2 mL.h⁻¹ (3B), d) 14 KV e 0,7 mL.h⁻¹ (4B), e) 20 KV e 0,7 mL.h⁻¹ (5B), f) 27 KV e 0,7 mL.h⁻¹ (6B). A distância de trabalho e a velocidade de rotação do coletor foram mantidas constantes, 10 cm e 200 rpm.

TABELA 4.12 – Diâmetros médios e desvios-padrão das nanofibras obtidas através da eletrofição das soluções aquosas de PVOH (18%)/TiO₂ hidrotérmico (5,0% em massa).

Nanofibra	Velocidade de injeção (mL.h ⁻¹)	Campo elétrico aplicado (KV.cm ⁻¹)	Desvio Padrão (nm)	Diâmetro médio (nm)
1B	0,2	1,4	25	119
2B	0,2	2,0	26	132
3B	0,2	2,7	30	121
4B	0,7	1,4	41	119
5B	0,7	2,0	47	140
6B	0,7	2,7	31	120

Comparando-se as nanofibras de PVOH carregadas com 2,5% de TiO₂ (Figura 4.37 a-f) com as carregadas com 5,0% de TiO₂ (Figura 4.38 a-f), nota-se que o aumento da porcentagem das nanopartículas resultou em morfologias sem contas e num pequeno aumento da faixa de diâmetro médio das fibras, de 103 nm a 118 nm, para a faixa de 119 nm a 140 nm. Porém, deve-se notar que apesar de haver uma tendência de aumento nos diâmetros médios, todos os valores continuam superpondo-se à faixa de desvio-padrão da condição anterior, o que implica que não é possível afirmar que o aumento do teor de TiO₂ implica no aumento do diâmetro.

Na Tabela 4.13 estão apresentados os valores de viscosidade e condutividade elétrica das soluções de PVOH/TiO₂ hidrotérmico, onde pode-se observar que aumento da porcentagem de TiO₂ em massa de 2,5% para 5,0%, resultou numa variação mais significativa da viscosidade das soluções, de 0,29 Pa.s para 0,35 Pa.s, do que a condutividade elétrica, de 1,54 mS.cm⁻¹ para 1,59 mS.cm⁻¹. Logo, o parâmetro da solução que mais influenciou na morfologia e no diâmetro das fibras foi a viscosidade das soluções. A influência da concentração ou viscosidade da solução no diâmetro e na morfologia das fibras foi reportada por vários autores e está muito bem estabelecida na literatura [5]. Zhang *et al.*[5] documentaram que o aumento da viscosidade das soluções aquosas de PVOH, de 0,075 Pa.s para 0,232 Pa.s, resultou no aumento do diâmetro médio das fibras, de 87 nm para 246 nm [5].

TABELA 4.13 – Viscosidade e condutividade elétrica das soluções aquosas de PVOH(18%) e PVOH(18%)/TiO₂ hidrotérmico.

Porcentagem de TiO ₂ (massa seca de TiO ₂ / massa seca de PVOH)	Viscosidade (Pa.s)	Condutividade elétrica (mS.cm ⁻¹)
0,0	0,19	1,41
2,5	0,29	1,54
5,0	0,35	1,59

4.4.2 - Difração de Raios X (DRX)

Nas Figuras 4.39 *a-c* encontram-se os difratogramas de raios X das fibras de PVOH e PVOH/TiO₂ hidrotérmico.

Analisando os difratogramas, observa-se que tanto para a fibra de PVOH quanto para as fibras de PVOH/TiO₂ hidrotérmico apenas o principal pico do polímero aparece em aproximadamente $2\Theta = 19,3^\circ$ [14,16]. Isto evidencia que a presença das nanopartículas não impediu que ocorresse a cristalização do PVOH e não alterou significativamente a sua cristalinidade. Para as fibras de PVOH/TiO₂ hidrotérmico, Figuras 4.39 *b-c*, nota-se a presença do principal pico de difração da fase anatase (101) e rutilo (110), em $2\Theta = 25,5^\circ$ e $2\Theta = 28,4^\circ$, respectivamente [34,35]. Coerentemente aos teores adicionados, ao observar estas regiões ampliadas na Figura 4.40 *a-b*, nota-se que para a amostra com maior carregamento de TiO₂, 5%, os picos de difração das duas fases são mais intensos do que para a amostra com 2,5% de TiO₂. Estes resultados mostram que as duas fases de TiO₂ coexistem na fibra, corroborando com os difratogramas do pó de TiO₂ hidrotérmico (Figura 3.3).

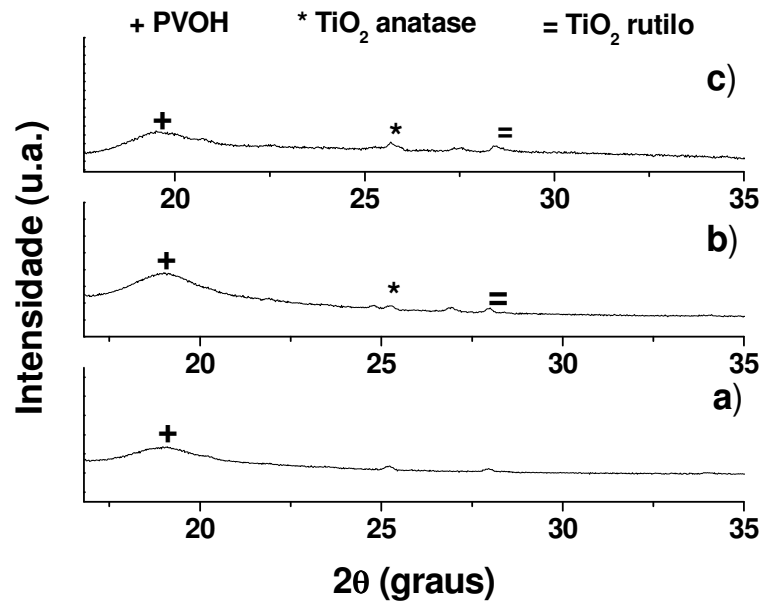


FIGURA 4.39 - Difratoformas de raios X das nanofibras de: a)PVOH; b)PVOH/TiO₂ (2,5% em massa) e c) PVOH/TiO₂ (5% em massa).

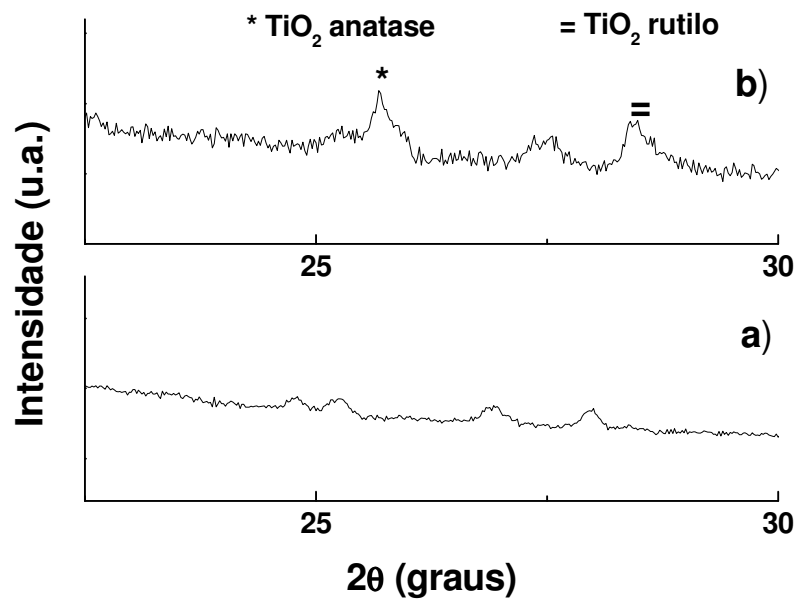


FIGURA 4.40- Difratoformas de raios X ampliado na região onde estão localizados os picos de difração da fase rutilo e da fase anatase: a)PVOH/TiO₂ (2,5% em massa) e b) PVOH/TiO₂ (5% em massa).

4.4.3 - Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A fim de verificar a distribuição do elemento Ti nas fibras e, conseqüentemente, observar a dispersão das nanopartículas de TiO_2 hidrotérmico, foi obtido o mapeamento por EDS de Ti na fibra de PVOH/ TiO_2 (5% em massa). A micrografia usada no mapeamento por EDS, o mapeamento do elemento Ti e o seu respectivo espectro encontram-se na Figuras 4.41 a-c. O mapeamento por EDS mostra que com exceção de uma pequena região, destacada em azul, onde se tem uma maior concentração de Ti, a distribuição do elemento Ti é uniforme, indicando que as nanopartículas de TiO_2 estão distribuídas uniformemente nas fibras. O espectro de EDS e a análise elementar da fibra de PVOH/ TiO_2 (5% em massa) (Tabela 4.14) confirmam a presença das nanopartículas de TiO_2 nas fibras.

