



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS - UFAM**  
**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO - PROPESP**  
**Programa de Pós-Graduação em Física - PPGFis**  
**Mestrado Acadêmico**

MARK DANY VELOSO JÚNIOR

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE  
POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) ELETROFIADAS COM NANOPARTÍCULAS DE  
PRATA

Suporte financeiro:



MANAUS – AM

2024

MARK DANY VELOSO JÚNIOR

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE  
POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) ELETROFIADAS COM NANOPARTÍCULAS DE  
PRATA

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Física – PPGFIS da Universidade  
Federal do Amazonas – UFAM pelo  
aluno Mark Dany Veloso Júnior como  
parte dos requisitos para obtenção do  
título de Mestre em Física da matéria  
condensada.

Orientador:

Prof. Dr. Marcos Marques da  
Silva Paula.

MANAUS – AM

2024

### Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

V443p Veloso Júnior, Mark Dany  
Preparação e caracterização de membranas de poli(fluoreto de vinilideno) eletrofiadas com nanopartículas de prata. / Mark Dany Veloso Júnior . 2024  
99 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Marcos Marques da Silva Paula  
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Eletrofição. 2. pvd. 3. Partículas metálicas. 4. Prata. I. Paula, Marcos Marques da Silva. II. Universidade Federal do Amazonas  
III. Título

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE  
POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) ELETROFIADAS COM NANOPARTÍCULAS DE  
PRATA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física – PPGFis da Universidade Federal do Amazonas – UFAM, como requisito a titulação de Mestre em Física da matéria condensada.

Apresentado em 16 fevereiro de 2024

**Banca examinadora**

---

Prof. Dr. Marcos Marques da Silva Paula – Orientador/Presidente  
Universidade Federal do Amazonas - UFAM

---

Prof. Dr. (a) Daniela Menegon Trichês  
Universidade Federal do Amazonas - UFAM

---

Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra  
Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

## AGRADECIMENTO

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos às pessoas que foram fundamentais em minha jornada acadêmica. Primeiramente, aos meus pais, Mark Dany e Maria Luiza, por sempre acreditarem, confiarem e me amarem incondicionalmente. À minha tia Maria Sônia (*in memoriam*), que lapidou minha trajetória e me proporcionou caminhos alternativos no ramo da pesquisa. À minha amada, por nunca medir esforços e por sempre buscar o melhor para mim. E à minha querida filha, por ser minha fonte de inspiração e motivação diária.

Sou extremamente grato à Universidade Federal do Amazonas (UFAM) por possibilitar a realização deste curso de Pós-graduação em Física – PPGFis-UFAM, e aos laboratórios: LAMAN, LABEL, LABMAT, LFQM, LABMICRA, INPA, UEA-CmaBio, FIOCRUZ e LMSC.

Por fim, gostaria de agradecer ao meu orientador e professor, Dr. Marcos Marques da Silva Paula e coorientador Dr. Walter Ricardo Brito. E para formação complementar aos professores Dr. José Eugênio Brum da Rosa, Dr.<sup>a</sup> Antônia Queiroz Lima de Souza e aos mestres: MSc.<sup>a</sup> Ivanildes dos Santos Bastos, MSc.<sup>o</sup> Carlos Eduardo Arevalo Anzola e aos participantes diretamente e indiretamente; por seus valiosos ensinamentos, orientações e suporte ao longo deste percurso acadêmico. Sem vocês, não teria chegado até aqui.

## RESUMO

Neste estudo, realizaram-se investigações para explorar o potencial de membranas de poli(fluoreto de vinilideno) - (PVDF) eletrofiadas, com nanopartículas de prata com a finalidade de acrescentar atividade antimicrobiana. Foram preparadas 5 membranas a partir do PVDF dopadas com prata. Este polímero é muito conhecido pela indústria devido às propriedades mecânicas (tração, flexão, torção e compressão) e propriedades elétricas e térmicas (piezoelectricidade e piroelectricidade). Além disso, o PVDF demonstra resistência a produtos químicos, contribuindo para a durabilidade das membranas produzidas. O objetivo principal foi otimizar membranas padronizadas de PVDF estabelecendo uma quantidade de massa constante do polímero, com a finalidade de atingir os requisitos mínimo para eletrofição e posteriormente incorporando-se prata (Ag) nas seguintes quantidades (12, 24, 60, 120 e 240) mg. Para compreender a estrutura e as propriedades das membranas produzidas utilizaram-se as técnicas analíticas: difração de Raios-X (*DRX*) e calorimetria exploratória diferencial (*DSC*) para estimar e compreender o grau de cristalinidade do polímero. Como o PVDF é um material semicristalino, a cristalinidade pode variar entre 33% à 60% segundo este estudo. Para analisar os fenômenos que influenciam a técnica da eletrofição, investigou-se a morfologia das membranas, utilizando microscopia eletrônica de varredura (*MEV*) nas amostras puras e incorporadas. Como também permitiu avaliar os diâmetros das microfibras formadas após o processo da eletrofição, entre 1,40  $\mu\text{m}$  à 5,20  $\mu\text{m}$ . Dependendo das condições experimentais dos parâmetros da eletrofição como solução, trabalho e ambiente, esses valores podem influenciar fortemente nas características relacionadas a superfícies, diâmetros e comprimentos dessas fibras. Outra técnica aplicada foi a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (*FTIR*) utilizada com o objetivo de identificar os grupos funcionais presentes e distinguir a composição dos materiais poliméricos puros e incorporados e verificar se há grandes mudanças no perfil das análises quando o polímero é eletrofiado. Além disso, mediu-se o ângulo de contato por meio da molhabilidade onde observou-se a constatação das propriedades hidrofóbicas típicas do PVDF. Por fim, realizaram-se ensaios biológicos com diferentes bactérias em poços e meio de cultura *Brain Heart Infusion (BHI)* e *Ágar* para certificar se há inibição ou redução na propagação das bactérias. Os resultados demonstraram-se uma redução na contaminação e formação de halos inibitórios para as bactérias: *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*, na qual a membrana incorporada com a maior concentração de prata apresentou a melhor atividade antimicrobiana em relação as demais membranas dopadas.

**Palavras chave:** Eletrofição, PVDF, partículas metálicas.

## ABSTRACT

In this study, investigations were carried out to explore the potential of electrospun poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes with silver nanoparticles with the purpose of adding antimicrobial activity. Five membranes were prepared from silver-doped PVDF. This polymer is well-known in the industry due to its mechanical properties (tensile, flexural, torsional, and compressive) and electrical and thermal properties (pyroelectricity and piezoelectricity). Additionally, PVDF demonstrates resistance to chemicals, contributing to the durability of the produced membranes. The main objective was to optimize standardized PVDF membranes by establishing a constant polymer mass quantity in order to meet the minimum requirements for electrospinning, and subsequently incorporating silver (Ag) in the following quantities (12, 24, 60, 120, and 240) mg. To understand the structure and properties of the produced membranes, analytical techniques such as X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC) were used to estimate and understand the degree of crystallinity of the polymer. As PVDF is a semi-crystalline material, crystallinity can vary between 33% to 60% according to this study. To analyze the phenomena influencing the electrospinning technique, the morphology of the membranes was investigated using scanning electron microscopy (SEM) on pure and incorporated samples. It also allowed for the evaluation of the diameters of the microfibers formed after the electrospinning process, ranging from 1.40  $\mu\text{m}$  to 5.20  $\mu\text{m}$ . Depending on the experimental conditions of the electrospinning parameters such as solution, working, and ambient conditions, these values can strongly influence the characteristics related to surface, diameter, and length of these fibers. Another applied technique was Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) used to identify the functional groups present and distinguish the composition of pure and incorporated polymeric materials, and to verify if there are significant changes in the analysis profile when the polymer is electrospun. Furthermore, the contact angle was measured through wettability to observe the confirmation of the typical hydrophobic properties of PVDF. Finally, biological assays were conducted with different bacteria in wells and Brain Heart Infusion (BHI) and Agar culture media to certify if there is inhibition or reduction in bacterial propagation. The results showed a reduction in contamination and the formation of inhibitory halos for the bacteria: *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, and *Escherichia coli*, in which the membrane incorporated with the highest silver concentration showed the best antimicrobial activity compared to the other doped membranes.

**Keywords:** Electrospinning, PVDF, metallic particles.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de reação da polimerização do mero para PVDF - ChemStetch2023 - O autor.....	19
Figura 2: Representação estrutural que inclui esferulitos, lamelas, cristalitos e uma matriz não cristalina da molécula – Lovinger A. J [27].....	20
Figura 3: Diferentes fases estruturas cristalinas do PVDF modelado no software – Avogrado v01.2. 2023 – O autor. ....	21
Figura 4: Representação das cadeias na fase $\alpha$ do PVDF – Huang et. Al. 2004. Modelado no visualizador VESTA v. 3.5.8 – 2014-2021 [9]. ....	22
Figura 5: Representação Poliméricas da fase $\beta$ do PVDF – Huang et. Al. 2004. Modelado no visualizador VESTA v. 3.5.8 – 2014-2021 [9]. ....	23
Figura 6: Representação da fase $\gamma$ -PVDF – Lovinger, 1982 [27]. Modelado no visualizador VESTA v. 3.5.8 – 2014-2021. ....	25
Figura 7: Representação da fase $\delta$ -PVDF – Lovinger, 1982 [27]. Modelado no visualizador VESTA v. 3.5.8 – 2014-2021. ....	26
Figura 8: Ilustração da ação microbiana das nanopartículas de prata - Gao e Cranston 2008, tecidos com proteção vol. 38, nº 4, p.288-296, 2016 [63]. ....	27
Figura 9: Representação do sistema de climatização – Dufrio Refrigeração 2019 [61]. ....	29
Figura 10: Representação do sistema de filtração e ilustração dos filtros – Fontaine Manual do usuário. SAC. 2006 [98]. ....	29
Figura 11: Sistema de ligação da técnica eletrofição – Mercante L. A., André R. S., Macedo J. B., Pavinatto A., Correa D. S. – Nanofibras eletrofiadas e suas aplicações: avanços na última década, 2020 [167]. ....	30
Figura 12: Representação da formação do cone de Taylor – Baji et. Al., 2010 [168]. ....	31
Figura 13: Difratoograma do PVDF em forma primária(pó) e processado em forma de membrana – S. Janakiraman et al. / Solid State Ionics 292 (2016) 130-135 – <i>XRD of the PVDF powder and membrane</i> [169]. ....	34
Figura 14: Espectro de infravermelho por transformada de Fourier do PVDF em sua forma primária (—) e em forma de membrana (—) - S. Janakiraman et al. / Solid State Ionics 292 (2016) 130-135 – <i>FTIR of the PVDF powder and membrane</i> [169]. ....	36

Figura 15: Espectro de FTIR da Polimérica - Synthesis and Characterization of PVDF/PVP – Based Electrospun Membranes as Separators for Supercapacitor Applications. A. Jabbarina and R. Asmatulu (2015), Journal of Material Science and Technology Research, 2015, 2, 43-51 [170].....	37
Figura 16:Classificação das nomenclaturas dependendo do valor do ângulo de contato empregando água como o referencial – Oliveira 2011 – O emprego de polímeros em revestimentos hidrofóbicos, super hidrofóbicos e autolimpantes: uma revisão literária – v.21, n2. P.59-74,2020 [171]. .....	38
Figura 17: Fluxograma de Atividades – Autor 2023.....	39
Figura 18: Bomba de infusão – Bonther Series touch 2016 – O autor.....	40
Figura 19: Sistema de ligação da eletrofiliação usada nesse projeto – O autor. ....	41
Figura 20:Microscópio TESCAN e Bal Tec, CPD 050 – Metalizador. ....	41
Figura 21: amostra depositada no suporte de silício- O autor 2023. ....	43
Figura 22: Procedimento para realização do teste de molhabilidade utilizando microscópio digital eletrônico USB – Câmera endoscópio ampliação ajustável 1600x. ....	44
Figura 23: Ilustração do procedimento experimental da preparação da solução de prata variando a concentração de nitrato de prata/hidróxido de amônio – Manual da química, Google imagens acessadas: 06.04.22 modificado em 05.11.23.....	45
Figura 24: Micrografias das nanopartículas de prata com diferentes concentrações de $\text{AgNO}_3$ . (a) <i>insert</i> :histograma dos diâmetros médios e curva de distribuição das nanopartículas de prata na concentração de $2.5 \times 10^{-3}$ de $\text{AgNO}_3$ (b) <i>insert</i> : $5.0 \times 10^{-3}$ de $\text{AgNO}_3$ (c) <i>insert</i> : $1.0 \times 10^{-2}$ de $\text{AgNO}_3$ .....	50
Figura 25: Micrografias das nanopartículas de prata com diferentes concentrações de hidróxido de amônia. (a) <i>insert</i> :histograma dos diâmetros médios e curva de distribuição das nanopartículas de prata na concentração de $6.0 \times 10^{-6}$ de $\text{NH}_4\text{OH}$ (b) <i>insert</i> : $3.0 \times 10^{-5}$ de $\text{NH}_4\text{OH}$ (c) <i>insert</i> : $6.0 \times 10^{-5}$ de $\text{NH}_4\text{OH}$ . ....	52
Figura 26: histogramas completos das nanopartículas de prata em diferentes concentrações ( $\text{AgNO}_3$ ) esquerda e ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) à direita.....	54
Figura 27: Membrana de PVDF eletrofiadas na quantidade de 1g do polímero na proporção 3:2 de solvente em 10g na ampliação de 1.67, 8.63, 23.8 Kx escala 50,10 e 2 $\mu\text{m}$ respectivamente – O autor 2023. ....	55

Figura 28: Micrografia da membrana de PVDF de 12% de polímero na proporção 3:2 de solvente em 10g de massa na ampliação 1.67, 8.33, 12.0 e 26,6 Kx, com escala de 2,5,10 e 50µm e histograma.....	56
Figura 29: Micrografia da membrana de PVDF de 13,5% de polímero na proporção 3:2 de solvente em 10g de massa na ampliação 1.67, 8.33, e 25,8 Kx, com escala de 2,10, 50 e 10 µm e histograma. ....	57
Figura 30: Micrografias das fibras incorporadas. ....	60
Figura 31: Casting PVDF puro sem dopante, na escala 50,10 e 5 µm respectivamente. ....	62
Figura 32: Casting PVDF com 0,1g de dopante, na escala de 2,5 e 10µm respectivamente. ....	62
Figura 33: Difratoograma de Raios-X do PVDF eletrofiada em sistema binário de solvente DMF e acetona na proporção de 3:2 em 10g com 10% de dopante (a esquerda) e difratograma de Raios-x da prata segundo Yongde Meng 2015 pag. 1127 (a direita) – (—) Ag - <i>A sustainable Approach to Fabricating Ag nanoparticles/PVA Hybrid nanofiber and its catalytic activity</i> (a direita) [172].....	63
Figura 34: Difratoograma de Raios-X do PVDF em pó. ....	64
Figura 35: Difratoograma de Raios-X do PVDF em casting utilizando sistema binário de solvente DMF e acetona na proporção de 3:2 em 10g. ....	65
Figura 36: Difratoograma de Raios-X do PVDF Eletrofiado utilizando o sistema binário de solvente DMF e Acetona na proporção de 3:2 em 10g.....	65
Figura 37:Difratoograma de Raios-X do PVDF Eletrofiado com 10% de prata utilizando o sistema binário de solvente DMF e acetona na proporção de 3:2 em 10g. ....	66
Figura 38: Difratoogramas de Raios-x das amostras de PVDF processadas. ...	68
Figura 39: DSC do PVDF 10°C/min na atmosfera de nitrogênio em diferentes processos (a). PVDF em pó, (b). PVDF em casting, (c). PVDF eletrofiado sem dopante, (d). PVDF eletrofiado com dopante. ....	70
Figura 40: Análise de DSC das amostras de PVDF em diferentes processos. ....	71
Figura 41: Análise de FTIR-ATR das amostras de PVDF ( ) perfil mantido das amostras como referência o PVDF em pó.....	72
Figura 42: Análise de FTIR-ATR das amostras de PVDF (---) perfil mudado das amostras como referência o PVDF em pó.....	73

Figura 43: Ângulos de contato empregando água como solvente para membranas de PVDF sem prata (a), com prata (b). .....	74
Figura 44: Atividade antimicrobiana das soluções de AgNP's em diferentes concentrações para as bactérias (a) <i>Escherichia coli</i> , (b) <i>Pseudomonas aeruginosa</i> (c) <i>Staphylococcus aureus</i> . .....	76
Figura 45: Análises dos poços e emplacadas das membranas incorporadas com prata em percentuais de 1,2,5 e 10% e pó da prata em meio de ágar com <i>Staphylococcus aureus</i> . .....	77
Figura 46: Membranas de PVDF com 10% de prata com as seguintes bactérias (a),(b) e (c). .....	78
Figura 47: Placa de meio de <i>BHI</i> contendo membranas de PVDF em diferentes processos (PVDF eletrofiado sem dopante, PVDF incorporado por imersão e PVDF/Ag incorporado por solução polimérica), respectivamente. ....	80
Figura 48: Placas com amostras de PVDF após 120horas com números de contagem.....	81

## LISTA DE TABELA

Tabela 1: Propriedades do homopolímero.....	20
Tabela 2: Parâmetros da Solução segundo a literatura.....	32
Tabela 3: Parâmetro do Processo segundo a literatura.....	32
Tabela 4: Parâmetro Ambientais segundo a literatura.....	33
Tabela 5: Apresentação dos picos dos diagramas da Figura 13 com suas respectivas fases cristalinas do PVDF.....	34
Tabela 6: Identificação das fases por FTIR segundo a literatura [102]. Facile formation of beta poly(vinylidene fluoride) films using the short time Polimeric Process. 2017.....	36
Tabela 7: Diâmetros médios de AgNPs sintetizadas em diferentes concentrações com seus respectivos erros relativos.....	53
Tabela 8: Resultado experimental do processo de preparação de membranas eletrofiadas em diferentes quantidades de polímero, empregando sistema binário de solventes 3:2 em massa de solvente com seus respectivos tempos de solubilização.....	54
Tabela 9: Resultados dos parâmetros de processos para eletrofiação de membranas de PVDF empregando sistema binário de solventes.....	55
Tabela 10: Preparação de membranas eletrofiadas de PVDF + Ag em diferentes quantidades empregando sistema binário de solventes (DMF/acetona) em 10g de massa.....	58
Tabela 11: Resultados da eletrofiação das soluções poliméricas puras e incorporadas com os parâmetros ambientais.....	59
Tabela 12: Resultados dos diâmetros das fibras eletrofiadas de PVDF puras e incorporadas.....	61
Tabela 13: Resultados do FWHM da saída do arquivo HPF com tamanhos dos cristalitos médios utilizando a equação (7).....	67
Tabela 14: Resultados das análises DRX e DSC.....	70
Tabela 15: Identificação das possíveis fases com seus respectivos grupos funcionais conforme o referenciado.....	72
Tabela 16: Classificação das membranas com grau de molhabilidade formado.....	74
Tabela 17: Atividade antimicrobiana.....	75

Tabela 18: Diâmetros dos halos das diferentes soluções de AgNPS. ....	76
Tabela 19: Resultados da atividade antimicrobiana das membranas de PVDF com 10% de dopante em massa. ....	78

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	16
2.OBJETIVOS .....	17
2.1OBJETIVO GERAL.....	17
2.2OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
3.1 NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA: VISÃO GERAL. ....	18
3.2 POLÍMEROS .....	18
3.3 POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) – PVDF.....	19
3.4 NANOPARTÍCULAS DE PRATA (AgNP).....	27
3.5 SÍNTESE DE AgNPS POR ROTA VERDE. ....	28
3.6 FILTROS. ....	29
3.7 ELETROFIAÇÃO.....	30
3.7.1 Parâmetros da eletrofiação. ....	31
a) Parâmetro da solução. ....	32
b) Parâmetros do processo (trabalho).....	32
c) Parâmetro Ambientais. ....	33
3.8 CRISTALINIDADE E COMPORTAMENTO TÉRMICO DO PVDF E PRATA. ....	33
3.9 ANÁLISE DAS FASES POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER <i>FTIR</i> . ....	35
3.10 MOLHABILIDADE. ....	37
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
4.1 FLUXOGRAMA DE ATIVIDADES. ....	39
4.2 REAGENTES. ....	39
4.3.1 Sistema de Eletrofiação.....	40
4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura ( <i>MEV</i> ) e Metalizador. ....	41
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão – <i>MET</i> . ....	42
4.3.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier– <i>FTIR</i> .....	42
4.3.5 Difratomia de Raios-x - <i>DRX</i> . ....	42
4.3.6 Calorimetria Diferencial de Varredura – <i>DSC</i> . ....	43
4.4 PROCEDIMENTOS.....	44
4.4.1 Preparação de AgNPs.....	44
4.4.2 Preparação das Membranas de PVDF.....	45
4.4.3 Preparação de membranas PVDF/AgNPs. ....	46
(i) Por imersão de membrana em solução de AgNPs. ....	46
(ii) Por Incorporação de AgNPs em solução polimérica. ....	46
4.4.4.a) Ensaios Microbiológicos: Avaliação das soluções.....	47

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES. ....	49
5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS AgNPS.....	49
5.2 MEMBRANAS ELETROFIADAS NA PROPORÇÃO DE 3:2 EM MASSA. ....	54
5.3 MEMBRANAS ELETROFIADAS E INCORPORADAS COM PRATA (PVDF/Ag).....	57
5.5 ANÁLISE DAS MICROFIBRAS DE PVDF/Ag POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	59
5.7 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE CRISTALINIDADE DE PVDF/Ag.....	61
5.8 ANÁLISES DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER. ....	71
5.9 GRAU DE MOLHABILIDADE. ....	73
5.10 ATIVIDADE ANTIMICROBIANA.....	74
5.10.i) Avaliação das soluções de AgNP's. ....	75
5.10.ii) Avaliação da prata em pó e membranas incorporadas na solução polimérica no percentual de 1,2,5 e 10% de prata e Ag em pó. ....	77
5.10.iii) Avaliação das membranas de PVDF com 10% de Ag incorporadas por meio de solução polimérica.....	78
5.10.iv) Avaliação das membranas de PVDF/Ag em condicionamento.....	79
6. CONCLUSÃO.....	82
REFERÊNCIAS.....	84
ANEXOS.....	98

## 1. INTRODUÇÃO

Os sistemas de condicionamento de ar são amplamente utilizados em transporte público, aeronaves, residências e locais de trabalho, oferecendo um sistema fechado de condicionamento que garante conforto térmico e conveniência. No entanto, é importante reconhecer que essa operação em ciclo fechado pode acarretar certos riscos à saúde. Os sistemas que recirculam o ar pode facilitar a propagação de contaminantes devido à circulação desses agentes dentro do ambiente, afetando potencialmente o bem-estar dos usuários.