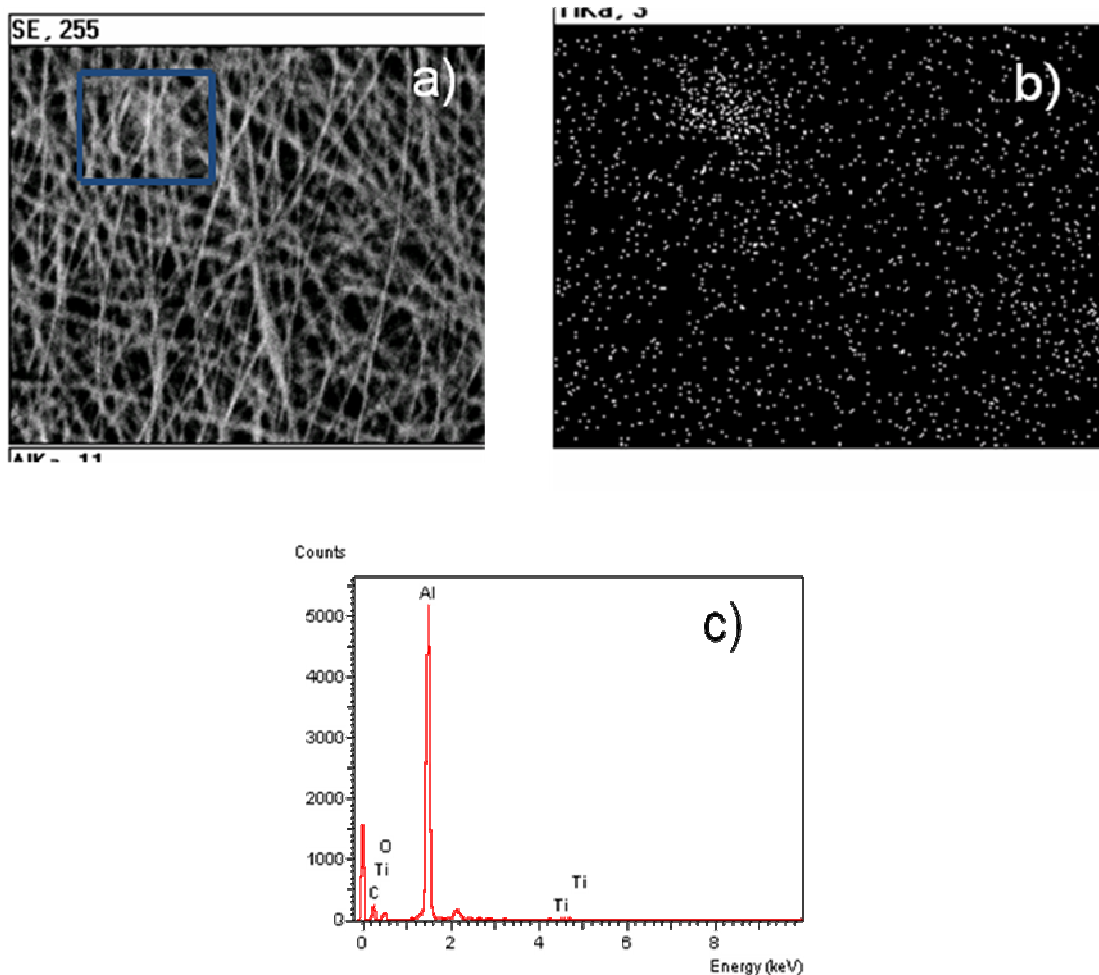


FIGURA 4.41- a) Micrografia com aumento de 30.000x usada no mapeamento por EDS, b) Mapeamento por EDS de Ti da fibra de PVOH/ TiO_2 hidrotérmico (5,0% em massa), c) Espectro de EDS da fibra de PVOH/ TiO_2 hidrotérmico (5,0% em massa).

TABELA 4.14 - Análise elementar da fibra de PVOH/TiO₂ hidrotérmico (5,0% em massa).

Elemento	Porcentagem em peso	Porcentagem atômica
C K	45,85	62,35
O K	11,92	12,16
Al K	41,92	25,39
Ti K	0,28	0,09
Total	100,00	100,00

4.4.4 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão da nanofibra de PVOH/TiO₂ (5% em massa) está apresentada na Figura 4.42. Nesta imagem, nota-se que as nanopartículas estão muito bem dispersas na fibra de PVOH. Observa-se na região ampliada da Figura 4.42 *b* que algumas nanopartículas de TiO₂ possuem a forma de bastonete, como esperado.

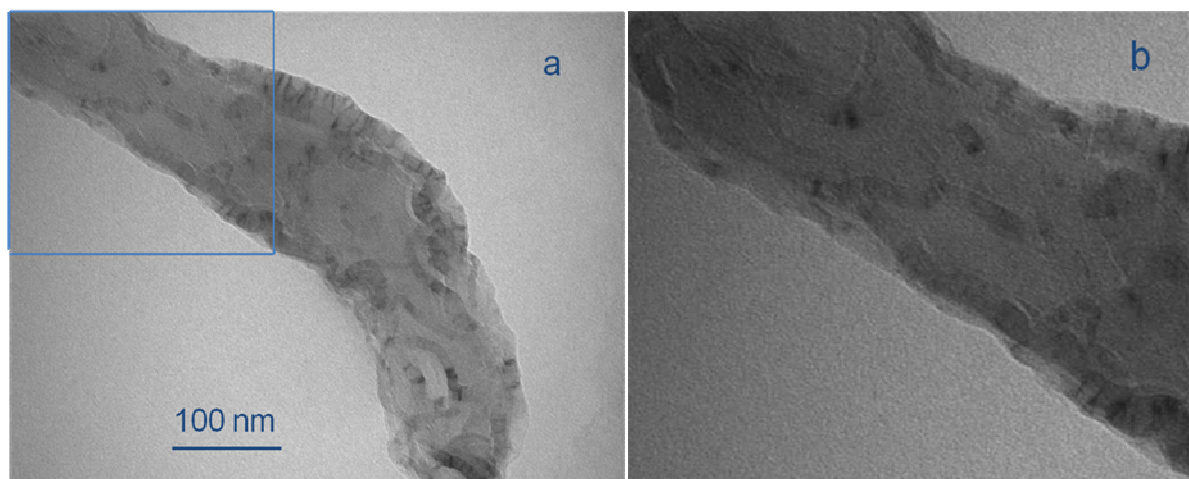


FIGURA 4.42 - a) Micrografia obtida por MET da fibra de PVOH/TiO₂ (5% em massa). Aumento de 175.000x. b) Ampliação da região destacada na Figura 4.42 *a*.

4.4.5 – Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-Vis

Com o objetivo de avaliar as propriedades óticas das fibras de PVOH e PVOH/TiO₂ hidrotérmico, foram obtidos os espectros de reflectância difusa no UV-Vis (Figura 4.43). Ao comparar os espectros da fibra de PVOH com o da fibra de PVOH/TiO₂ (5%), observa-se que a presença das nanopartículas de TiO₂ aumentaram a absorção da luz na região do UV-Vis, aumentando o valor da razão

K/S. Para a fibra de PVOH/TiO₂ (2,5%), a razão K/S na região do UV-Vis foi um pouco menor do que para a fibra de PVOH/TiO₂ (5%), o que era esperado. Nota-se também, que para as fibras carregadas com TiO₂ existe uma transição em ~380 nm, a qual corresponde ao *bandgap* do TiO₂ [112]. Estes resultados evidenciam que as nanopartículas de TiO₂ hidrotérmico estão homogeneamente distribuídas no polímero.

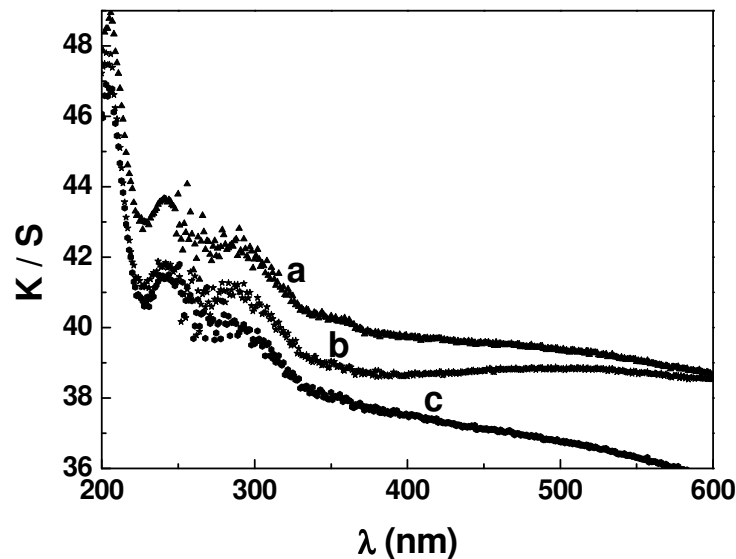


FIGURA 4.43 - Espectro de reflectância difusa no UV-vis das nanofibras de: a) PVOH/TiO₂ (5,0% em massa), b) PVOH/TiO₂ (2,5% em massa) e c) PVOH.

4.4.6 – Caracterização da atividade fotocatalítica da fibra de PVOH/TiO₂ hidrotérmico (5% em massa)

A fim de verificar a atividade fotocatalítica da fibra de PVOH/TiO₂ hidrotérmico (5% em massa) e indiretamente a sua atividade bactericida, foi feito o experimento de fotodegradação do corante Rodamina B (RhB). Como esta fibra possui em sua composição nanopartículas de TiO₂ hidrotérmico com predominância da fase rutilo, espera-se que este nanocompósito seja menos eficiente na fotodegradação da RhB do que o nanocompósito de PVOH/TiO₂ anatase apresentado na seção anterior. As Figuras 4.44 e 4.45 apresentam os espectros no

UV-VIS da degradação fotocatalítica da RhB utilizando lâmpada UV-C em diferentes intervalos de tempo e condições.

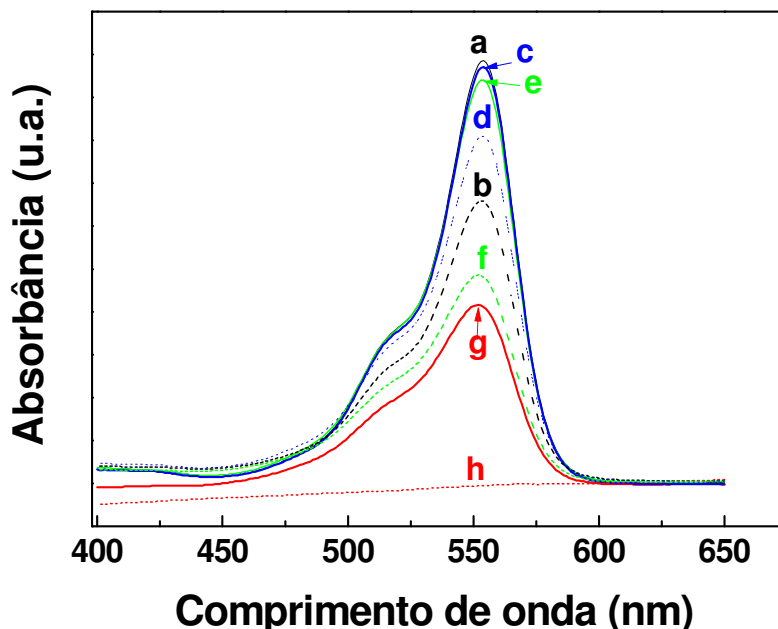


FIGURA 4.44 - Espectros no UV-VIS da degradação fotocatalítica da RhB utilizando lâmpada UV-C em diferentes intervalos de tempo e condições: (a) RhB (30 min), (b) RhB (7h), (c) RhB com a fibra de PVOH/TiO₂ hidrotérmico (5% em massa) (30 min), (d) RhB com a fibra de PVOH/TiO₂ hidrotérmico (5% em massa) (7h), (e) RhB com TiO₂ hidrotérmico (30 min), (f) RhB com TiO₂ hidrotérmico (7h), (g) RhB com TiO₂ anatase (comercial) (30 min), (h) RhB com TiO₂ anatase (comercial) (7h).

A análise dos espectros mostra que inicialmente após 30 min a degradação da RhB com a fibra de PVOH/TiO₂ hidrotérmico (5% em massa) é um pouco maior do que a auto-sensibilização da RhB, evidenciando que algumas nanopartículas são externas à fibra. Entretanto, após 7 h de irradiação UV a RhB é mais degradada com a simples auto-sensibilização do que com a fibra. Esse efeito provavelmente deve-se ao fato de que o nanocompósito absorve parte da radiação, competindo com a degradação da RhB. Ao comparar-se a degradação do corante com quantidades equivalentes de TiO₂ na fibra de PVOH/TiO₂ e no pó de TiO₂ hidrotérmico, observa-se que tanto em 30 min quanto em 7 h a degradação com o pó de TiO₂ hidrotérmico foi maior. Isto mostra que uma parte das nanopartículas de TiO₂ estão internas as fibras. Na Figura 4.44, também é mostrado a fotodegradação

da RhB com o TiO_2 anatase, onde observa-se que após 7 horas, a degradação da RhB é completa, enquanto que para o pó de TiO_2 hidrotérmico são necessárias 24 h para degradar completamente a RhB (Figura 4.45 f). Resultado semelhante foi relatado por KOLENKO e colaboradores [34]. Os autores verificaram que a degradação do fenol ao final de 1 h foi completa para o TiO_2 (P25 Degussa, 75% anatase e 25% rutilo) enquanto que para as nanopartículas de TiO_2 sintetizadas pelo método hidrotérmico (85% anatase, 15% rutilo) a degradação foi de aproximadamente 78%. Entretanto, apesar da atividade fotocatalítica do TiO_2 rutilo ser menor do que o TiO_2 anatase, os autores observaram que dependendo da porcentagem da fase rutilo na mistura anatase-rutilo, este material pode ser melhor fotocatalisador do que o TiO_2 anatase hidrotérmico [34].

Na Figura 4.45, verifica-se que a degradação da RhB com a fibra de PVOH/ TiO_2 hidrotérmico após 24 h é menor do que a auto-sensibilização do corante, comprovando que algumas nanopartículas de TiO_2 estão localizadas no interior da fibra e menos acessíveis para degradação da RhB.

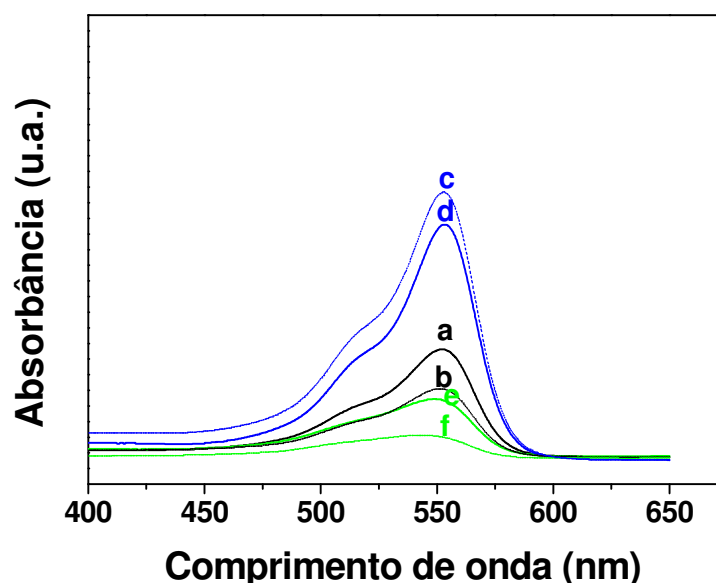


FIGURA 4.45 - Espectros no UV-VIS da degradação fotocatalítica da RhB utilizando lâmpada UV-C em diferentes intervalos de tempo e condições: (a) RhB (17h), (b) RhB (24h), (c) RhB com a fibra de PVOH/ TiO_2 hidrotérmico (5% em massa) (17h), (d) RhB com a fibra de PVOH/ TiO_2 hidrotérmico (5% em massa) (24h), (e) RhB com TiO_2 hidrotérmico (17h), (f) RhB com TiO_2 hidrotérmico (24h).

4.4.7 – Experimento de degradação fotocatalítica do PVOH nas fibras de PVOH e PVOH/TiO₂ (5% em massa)

Com o objetivo de verificar a hipótese de que a presença do TiO₂ com predominância da fase rutilo na fibra irá degradar menos o polímero, foi feito o experimento de fotodegradação com a fibra de PVOH e com a fibra de PVOH/TiO₂ hidrotérmico (5% em massa). A Figura 4.46 apresenta o gráfico da perda de massa do PVOH em função do tempo de irradiação com a lâmpada UV-C.