As centrais de ar, que são responsáveis pelo processo de climatização, são compostas por duas unidades principais: a condensadora e a evaporadora. Na evaporadora está contido o sistema de filtração, que consiste em filtros de ar produzidos empregando materiais poliméricos. O filtro deve reter partículas de amplo espectro dimensional presentes no ar. No entanto, as partículas retidas nos filtros podem se tornar substratos para o crescimento de micro-organismos, tais como fungos e bactérias.

Os filtros de ar devem ser compostos de materiais que atendam a alguns critérios, como resistência mecânica, custo-benefício, processabilidade e facilidade de limpeza, além de apresentar capacidade de retenção de partículas indesejadas. Uma técnica eficiente para uma possível preparação de filtros é a eletrofiação, que permite a produção de microfibras utilizando diferentes materiais poliméricos na qual a sua única exigência é que o material polimérico seja solúvel em algum solvente volátil. O controle dos parâmetros de eletrofiação, permite a obtenção de matrizes poliméricas com microestruturas que atendam às exigências preestabelecidas para um filme.

Outro fator atrativo da eletrofiação é a possibilidade de incorporar agentes antimicrobianos e antifúngicos nas matrizes poliméricas, como por exemplo, nanopartículas de prata (AgNP) e cobre (CuNP), respectivamente com as propriedades do poli(fluoreto de vinilideno) - PVDF este polímero pode oferecer um estudo amplamente investigativo por ser um material processável. Neste estudo, propõe-se a preparação de filmes de PVDF eletrofiados incorporando partículas de prata para possíveis aplicações em filtros de centrais de ar com ação antimicrobiana e a respectiva caracterização destes, empregando as técnicas de Difração de Raios-X (*DRX*), Espectroscopia por Transformada de Fourier (*FTIR*), Calorimetria Exploratória Diferencial *DSC*, molhabilidade, Microscopia Eletrônica de Varredura (*MEV*) e avaliação antimicrobiana.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

- Preparar e caracterizar membranas de PVDF eletrofiadas incorporando partículas de prata e avaliar suas propriedades antimicrobianas.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar os parâmetros de eletrofição adequados para produção de membranas eletrofiadas de PVDF.
- Sintetizar nanopartículas de prata e caracterizá-las por meio da técnica de microscopia eletrônica por transmissão.
- Preparar membranas eletrofiadas de PVDF/AgNPs a partir de solução polimérica contendo AgNPs.
- Avaliar a influência do método de obtenção de PVDF eletrofiado com nanopartícula de prata nas propriedades das membranas.
- Avaliar as propriedades das membranas de PVDF/AgNPs em função do método de incorporação de AgNps (*in situ* e *por deep coating*).
- Caracterizar as membranas de PVDF/AgNPs por difração de Raios-X (*DRX*) e calorimetria exploratória diferencial (*DSC*) com objetivo de estimar o grau de cristalinidade e comparar os resultados das técnicas.
- Determinar os grupos funcionais e fases presentes nas membranas dopadas e puras por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (*FTIR*).
- Avaliar, por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (*MEV*), a morfologia das membranas puras, das membranas incorporadas, bem como do material primário, incluindo as microfibras formadas.
- Determinar a molhabilidade das membranas PVDF/AgNPs por medida de ângulo de contato.
- Avaliar a atividade antimicrobiana das membranas PVDF/AgNPs frente as seguintes bactérias: *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Staphylococcus aureus*.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA: VISÃO GERAL.

A nanotecnologia é a ciência que permite manipular materiais em escala nanométrica para criar novos produtos e/ou aperfeiçoar materiais já existentes. [1-2].

O termo nano origina-se do grego, que significa “anão”, isto é, extremamente pequeno. Em nanociência, nano corresponde a materiais que apresentam pelo menos uma de suas dimensões na ordem de 1 a 100 nanômetros. Para termos noção o quão pequeno é essa ordem, uma fita de DNA tem cerca de 1nm; um vírus pode estar entre 10nm a 100nm [1].

Os nanomateriais podem proporcionar aplicações em múltiplos setores, como alimentação, biotecnologia, eletrônicos, engenharia de materiais, farmacêutica, física-médica e áreas afins [3-6]. Convém lembrar que a nanotecnologia está presente nas diversas classes de materiais, tais como: metais, polímeros, cerâmicos e compósitos [5]. Isso se torna uma das vantagens da nanotecnologia, pois tem potencial de aplicação em áreas industriais, otimizando e aprimorando produtos em linhas de produção, na qual as modificações de suas superfícies podem potencializar as propriedades físicas, químicas e entre outras aplicações. [7].

Um exemplo em questão são os *smartphones*, cujos componentes internos se tornam cada vez menores e mais velozes no processamento; outros exemplos incluem a produção de *nanochips*, nanofibras, nanopartículas e outros materiais em escala nanométrica [8].

**Nota:** nm ou  $\text{nm}$  é a unidade usada para descrever a escala nanométrica segundo o Sistema Internacional de Unidades, SI.

#### 3.2 POLÍMEROS

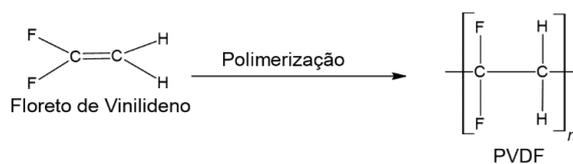
Durante a década de 1930, o interesse por materiais poliméricos se intensificou devido às suas propriedades estruturais. Os polímeros podem ser produzidos de forma natural ou sintética e possuem propriedades específicas dependendo do material utilizado e do padrão de repetição em sua estrutura. Eles podem ser classificados como orgânicos ou inorgânicos. Os mais conhecidos, popularmente

falando, são os polímeros utilizados na produção industrial de embalagens, filmes, fibras, borrachas, membranas, artefatos plásticos, entre outros [10].

O comprimento de uma cadeia polimérica é especificado pelo número de unidades repetidas em sua cadeia, que é chamado de grau de polimerização (DP). O peso molecular dos polímeros é o produto do peso molecular da unidade repetitiva com o grau de polimerização [11-12].

### 3.3 POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) – PVDF

Conhecido também como poli(fluoreto de vinilideno) -PVDF, é um polímero geometricamente linear, formado pela reação de adição do monômero fluoreto de vinilideno ( $C_2H_2F_2$ ). A **Figura 1** mostra o esquema de reação de polimerização do monômero difluoreto de vinilideno. Somente o mero é representado. [16, 19].



**Figura 1: Esquema de reação da polimerização do mero para PVDF - ChemStetch2023 - O autor.**

É um polímero termoplástico, ou seja, as suas propriedades podem ser alteradas com o aumento da temperatura. O PVDF é um polímero altamente versátil, com ampla gama de aplicações, desde revestimentos para cabos elétricos até lâminas utilizadas em painéis solares e produtos de embalagem [13 -15]. Sua estrutura molecular apresenta uma distribuição espacial linear entre os átomos de hidrogênio e flúor em sua cadeia, conferindo propriedades específicas a esse polímero, como resistência química. Essa resistência está diretamente relacionada à presença de ligações carbono-flúor ao longo da cadeia polimérica [16-18].

O PVDF é um polímero semicristalino com uma configuração esferulítica que se desenvolve radialmente do centro para as bordas do esferulito. A sua região não cristalina está situada entre as lamelas cristalinas dos esferulitos [16]. A **Figura 2**, ilustra uma estrutura esferulita típica de um polímero distinto, conforme mostrada abaixo:

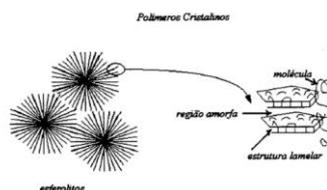


Figura 2: Representação estrutural que inclui esferulitos, lamelas, cristallitos e uma matriz não cristalina da molécula – Lovinger A. J [27].

O Poli(fluoreto de vinilideno) ou PVDF, encontra aplicação em função das suas propriedades mecânicas, uma vez que o polímero é facilmente processável em sua forma fibrosa [19]. Essa forma do polímero oferece desempenho em funcionalidades como tensão, flexão, torção e compressão [20]. Além de suas propriedades mecânicas, o polímero oferece particularidades em suas propriedades térmicas e elétricas. Vale ressaltar que o PVDF é altamente resistente a produtos químicos, contribuindo para sua durabilidade. [19-21].

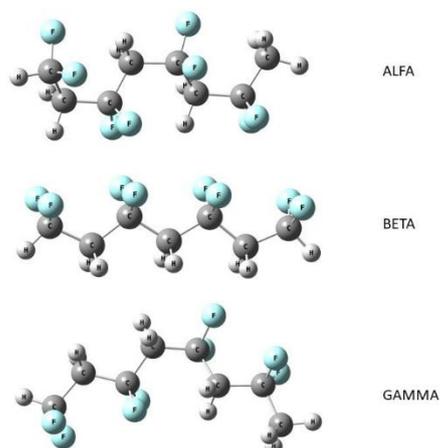
O PVDF é um polímero semicristalino, apresentando um percentual de fase cristalina que varia de 30 a 70%, dependendo da sua história térmica e ou processamento. Dependendo de sua polimerização e história térmica, pode apresentar as seguintes fases distintas: fases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  [17]. Um outro estudo via *FTIR* indica que o PVDF pode apresentar até 5 fases polimórficas [102]. A **Tabela 1**, mostra algumas propriedades do homopolímero de PVDF segundo Gardingo 2012.

Tabela 1: Propriedades do homopolímero.

Propriedades média	Valor de referência	Unidade
Alongamento na ruptura de tração a 23°C	20-100	%
Coefficiente de expansão linear	(120-140)10 <sup>-6</sup>	K <sup>-1</sup>
Condutividade térmica	0,2	W/(m.k)
Cristalinidade	30-70	%
Densidade	1,78	g/cm <sup>3</sup>
Dureza	78	Shore D
Módulo de elasticidade	1300-2200	Mpa
Resistividade volumétrica	≥10 <sup>14</sup>	Ω.m

Fonte: Gardingo F. A, 2012 [26].

Na **Figura 3**, são mostradas as fases alfa, beta e gama, A fase alfa pode ser formada por cristalização a partir do estado fundido, causada pelo equilíbrio termodinâmico entre a energia livre (força motriz para a cristalização) e a energia gasta na formação das interações entre as fases líquida e sólida [16,17,19,20,22,23].



**Figura 3: Diferentes fases estruturas cristalinas do PVDF modelado no software – Avogadro v01.2. 2023 – O autor.**

Na fase beta, um enfoque substancial é direcionado às propriedades elétricas. É neste estágio que podemos estabelecer a piezoelectricidade do polímero, um fenômeno de significativo interesse científico no contexto de sensores. Este fenômeno pode ser detectado quando o polímero é submetido a tensões mecânicas, originalmente observadas nas fases alfa. [17,24,25].

As fases beta, gama e delta apresentam polaridade, em contraste com a fase alfa. A fase alfa pode ser facilmente alcançada através de deslocamentos induzidos por forças mecânicas, tanto de forma direta quanto indireta. Nesse contexto, a configuração da fase alfa se caracteriza pela ausência de polaridade, assumindo uma natureza apolar. [16,17,23].

**Fase alfa ( $\alpha$ ):** A designação "alfa" atribuída a essa fase provém de sua estrutura cristalina, a qual se distingue pela configuração apolar que ostenta, denotando a ausência de dissociação de cargas elétricas intramoleculares.[27].

Responsável por conferir rigidez e resistência mecânica ao material, tornando-o adequado para aplicações que demandam durabilidade e suporte estrutural. Além disso, essa fase cristalina confere ao PVDF uma elevada resistência química e

estabilidade térmica. Essas propriedades tornam o PVDF um material versátil e confiável para uma ampla gama de aplicações industriais [22,24,26-31].

Do ponto de vista estrutural, as cadeias se organizam em sistemas de conformação estrutural do tipo trans-cis (TCTC), em que as moléculas assumem uma configuração helicoidal. Esse arranjo resulta em um aumento significativo do espaçamento entre os átomos de flúor (F) na disposição espacial da cadeia molecular. [22,24,25,27].

**Nota:** Na química orgânica, as nomenclaturas “trans” e “cis” são comumente usados para descrever os arranjos espaciais dos átomos ou grupos moleculares que possuem ligações na cadeia principal.

CIS: quando os grupos idênticos estão do mesmo lado de uma ligação dupla dos átomos de carbono.

TRANS: quando os grupos idênticos estão do lado oposto de uma ligação dupla dos átomos de carbono.

Na **Figura 4** podemos observar a configuração das cadeias do PVDF na fase cristalina alfa, e os arranjos da célula unitária nesta fase [9]. Nesta configuração, a fase apresenta a menor energia potencial, comparada as outras fases cristalinas [32].

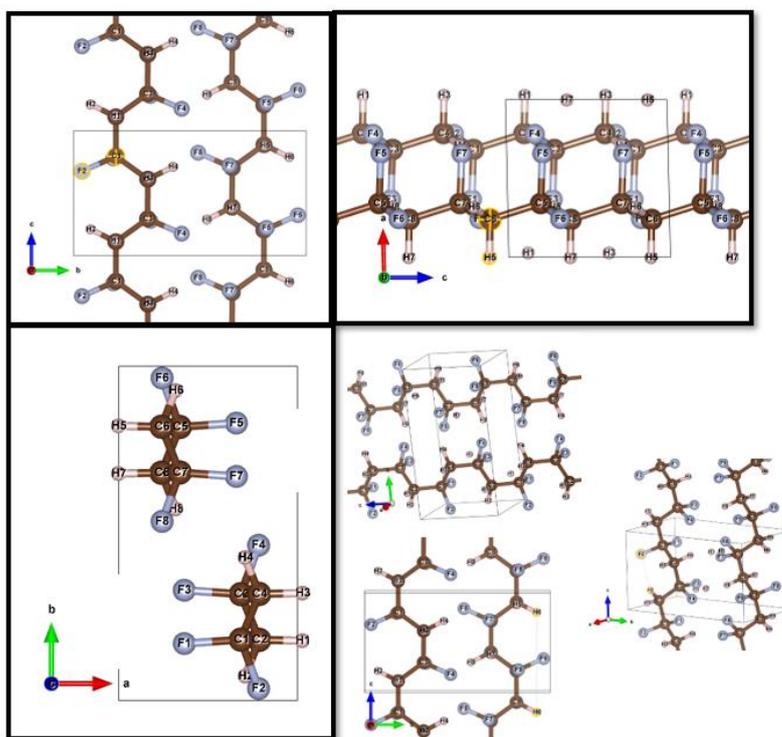
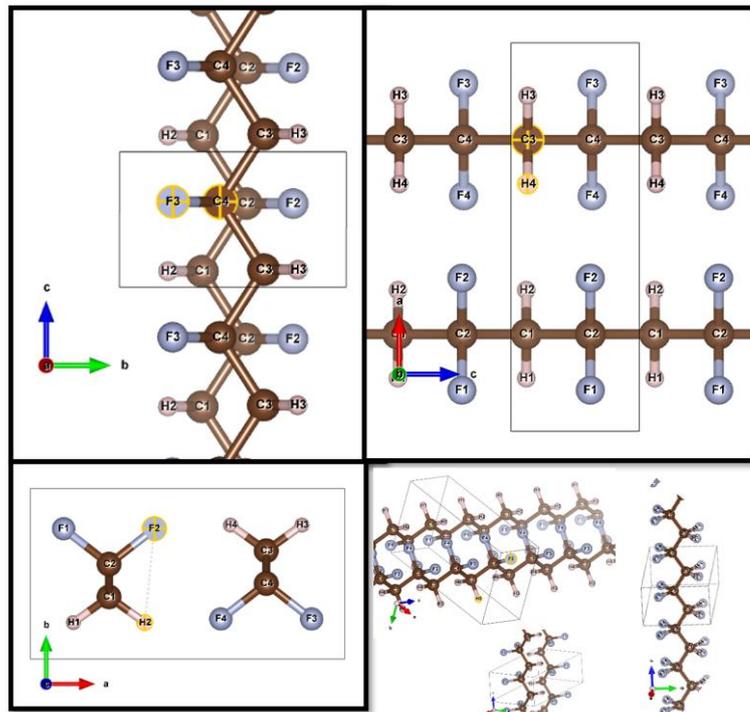


Figura 4: Representação das cadeias na fase  $\alpha$  do PVDF – Huang et. Al. 2004. Modelado no visualizador VESTA v. 3.5.8 – 2014-2021 [9].

**Fase beta ( $\beta$ ):** Nesta fase o polimorfo possui propriedades piezoelétricas e apresenta potencial aplicação no ramo dos sensores, transdutores e atuadores. Pode

ser obtida a partir do estiramento mecânico da fase  $\alpha$  à temperaturas inferiores a 100°C. [35,36].

Os arranjos moleculares nesta fase, caracterizam-se por uma organização linear geometricamente referente ao átomo de flúor e hidrogênio em pares, onde irão se organizar em sítios de flúor e hidrogênio, conforme a **Figura 5** [37 -39].



**Figura 5: Representação Polimérica da fase  $\beta$  do PVDF – Huang et. Al. 2004. Modelado no visualizador VESTA v. 3.5.8 – 2014-2021 [9].**

A essa configuração dos átomos lineares de forma separada dá-se a nomenclatura de piezo, o qual define as suas propriedades eletroativas apresentando a denominação de piroelétricas e piezoelétricas, que estão associados ao coeficiente de variação da polarização quando o polímero é submetido a mudanças de temperatura. Podemos definir que o coeficiente piroelétrico está associado ao estado fixado inicial na equação (1) [35, 37, 38,40], definido como:

$$p(T) = \frac{dP}{dT} = \frac{d\left(\frac{Q}{A}\right)}{dT} = \frac{1}{A} \frac{dQ}{dT} = \frac{1}{A} \frac{\frac{dQ}{dt}}{\frac{dT}{dt}} = \frac{1}{A} \frac{I_p}{dT/dt} \quad (1)$$

**Fonte: Behavior and Moulson et. Al. 1990 [62].**

**Nota:** P é a polarização, A é área do material,  $I_p$  é a corrente piroelétrica e  $dT/dt$  a taxa de aquecimento

No contexto da piezoeletricidade, define-se este material como aquele com a capacidade de gerar uma diferença de potencial, denotada como "V," quando é aplicada uma força mecânica, esse procedimento é realizado., é possível caracterizar o material como piezoelétrico, e observa-se que a polarização elétrica mantém uma relação direta com a tensão elétrica aplicada. [37, 39]. A equação (2), demonstra os efeitos da piezoeletricidade na qual restringe em dois efeitos na equação (3) e (4).

$$D = \frac{q}{A} = dTd \quad (2)$$

Fonte: Behavior 1976; [62]

Onde D é o deslocamento elétrico, q é a carga elétrica, A é a área e Td é a tensão de deformação

$$S = dE \quad (3)$$

Onde S é a deformação relativa, E é o campo elétrico

$$d = \frac{D}{Td} = \frac{S}{E} \quad (4)$$

Onde, d é a constante piezoelétrica de carga

**Fase gama (γ):** Nesta etapa, é possível notar uma configuração semelhante as estruturas polimórficas das fases alfa e beta, como ilustrado na **Figura 5**. [41].

Segundo Ueno 1999 [40], esta fase pode ser obtida pela cristalização do polímero em solução de N, N-dimetilformamida ou Dimetilacetamida, sendo que a extensão da cristalização depende da quantidade de energia térmica fornecida. Em determinados cenários, o material pode manifestar pontos de cristalização notáveis, que geralmente se situam na faixa de 50-70°C. Esse processo requer um período de aproximadamente seis horas, a uma temperatura substancialmente elevada, geralmente superior a 160°C, particularmente no caso do substrato não cristalino. [41-42].

Na fase gama, as cadeias de PVDF se organizam em uma estrutura cristalina altamente ordenada, exibindo uma conformação tricíclica. Nessa conformação, as cadeias se arranjam de forma sistemática e compacta, resultando em uma maior densidade do material [43-44]. A fase gama apresenta propriedades mecânicas distintas em relação às fases alfa e beta, demonstrando rigidez. Essa organização estrutural mais ordenada contribui para a melhoria das propriedades mecânicas do PVDF na fase gama [43, 45].

Nessa fase podemos encontrar dois tipos de transição cristalinas nas fases gama:  $\gamma^1$  no qual se cristaliza diretamente com o fundido a temperatura superiores a 160°C que podem formar esferulitos não anelados; e  $\gamma^2$  pode ser formada a partir da transição de fase entre a alfa e gama, gerando as esferulitas aneladas [45].

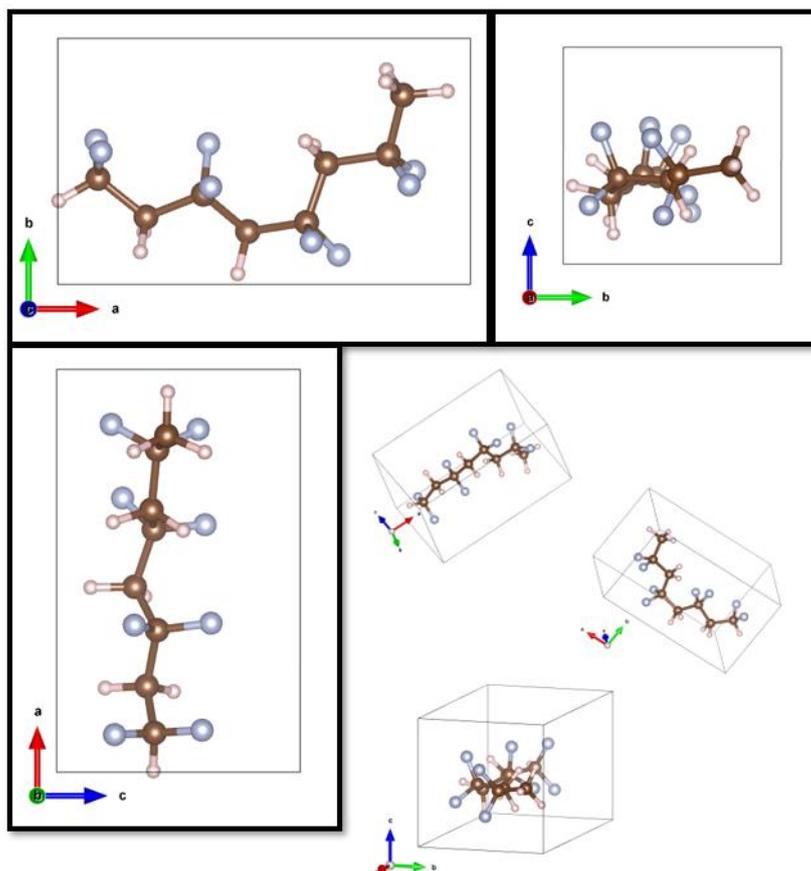


Figura 6: Representação da fase  $\gamma$ -PVDF – Lovinger, 1982 [27]. Modelado no visualizador VESTA v. 3.5.8 – 2014-2021.

Esta fase exibe a formação de cadeias poliméricas dispostas em arranjos conformacionais, ou seja, a cada 3 conformações *trans*, existe uma conformação *cis*. Segundo a literatura, [40] nesta fase a estrutura possui uma densidade de 1,95 g.cm<sup>-3</sup> e a temperatura final depende das condições de processamento do material [27].

Essa conformação cristalina tem sido extensivamente estudada devido às suas propriedades piezoelétricas, que se referem à capacidade do material de gerar uma carga elétrica em resposta a uma deformação mecânica [35,37]. A fase cristalina gama do PVDF tem demonstrado uma resposta piezoelétrica mais acentuada em comparação com as outras fases, o que a torna altamente relevante para aplicações em sensores, atuadores e dispositivos eletrônicos e se tornam uma

pesquisa promissora para desenvolvimento de novas tecnologias e dispositivos com funcionalidades piezoelétricas [41,43,44 e 45].

**Fase delta ( $\delta$ ):** Esta fase é desenvolvida a partir da fase alfa quando aplicado um campo elétrico, induzindo uma inversão do momento dipolar normal na direção das cadeias. Logo, teremos uma versão polar da fase alfa do PVDF [27].

A fase delta do PVDF é uma fase cristalina menos frequente e menos explorada em comparação com as fases alfa, beta e gama. Essa fase é observada em temperaturas abaixo de  $-30^{\circ}\text{C}$ , aproximadamente. Caracteriza-se pela adoção de uma conformação helicoidal distorcida e compacta pelas cadeias de PVDF. Embora existam menos estudos dedicados a essa fase, sua estrutura peculiar e comportamento termomecânico têm despertado interesse para investigações mais aprofundadas [46].

Um das principais diferenças dessa fase, em relação a fase alfa são as reflexões da fase delta que ocorrem nos mesmos espaçamentos inter planares da fase alfa, porém, com intensidade diferente e o modo empacotamento entre as cadeias [27,36].

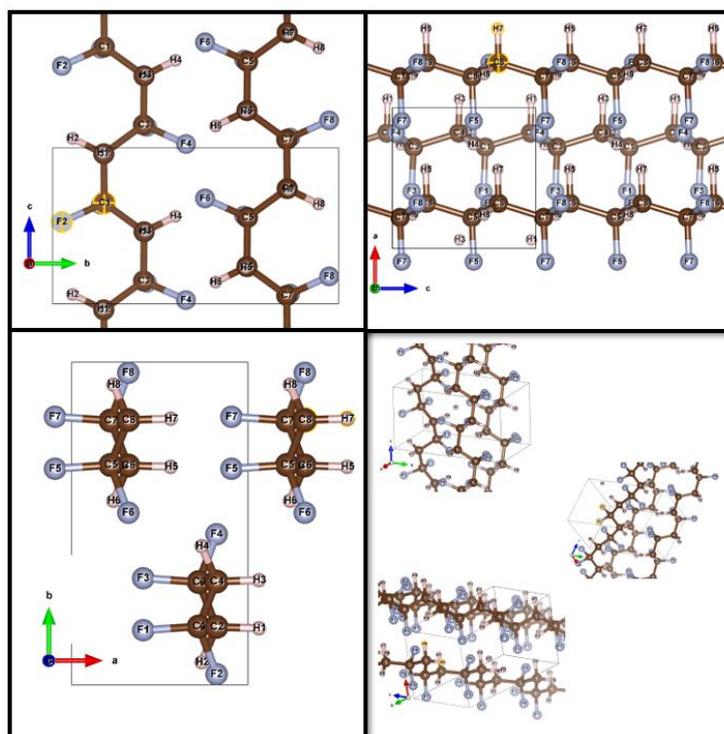


Figura 7: Representação da fase  $\delta$ -PVDF – Lovinger, 1982 [27]. Modelado no visualizador VESTAv. 3.5.8 – 2014-2021.

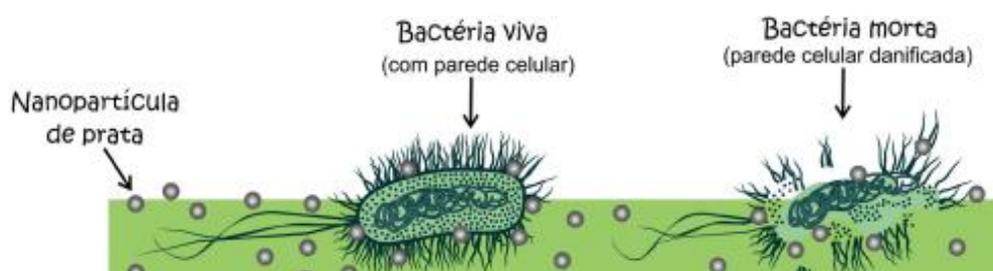
### 3.4 NANOPARTÍCULAS DE PRATA (AgNP).

As nanopartículas de prata têm sido amplamente estudadas e reconhecidas pela sua potente atividade antimicrobiana. A ação bactericida das nanopartículas de prata ocorre devido a várias propriedades intrínsecas dessas partículas [47-49].

Uma das principais propriedades das nanopartículas de prata é a sua alta superfície específica, permitindo uma maior interação com as bactérias. Elas podem se ligar à membrana celular bacteriana, causando danos físicos, desestabilização da membrana e aumento da permeabilidade. Isso resulta na perda do equilíbrio osmótico das bactérias e, conseqüentemente, em sua morte [50-51].

Além disso, as nanopartículas de prata podem penetrar na célula bacteriana e interagir com componentes intracelulares, como o DNA, inibindo a replicação e a síntese de proteínas bacterianas. Isso compromete ainda mais a viabilidade e a sobrevivência das bactérias [51-54].

Os efeitos antimicrobianos das nanopartículas de prata já foram estudados e são bem conhecidos. Propõe-se que ocorra uma forte interação com os grupos tióis de enzimas vitais, levando à sua inativação. Além disso, a interação química entre as nanopartículas e a membrana bacteriana pode causar rupturas nela, levando à apoptose celular [55].



**Figura 8: Ilustração da ação microbiana das nanopartículas de prata - Gao e Cranston 2008, tecidos com proteção vol. 38, nº 4, p.288-296, 2016 [63].**

As nanopartículas de prata (AgNP) são amplamente utilizadas em filtros e outros produtos devido ao seu poder antimicrobiano, que ajuda a prevenir o crescimento bacteriano. Além da prata, outros metais como ouro e cobre também são empregados em filtros e produtos similares devido às suas propriedades antimicrobianas [53-54]. Bactérias, em particular fungos, demonstram sensibilidade ao cobre, que assume a função de um agente de eliminação, com propriedades antifúngicas. [55]. As nanopartículas de cobre apresentam propriedades bactericidas,

liberando íons  $\text{Cu}^{2+}$  capazes de romper as membranas bacterianas e interromper a função enzimática [51].

Um estudo conduzido por Pariana N. em 2018 [51,55] constatou que as nanopartículas de cobre demonstraram atividade antifúngica.

**Nota:** Tiol é o grupo funcional -SH, que é característico por apresentar forte interação com alguns elementos metálicos, incluindo a prata, ouro, cobre, entre outros.

### 3.5 SÍNTESE DE AgNPS POR ROTA VERDE.

Segunda a literatura [56-57] existem várias rotas sintéticas para obtenção de AgNP's, dentre os quais, destaca-se a redução química pelo ácido tânico em solução de íons de prata [61].

A formação das nanopartículas é favorável pelo aumento do pH da solução por meio da adição de amônia [60]. O processo de conversão de íons de prata em prata metálica é conduzido principalmente pelo ácido tânico, desempenhando o papel de agente redutor [57-58].

Há um princípio adicional denominado "autocatálise" envolvido nesta preparação, no qual uma solução de ácido tânico e amônia é empregada. Nesse contexto, o ácido tânico desempenha um papel duplo como agente redutor e estabilizador de nanopartículas. [59].

Um método adicional, conforme descrito em [60], envolve a técnica de precipitação, a qual é amplamente reconhecida em aplicações de tintas condutoras [63]. Neste método, uma solução contendo ácido tânico é combinada com uma solução contendo um sal de prata. As nanopartículas de prata são formadas quando a amônia é adicionada lentamente à mistura. A amônia desempenhando como agente precipitante e o ácido tânico como redutor [60].

Neste estudo, optou-se por esta rota sintética, uma vez que não utiliza agentes redutores ou solventes que possam ser ambientalmente agressivos, tais como rotas em solventes orgânicos a base de tolueno ou redutores como o borohidreto de sódio, que é instável e altamente reativo.

### 3.6 FILTROS.

As unidades de condicionadores de ar consistem em componentes específicos, cada um desempenhando uma função específica. Na **Figura 9**, é possível observar dois componentes essenciais para o processo de climatização do ambiente: a evaporadora, posicionada na parte superior, e a condensadora, localizada na parte inferior [61].

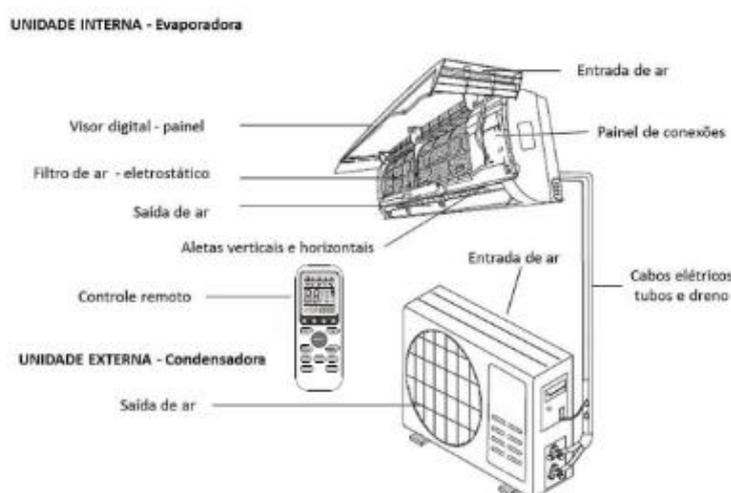


Figura 9: Representação do sistema de climatização – Dufrio Refrigeração 2019 [61].

Na parte superior da imagem, encontra-se o evaporador, cuja função é manter a temperatura programada pelo controle remoto. Na parte inferior, encontra-se o condensador, responsável pela saída de ar, conforme ilustrado na **Figura 9** [62]. No evaporador, é encontrado o sistema de filtração, que tem como objetivo reter partículas de diferentes tamanhos. Essas partículas ficam retidas nos filtros, conforme representado na **Figura 10**, e podem servir como substrato para o crescimento de micro-organismos, como fungos e bactérias.

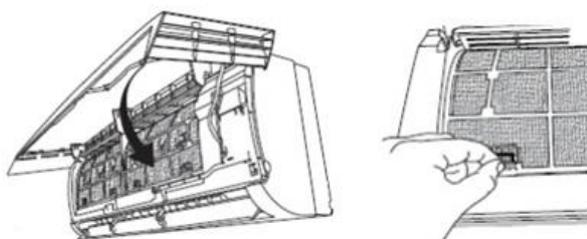
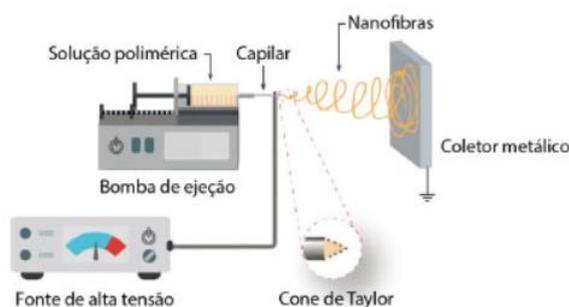


Figura 10: Representação do sistema de filtração e ilustração dos filtros – Fontaine Manual do usuário. SAC. 2006 [98].

### 3.7 ELETROFIAÇÃO.

A técnica de eletrofiação, também conhecida como *electrospinning*, foi desenvolvida no início da década de 1930, mas não foi explorada ao máximo até recentemente. Com o advento da nanotecnologia, encontrou aplicação na produção de nanofibras e está ganhando crescente relevância nas áreas de ciência de materiais e biotecnologia [64].

Essa técnica opera mediante a submissão de uma solução polimérica a um campo eletromagnético [65]. A ação do campo induz um deslocamento na solução, levando à formação do denominado cone de Taylor [66], conforme ilustrado na **Figura 11** subsequente:

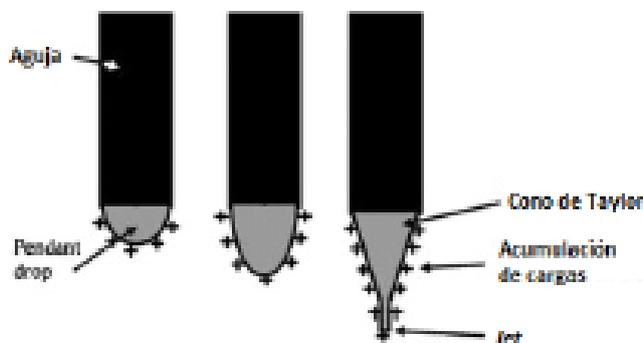


**Figura 11: Sistema de ligação da técnica eletrofiação – Mercante L. A., André R. S., Macedo J. B., Pavinatto A., Correa D. S. – Nanofibras eletrofiadas e suas aplicações: avanços na última década, 2020 [167].**

Essas fibras são geradas através de uma força elétrica induzida por uma fonte de alta tensão, estabelecendo uma diferença de potencial entre uma agulha e uma placa coletora [66].

Quando é gerado um campo elétrico proveniente de uma fonte de alta tensão na ordem de Quilovolts (kV) entre a placa coletora e uma agulha metálica (capilar), uma força elétrica é aplicada na extremidade do capilar. A solução permanece estática desde que a tensão superficial da gota seja maior do que a tensão aplicada. No entanto, quando a tensão aplicada da fonte excede a tensão superficial da gota de solução polimérica, ocorre o deslocamento da amostra em forma de gota ou fibras, indo da extremidade positiva para a extremidade aterrada devido à diferença de potencial (DDP). Esse processo pode levar à formação do cone de Taylor [67-68]. A separação de cargas é determinada pela interação entre a repulsão eletrostática dos íons presentes na gota e a força de atração exercida pela placa coletora, resultando

na deformação da gota quando a força eletrostática supera a tensão superficial da amostra, culminando na formação do cone de Taylor, conforme ilustrado na **Figura 12** [68].



**Figura 12:** Representação da formação do cone de Taylor – Baji et. Al., 2010 [168].

Diante do processo, enquanto a tensão superficial for maior do que a força aplicada, não ocorrerá o processo de eletrofiação, logo não teremos a zona de chicoteamento (nome no qual se refere ao processo de eletrofiação na ponta do capilar). A partir do momento em que obtiver a deformação da gota, para a formação do cone de Taylor, o processo de eletrofiação irá ser desenvolvido.

No entanto existem limitações que contribuem muito para esse processo, nos quais são chamados de parâmetros da eletrofiação [65,64,69].

### 3.7.1 Parâmetros da eletrofiação.

Vários parâmetros desempenham um papel fundamental no processo de eletrofiação. Na fabricação de membranas eletrofiadas, aquelas que apresentam maior depósito de nanofibras na placa coletora resultam na formação bem-sucedida da membrana. No entanto, a morfologia dessas membranas está intrinsecamente vinculada ao controle de parâmetros específicos na técnica de eletrofiação, que podem ser categorizados em três grupos: parâmetros de solução, parâmetros de operação e parâmetros ambientais [70]. A falta de diligência na regulação desses parâmetros durante o processo de eletrofiação pode levar à formação de defeitos conhecidos como "grânulos" (ou "*beads*" em terminologia inglesa) [70-71].

### a) Parâmetro da solução.

A **Tabela 2** sumariza os principais parâmetros que uma solução polimérica deve apresentar para se obter nanofibras com características desejadas. Convém lembrar que este é um dos principais atrativos da técnica, ou seja, possibilidade de controle microestrutural das fibras eletrofiadas.

Tabela 2: Parâmetros da Solução segundo a literatura.

Característica	Propriedades relacionadas na produção das nanofibras	Referência
Concentração	Diretamente proporcional ao diâmetro das nanofibras produzidas	[72-73]
Condutividade	Inversamente proporcional ao diâmetro das nanofibras produzidas	[74-75]
Densidade	Relacionada ao uso dos solventes diferentes para a solubilização.	[76]
Viscosidade	Relacionadas aos números de <i>beads</i> ou grânulos e o aumento do diâmetro das nanofibras	[77-78]

### b) Parâmetros do processo (trabalho).

Na **Tabela 3** encontram-se os parâmetros do processo (trabalho), no qual podemos descrever as características contidas nesse procedimento. Diante disso, a obtenção do controle dessas características, poderá produzir as fibras [79-83].

Tabela 3: Parâmetro do Processo segundo a literatura.

Característica	Propriedades relacionadas na produção das nanofibras	Referência
Distância do trabalho (da agulha a placa coletora)	Com aumento da distância as fibras cilíndricas podem ser formadas, com diminuição, elas podem formar fibras planas ( <i>drops</i> ), então é necessário determinar uma distância razoável para solvente evapora e formar as nanofibras	[79-81]
Fluxo	Ligadas com diâmetro das nanofibras, e fluxo também está relacionado com a taxa de eletrodeposição, poderá formar <i>beads</i> .	[79-80]
Tensão aplicada	Inversamente proporcional ao diâmetro das nanofibras produzidas, maior tensão, menor diâmetro das fibras.	[81-82]

### c) Parâmetro Ambientais.

Os parâmetros ambientais, como a temperatura, umidade e composição do ar podem influenciar na formação morfológica das fibras. A Tabela 4 indica as características que podem ser influenciadas, assim produzindo diferentes estruturas morfológicas [83-87].

Tabela 4: Parâmetro Ambientais segundo a literatura.

Característica	Propriedades relacionadas na produção das nanofibras	Referência
Temperatura ambiental	Com aumento da temperatura, o diâmetro diminuirá	[83-84]
Umidade	Com aumento umidade poderá resultar em fibras porosas	[85-87]

### 3.8 CRISTALINIDADE E COMPORTAMENTO TÉRMICO DO PVDF E PRATA.

A avaliação e compreensão das propriedades físicas e químicas do PVDF são realizadas mediante a mensuração do grau de cristalinidade do material.

Métodos rotineiros para essa caracterização envolvem a utilização de técnicas como a Calorimetria de Varredura Diferencial (*DSC*) e a Difração por Raios-X (*DRX*). Convém lembrar que materiais poliméricos via de regra, não apresentam difratogramas com sinais bem definidos como os dos materiais metálicos e cerâmicos.

Isto decorre da natureza intrínseca dos polímeros, cuja fase cristalina está dispersa numa matriz amorfa. Assim, dependendo da qualidade dos dados experimentais, é necessário empregar modelos matemáticos para a definição da curva de suavização que separa as regiões cristalinas das não cristalinas.

Dentre os diversos modelos matemáticos, os modelos *Voigt*, *Pseudo-Voigt*, *Gauss*, *Chebyshev*, e bem como outros polinômios são comumente usados para estabelecer a linha de base da região não cristalina [88]. Essas adaptações possibilitam a quantificação das áreas sob as curvas, as quais correspondem às frações cristalinas e não cristalinas, representando a interação das intensidades dispersas por essas frações [88-89]. A porcentagem é calculada utilizando a equação 5:

$$X_c = \frac{A_c}{(A_t)} \times 100 \quad (5)$$

**Nota:**  $A_c$  é a área integrada dos picos de difração. (área cristalina)

$A_t = A_c + A_{nc}$ , onde  $A_{nc}$  é a área não-cristalina. (área não cristalina)

Conforme descrito no item 3.3, o PVDF apresenta quatro fases cristalinas distintas [27-46]. A **Figura 13** apresenta os difratogramas de Raios-x do PVDF em pó e em forma de membrana, indicando os planos cristalinos correspondentes as respectivas fases, cujos planos são listados na **Tabela 5**.