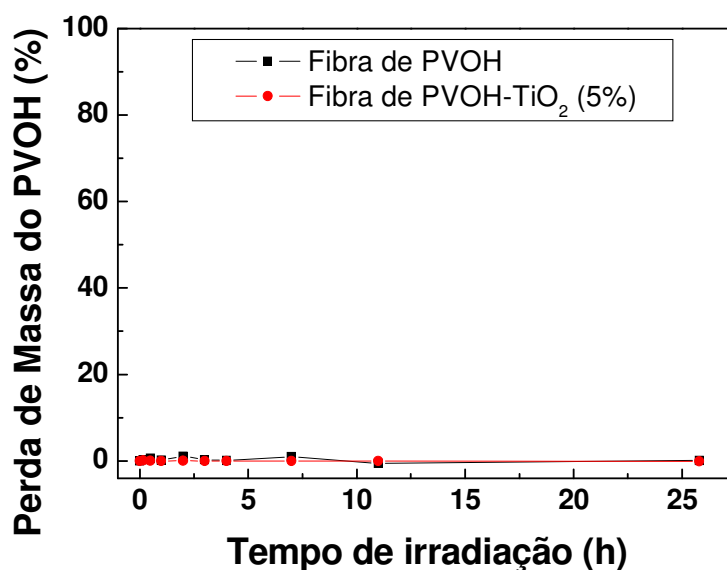


FIGURA 4.46 – Perda de massa do PVOH na fibra e na fibra de PVOH/TiO₂ hidrotérmico (5% em massa) sob irradiação de lâmpada UV-C no ar em função do tempo.

Pela análise da Figura 4.46, observa-se que o polímero não foi degradado tanto na fibra de PVOH quanto na fibra de PVOH/TiO₂ hidrotérmico (5% em massa) para todo o intervalo de tempo observado, 25 horas. Comparando-se este resultado com o resultado obtido para a fibra de PVOH/TiO₂ anatase (5% em massa), ~52% após 20 h de irradiação, nota-se que as nanopartículas de TiO₂ anatase foram muito eficientes na degradação fotocatalítica do PVOH.

Entretanto, a degradação do PVOH não é devido somente a fase cristalina do TiO₂ e a sua respectiva atividade fotocatalítica. Neste caso, o formato das nanopartículas e a sua distribuição nas fibras do polímero são fatores muito importantes. Pelas imagens de MET (Figura 4.42), foi constatado que as

nanopartículas de TiO_2 hidrotérmico na forma de bastonete tendem a se alinhar nas fibras diminuindo a sua área de contato com o PVOH, enquanto que para as nanopartículas de TiO_2 anatase (Figura 4.27 a) esta tendência não foi observada, apenas alguns aglomerados foram verificados. Assim, se ocorre o alinhamento das nanopartículas de TiO_2 hidrotérmico, menos sítios ativos estarão disponíveis para a degradação do polímero. Além disso, a fase cristalina TiO_2 rutilo é comprovadamente pior fotocatalisador do que a fase TiO_2 anatase [31,34]. Logo, esses dois fatores contribuiriam decisivamente para a não degradação do PVOH.

4.4.8 – Termogravimetria (TG)

As curvas TG e DTG da fibra de PVOH e das fibras de PVOH/ TiO_2 hidrotérmico foram obtidas com o intuito de verificar se a incorporação das nanopartículas de TiO_2 hidrotérmico ao PVOH alterou o mecanismo de degradação térmica do polímero. Nas Figuras 4.47 e 4.48 encontram-se as curvas TG e DTG das fibras. Pode-se observar que, assim como na degradação térmica das fibras de PVOH/ TiO_2 anatase apresentadas na seção anterior, a degradação das fibras de PVOH/ TiO_2 hidrotérmico ocorre em duas etapas. Os intervalos de temperaturas nos quais ocorrem a primeira e a segunda etapa são entre $\sim 240\text{ }^\circ\text{C}$ a $\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$, e $\sim 370\text{ }^\circ\text{C}$ a $\sim 485\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente [113,114]. A primeira etapa é atribuída à perda de água através da reação de desidratação da cadeia lateral do polímero e a perda de grupos acetatos residuais nas cadeias laterais do PVOH [113].

A segunda etapa é atribuída a perda de voláteis, principalmente hidrocarbonetos, tais como, n-alcanos e n-alcenos [113,114]. Nota-se também nas curvas TG que ao final da degradação do polímero, em $596\text{ }^\circ\text{C}$, a porcentagem de resíduo é maior para as fibras de PVOH/ TiO_2 hidrotérmico, $\sim 10\%$, do que para a fibra de PVOH, $\sim 6\%$, o que era esperado. Nota-se assim, que a presença do TiO_2 não modifica significativamente o comportamento de perda de massa do polímero, ao menos nestas quantidades.

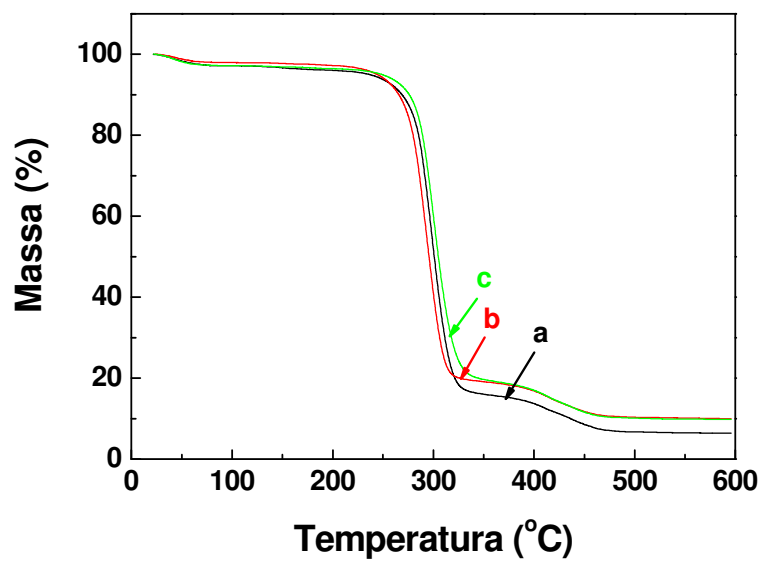


FIGURA 4.47 - Curvas TG para as nanofibras: a) PVOH, b) PVOH/TiO₂ (2,5% em massa) e c) PVOH/TiO₂ (5,0% em massa), em atmosfera de nitrogênio, 10 °C.min⁻¹.

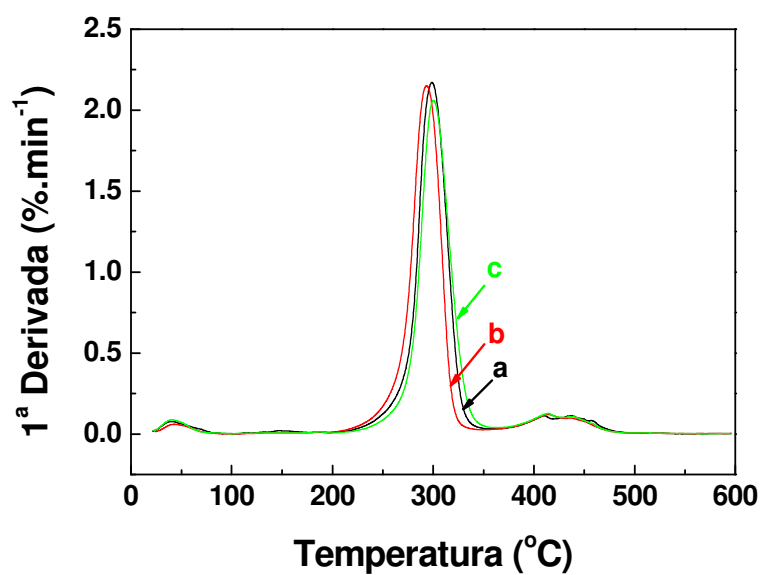


FIGURA 4.48 - Curvas DTG para as nanofibras: a) PVOH, b) PVOH/TiO₂ (2,5% em massa) e c) PVOH/TiO₂ (5,0% em massa), em atmosfera de nitrogênio, 10 °C.min⁻¹.

4.4.9 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC das fibras de PVOH e PVOH/TiO₂ hidrotérmico obtidas durante o aquecimento e o resfriamento estão apresentadas nas Figuras 4.49 e 4.50, respectivamente. Pode-se notar na Figura 4.49 que a incorporação das nanopartículas de TiO₂ ao polímero não causam forte alteração no perfil de DSC da fibra de PVOH. Pela análise da Tabela 4.15, nota-se que a temperatura de cristalização do polímero aumentou significativamente para o maior carregamento de TiO₂, de 112 °C para 137,7 °C, nas fibras de PVOH e PVOH/TiO₂ (5%), respectivamente [17]. Na Tabela 4.15, verifica-se que houve um pequeno decréscimo do grau de cristalinidade da fibra de PVOH em relação à fibra de PVOH/TiO₂ (5%), passando de 21,4% para 18,9%.