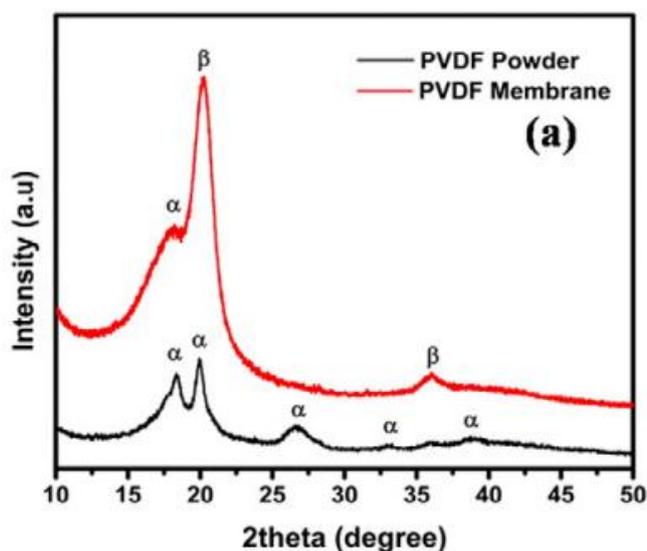


Figura 13: Difratograma do PVDF em forma primária(pó) e processado em forma de membrana – S. Janakiraman et al. / Solid State Ionics 292 (2016) 130-135 – XRD of the PVDF powder and membrane [169].

Tabela 5: Apresentação dos picos dos diagramas da Figura 13 com suas respectivas fases cristalinas do PVDF.

Fase	2θ (grau)	Planos	Referência
α	17,6	(100)	[152-156]
	18,3	(020)	
	19,9	(110)	
	20,1	(110)	
	26,5	(021)	
	36,9	(200)	
β	20,5	(100)	[157,153,155]
	36,3	(200)	
γ	23,92	(111)	[154]
	42,21	(042)	
	46,62	(114)	

Para o *DSC (Differential Scanning Calorimetry)* podemos analisar termicamente as diferenças de calor absorvido ou liberado decorrente a uma amostra em relação a um referencial, podemos retirar informações sobre transições de fase, reações químicas e propriedades térmicas [90].

A cristalinidade refere-se à organização estrutural de um material em escala atômica ou molecular. Em termos mais simples, é uma estrutura ordenada e repetitiva, enquanto um material não cristalino não tem a organização e repetições [91].

Na caracterização por *DSC*, é possível determinar a cristalinidade do material analisando as transições relacionadas à cristalização por resfriamento ou aquecimento [92-94]. Na qual pode ser calculada pela equação (6).

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H'_f} \times 100 \quad (6)$$

**Nota:**  $\Delta H_f$  refere-se a entalpia de fusão em (J.g<sup>-1</sup>) e  $\Delta H'_f$  refere-se a entalpia de fusão padrão do polímero 100% cristalino (J.g<sup>-1</sup>) na qual a projeção teórica é de 104,6 J.g<sup>-1</sup> para PVDF segundo [94].

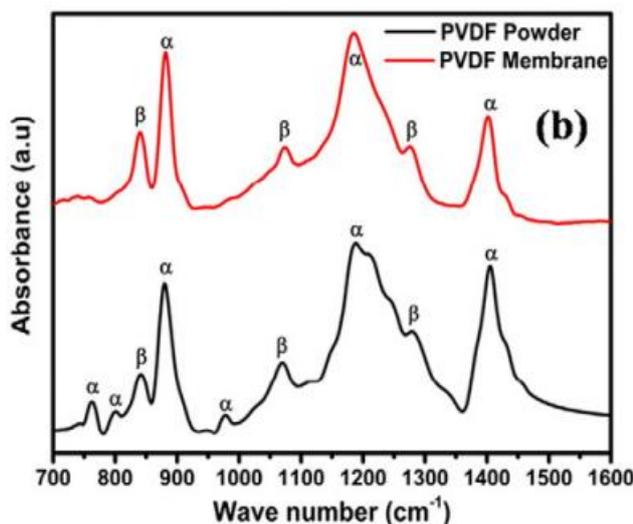
### 3.9 ANÁLISE DAS FASES POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER *FTIR*.

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (*FTIR*) é uma técnica de análise amplamente empregada na caracterização de materiais, visando à determinação de sua composição química, estrutura molecular e identificação de grupos funcionais. [95].

Nesse procedimento, a amostra é submetida à radiação infravermelha e, seletivamente, absorve-a em comprimentos de onda específicos. Conseqüentemente, os picos característicos dos grupos funcionais e das ligações químicas presentes na amostra são identificados [96]. Cada tipo de ligação química possui sua frequência vibratória exclusiva, o que resulta na formação de um espectro de absorção singular para cada substância [97]. O PVDF pode cristalizar em, no mínimo, quatro fases cristalinas, conforme relatado na literatura [27-46]: A formação de cada uma dessas fases depende da conformação da cadeia molecular durante os procedimentos de fabricação [102].

As características finais do PVDF são influenciadas pelas condições de processamento, que podem incluir tratamentos mecânicos, térmicos, elétricos e

químicos [102, 99]. A **Figura 14** mostra os espectros de *FTIR* do PVDF em sua forma primária (pó) e forma de membrana (processado). [102, 100].



**Figura 14:** Espectro de infravermelho por transformada de Fourier do PVDF em sua forma primária (—) e em forma de membrana (—) - S. Janakiraman et al. / *Solid State Ionics* 292 (2016) 130-135 – *FTIR of the PVDF 36 powder and membrane* [169].

Na **Tabela 6** são listados os principais picos de absorção presentes nos espectros de *FTIR* nas diferentes fases do PVDF.

**Tabela 6:** Identificação das fases por *FTIR* segundo a literatura [102]. Facile formation of beta poly(vinylidene fluoride) films using the short time Polimeric Process. 2017.

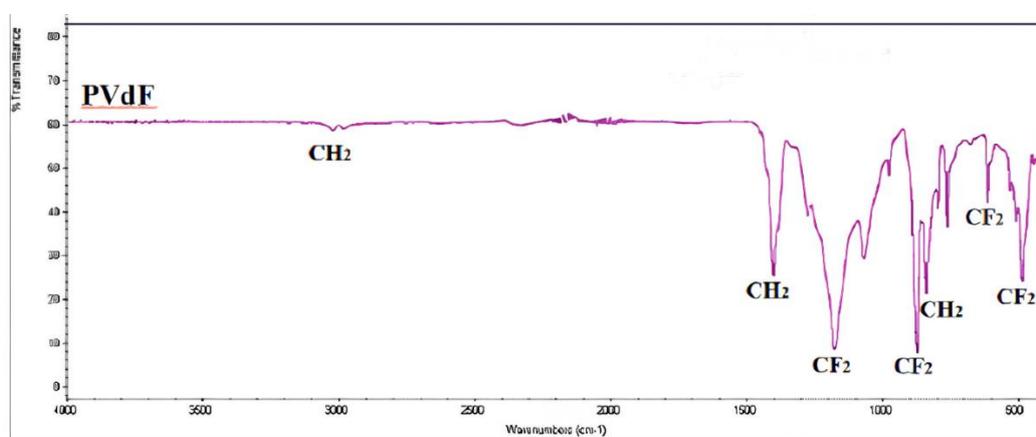
Fase	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Referência
α	410, 489, 532, 614, 763, 795, 854, 873, 975, 1070, 1149, 1209, 1383, 1405 e 1423	[102, 101-117]
β	445, 473, 840, 881, 1074, 1172, 1275, 1401 e 1431	[102, 105, 109, 113-115, 118-136]
γ	431, 482, 811, 1234 e 1429	[102, 105-110, 119, 124, 125, 129, 131-133, 137-146]

Fonte: Royal Society of Chemistry – [102] Xiaomei Cai, Tingping Lei, Daoheng Sun and Liwei Lin (2017).

A título de exemplo, a **Figura 15** ilustra um espectro de *FTIR* de uma amostra de PVDF com fase cristalina alfa [147]. Observa-se, nitidamente uma banda com pico em  $489\text{ cm}^{-1}$ , que denotam as torções e flexões do grupo  $\text{CF}_2$  [148].

De acordo com os estudos de [149,150], uma vibração de equilíbrio, localizada na faixa de  $763\text{ cm}^{-1}$  [102], está correlacionada com esse fenômeno.

Adicionalmente, as vibrações de estiramento na cadeia principal  $-\text{C}-\text{C}-\text{C}-$  e no grupo  $\text{CF}_2$  podem ser discernidas na faixa de  $615\text{ cm}^{-1}$ . Os módulos vibracionais relativos ao estiramento dos grupos funcionais  $\text{CH}_2$  e  $\text{CF}_2$  são observados na região de  $840\text{ cm}^{-1}$ , conforme [150-151].



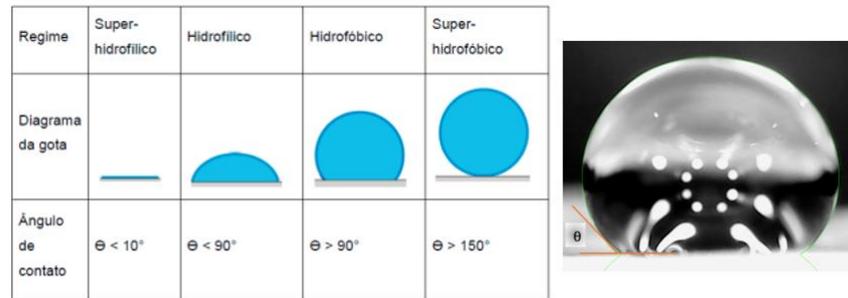
**Figura 15:** Espectro de *FTIR* da Polimérica - *Synthesis and Characterization of PVDF/PVP – Based Electrospun Membranes as Separators for Supercapacitor Applications*. A. Jabbarina and R. Asmatulu (2015), *Journal of Material Science and Technology Research*, 2015, 2, 43-51 [170].

### 3.10 MOLHABILIDADE.

A molhabilidade de uma superfície desempenha um papel crucial em diversas aplicações e processos industriais. Sua avaliação pode ser realizada por vários métodos [158]. Um procedimento comumente empregado envolve o teste do ângulo de contato, no qual uma amostra de um líquido é depositada sobre a superfície sólida de interesse, e, subsequentemente, é medido o ângulo que se forma entre as interfaces líquido-sólido [158-159].

A molhabilidade é quantificada pelo coeficiente de molhabilidade, e quando a gota do líquido cobre completamente a superfície, resultando em um ângulo de contato próximo a zero graus, caracterizamos a superfície como hidrofílica. Por outro lado, se a gota não se espalha e forma um ângulo de contato próximo a 180 graus, isso indica que o líquido possui baixa molhabilidade ou não se espalha facilmente

sobre a superfície, classificando-a como hidrofóbica [160-161]. A **Figura 16** como ilustrado classifica a sua ação hidrofobicidade usando o parâmetro água.



**Figura 16:**Classificação das nomenclaturas dependendo do valor do ângulo de contato empregando água como o referencial – Oliveira 2011 – O emprego de polímeros em revestimentos hidrofóbicos, super hidrofóbicos e autolimpantes: uma revisão literária – v.21, n2. P.59-74,2020 [171].

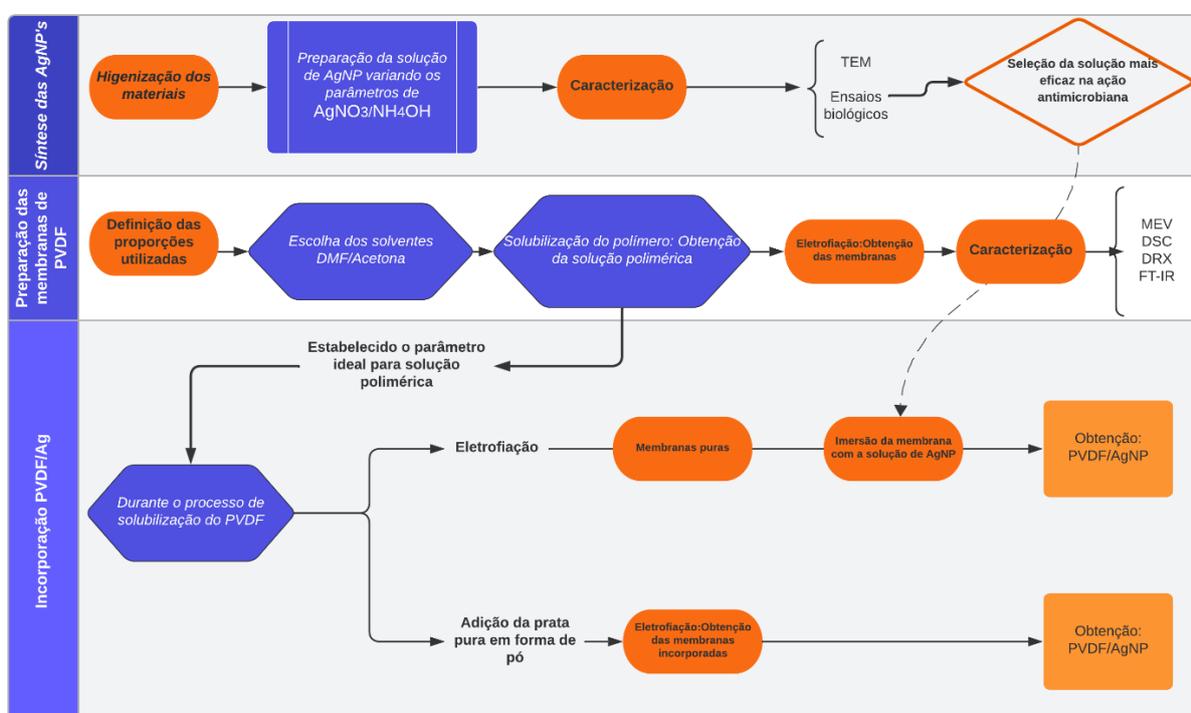
A determinação da molhabilidade de uma superfície é de extrema importância, pois tem implicações diretas em áreas como revestimentos, aderência, processos de separação e outras aplicações industriais, onde o comportamento do líquido em relação à superfície é um fator crítico a ser considerado.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS.

Neste capítulo serão descritos os principais materiais, equipamentos, procedimentos iniciais e bem como os métodos empregados neste estudo. No item 4.1, apresenta-se um fluxograma ilustrando as principais atividades realizadas.

### 4.1 FLUXOGRAMA DE ATIVIDADES.

A **Figura 17** apresenta as atividades realizadas neste estudo.



**Figura 17:** Fluxograma de Atividades – O autor 2023.

### 4.2 REAGENTES.

Os principais reagentes e solventes utilizados neste estudo foram de grau analítico (PA), utilizados como recebidos e adquiridos de diversas fontes, a saber: Ácido tânico da marca Synth, grau P.A; nitrato de prata da marca Dinâmica com pureza de 98,9% e o poli(fluoreto de vinilideno) com uma massa molar de  $M_w = 534.000 \text{ g/mol}$  (determinada por GPC - Cromatografia por Permeação em Gel) foi obtido junto a Sigma-Aldrich. N, N-dimetilformamida (DMF) da marca HoneyWell, com

pureza de 99,9%; acetona da marca Synth, com pureza de 99,9% e hidróxido de amônio P.A, também da marca Synth.

### 4.3 EQUIPAMENTOS.

Neste estudo utilizou-se diversos equipamentos tanto para obtenção das fibras eletrofiadas, quanto para caracterização física e química dos materiais obtidos.

#### 4.3.1 Sistema de Eletrofiação.

O sistema de eletrofiação empregado consistiu de uma fonte de alimentação de alta tensão cc da marca FA, modelo FA-30KV. Este equipamento permite ajustar a tensão aplicada, com um limite de até 30 kV (quilovolts). Uma placa coletora de cobre de dimensões (14,3 x 19,3 x 0,5) cm. A placa de cobre foi revestida com uma folha de papel alumínio de uso comercial, previamente limpa com álcool etílico antes da deposição. Uma bomba de infusão com capacidade de acomodar até duas seringas da marca BONTHER, modelo série *touch* foi empregada para controlar o fluxo de solução polimérica. Finalmente, a agulha de (0,7 x 25) mm.

A bomba de infusão modelo, série *touch* desempenha um papel essencial na eletrofiação. Esta bomba de infusão é responsável pela administração controlada da solução dentro da seringa, permitindo o controle da taxa de infusão, a escala volumétrica injetada e o volume total inserido. A bomba tem um *display* capacitivo que permite variar a taxa de infusão e configurar as proporções da substância injetada, incluindo a escala volumétrica da seringa e da substância. Além disso, o equipamento possui botões de recuo e avanço para controlar instantaneamente a injeção ou recuo da substância contida na seringa conforme ilustrado na **Figura 18**.

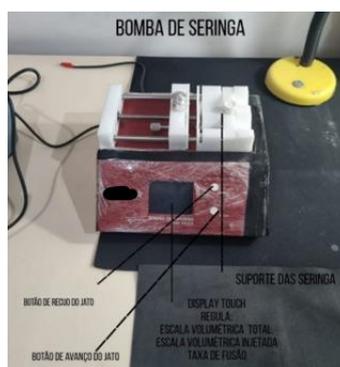


Figura 18: Bomba de infusão – Bonther Series touch 2016 – O autor.

Na **Figura 19**, é exibido o sistema de eletrofação montado e interligado para ajustar os parâmetros do processo, como a distância entre a ponta da agulha e a placa coletora, a taxa de fluxo, a tensão aplicada e o diâmetro da agulha. O processo inicia após solubilizar o polímero armazenado na seringa.

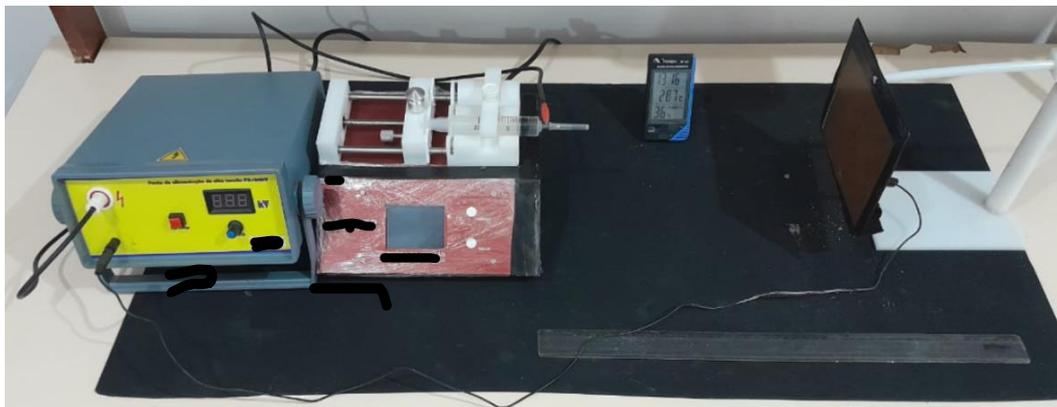


Figura 19: Sistema de ligação da eletrofação usada nesse projeto – O autor.

#### 4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Metalizador.

Realizou-se a caracterização morfológica das amostras no Laboratório de Microscopia Ótica e Eletrônica situado no Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia – INPA – Campus 2. Microscópio é da marca TESCAN VEJA 3 acoplado a uma microsonda de energia dispersiva de Raios-X (EDS; INCA Energy, UK).

Amostras foram metalizadas com ouro previamente para assegurar a condutividade e formação das imagens. Para isso, empregou-se um metalizador da marca BAL TEC, CPD 050. A **Figura 20** ilustra o microscópio (esquerda) e o metalizador (direita) empregados neste estudo.



Figura 20: Microscópio TESCAN e Bal Tec, CPD 050 – Metalizador.

#### 4.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET.

A caracterização morfológica das nanopartículas de prata foi com auxílio de um microscópio eletrônico de transmissão da marca JEOL, modelo JEM-1400Flash. Amostras foram preparadas depositando-se micro gotas de soluções recém preparadas de AgNP sobre porta amostras de níquel G50 (grid quadrado). As amostras foram deixadas para secar a temperatura ambiente e protegidas para evitar contaminação,

#### 4.3.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier– FTIR.

Espectros de *FTIR* foram registrados empregando-se um equipamento Agilent Cary 630 *FTIR* spectrometer benchtop Diamond utilizando o modo ATR diretamente nas membranas e num intervalo espectral na faixa de 500 à 3000  $\text{cm}^{-1}$  disponível no núcleo de pesquisa BioTec da Universidade Federal do Amazonas.

#### 4.3.5 Difractometria de Raios-x - DRX.

Para o estudo de caracterização estrutural, utilizou-se a técnica de Difração de Raios-X (*DRX*) em um equipamento da marca Panalytical Empyrean, que utiliza uma radiação de CuK $\alpha$  ( $\lambda$  1.54056 Å) com tensão e corrente variante. O equipamento possui também um sistema de espelho Bragg-Brentano HD, com fenda incidente de 0,02 rad sollar, fenda de 0,04 rad sollar no difratante, fenda de espalhamento de ¼ de divergência no feixe incidente e uma fenda de 9mm de espalhamento. Na contra parte da ampola, temos o detector de área PIX-cel 3D-medipix3. O equipamento pertence ao Laboratório de Materiais (LABMAT) da UFAM.

Colocou-se a amostra na superfície de um disco cerâmico de silício conforme a **Figura 21**, higienizada com álcool etílico 70%, aplicando uma tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. Realizado a posicionamento da amostra no centro do detector e a ampola, em relação ao goniômetro do equipamento, as medições foram realizadas no intervalo angular de 10 a 100 graus.



Figura 21: amostra depositada no suporte de silício- O autor 2023.

#### 4.3.6 Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC.

Análises de calorimetria diferencial de varredura foram realizadas com auxílio de um analisador térmico da *TA Instruments* modelo SDT Q600 pelo Laboratório de Ensaio Físicos e Químicos dos Materiais – LFQM, localizado na Universidade Federal do Amazonas. Amostras foram colocadas em cadinhos de alumina e analisadas num intervalo de temperatura de 25°C a 300°C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> empregando atmosfera de nitrogênio.

#### 4.3.7 Molhabilidade.

O teste de molhabilidade foi efetuado pela medida de ângulo de contato, que tem por objetivo analisar a interação entre um líquido e uma superfície sólida, via a medição do ângulo de contato entre o líquido e a superfície. Para a realização desse teste, membranas de PVDF foram fixadas com fita adesiva dupla face sobre uma placa de vidro. Com auxílio de uma micropipeta, depositou-se uma gota de volume de 10uL sobre a membrana e em seguida, mediu-se o ângulo de contato com auxílio de um microscópio da marca Haiz Shop Compact com Zoom de 1600x e resolução de 2.0 Mp. A **Figura 22** ilustra o procedimento realizado para determinação do ângulo de contato das membranas.



**Figura 22: Procedimento para realização do teste de molhabilidade utilizando microscópio digital eletrônico USB – Câmera endoscópio ampliação ajustável 1600x.**

## 4.4 PROCEDIMENTOS.

### 4.4.1 Preparação de AgNPs.

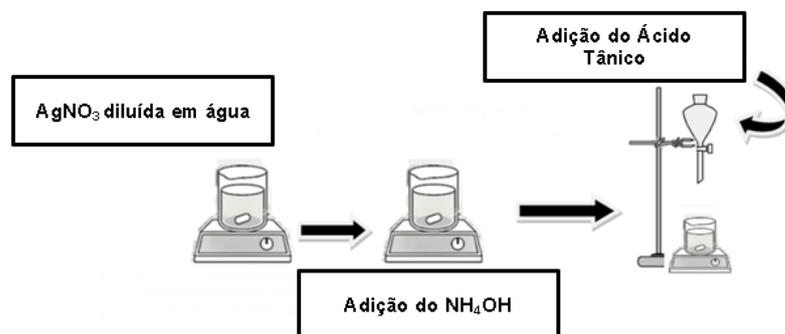
Dentre as diversas rotas sintéticas disponíveis para preparação de AgNPs, optou-se por empregar uma rota verde, utilizando-se o ácido tânico como agente redutor e estabilizante [60]. Um estudo preliminar foi efetuado, variando-se as concentrações de  $\text{AgNO}_3$  e  $\text{NH}_4\text{OH}$ , afim de estabelecer as melhores condições de síntese visando obtenção de AgNPs com máxima atividade antimicrobiana.

Resumidamente, todas as vidrarias empregadas foram lavadas previamente com água régia ( $\text{HCl}/\text{HNO}_3$  3:1 v/v) e em seguida, rinsadas três vezes com água ultrapura. Este procedimento é importante para eliminar traços de impurezas na vidraria assegurando o sucesso da síntese.

Primeiramente, foram preparadas três soluções de  $\text{AgNO}_3$  (50 mL) nas seguintes concentrações: ( $1,0 \times 10^{-2}$ ,  $5 \cdot 10^{-3}$  e  $2,5 \cdot 10^{-3}$ ) mol/L. A seguir, adicionou-se a cada uma delas, 50  $\mu\text{L}$  de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , ( $\sim 3 \cdot 10^{-5}$  mol/L) sob agitação magnética constante. 50 mL de solução  $7 \cdot 10^{-4}$  mol/L de ácido tânico foi adicionada gota a gota ao meio reacional e ao final, a solução resultante foi mantida sob agitação por 30 minutos e então, armazenada em frascos protegidos da luz e mantidos sob refrigeração.

O mesmo procedimento descrito acima foi adotado na preparação de AgNPs, porém utilizando-se diferentes concentrações de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . A três soluções de 50 mL

de  $\text{AgNO}_3$   $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L, adicionou-se 10, 50 e 100  $\mu\text{L}$  de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , ( $\sim 6 \cdot 10^{-6}$ ,  $3 \cdot 10^{-5}$  e  $6 \cdot 10^{-5}$ ) mol/L, respectivamente. A **Figura 23** ilustra o esquema de síntese das AgNPs.



**Figura 23:** Ilustração do procedimento experimental da preparação da solução de prata variando a concentração de nitrato de prata/hidróxido de amônio – Manual da química, Google imagens acessadas: 06.04.22 modificado em 05.11.23.

#### 4.4.2 Preparação das Membranas de PVDF.

Um estudo preliminar foi realizado no sentido de estabelecer os melhores sistemas de solventes para obtenção de membranas de PVDF. Aqui convém lembrar ao leitor que o sucesso para a obtenção de membranas eletrofiadas e suas respectivas propriedades são fortemente afetadas pela natureza do solvente empregado e viscosidade da solução polimérica. Os solventes DMF e acetona foram previamente escolhidos. Embora o PVDF seja mais solúvel em DMF que em acetona, é menos volátil que a acetona. Assim, o emprego de um sistema binário de solventes permite aliar solubilidade e rápida evaporação do solvente, que é desejável para obtenção de fibras eletrofiadas.

Dos sistemas de solvente testados, uma solução binária DMF/acetona na proporção 3:2 em massa foi a que apresentou melhores características no que tange a solubilidade e viscosidade da solução polimérica. Assim, soluções poliméricas foram preparadas pela dissolução de diferentes quantidades de PVDF a saber: 0,8g, 1,0g, 1,2g, 1,35g, e 1,5g de PVDF em 10 g de DMF/acetona 3:2 m:m, que correspondem aos percentuais de 8, 10, 12, 13,5 e 15 % em massa de PVDF.

Para a eletrofição de membranas, preparou-se cerca de 12 mL das soluções nas diferentes concentrações e para cada membrana, ajustou-se alguns parâmetros no sentido de permitir a formação das fibras. Manteve-se sempre constante a distância entre o capilar e a placa de deposição, o diâmetro da agulha, a vazão da bomba e as condições ambientais, a saber, temperatura de  $24 \pm 2$  °C e umidade do ambiente, em

cerca de 45%. A tensão da fonte foi ajustada para cada uma das soluções poliméricas. Após eletrofiadas, as membranas depositadas sobre uma folha de papel alumínio foram removidas da placa e acondicionadas em envelope de papel.

#### **4.4.3 Preparação de membranas PVDF/AgNPs.**

Membranas de PVDF/AgNPs foram preparadas por dois métodos distintos. O objetivo foi avaliar qual permite a obtenção de membranas com maior atividade antimicrobiana. Empregou-se os métodos de imersão em solução de AgNPs (*deep coating*) e incorporação de AgNPs na solução polimérica (*in situ*) conforme descrito a seguir:

##### **(i) Por imersão de membrana em solução de AgNPs.**

Solução de AgNPs foi preparada empregando-se 50 mL de  $\text{AgNO}_3$   $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L e  $6,0 \times 10^{-6}$  mol/L de  $\text{NH}_4\text{OH}$  conforme descrito previamente no item 4.4.1 e usada logo a seguir. Lembra-se que esta solução foi a que apresentou maior atividade antimicrobiana no estudo preliminar. Membranas foram cortadas nas dimensões de 4 x 2 cm e imersas totalmente em solução de AgNPs por 1 min e após, removidas cuidadosamente e deixadas secar sobre uma placa de petri para posterior avaliação de atividade antimicrobiana. Os procedimentos foram conduzidos em um ambiente com baixa luminosidade para evitar a oxidação das AgNP's.

##### **(ii) Por Incorporação de AgNPs em solução polimérica.**

Este procedimento apresentou uma limitação quanto a adição direta de solução de AgNPs a solução polimérica para posterior eletrofição. Como foi dito anteriormente, o PVDF apresenta baixa solubilidade em água e as AgNPs usadas neste estudo foram preparadas em meio aquoso. Quando da adição de solução de AgNPs na solução polimérica, ocorreu a insolubilidade do PVDF. Neste caso, optou-se por utilizar as AgNPs em pó. Para isso, uma solução de AgNPs foi centrifugada a 10000 rpm por 10 min e o sobrenadante removido. A solução no fundo do tubo Eppendorf foi secada até obtenção de um pó, então macerado com pistilo em

almofariz de porcelana e disperso em uma solução de PVDF sob agitação magnética e eletrofiada como descrito anteriormente.

#### **4.4.4.a) Ensaios Microbiológicos: Avaliação das soluções.**

Microrganismos testados: As linhagens bacterianas utilizadas pertencem à bacterioteca da Plataforma de Bioensaios Biotecnológicos RPT11H, do Instituto Leônidas e Maria Deane (ILMD) – Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ), Manaus-AM, Brasil. Os testes foram realizados no instituto de Pesquisa clínica Carlos Borborema/IPCCB-FMT, onde ficam localizados os laboratórios da RPT11H-Plataforma de Bioensaios Biotecnológicos-AM, do Instituto Leônidas e Maria Deane.

**Padronização dos inóculos bacterianos:** As cepas foram cultivadas previamente em 3mL de caldo *Brain Heart Infusion (BHI)* (HIMEDIA). As culturas microbianas foram, então, diluídas em meio de cultura conforme a escala de 0,5 de McFarland (1,5 × 10<sup>8</sup> UFC mL). Todos os ensaios foram feitos em triplicata com as bactérias *Escherichia coli* aderência (DAEC) F1845; *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 29336; *Staphylococcus aureus* ATCC 33591.

**Atividade antibacteriana pelo método de difusão em ágar – técnica do poço:** A determinação da atividade antibacteriana foi realizada pelo método de difusão em ágar, pela técnica do poço, segundo Grove e Randall [162], com modificações segundo Bastos et al., 2022. Utilizou-se o meio de cultura *Ágar Müller Hinton (AMH)* (HIMEDIA) para a realização dos testes. Após esterilização do AMH, o meio foi distribuído em placas de petri estéreis de 90 x 15 mm. As placas foram mantidas em temperatura ambiente até solidificar. O processo de estriamento das placas iniciou-se logo após o preparo dos inóculos. Para isso, foi inserido um *swab* estéril em cada um dos diferentes tubos contendo os diferentes inóculos.

Após tal procedimento, os microrganismos alvos foram semeados em toda a superfície da placa em três direções, girando a placa aproximadamente 60º com o objetivo de assegurar distribuição uniforme do inóculo. Posteriormente foi adicionado 50 µL de cada amostra na superfície do AMH. As placas foram incubadas a 37 °C por 24 horas, após o período de incubação foi feita a medição dos halos de inibição.

#### **4.4.4.b) Ensaios Microbiológicos: Avaliação das membranas incorporadas PVDF/AgNP's.**

Seguiu-se o mesmo procedimento do item 4.4.4.a com as mesmas descrições para os padrões dos inóculos bacterianos, seguindo as recomendações das atividades antibacteriana pelo método de difusão em ágar – técnica de poço na qual foram colocadas as amostras no poço, foram cortadas as membranas com corte de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup> e colocadas em meio de ágar diluída no poço, retirou-se uma pequena quantidade da solução em uma micropipeta e emplacadas para observar o nível de crescimento da bactéria *Staphylococcus aureus ID:Bioamazônia UFAM*. A fim de avaliar qual membrana incorporada apresentará a maior atividade antibacteriana. As membranas foram cortadas e emplacadas para averiguar o nível da propagação para posteriormente iniciar o método de Grove e Randall.

#### **4.4.4.c) Ensaios Microbiológicos: Avaliação das membranas por imersão por condicionamento.**

Vale frisar que nesse procedimento experimental, a solução de AgNP's que demonstrou a maior efetividade, foi escolhida para ser banhada. As amostras foram colocadas em suportes específicos, com uma área superficial de 4x2 cm.

**Amostra 1:** membrana de PVDF pura

**Amostra 2:** membrana de PVDF/AgNP por imersão

**Amostra 3:** membrana de PVDF/Ag.

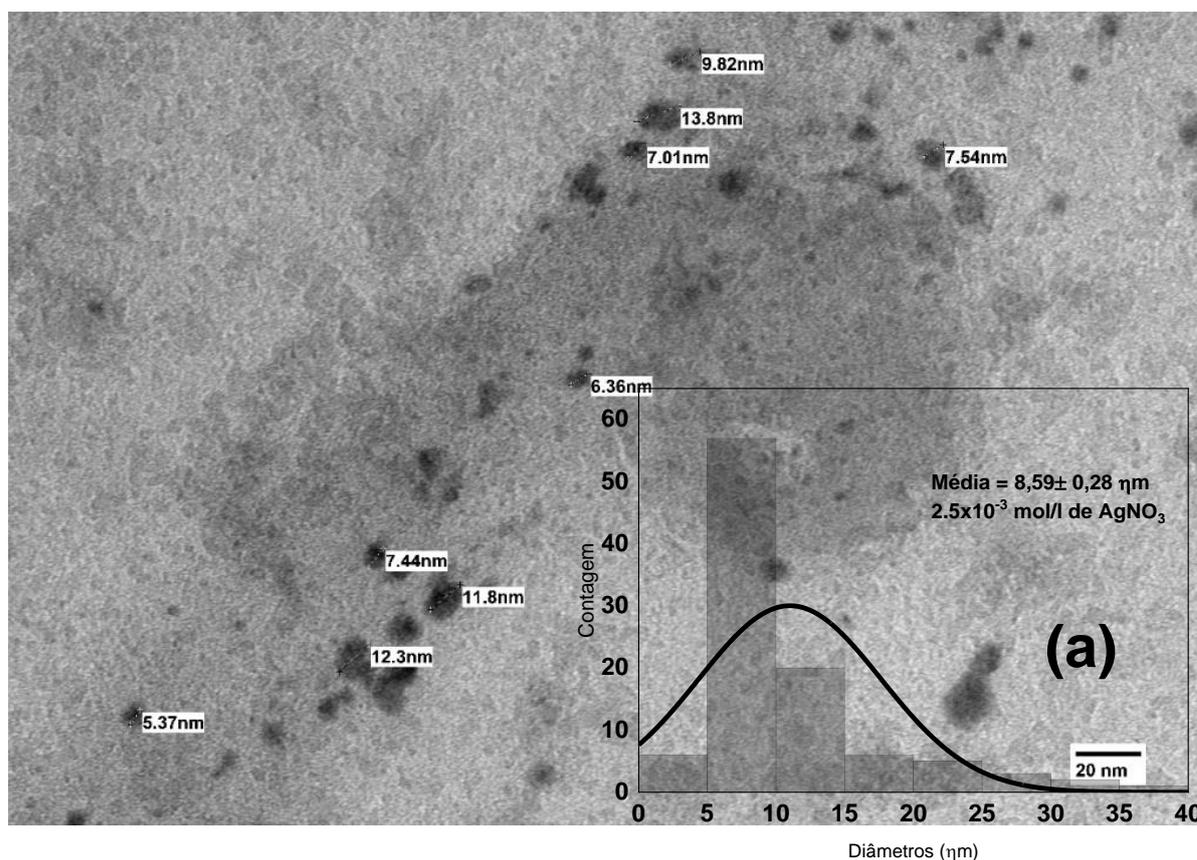
Para essa análise procedimental, foi requisitado que as amostras ficassem em algum meio na qual poderiam ficar expostas as bactérias, optou-se em submetê-las a condicionamento de ar entre a carcaça e filtros da evaporadora conforme a **Figura 10**. A escolha do local, seguiu a norma ABNT 16401-3:2014 na qual estabelece requisitos de fluxo de trabalho em ambiente limpo mantida em climatização por 40 minutos. Após o monitoramento de condicionamento, as amostras foram colocadas em placas contendo meio de cultura *PCA (Plate Count Agar)*. O controle foi monitorado na estufa com temperatura de 26°C (aproximadamente a temperatura do ambiente) no período de 5 dias.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

### 5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS AgNPS.

Nanopartículas de prata foram sintetizadas com sucesso utilizando uma rota verde, isto é, empregando ácido tânico como agente redutor e estabilizante. Várias concentrações de  $\text{AgNO}_3$  e de hidróxido de amônio foram testados e em todas as sínteses, foi possível obter nanopartículas de prata de geometria aproximadamente esféricas.

A **Figura 24** corresponde as micrografias obtidas por MET de AgNPs sintetizadas em diferentes concentrações de  $\text{AgNO}_3$  com  $3 \cdot 10^{-5}$  mol/L de hidróxido de amônio  $\text{NH}_4\text{OH}$  constante.



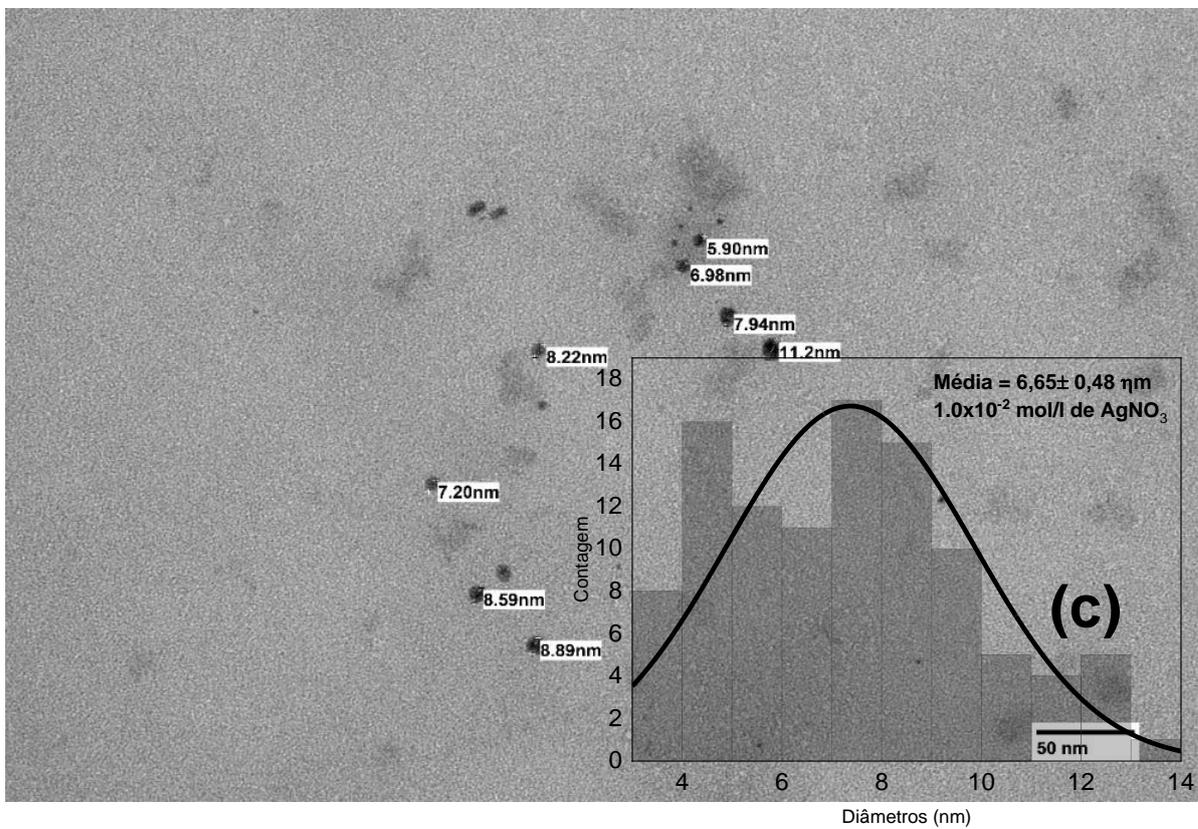
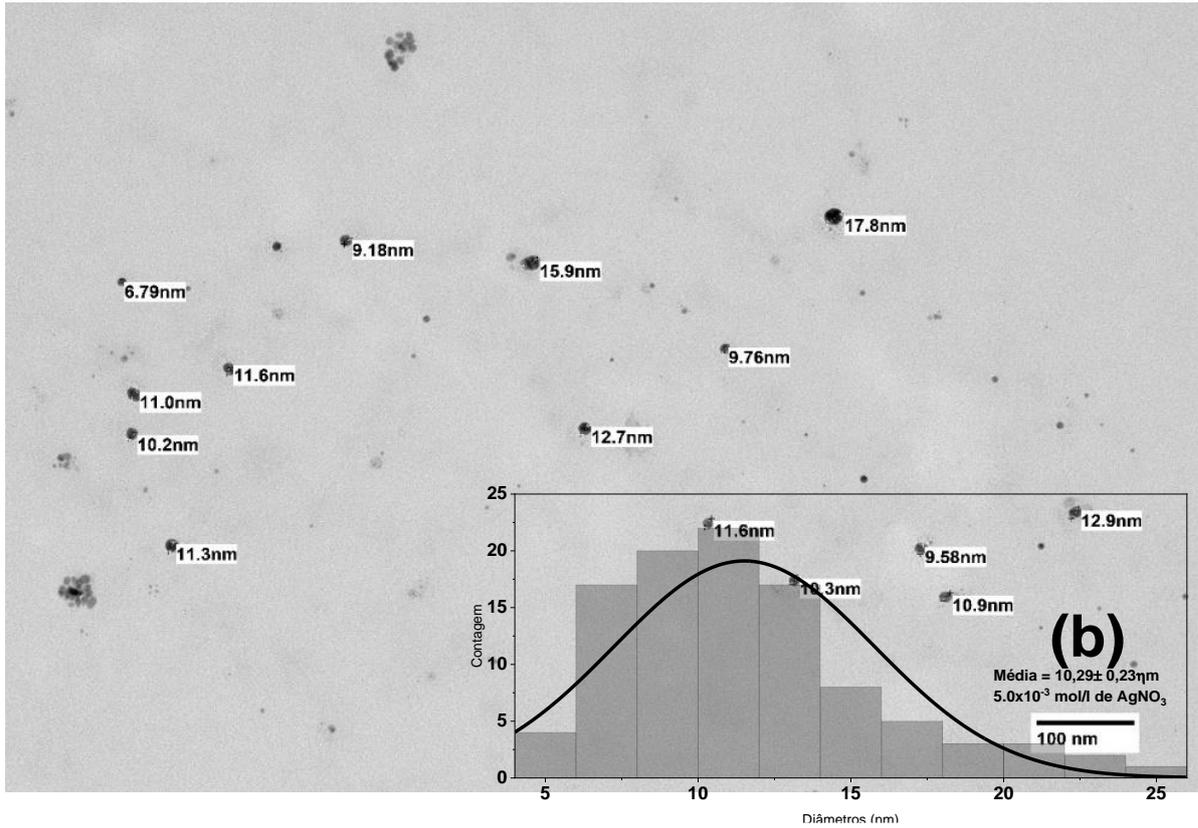
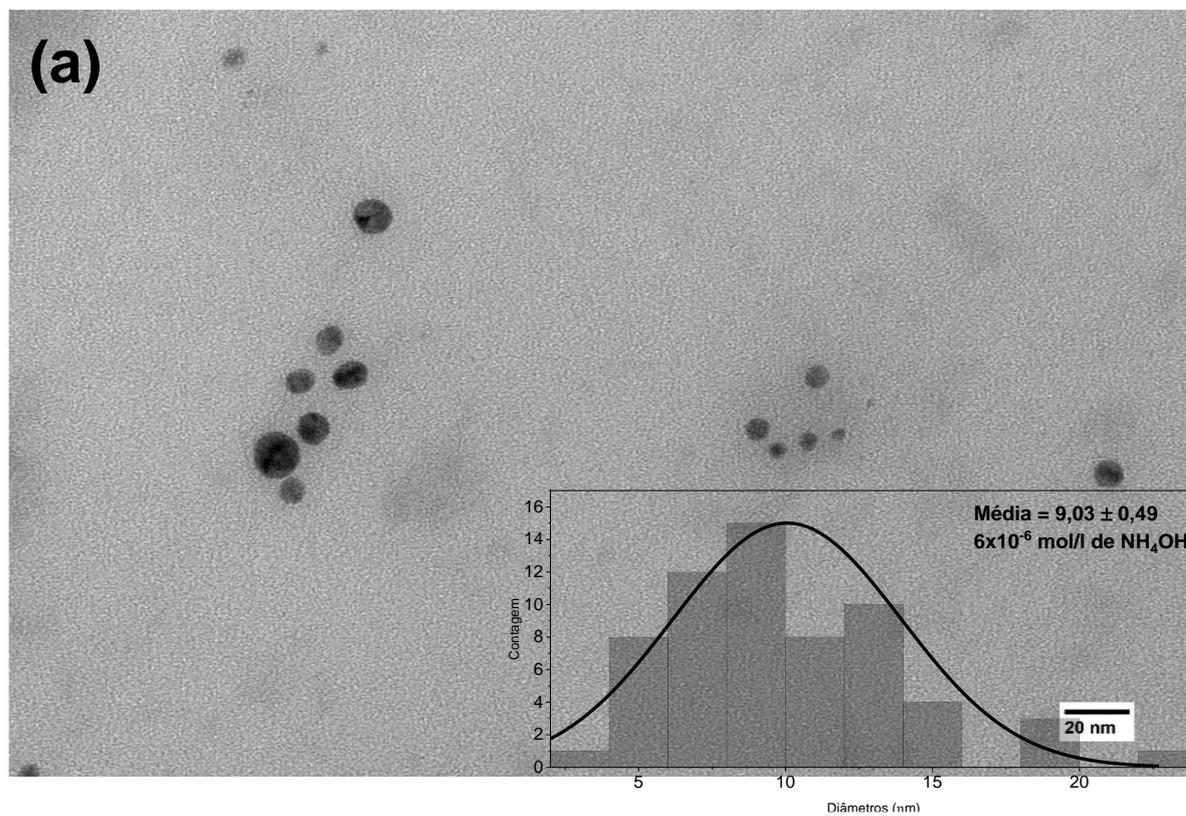