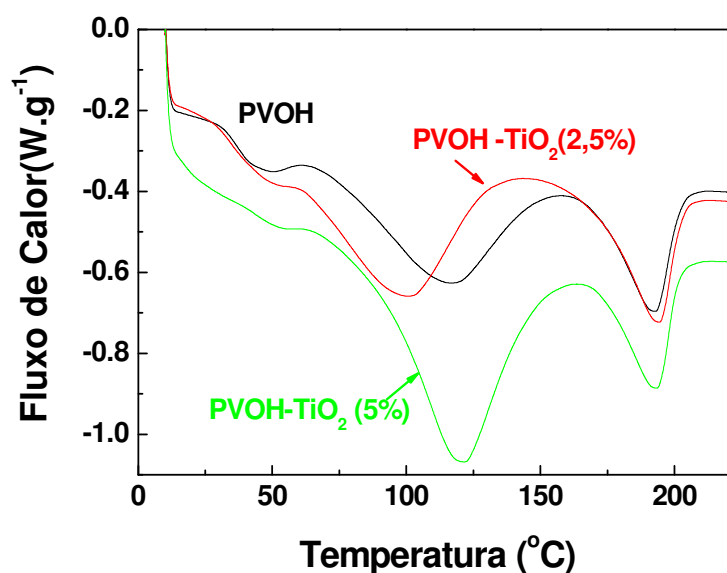


FIGURA 4.49- Curvas DSC obtidas durante aquecimento das nanofibras de PVOH, PVOH/TiO₂ (2,5% em massa) e PVOH/TiO₂ (5,0% em massa).

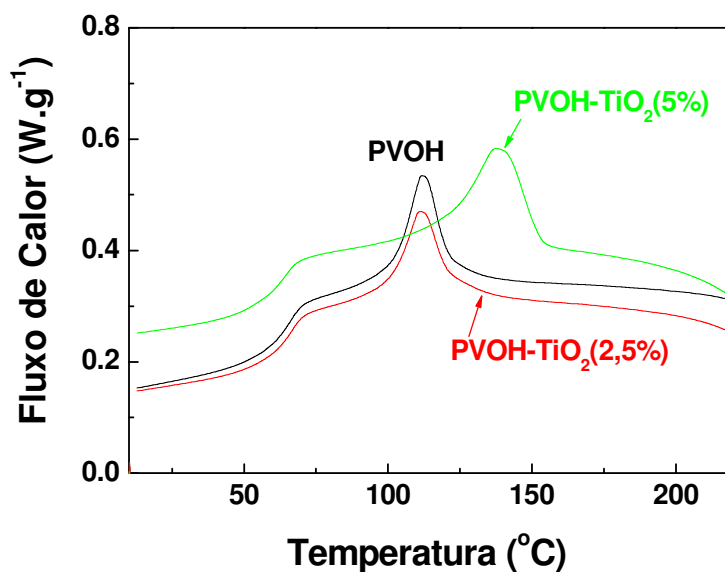


FIGURA 4.50- Curvas DSC obtidas durante resfriamento das nanofibras de PVOH, PVOH/TiO₂ (2,5% em massa) e PVOH/TiO₂ (5,0% em massa).

TABELA 4.15 – Temperatura de cristalização (T_c) e entalpia de cristalização (ΔH_c), obtidas na curva de resfriamento. Temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f) obtidas na curva de aquecimento. Grau de cristalinidade (G.C.%), da nanofibra de PVOH e das nanofibras de PVOH/TiO₂ (2,5% em massa) e PVOH/TiO₂ (5,0% em massa).

Nanofibra	T_c (°C)	ΔH_c (J.g ⁻¹)	T_f (°C)	ΔH_f (J.g ⁻¹)	Grau de cristalinidade (G.C.) (%)
PVOH	112,0	14,6	192,8	34,1	21,4
PVOH/TiO ₂ (2,5%)	111,4	13,2	194,2	33,5	21,0
PVOH/TiO ₂ (5,0%)	137,7	21,2	193,6	30,0	18,9

5 – CONCLUSÕES

Nos experimentos iniciais de eletrofição das soluções aquosas de PVOH constatou-se, que neste caso a concentração do polímero foi o parâmetro que determinou a morfologia final das fibras. Já na eletrofição dos nanocompósitos de PVOH/Ag, foi demonstrado que é mais fácil de obter nanofibras uniformes com altas porcentagens de Ag (20% em massa).

Na preparação dos nanocompósitos de PVOH/TiO₂ (anatase, comercial) observou-se que para altos carregamentos de TiO₂ (20% e 30% em massa), maior é o número de contas nas fibras e menor é o diâmetro médio. A análise morfológica dos nanocompósitos de PVOH/TiO₂ (hidrotérmico) mostrou que apesar da variação do campo elétrico aplicado e da velocidade de injeção, as nanofibras apresentaram morfologias muito semelhantes, mostrando que a concentração (ou viscosidade) das soluções foi o parâmetro que determinou a morfologia das fibras.

As nanofibras de PVOH/Ag demonstraram serem melhores materiais bactericidas do que as nanofibras de PVOH/TiO₂. A forte atividade bactericida dos nanocompósitos de PVOH/Ag mostra que estes são muito promissores para serem usados como novos materiais em várias áreas, como por exemplo, na indústria alimentícia.

A mudança nas propriedades óticas dos nanocompósitos de PVOH/TiO₂ anatase foram mais acentuadas do que para os nanocompósitos de PVOH/Ag.

A partir da análise morfológica por MET das nanofibras verificou-se que as nanopartículas de Ag, TiO₂ anatase e TiO₂ hidrotérmico estão bem dispersas nas fibras. Entretanto, no caso do carregamento com altas porcentagens de TiO₂ anatase (20% e 30% em massa), observou-se por MEV que houve um aumento do número de contas nas fibras devido à presença de alguns aglomerados de TiO₂.

As análises espectroscópicas e de MET da nanofibra de PVOH/Ag (20% em massa) mostrou que a metodologia usada na preparação destes materiais

foi eficiente para se obter nanopartículas de Ag, na forma esférica e com diâmetro médio de 5,8 nm.

As nanopartículas de TiO₂ anatase e TiO₂ hidrotermal (predominância da fase rutilo) não mudaram de fase cristalina após o processo de eletrofição.

Nos nanocompósitos de PVOH/TiO₂ anatase e PVOH/TiO₂ hidrotérmico verificou-se uma diminuição do grau de cristalinidade do polímero com o aumento da porcentagem de TiO₂.

Os nanocompósitos de PVOH/TiO₂ anatase e PVOH/TiO₂ hidrotérmico demonstraram ser fotoativos na degradação da Rodamina B, indicando que algumas nanopartículas de TiO₂ estão acessíveis na superfície das fibras. Entretanto, no experimento de fotodegradação do PVOH as nanopartículas de TiO₂ hidrotérmico com predominância da fase cristalina rutilo mostraram não possuir fotoatividade na degradação do polímero, enquanto as nanopartículas de TiO₂ anatase e na forma de esfera, demonstraram ser fotoativas na degradação do mesmo, sem mudar significativamente a estrutura do polímero.

A incorporação das nanopartículas de TiO₂, anatase e TiO₂ hidrotérmico ao PVOH não alterou significativamente o mecanismo de degradação térmica do polímero.