Figura 24: Micrografias das nanopartículas de prata com diferentes concentrações de  $\text{AgNO}_3$ . (a) *insert*: histograma dos diâmetros médios e curva de distribuição das nanopartículas de prata na concentração de  $2,5 \times 10^{-3}$  de  $\text{AgNO}_3$  (b) *insert*:  $5,0 \times 10^{-3}$  de  $\text{AgNO}_3$  (c) *insert*:  $1,0 \times 10^{-2}$  de  $\text{AgNO}_3$ .

As **Figuras 25** são as Micrografias de MET de AgNPs sintetizadas em diferentes concentrações de  $\text{NH}_4\text{OH}$  com  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L de nitrato de prata  $\text{AgNO}_3$  constante.



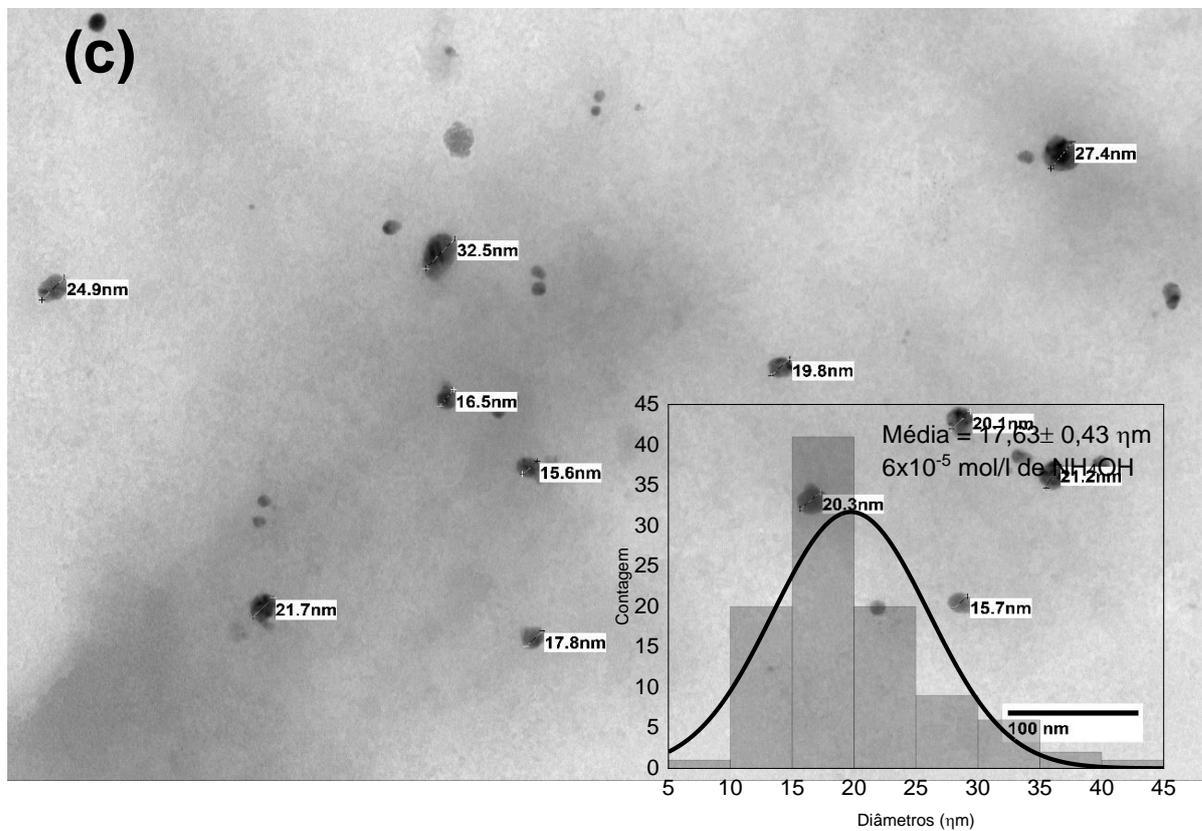
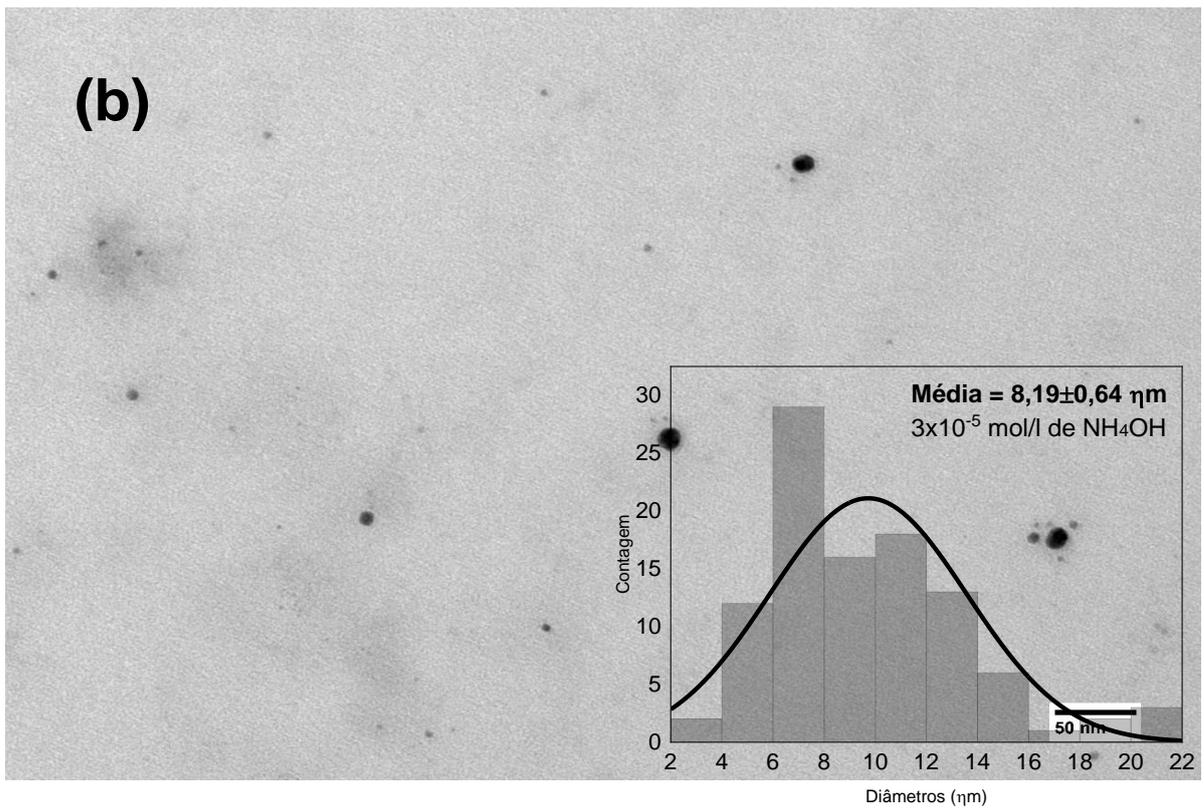


Figura 25: Micrografias das nanopartículas de prata com diferentes concentrações de hidróxido de amônia. (a) *insert*: histograma dos diâmetros médios e curva de distribuição das nanopartículas de prata na concentração de  $6.0 \times 10^{-6}$  de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (b) *insert*:  $3.0 \times 10^{-5}$  de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (c) *insert*:  $6.0 \times 10^{-5}$  de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Um detalhe a observar, que durante o processo de síntese das nanopartículas, no processo de nucleação podem ocorrer uma conformação geométrica semelhantes a planos triangulares segundo [166] afirma que partículas metálicas tendem a formar esses planos na face durante o processo da síntese.

Na **Tabela 7** são apresentados os resultados dos diâmetros médios das AgNPs determinados a partir das imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

**Tabela 7: Diâmetros médios de AgNPs sintetizadas em diferentes concentrações com seus respectivos erros relativos.**

Concentração (mol.dm <sup>-3</sup> )		Diâmetro (nm)
AgNO <sub>3</sub>	2,5x10 <sup>-3</sup>	8,59±0,84
	5,0x10 <sup>-3</sup>	10,29±0,69
	1,0x10 <sup>-2</sup>	6,65±1,45
NH <sub>4</sub> OH	6,0x10 <sup>-6</sup>	9,03±0,94
	3,0x10 <sup>-5</sup>	8,19±1,23
	6,0x10 <sup>-5</sup>	17,63±0,82

Com base nos resultados é possível identificar uma tendência no aumento do diâmetro de partícula à medida que a concentração de hidróxido de amônio é incrementada. Estas disparidades manifestam-se como indicativos da influência direta exercida pela concentração de hidróxido de amônio sobre os tamanhos das AgNP's, sublinhando a relevância desse parâmetro na resposta e no desempenho das amostras analisadas. No que diz respeito às informações adquiridas sobre os diâmetros das nanopartículas de prata em diferentes concentrações de AgNO<sub>3</sub>, destaca-se uma discreta diferença, a qual não poderá exercer uma influência direta sobre o tamanho, à medida que a concentração de nitrato de prata é aumentada conforme ilustrado na **Figura 26**.

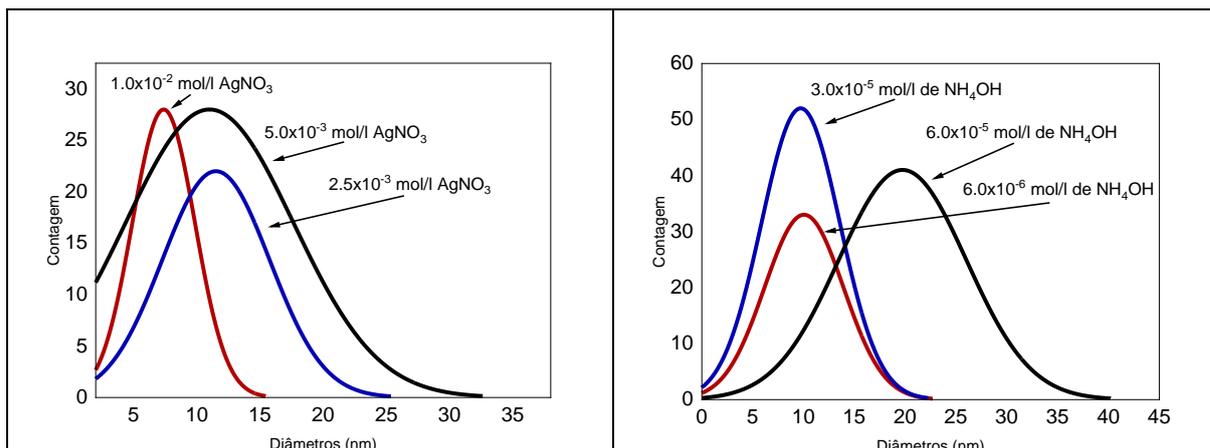


Figura 26: histogramas completos das nanopartículas de prata em diferentes concentrações ( $\text{AgNO}_3$ ) esquerda e ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) à direita.

## 5.2 MEMBRANAS ELETROFIADAS NA PROPORÇÃO DE 3:2 EM MASSA.

Mediante as tentativas empíricas, estabeleceu-se um sistema binário de solventes na proporção de 3:2 em massa de solvente com novas quantidades de PVDF mensurados na proporção de 8, 10, 12 e 15 % em relação a 10g em massa. Os resultados obtidos com esse novo sistema foram registrados na **Tabela 8** a seguir mantendo um aquecimento de temperatura à  $50^\circ\text{C}$  com agitação à 60rpm.

Tabela 8: Resultado experimental do processo de preparação de membranas eletrofiadas em diferentes quantidades de polímero, empregando sistema binário de solventes 3:2 em massa de solvente com seus respectivos tempos de solubilização.

Quantidade do polímero (%)	Tempo de solubilização (h)
8	8,0
10	10,0
12	10,0
15	10,0

Fonte: Autor, 2023

Após estabelecidos os parâmetros da solução, as soluções foram eletrofiadas, e a **Tabela 9** a seguir, denota os resultados dos parâmetros utilizados conforme as observações da **Tabela 8** com tamanho de agulha constante (0,7 x 25) mm.

Verificou-se também que para soluções poliméricas a 8 e 15% de PVDF não ocorreu a formação do cone de Taylor devido a viscosidade da solução polimérica de

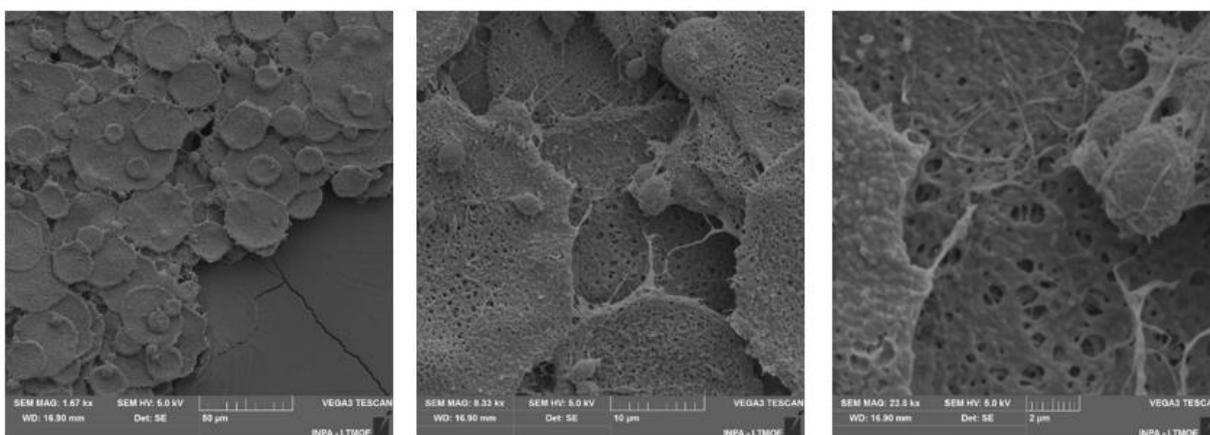
não atingir os parâmetros mínimos da eletrofiação. Diante dos resultados da **Tabela 9** observou que o melhor porcentual em massa de PVDF foi de 13,5% que permitiu a obtenção de fibras, faixa limite para eletrofiar a solução polimérica foi determinada na quantidade de 13,5% de PVDF a fim de observar se haverá influencia no tamanho das fibras e comparar os diâmetros das fibras eletrofiadas

**Tabela 9: Resultados dos parâmetros de processos para eletrofiação de membranas de PVDF empregando sistema binário de solventes.**

Quantidade do polímero (%)	Distância (cm)	Tensão aplicada (Kv)	Taxa de fluxo do infundido ( $\mu\text{L}/\text{min}$ )	Formação do Cone de Taylor
8	17,0	22,0	133,0	não
10	18,0	22,6	133,0	sim
12	20,0	23,1	135,0	sim
13,5	20,0	24,1	135,0	sim
15	20,0	26,4	140,0	não

Fonte: Autor, 2023.

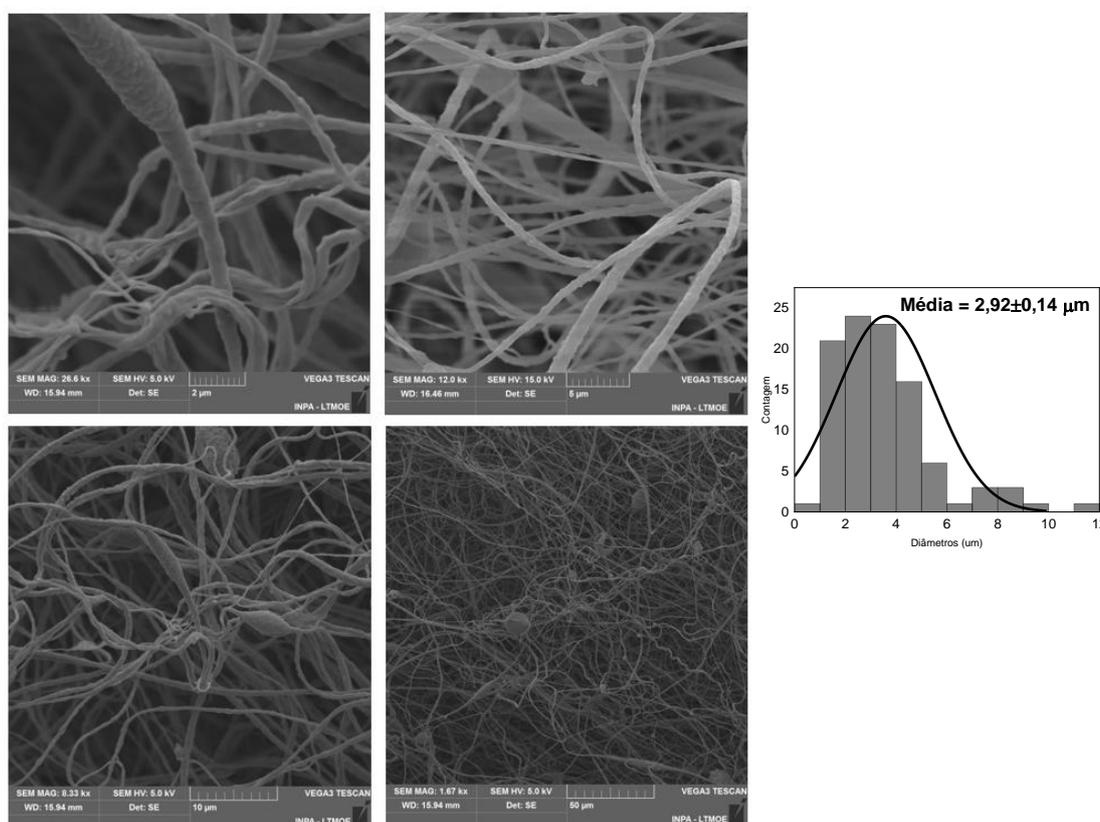
A análise morfológica dos filmes eletrofiados foi utilizado como critério de qualidade das fibras, e.g, regularidade e uniformidade do revestimento, bem como presença ou não de defeitos. Por exemplo, observou-se que as membranas de 10% de PVDF apresentaram a formação de estruturas conhecidas como “panquecas”. Embora a formação do cone de Taylor tenha ocorrido, a taxa de evaporação em relação à distância projetada não se mostrou adequada para permitir a evaporação completa do solvente. Como resultado, a solução depositou-se em forma de camadas planas, semelhantes a panquecas, conforme evidenciado pela figura 27 obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).



**Figura 27: Membrana de PVDF eletrofiadas na quantidade de 1g do polímero na proporção 3:2 de solvente em 10g na ampliação de 1.67, 8.63, 23.8 Kx escala 50,10 e 2  $\mu\text{m}$  respectivamente – O autor 2023.**

Não foi possível realizar o estudo morfológico da membrana de 8% em massa de PVDF devido à fragilidade do material.

No entanto, para os percentuais de 12% e 13,5% de PVDF apresentaram resultados promissores, mostrando estabilidade do cone de Taylor e propagação de microfibras depositadas de forma randômica. Isso resultou em uma membrana uniforme com coloração branca. Em seguida, realizou-se um estudo analítico com o objetivo de estimar o diâmetro médio das microfibras presentes nas membranas. Para isso, desenvolveu-se histogramas das microfibras, no qual projetou-se a frequência relativa com a contagem em relação aos diâmetros observados nas imagens de *MEV*, conforme revelado pela análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (*MEV*) nas **Figuras 28 e 29**.



**Figura 28:** Micrografia da membrana de PVDF de 12% de polímero na proporção 3:2 de solvente em 10g de massa na ampliação 1.67, 8.33, 12.0 e 26,6 Kx, com escala de 2,5,10 e 50μm e histograma.

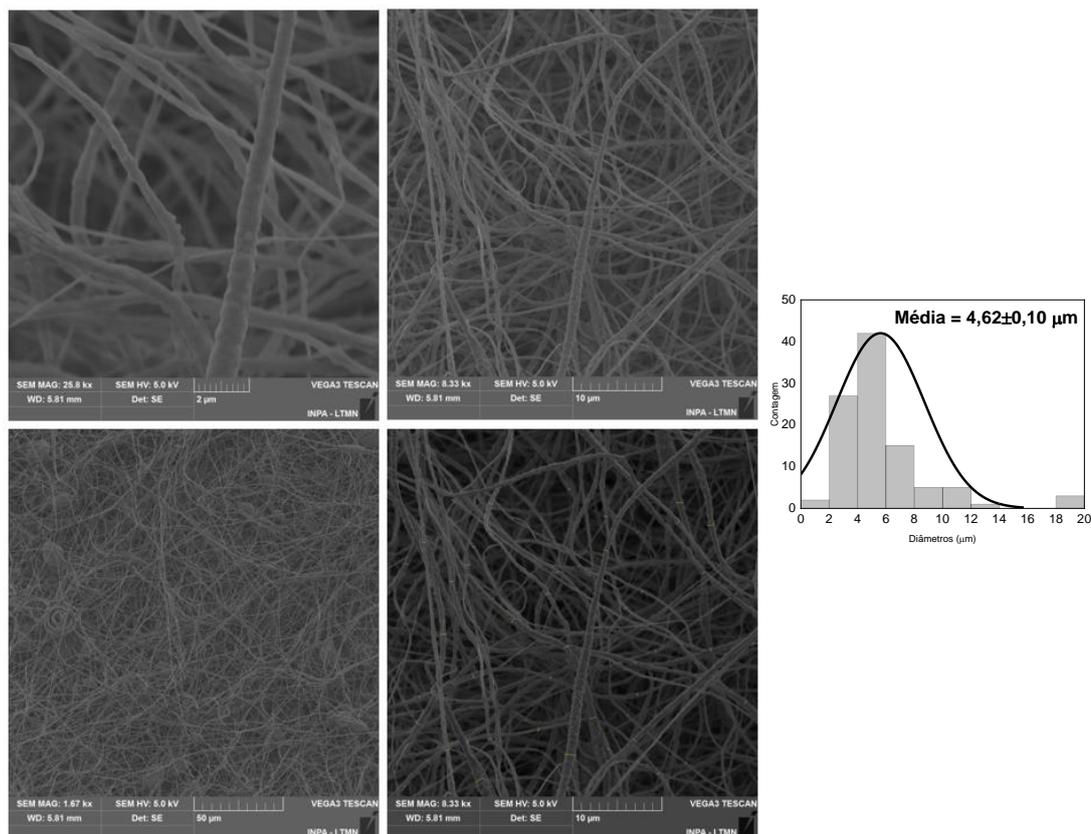


Figura 29: Micrografia da membrana de PVDF de 13,5% de polímero na proporção 3:2 de solvente em 10g de massa na ampliação 1.67, 8.33, e 25,8 Kx, com escala de 2,10, 50 e 10 μm e histograma.

### 5.3 MEMBRANAS ELETROFIADAS E INCORPORADAS COM PRATA (PVDF/Ag).

Com base nos resultados das **Tabelas 8 e 9**, decidiu-se manter constante a massa do polímero utilizada, isto é, 12% em massa de PVDF devido ter apresentado mais uniformidade nas fibras em relação a de 13,5%, para posterior incorporação de prata. Na **Tabela 10** mostra-se as diferentes quantidades de prata incorporadas mantendo a massa do polímero constante e seus parâmetros utilizados durante o processo de eletrofiliação, isto é, sistema de solvente, tempo e temperatura de solubilização, agitação e distância entre anodo e catodo.

**Tabela 10: Preparação de membranas eletrofiadas de PVDF + Ag em diferentes quantidades empregando sistema binário de solventes (DMF/acetona) em 10g de massa.**

Quantidade de prata usada: (%)	Tensão aplicada (Kv)	Taxa de fluxo do infundido ( $\mu\text{L}/\text{min}$ )	Cone de Taylor
1	20,6	135,0	Sim
2	22,6 $\pm$ 0,2	135,0	Sim
5	21,7 $\pm$ 1,0	137,0	Sim
10	24,2 $\pm$ 1,3	138,0	Sim

Fonte: Autor, 2023.

Observou-se que todas as concentrações analisadas apresentaram a formação do cone de Taylor, como previsto. No entanto, é importante mencionar algumas considerações relacionadas dos fatores dos parâmetros da eletrofição podem ter influenciados direta ou indiretamente na formação das fibras.

Uma das considerações é a variação da tensão aplicada, que mostrou flutuações na tensão durante a eletrofição. Embora a literatura atribua tais flutuações a variações nas condições ambientais [83-87], é razoável supor que neste caso, se devam a presença das partículas metálicas na solução polimérica, que por sua vez afetam a condutividade da solução. Em tempo, neste estudo, as condições ambientais foram rigidamente controladas, de tal forma que a temperatura ambiental e umidade relativa do ar mantiveram-se constantes em 24,32 $\pm$ 1,11°C e 45,38 $\pm$ 4,69%, respectivamente.

A **Tabela 11** apresenta todos resultados obtidos, levando em consideração os parâmetros descritos no item 3.7.1 item c, que são aqueles influenciados pelos fatores dos parâmetros ambientais mencionados e alguns resultados antigos que serviu como uma base empírica.

Tabela 11: Resultados da eletrofição das soluções poliméricas puras e incorporadas com os parâmetros ambientais.

Fonte: Autor 2023.

Quantidade de polímero (g)	Tensão de estabilidade (kV)	Estabilização do Cone de Taylor
0,8	22,0	Instável com gotejamento
1	22,6	Estável, e com gotejamento
1,2	23,1	Estável com formação das nanofibras
1,35	24,1	Estável
1,5	24,4	Instável, gotejamento
<b>MEMBRANAS COM PRATA</b>		
Quantidade de prata (g)	Tensão de estabilidade (kV)	Estabilização do Cone de Taylor
0,012	20,6	Estável
0,024	22,6±0,2	Estável com variação na tensão
0,060	21,7±1,0	Estável com variação na tensão
0,120	24,2±1,3	Estável com variação na tensão

## 5.5 ANÁLISE DAS MICROFIBRAS DE PVDF/Ag POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.

Conduziu-se um estudo analítico utilizando as membranas incorporadas com prata, a fim de observar se haveria um crescimento significativo nos diâmetros das microfibras com a presença desse elemento. As imagens foram obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura, conforme ilustrado nas **Figuras 30**.

Em seguida, foram analisados os histogramas correspondentes às membranas incorporadas com diferentes percentuais de prata: 1,2,5 e 10%. Esses histogramas forneceram uma representação gráfica das distribuições dos diâmetros das microfibras nas respectivas membranas.

Dessa forma, avaliou-se se a incorporação da prata influenciou no crescimento dos diâmetros das microfibras nas membranas estudadas.

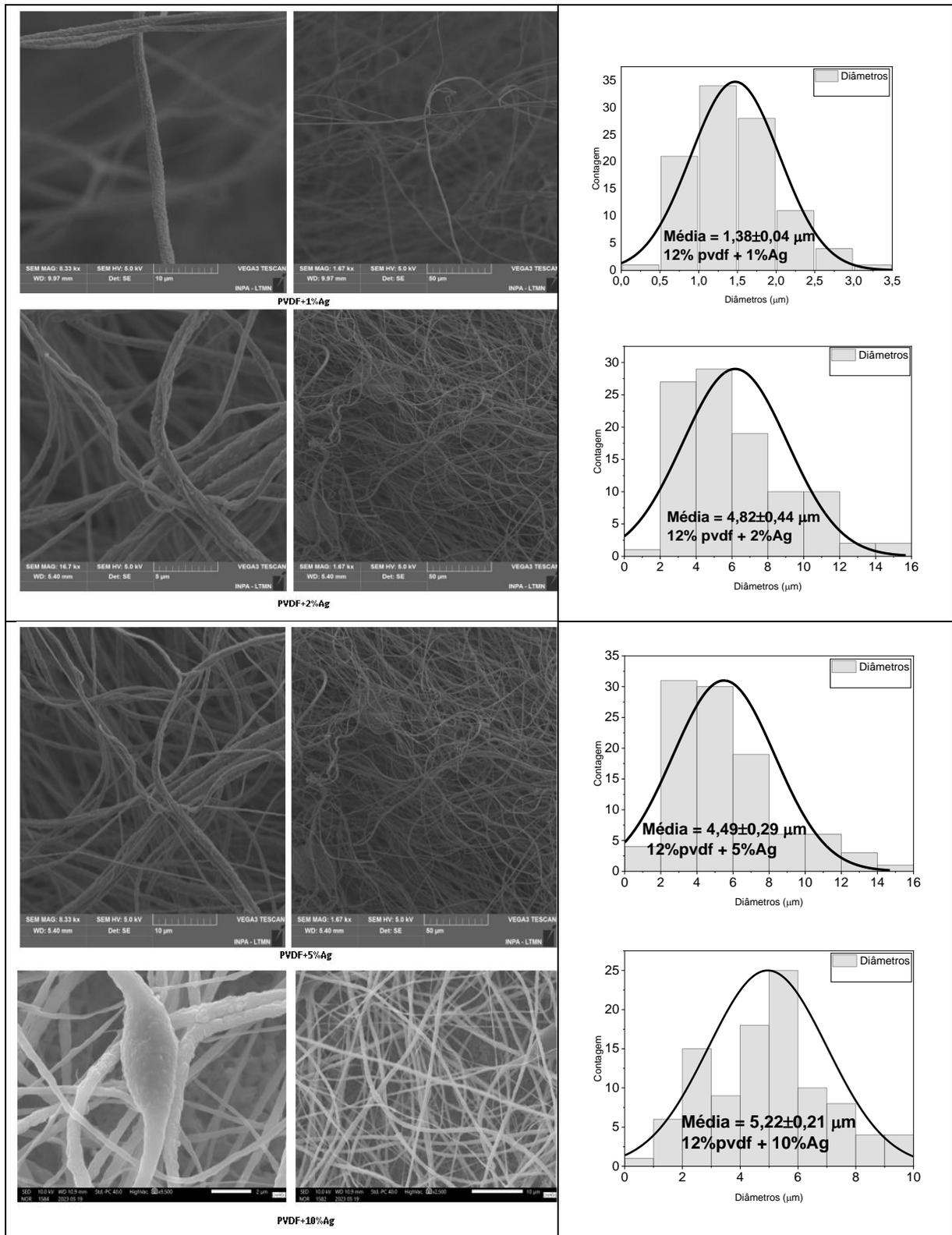


Figura 30: Micrografias das fibras incorporadas.

Ao analisar as imagens obtidas por *MEV*, possibilita-se a constatação do crescimento nos diâmetros das microfibras, porém vale ressaltar que, esse

crescimento não é necessariamente proporcional as condições da dopagem e sim as condições dos parâmetros da eletrofição.

A **Tabela 12** abaixo mostra os resultados das membranas que obtiveram a formação de microfibras e com seus respectivos diâmetros médios com desvio padrão relativo calculados.

**Tabela 12: Resultados dos diâmetros das fibras eletrofiadas de PVDF puras e incorporadas.**

<b>% de Ag em PVDF/Ag</b>	<b>Diâmetro (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
12%+1,0	1,38 $\pm$ 0,04
12%+2,0	4,82 $\pm$ 0,44
12%+5,0	4,49 $\pm$ 0,29
12%+10,0	5,22 $\pm$ 0,21

## 5.7 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE CRISTALINIDADE DE PVDF/Ag.

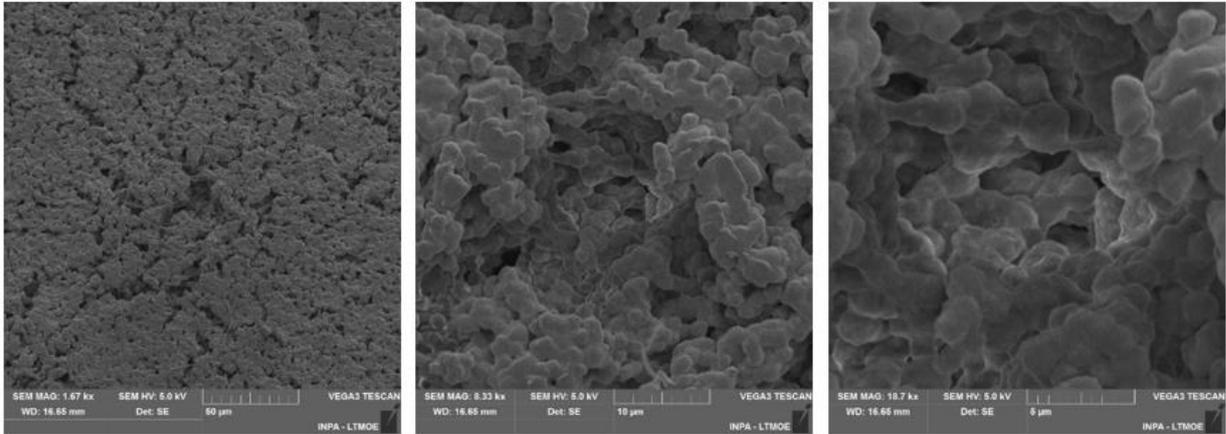
Para a determinação do grau de cristalinidade das membranas de PVDF/Ag usou-se as técnicas de difratometria por Raio-X e calorimetria exploratória diferencial, bem como comparar os resultados obtidos em cada uma delas.

Para estimar o grau de cristalinidade, foram adotadas as seguintes etapas: inicialmente, utilizou-se o *software XperT HighScore PLUS* para identificar os picos mais intensos nos difratogramas de Raios-x. Para identificar os picos, foram consideradas as bandas dos picos do material primário (PVDF em pó). Em seguida, utilizou-se a função de intensidades FWHM para correlacionar esses picos escolhidos com os filtros ajustados no próprio *software*, refinando os intervalos do *background*. Isso foi feito com a ferramenta padrão do *software* indicado como: *default*, ajustada com a devida graduação polinomial de curva grau 5. O *software* então relacionou esses dados com um banco de dados e ajustou os picos definidos, suavizando a curva com reduções polinomiais próprias do *software*.

Posteriormente, plotou-se o arquivo via HPF (*High-Pass Filter*) e convertido por meio do *Xconvert*, utilizando o formato CIF (*Crystallographic Information File*), para obter as informações do fundo, e plotado no *software originlab 2019* para visualização.

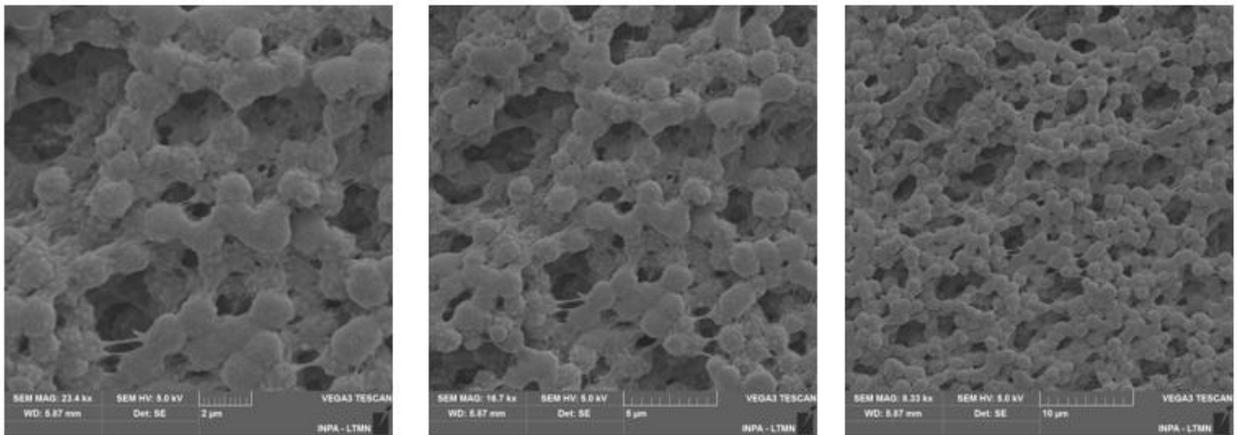
Conduziu-se um estudo também da membrana de PVDF por meio do método de *casting*, a fim de investigar o processo de formação do filme. Nesse procedimento, depositou-se a solução polimérica em uma placa de Petri que foi mantida em temperatura ambiente até a evaporação completa do solvente. O objetivo desse estudo é compreender o comportamento do polímero sem a aplicação de forças

externas, como aquelas presentes na eletrofição. A **Figura 31** apresenta as caracterizações morfológicas realizadas por microscopia eletrônica de varredura do casting do PVDF puro.



**Figura 31:** Casting PVDF puro sem dopante, na escala 50,10 e 5 μm respectivamente.

Realizou-se também uma análise por microscopia eletrônica para examinar a morfologia das imagens do composto de PVDF por casting com prata afim de verificar a formação do filme e como o polímero está se comportando diante da prata presente, segue a **Figura 32** do filme em *casting* com 10% de prata e 12% do polímero em massa de PVDF em relação a 1,2g.

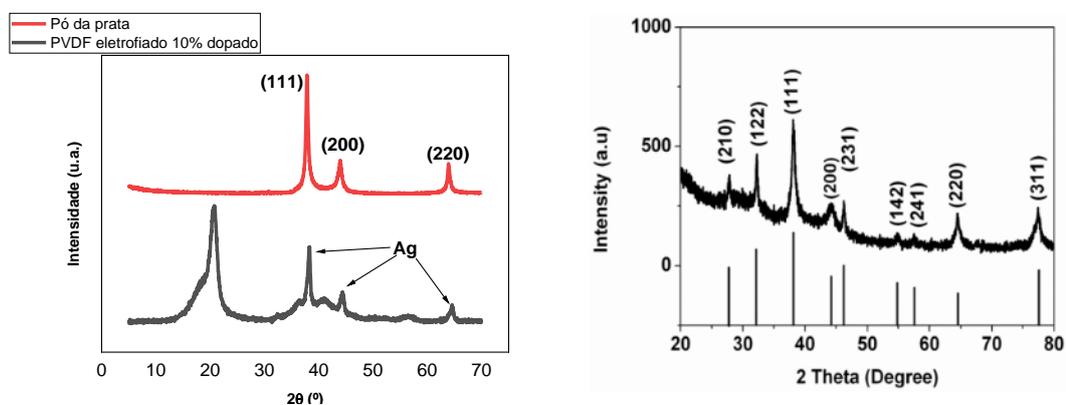


**Figura 32:** Casting PVDF com 0,1g de dopante, na escala de 2,5 e 10 μm respectivamente.

A análise comparativa das **Figuras 31** e **32** evidenciou uma maior definição dos aglomerados na **Figura 32**, a qual corresponde à incorporação de 10% em massa de prata em relação ao polímero PVDF. Adicionalmente, foram apresentados difratogramas de Raios-X contemplando as curvas correspondentes às áreas cristalinas do PVDF em diferentes estados: em pó, filmes gerados por meio do método

de *casting* (formação de filmes finos não-eletrofiado), ou seja, evaporação lenta de uma solução polimérica. Ainda, filmes eletrofiados e eletrofiados com dopante.

Realizou-se um experimento de difração de Raios-X nas partículas de prata em pó utilizadas na incorporação da solução polimérica, com o objetivo de identificar os planos cristalinos da prata e determinar sua presença na membrana eletrofiada ou oxidações nos filmes. Esse experimento possibilitou a obtenção de sobreposições de picos, permitindo a identificação dos eventos ocorridos. A **Figura 33** apresenta o difratograma resultante, onde é possível observar a presença da prata na membrana de PVDF e a identificação dos planos cristalinos correspondentes a literatura [163].



**Figura 33:** Difratograma de Raios-X do PVDF eletrofiada em sistema binário de solvente DMF e acetona na proporção de 3:2 em 10g com 10% de dopante (a esquerda) e difratograma de Raios-x da prata segundo Yongde Meng 2015 pag. 1127 (a direita) – (—) Ag - *A sustainable Approach to Fabricating Ag nanoparticles/PVA Hybrid nanofiber and its catalytic activity* (a direita) [172].