6 – SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

As conclusões desta tese sugerem algumas propostas de trabalhos futuros:

- pesquisar nanocompósitos eletrofiados de PVOH/TiO₂:Ag, visto que o mecanismo da atividade antibacteriana das nanopartículas de Ag não envolvem a radiação UV e o TiO₂ é insolúvel em meio aquoso. Assim, teria o efeito sinérgico das duas nanopartículas no nanocompósito, o que poderia aumentar a atividade antibacteriana do mesmo;

- estudar os produtos de degradação, térmica e fotocatalítica, dos nanocompósitos de PVOH/TiO₂. Como caracterização complementar, a determinação da massa molar do polímero após estes experimentos. Assim, poderia entender melhor como ocorrem ambos os mecanismos de degradação;

- realização dos ensaios de tensão-tração nos nanocompósitos de PVOH/Ag e PVOH/TiO₂ com as seguintes morfologias e estruturas: nanofibras com orientação aleatória, nanofibras alinhadas e filmes preparados por *casting*. Estes experimentos permitiriam verificar a influência da nanoestrutura e da orientação das fibras nas propriedades mecânicas do polímero;

- estudo e comparação do comportamento térmico dos nanocompósitos de PVOH/Ag e PVOH/TiO₂, preparados via eletrofiliação, nanofibras alinhadas e nanofibras com orientação aleatória, e *casting*;

- uso de membranas poliméricas carregadas com TiO₂ e TiO₂:Ag para a despoluição de água contaminada com pesticidas;

- a pesquisa de hidrogéis eletrofiados, polímero/nanopartículas de prata, com o objetivo de serem usados na liberação controlada das nanopartículas em curativos inteligentes.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RENEKER, D.H. & YARIN, A.L. "Electrospinning jets and polymer nanofibers". *Polymer*, **49**: 2387, 2008.
- [2] LI, D. & XIA, Y. "Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel?". *Adv. Mater.*, **16**: 1151, 2004.
- [3] FORMHALS, A. "Artificial Fiber Construction", Patente, US2109333, 1938.
- [4] DOSHI, J. & RENEKER, D.H. "Electrospinning process and applications of electrospun fibers". *J. Electrostat.*, **35**: 151, 1995.
- [5] ZHANG, C.; YUAN, X.; WU, L.; HAN, Y. & SHENG, J. "Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats". *Eur. Polym. J.*, **41**: 423, 2005.
- [6] WANG, C.; CHIEN, H. S.; YAN, K. W.; HUNG, C. L.; HUNG, K. L.; TSAI, S. J. & JHANG, H. J. "Correlation between processing parameters and microstructure of electrospun poly(D,L-lactic acid)". *Polymer*, **50**: 6100, 2009.
- [7] LEE, H. K.; JEONG, E. H.; BAEK, C. K. & YOUK, J. H. "One-step preparation of ultrafine poly(acrylonitrile) fibers containing silver nanoparticles". *Mater. Lett.*, **59**: 2977, 2005.
- [8] LI, D.; WANG, Y.L & XIA, Y.N. "Electrospinning of polymeric and ceramic nanofibers as uniaxially aligned arrays". *Nano Lett.*, **3**: 1167, 2003.
- [9] UTRACKI, L.A. - "Polymer Blends Handbook", Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 2002.
- [10] PICCIANI, P. H. S.; MEDEIROS, E. S.; PAN, Z.; WOOD, D. F.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H. C. & SOARES, B. G. "Structural, electrical, mechanical, and thermal properties of electrospun poly(lactic acid)/polyaniline blend fibers". *Macromol. Mater. Eng.*, **295**: 618, 2010.
- [11] FONG, H.; LIU, W.D. ; WANG, C.S. & VAIA, R.A. "Generation of electrospun fibers of nylon 6 and nylon 6-montmorillonite nanocomposite". *Polymer*, **43**: 775, 2002.
- [12] KO, F.; GOGOTSI, Y.; ALI, A.; NAGUIB, N.; YE, H.; YANG, G.L. & WILLIS, P. "Electrospinning of continuous carbon nanotube-filled nanofiber yarns". *Adv. Mater.*, **15**: 1161, 2003.
- [13] HE, C. H. & GONG, J. "The preparation of PVA-Pt/TiO₂ composite nanofiber aggregate and the photocatalytic degradation of solid-phase polyvinyl alcohol". *Polym. Degrad. Stab.*, **81**: 117, 2003.
- [14] SHAO, C.; KIM, H. Y.; GONG, J.; DING, B.; LEE, D. R. & PARK, S. J. "Fiber mats of poly(vinyl alcohol)/silica composite via electrospinning". *Mater. Lett.*, **57**: 1579, 2003.

- [15] HONG, K. H.; PARK, J. L.; SUL, I. H.; YOUK, J. H. & KANG, T. J. "Preparation of antimicrobial poly(vinyl alcohol) nanofibers containing silver nanoparticles". *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **44**: 2468, 2006.
- [16] Polymer Data Handbook. Oxford University Press, 1999.
- [17] GUERRINI, L. M.; OLIVEIRA, M. P. de; BRANCIFORTI, M. C.; CUSTÓDIO, T. A. & BRETAS, R. E. S. "Thermal and structural characterization of nanofibers poly(vinyl alcohol) produced by electrospinning". *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**: 1680, 2009.
- [18] SON, W.K.; YOUK, J.H. & PARK, W.H. "Antimicrobial cellulose acetate nanofibers containing silver nanoparticles". *Carbohydr. Polym.*, **65**: 430, 2006.
- [19] JUNIOR, E. de S. & MANSUR, H.D. "Preparação e caracterização de blendas de quitosana/ poli(álcool vinílico) reticulados quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido". *Quím. Nova*, **31**: 1460, 2008.
- [20] HONG, H. H. "Preparation and properties of electrospun poly (vinyl alcohol)/silver fiber web as wound dressings". *Polym. Eng. Sci.*, **47**: 43, 2007.
- [21] LOK, C. N.; HO, C. M.; CHEN, R.; HE, Q.Y.; YU, W.Y.; SUN, H.; TAM, P. K.H.; CHIU, J. F. & CHE, C. M. "Silver nanoparticles: partial oxidation and antibacterial activities", *J. Biol. Inorg. Chem.*, **12**: 527, 2007.
- [22] PAL, S.; TAK, Y. K. & SONG, J.M. "Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*". *Appl. Environ. Microbiol.*, **73**: 1712, 2007.
- [23] CATANÓN, G. A. M.; MARTÍNEZ, N. N.; GUTIERREZ, F. M.; MENDOZA, J. R. M. & RUIZ, F. "Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles with different sizes". *J. Nanorpat. Res.*, **10**: 1343, 2008.
- [24] MARINI, M.; NIEDERHAUSERN, N.; ISEPPI, R.; BONDI, M.; SABIA, C. TOSELLI, M. & PILATI, F. "Antibacterial activity of plastics coated with silver doped organic-inorganic hybrid coatings prepared by sol-gel process". *Biomacromolecules*, **8**: 1246, 2007.
- [25] HOLT, K. B. & BARD, A. J. "Interaction of silver ions (I) with the respiratory chains of *Escherichia coli*: an electrochemical and scanning electrochemical microscopy study of the antimicrobial mechanism of micromolar Ag^+ ". *Biochemistry-U.S.*, **44**: 13214, 2005.
- [26] KIM, H. S.; RYU, J. H.; JOSE, B.; LEE, B. G., AHM, B. S., KANG, Y.S. "Formation of silver nanoparticles induced by poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)". *Langmuir*, **17**: 5817, 2001.
- [27] PATAKFALVI, R.; VIRÁNYI, Z. & DÉKÁNY, I. "Kinetics of silver nanoparticle growth in aqueous polymer solutions". *Colloid Polym. Sci.*, **283**: 299, 2004.
- [28] AGARWAL, S.; WENDORFF, J. H. & GREINER, A. "Use of electrospinning technique for biomedical applications". *Polymer*, **49**: 5603, 2008.
- [29] RAMASESHAN, R.; SUNDARRAJAN, S.; JOSE, R. & RAMAKRISHNA, S. "Nanostructured ceramics by electrospinning". *J. Appl. Phys.*, **102**: 11101, 2007.

- [30] MOURAO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R. de.; MALAGUTTI, A. R. & RIBEIRO, C. "Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica". *Quím. Nova*, **32**: 2190, 2009.
- [31] COSTA, A. C. F. M.; VILAR, M. A.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A. & GAMA, L. "Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂". *Cerâmica*, **52**: 255, 2006.
- [32] BARNARD, A. S. & ZAPOL, P. "Predicting the energetics, phase stability, and morphology evolution of faceted and spherical anatase nanocrystals". *J. Phys. Chem. B*, **108**: 18435, 2004.
- [33] BARNARD, A. S. & ZAPOL, P. "Effects of particle morphology and surface hydrogenation on the phase stability of TiO₂". *Phys. Rev. B*, **70**: 235403, 2004.
- [34] KOLEN`KO, Y. V.; CHURAGULOV, B.R.; KUNST, M.; MAZEROLLES, L. & JUSTIN, C. C." Photocatalytic properties of titania powders prepared by hydrothermal method". *Appl. Catal., B*, **54**: 51, 2004.
- [35] RIBEIRO, C.; BARRADO, C.M.; CAMARGO, E.R.; LONGO, E. & LEITE, E.R. "Phase transformation in titania nanocrystals by the oriented attachment mechanism: The role of the pH value". *Chem. Eur. J.*, **15**: 2217, 2009.
- [36] FENG, J.J. "The stretching of an electrified non-Newtonian jet: A model for electrospinning". *Phys. Fluids*, **14**: 3912, 2002.
- [37] HOHMAN, M.M.; SHIN, M.; RUTLEDGE, G. & BRENNER, M. P. "Electrospinning and electrically forced jets. I. Stability theory". *Phys. Fluids*, **13**: 2201, 2001.
- [38] YARIN, A.L.; CHASE, G.G.; LIU, W.; DOIPHODE, S.V. & RENEKER, D.H. "Liquid drop growth on a fiber ". *Aiche J.*, **52**: 217, 2006.
- [39] YARIN, A.L.; KOOMBHONGSE, S. & RENEKER, D.H. "Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers". *J. Appl. Phys.*, **90**: 4836, 2001.
- [40] FENG, J.J. "Stretching of a straight electrically charged viscoelastic jet". *J. Non-Newton. Fluid.*, **116**: 55, 2003.
- [41] HAN, T.; RENEKER, D.H. & YARIN, A.L. "Buckling of jets in electrospinning". *Polymer*, **48**: 6064, 2007.
- [42] HAN, T.; RENEKER, D.H. & YARIN, A.L. "Pendulum-like motion of straight electrified jets". *Polymer*, **49**: 2160, 2008.
- [43] HAN, T.; YARIN, A.L. & RENEKER, D.H. "Viscoelastic electrospun jets: initial stresses and elongational rheometry". *Polymer*, **49**: 1651, 2008.
- [44] SHIN, Y.M.; HOHMAN, M. M.; BRENNER, M. P.; & RUTLEDEGE, G.C. "Electrospinning: A whipping fluid jet generates submicron polymer fibers". *Appl. Phys. Lett.*, **78**: 1149, 2001.
- [45] SHIN, Y.M.; HOHMAN, M. M.; BRENNER, M. P. & RUTLEDGE, G.C. "Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities". *Polymer*, **42**: 9955, 2001.

- [46] YARIN, A.L.; KOOMBHONGSE, S. & RENEKER, D.H. "Bending instability in electrospinning of nanofibers". *J. Appl. Phys.*, **89**: 3018, 2001.
- [47] HOHMAN, M.M.; SHIN, M.; RUTLEDGE, G. & BRENNER, M.P. "Electrospinning and electrically forced jets. II. Applications". *Phys. Fluids*, **13**: 2221, 2001.
- [48] RENEKER, D.H.; YARIN, A. L.; FONG, H. & KOOMBHONGSE, S. "Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning". *J. Appl. Phys.*, **87**: 4531, 2000.
- [49] RENEKER, D.H.; YARIN, A. L.; ZUSSMAN, E. & XU, H. "Electrospinning of nanofibers from polymer solutions and melts". *Adv. Appl. Mech.*, **41**: 43, 2007.
- [50] PLATEAU, J. "Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires", Gauthier-Villars, Paris, 1873.
- [51] RAYLEIGH, L. *Proc. R. Soc. Lond.*, 29: 71, 1879.
- [52] TAYLOR, G. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 313: 453, 1969.
- [53] BAUMGARTEN, P.K. "Electrostatic spinning of acrylic microfibers". *J. Colloid. Interf. Sci.*, **36**: 71, 1971.
- [54] HE, J.H.; XU, L.; WU, Y. & LIU, L. "Mathematical models for continuous electrospun nanofibers and electrospun nanoporous microspheres". *Polym. Int.*, **56**: 1323, 2007.
- [55] XU, L. "A mathematical model for electrospinning process under coupled field forces". *Chaos Soliton. Fract.*, **42**: 1463, 2009.
- [56] GAÑAN, A.M. "Cone-Jet Analytical Extension of Taylor's Electrostatic Solution and the Asymptotic Universal Scaling Laws in Electrospaying". *Phys. Rev. Lett.*, **79**: 217, 1997.
- [57] GAÑAN, A.M. & BARRERO, A. "Taylor cone electrohydrodynamics. The minimum and maximum flow rates in electrospaying". *J. Aerosol Sci.*, **30**: 973, 1999.
- [58] SPIVAK, A.F. & DZENIS, Y.A. "Asymptotic decay of radius of a weakly conductive viscous jet in an external electric field". *Appl. Phys. Lett.*, **73**: 3067, 1998.
- [59] SPIVAK, A.F.; DZENIS, Y.A & RENEKER, D.H. "A model of steady state jet in the electrospinning process". *Mech. Res. Commun.*, **27**: 37, 2000.
- [60] WAN, Y.Q.; GUO, Q. & PAN, N. "Thermo-electro-hydrodynamic model for electrospinning process". *Int. J. Nonlinear Sci.*, **5**: 5, 2004.
- [61] HE, J.H.; WAN, Y.Q. & YU, J.Y. "Scaling law in electrospinning: relationship between electric current and solution flow rate". *Polymer*, **46**: 2799, 2005.
- [62] HE, J.H.; WU, Y. & ZUO, W.W. "Critical length of straight jet in electrospinning". *Polymer*, **46**: 12637, 2005.
- [63] HE, J.H.; YU, J.Y. & WU, Y. "Controlling stability of the electrospun fiber by magnetic field". *Chaos Soliton. Fract.*, **33**: 26, 2007.

- [64] THERON, S. A.; YARIN, A. L.; ZUSSMAN, E. & KROLL, E. "Multiple jets in electrospinning: experiment and modeling". *Polymer*, **46**: 2889, 2005.
- [65] STANGER, J.; TUCKER, N., WALLACE, A.; LARSEN, N.; STAIGER, M. & REEVES, R. "The Effect of Electrode Configuration and Substrate Material on the Mass Deposition Rate of Electrospinning". *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**: 1729, 2009.
- [66] ZHANG, Y.Z.; VENUGAPOL, J.; HUANG, Z. M.; LIM, C.T. & RAMAKRISHNA, S. "Coaxial electrospinning of (fluorescein isothiocyanate-conjugated bovine serum albumin)-encapsulated poly(epsilon-caprolactone) nanofibers for sustained release". *Biomacromolecules*, **7**: 1049, 2006.
- [67] YANG, Y.; JIA, Z.D.; HOU, L.; LI, Q.A.; WANG, L. M. & GUAN, Z.C. "Controlled deposition of electrospinning jet by electric field distribution from an insulating material surrounding the barrel of the polymer solution". *IEEE T. Dielect. El. In.*, **15**: 269, 2008.
- [68] KIM, G.H. "Electrospinning process using field-controllable electrodes". *J. Polym. Sci.*, **44**: 1426, 2006.
- [69] MCKEE, M.G.; WILKES, G. L.; COLBY, R.H. & LONG, T. E. "Correlations of solution rheology with electrospun fiber formation of linear and branched polyesters". *Macromolecules*, **37**: 1760, 2004.
- [70] LEE, K.H.; KIM, H. Y.; BANG, H. J.; JUNG, Y.H. & LEE, S.G. "The change of bead morphology formed on electrospun polystyrene fibers". *Polymer*, **44**: 4029, 2003.
- [71] FONG, H., CHUN, I. & RENEKER, D.H. "Beaded nanofibers formed during electrospinning". *Polymer*, **40**: 4585, 1999.
- [72] LEE, K.H.; KIM, H. Y.; LA, Y.M.; LEE, D.R. & SUNG, N.H. "Influence of a mixing solvent with tetrahydrofuran and N,N-dimethylformamide on electrospun poly(vinyl chloride) nonwoven mats". *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, **40**: 2259, 2002.
- [73] JACOBS, V.; ANANDJIWALA, R. D. & MAAZA, M. "The influence of electrospinning parameters on the structural morphology and diameter of electrospun nanofibers". *J. Appl. Polym. Sci.*, **115**: 3130, 2010.
- [74] GUERRINI, L. M.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S.; OLIVEIRA, M. P. "Eletrofição do poli(álcool vinílico) via solução aquosa". *Polímeros*, **16**: 286, 2006.
- [75] KIM, S.J.; LEE, C.K. & KIM, S.I. "Effect of ionic salts on the processing of poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid) nanofibers". *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**: 1388, 2005.
- [76] DEITZEL, J. M.; KLEINMEYER, J.; HARRIS, D. & BECK TAN, N. C. "The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles". *Polymer*, **42**: 261, 2001.
- [77] GOMES, D. S.; SILVA, A. N. R. da; MORIMOTO, N. I.; MENDES, L. T. F.; FURLAN, R. & RAMOS, I. "Characterization of an electrospinning process using different PAN/DMF concentrations". *Polímeros*, **17**: 206, 2007.

- [78] MEDEIROS, E.S.; MATTOSO, L. H. C.; ITO, E. N.; GREGORSKI, K. S.; ROBERTSON, G. H.; OFFEMAN, R. D.; WOOD, D. F. & ORTS, W. J. "Electrospun nanofibers of poly(vinyl alcohol) reinforced with cellulose nanofibrils". *J. Biobased Mater. Bionergy*, **2**: 231, 2008.
- [79] VRIEZE, S. De.; CAMP, T. VAN.; NELVIG, A.; HAGSTROM, B.; WESTBROEK, P. & CLERCK, K. DE. "The effect of temperature and humidity on electrospinning" *J. Mater. Sci.*, **44**: 1357, 2009.
- [80] MEDEIROS, E.S.; MATTOSO, L.H.C.; OFFEMAN, R. D.; WOOD, D. F. & ORTS, W. J. "Effect of relative humidity on the morphology of electrospun polymer fibers". *Can. J. Chemistry*, **86**: 590, 2008.
- [81] MEDEIROS, E.S.; GLENN, G. M.; KLAMCZYNSKI, A. P.; ORTS, W. J. & MATTOSO, L. H. C. "Solution Blow Spinning: A New Method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions". *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**: 2322, 2009.
- [82] MCCANN, J.T.; LI, D. & XIA, Y.N. "Electrospinning of nanofibers with core-sheath, hollow, or porous structures". *J. Mater. Chem.*, **15**: 735, 2005.
- [83] KOOMBHONGSE, S.; LIU, W.X. & RENEKER, D.H. "Flat polymer ribbons and other shapes by electrospinning". *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, **39**: 2598, 2001.
- [84] MEGELSKI, S.; STEPHENS, J. S.; CHASE, D. B. & RABOLT, J.F. "Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers". *Macromolecules*, **35**: 8456, 2002.
- [85] BOGNITZKI, M.; CZADO, W.; FRESE, T.; SCHAPER, A.; HELLWIG, M.; STEINHART, M.; GREINER, A. & WENDORFF, J.H. "Nanostructured fibers via electrospinning". *Adv. Mater.*, **13**: 70, 2001.
- [86] BOGNITZKI, M.; FRESE, T.; STEINHART, M.; GREINER, A.; WENDORFF, J. H.; SCHAPER, A. & HELLWIG, M. "Preparation of fibers with nanoscaled morphologies: Electrospinning of polymer blends". *Polym. Eng. Sci.*, **41**: 982, 2001.
- [87] CASPER, C.L. ; STEPHENS, J. S.; TASSI, N. G.; CHASE, D. B.; & RABOLT, J. F. "Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: Effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process". *Macromolecules*, **37**: 573, 2004.
- [88] RAMAKRISHNA, S.; FUJIHARA, K.; TEO, W. E.; LIM, T. C. & MA, Z. "An Introduction to electrospinning and nanofibers", World Scientific Publishing, Singapore, 2005.
- [89] YAN, H.; LIU, L.Q. & ZHANG, Z. "Alignment of electrospun nanofibers using dielectric materials". *Appl. Phys. Lett.*, **95**: 143114, 2009.
- [90] JEONG, E.H.; IM, S.S. & YOUK, J.H. "Electrospinning and structural characterization of ultrafine poly(butylene succinate) fibers". *Polymer*, **46**: 9538, 2005.
- [91] ZONG, X. ; KIM, K. ; FANG, D. ; RAN, S. ; HSIAO, B. S. & CHU, B. "Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes". *Polymer*, **43**: 4403, 2002.

- [92] HUANG, Z. M.; ZHANG, T. Z.; KOTAKI, M. & RAMAKRISHNA, S. "A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites". *Compos. Sci. Technol.*, **63**: 2223, 2003.
- [93] CHRONAKIS, I. S. "Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electrospinning process – A review". *J. Mater. Process. Technol.*, **167**: 283, 2005.
- [94] SEN, R.; ZHAO, B.; PEREA, D.; ITKIS, M.E.; HU, H.; LOVE, J.; BEKYAROVA, E. & HADDON, R.C. "Preparation of single-walled carbon nanotube reinforced polystyrene and polyurethane nanofibers and membranes by electrospinning". *Nano Lett.*, **4**: 459, 2004.
- [95] WONG, K.K.; ZINKE, A. M.; HUTTER, J. L.; HRAPOVIC, S. ; LUONG, J. H. T. & WAN, W. "The effect of carbon nanotube aspect ratio and loading on the elastic modulus of electrospun poly(vinyl alcohol)-carbon nanotube hybrid fibers". *Carbon*, **47**: 2571, 2009.
- [96] WU, S.J.; LI, F. ; XU, R.; WEI , S. H.; WANG, H. "Preparation of poly (vinylalcohol)/silica composite nanofibers membrane functionalized with mercapto groups by electrospinning". *Mater. Lett.*, **64**: 1295, 2010.
- [97] WU, H.; FAN, J.; QIN, X. & ZHANG, G. "Thermal radiative properties of electrospun superfine fibrous PVA films". *Mater. Lett.*, **62**: 828, 2008.
- [98] NAKANE, K.; YASUDA, T.; OGIHARA, T.; OGATA, N. & YAMAGUCHI, S. "Formation of poly(vinyl alcohol)-titanium lactate hybrid nanofibers and properties of TiO₂ nanofibers obtained by calcination of the hybrids". *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**: 1232, 2007.
- [99] JIN, W. J.; JEON, H. J.; KIM, J. H. & YOUK, J. H. "A study on preparation of poly(vinyl alcohol) nanofibers containing silver nanoparticles". *Synth. Met.*, **157**: 454, 2007.
- [100] SON, W.K.; YOUK, J.H. & PARK, W.H. "Antimicrobial cellulose acetate nanofibers containing silver nanoparticles". *Carbohydr. Polym.*, **65**: 430, 2006.
- [101] LEE, H.W.; KARIM, M.R.; JI, H.M.; CHOI, J.H.; DO, G.H.; PARK, S.M.; OH, W. & YEUM, J.H. "Electrospinning fabrication and characterization of poly(vinyl alcohol)/montmorillonite nanofiber mats". *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**: 1860, 2009.
- [102] SPURR, R. A. & MYERS, H. "Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an x-ray diffractometer". *Anal. Chem.*, **29**: 760, 1957.
- [103] MOURÃO, H. A. J. L. *Síntese e Caracterização de Nanocompósitos Magnéticos e Sua Aplicação na Despoluição de Águas*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2009. Dissertação de mestrado, 92 p.
- [104] GONÇALVES, I. G. & PETTER, C. O. "Teoria de Kubelka-Munk aplicada na indústria de minerais industriais: predição do teor de contaminantes em caolim". *R. Esc. Minas*, **60**: 491, 2007.

- [105] XU, X.; YANG, Q.; WANG, Y.; YU, H.; CHEN, X. & JING, X. "Biodegradable electrospun poly(L-lactide) fibers containing antibacterial silver nanoparticles". *Eur. Polym. J.*, **42**: 2081, 2006.
- [106] YU, J. C.; HO, W.; LIN, J.; YIP, H. & WONG, P. K. "Photocatalytic activity, antibacterial effect, and photoinduced hydrophilicity of TiO₂ films coated on a stainless steel substrate". *Environ. Sci. Technol.*, **37**: 2296, 2003.
- [107] SEYDIM, A.C. & SARIKUS, G. "Antimicrobial activity of whey protein based edible films incorporated with oregano, rosemary and garlic essential oils". *Food Res. Int.*, **39**: 639, 2006.
- [108] SUPAPHOL, P. & CHUANGCHOTE, S. "On the electrospinning of poly(vinyl alcohol) nanofiber mats: a revisit". *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**: 969, 2008.
- [109] DING, B.; KIM, H.; LEE, S.; SHAO, C.; LEE, D.; PARK, S.; KWAG, G. & CHOI, K. "Preparation and characterization of a nanoscale poly(vinyl alcohol) fiber aggregate produced by an electrospinning method". *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **40**: 1261, 2002.
- [110] NUANSING, W.; NINMUANG, S.; JARERNBOON, W.; MAENSIRI, S. & SERAPHIN, S. "Structural characterization and morphology of electrospun TiO₂ nanofibers". *Mater. Sci. Eng., B*, **131**:147, 2006.
- [111] PORTO, S. P.S.; FLEURY, P. A. & DAMEN, T. C. "Raman spectra of TiO₂, MgF₂, ZnF₂, FeF₂ and MnF₂". *Phys. Rev.*, **154**: 522, 1967.
- [112] ANPO, M.; DOSHI, S.; KITANO, M.; HU, Y.; TAKEUCHI, M.; & MATSUOKA, M. "The preparation and characterization of highly efficient titanium oxide-based photofunctional materials". *Ann. Rev. Mater. Res.*, **35**:, 327, 2005.
- [113] PENG, Z. & KONG, L. X. "A thermal degradation mechanism of polyvinyl alcohol/silica nanocomposites". *Polym. Degrad. Stab.*, **92**: 1061, 2007.
- [114] DA SILVA, C. M. P. *Preparo e caracterização de hidrogéis nanocompósitos baseados em poli(álcool vinílico)*. Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, UFRJ, 2007. Tese de doutorado, 187 p.