Observa-se que os planos cristalinos (111,200 e 220) correspondem a prata pura na qual se baseia em estrutura cúbica de face-centrada segundo Yongde [163]. Os difratogramas de Raios-X permitiram uma avaliação minuciosa do grau de cristalinidade nos diversos materiais mencionados, destacando-se o aumento da cristalinidade ao submeter o PVDF ao processo de eletrofiação, quando comparado aos filmes de PVDF obtidos por *casting*. Os difratogramas do PVDF em pó, filmes por *casting*, eletrofiado e eletrofiado com dopante são apresentados nas **Figuras 34, 35, 36 e 37** as figuras mostram as variações na cristalinidade associadas aos diferentes processos de obtenção, cujos valores foram de 33,28, 19,04, 39,39 e 50,08 %, respectivamente. Estes resultados comprovam que a técnica de eletrofiação, pela sua natureza intrínseca de formação de fibras, conduz a um maior grau de cristalinidade, ou seja, percentual de fase cristalina na matriz polimérica quando comparado aos

demais métodos. Como esperado, o menor percentual de cristalinidade foi para o PVDF por casting, já que o filme se forma pela simples evaporação do solvente.

Neste estudo, tomou-se como referência para avaliação do percentual de cristalinidade, filmes obtidos por casting. No caso do filme eletrofiado, percebe-se um aumento de cerca de 20% no percentual de cristalinidade em relação ao casting. Naturalmente, este aumento se deve ao processo de eletrofiação, cujas fibras, formadas de cadeias poliméricas justapostas acabam se alinhando pela ação do campo eletrostático aplicado. Um fato interessante é que para os filmes eletrofiados com a adição de prata levaram a formação de filmes com cerca de 50% de cristalinidade, ou seja, 31% a mais em relação ao PVDF por casting.

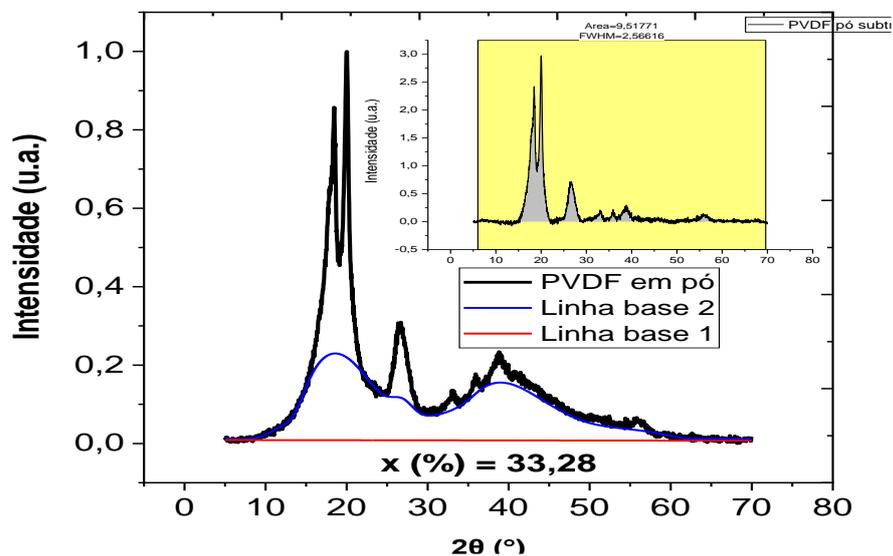


Figura 34: Difratograma de Raios-X do PVDF em pó.

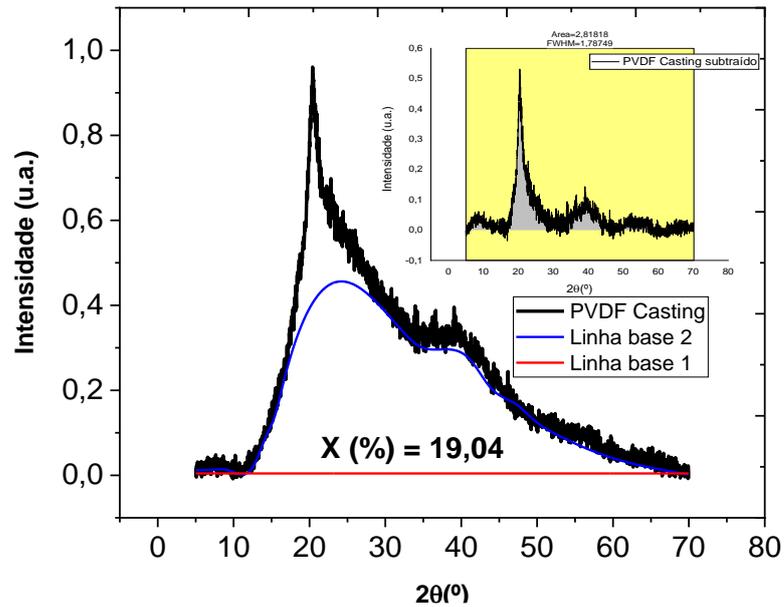


Figura 35: Difratoograma de Raios-X do PVDF em casting utilizando sistema binário de solvente DMF e acetona na proporção de 3:2 em 10g.

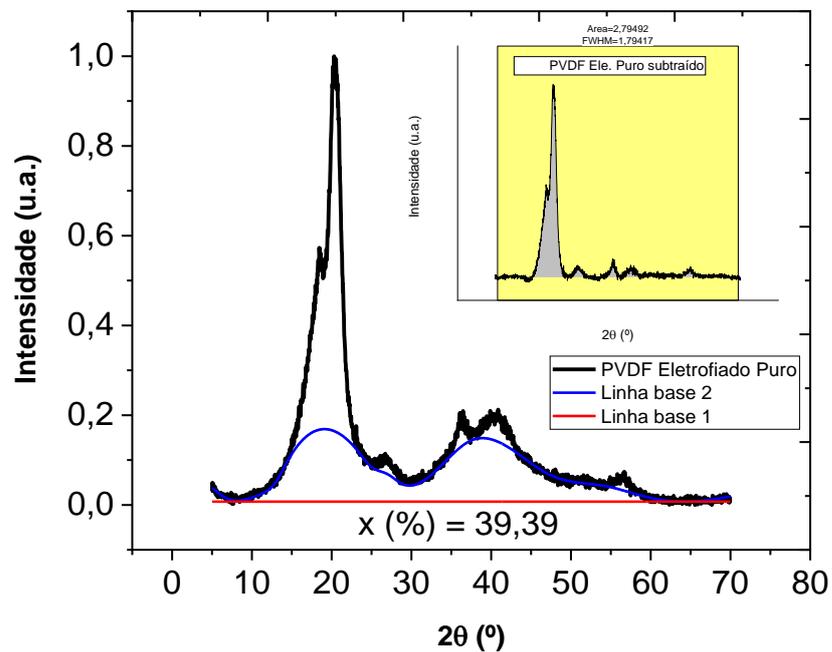


Figura 36: Difratoograma de Raios-X do PVDF Eletrofiado utilizando o sistema binário de solvente DMF e Acetona na proporção de 3:2 em 10g.

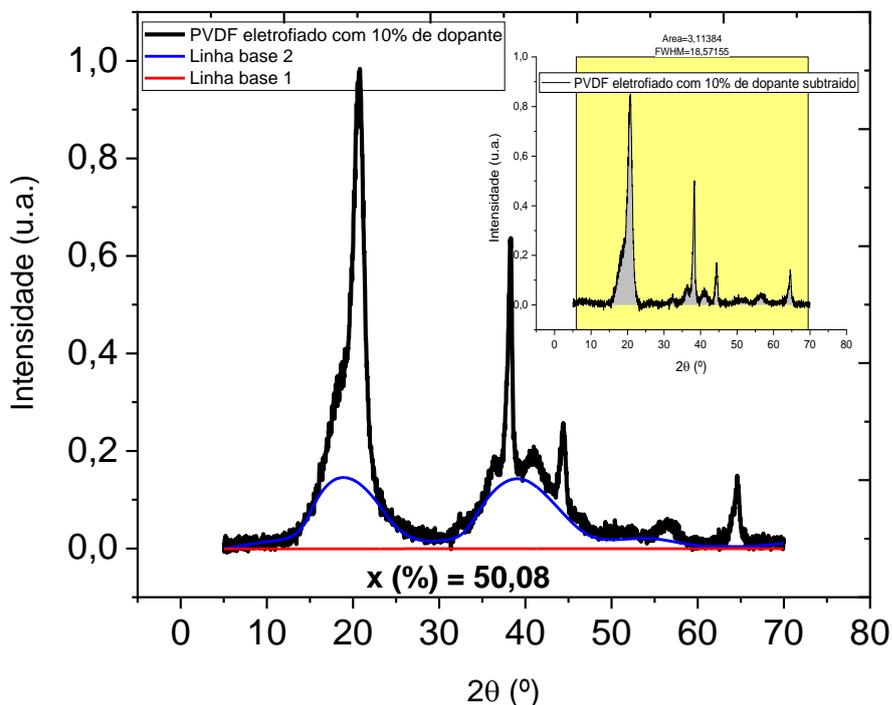


Figura 37: Difratograma de Raios-X do PVDF Eletrofiado com 10% de prata utilizando o sistema binário de solvente DMF e acetona na proporção de 3:2 em 10g.

Observou-se que, ao submeter o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) a um campo eletromagnético, ocorre um aumento na cristalinidade. devido a uma possível transformação de fases, conforme relatado na literatura [152-157]. Neste contexto, a solução polimérica é submetida a um campo eletromagnético, resultando na projeção da gota da solução devido à força exercida pela bomba injetora. Quando a força do campo é suficiente para deslocar a gota da solução polimérica na agulha do capilar, ocorre um estiramento mecânico. Sob determinadas condições de fase, é possível obter uma transição da fase alfa para beta ou da fase gama para beta, conforme mencionado na revisão teórica [27-46].

Em outras palavras, nessas condições, há uma preferência pela formação de determinadas fases, no qual resulta em um aumento da cristalinidade. É importante ressaltar que esse processo é influenciado por diversos fatores experimentais, um deles é o depositado das amostras.

Diante dos cálculos de cristalinidade, calculou-se os tamanhos dos cristalitos conforme a **Tabela 13**, no qual os picos mais intensos e definidos no programa *Xpert*

HighScore PLUS no relatório final dos picos para posteriormente utilizar a lei de Scherrer, dada por:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (7)$$

Scherrer P. 1918.

Tabela 13: Resultados do FWHM da saída do arquivo HPF com tamanhos dos cristalitos médios utilizando a equação (7).

Posição. (2 $\theta$ )	FWHM	Tamanho do Cristalito Const. 0.94 (esféricos) (nm)	D médio (nm)
<b>PVDF em pó</b>			
17,80982	0,30701	26,19202285	26,97
18,48094	0,12792	62,92008092	
20,00290	0,30701	26,27562124	
26,69352	0,30701	26,59461939	
33,15619	0,30701	26,99860543	
35,83679	0,40934	20,39689361	
38,92120	0,71635	11,76190257	
55,88097	0,61402	14,64529179	
<b>CASTING</b>			
20,44477	0,25584	31,55264200	38,73
39,10138	0,09000	93,67036797	
42,44174	0,81869	10,40950720	
57,00870	0,09000	100,4458331	
33,15619	0,30701	26,99860543	
35,83679	0,40934	20,39689361	
38,92120	0,71635	11,76190257	
55,88097	0,61402	14,64529179	
<b>Eletrofiado sem dopante</b>			
5,183490	17,04896	0,466446257	2,11
18,46727	4,804520	1,675210136	
20,09673	4,418500	1,825969496	
20,53115	4,325980	1,866288726	
20,86097	4,258320	1,896938675	
26,75806	3,328980	2,452975553	
36,12016	2,484720	3,362942843	
36,49995	2,459740	3,400789342	
<b>Eletrofiado com 0,12g de prata</b>			
20,83424	4,26373	1,894450463	3,59
36,37904	2,46968	3,385925613	
38,35891	2,34664	3,584340466	
44,31609	2,04404	4,196485389	
64,64488	1,44186	6,520009922	
26,75806	3,32898	2,452975553	
36,12016	2,48472	3,362942843	
36,49995	2,45974	3,400789342	

Observa-se que, no caso do PVDF em pó, os cristalitos apresentam maior tamanho em comparação com aqueles processados por eletrofição. Ao analisar os picos selecionados, constata-se que, quando o PVDF é solubilizado em DMF e

acetona, os cristaltos diminuem de tamanho em relação ao material original fornecido pelo fabricante (material em pó) quando submetido ao processo de eletrofição.

Em seguida, realizou-se um estudo que relacionou as fases e os planos cristalinos do PVDF com os difratogramas da forma primária (pó), *casting*, eletrofiado e eletrofiado com dopante, conforme ilustrado na **Figura 38**. Essa análise permitiu uma melhor compreensão das características cristalográficas do material e evidenciou as mudanças estruturais associadas à transformação de fases ocorrida durante o processo conforme a literatura [100-102]. As linhas correntes na **Figura 38** estão relacionadas ao material primário em forma de pó e comparando a mudança estrutural quando o material é solubilizado, eletrofiado e eletrofiado com dopante.

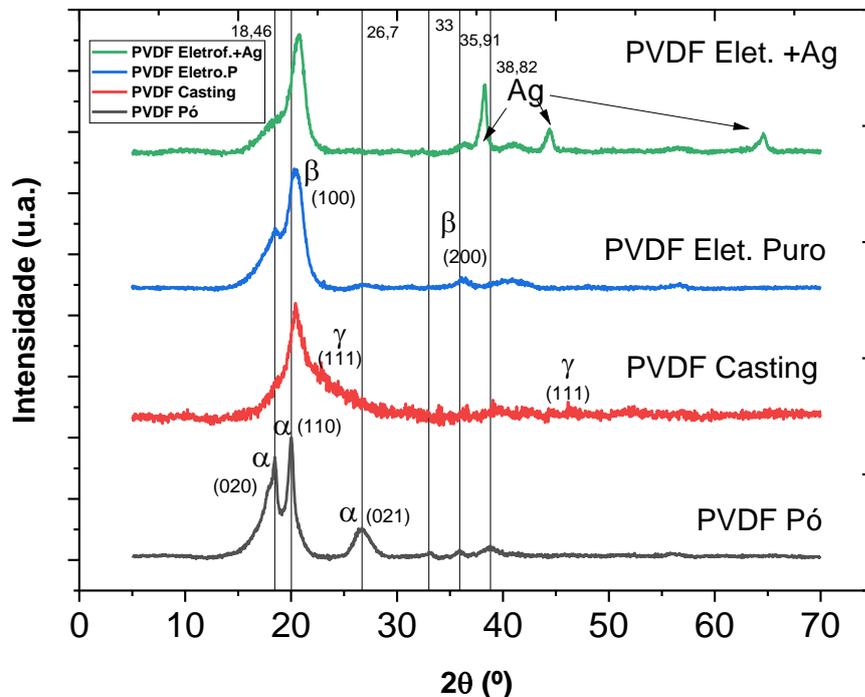


Figura 38: Difratogramas de Raios-x das amostras de PVDF processadas.

Os graus de cristalinidade dos filmes de PVDF também foram determinados por Calorimetria Exploratória Diferencial (*DSC*) e os resultados, comparados aos obtidos por difratometria de raios-x. A partir dos termogramas, utilizando-se a energia de entalpia de fusão e considerando que o PVDF 100% cristalino possui uma entalpia de fusão de 104,6 J/g na, conforme descrito na literatura [94] foi possível estimar o percentual de cristalinidade por *DSC*.

Neste estudo empregou-se uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto, no intervalo de 25°C a 300 °C, uma vez que a temperatura de decomposição do material é aproximadamente 315°C [164]. A seguir, são apresentados os resultados das análises térmicas.

A **Figura 39(a)** apresenta dois eventos térmicos, sendo um com pico em ~75 e outro com pico em ~159°C. O primeiro evento pode ser atribuído a energia de ativação juntamente com o calor específico da amostra, é pertinente destacar que a avaliação do histórico térmico das amostras é considerada em questão [90,165]. O segundo evento foi utilizado para estimar o percentual de cristalinidade a partir da área abaixo da curva. A linha base foi traçada obedecendo a metodologia *offset* que utiliza 3 pontos, sendo o *onset* o início do evento, o *endset* o final e o terceiro, o pico da curva. A partir da equação (7), estimou-se para o PVDF em pó um percentual de cristalinidade de 34,16%.

A **Figura 39(b)** apresenta o filme produzido por casting, evidenciando três eventos. O primeiro, entre 25-37°C, pode ser relacionado a uma energia de ativação. O segundo pico, no intervalo de 38-70°C, ocorre fora da faixa de fusão do material e pode indicar uma contaminação da amostra. O terceiro evento está associado à energia de entalpia por fusão.

As **Figuras 39(c) e (d)** representam, respectivamente, o material eletrofiado puro e dopado. Cada termograma exibe dois eventos. Conforme discutido na literatura [90], o primeiro evento está vinculado à energia de ativação da amostra. Seguindo a abordagem de Kissinger [165], a determinação da energia de ativação de uma reação química é possível por meio de um modelo da equação de Arrhenius, que correlaciona a taxa de reação com a temperatura e a energia de ativação. O segundo pico está associado à energia de entalpia por fusão, utilizada para estimar o grau de cristalinidade, segue os termogramas abaixo:

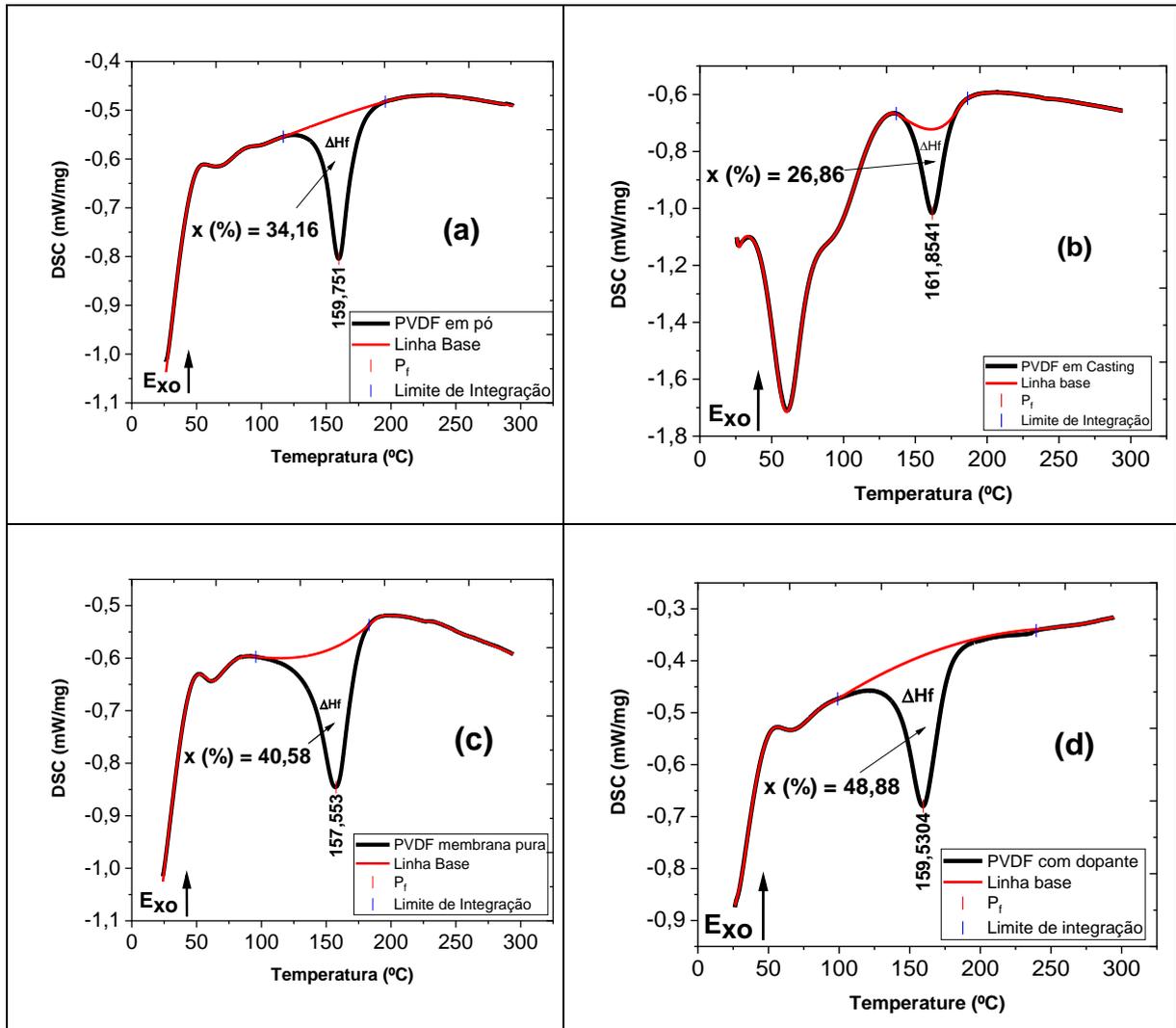


Figura 39: DSC do PVDF 10°C/min na atmosfera de nitrogênio em diferentes processos (a). PVDF em pó, (b). PVDF em casting, (c). PVDF eletrofiado sem dopante, (d). PVDF eletrofiado com dopante.

A Tabela 14 sumariza os principais resultados para estimativa do grau de cristalinidade de PVDF empregando-se as técnicas de DRX e DSC.

Tabela 14: Resultados das análises DRX e DSC.

PVDF	X (%) DRX	X (%) DSC	Desvio padrão relativo	Tamanho de cristalito (nm)
pó	33,28	34,62	±0,67	26,97
Casting	19,04	26,86	±3,91	38,73
Eletrofiado	39,39	45,54	±3,07	2,11
Eletrofiado com prata	50,08	48,88	±0,60	3,59

A Análises dos resultados obtidos por *DSC* revelou que o ponto de fusão do material permaneceu consistente com os valores reportados na literatura [164], indicando uma faixa de temperatura de fusão entre 156-160°C. Calculou-se a média juntamente com seu desvio padrão de  $159,67 \pm 1,52^\circ\text{C}$ .

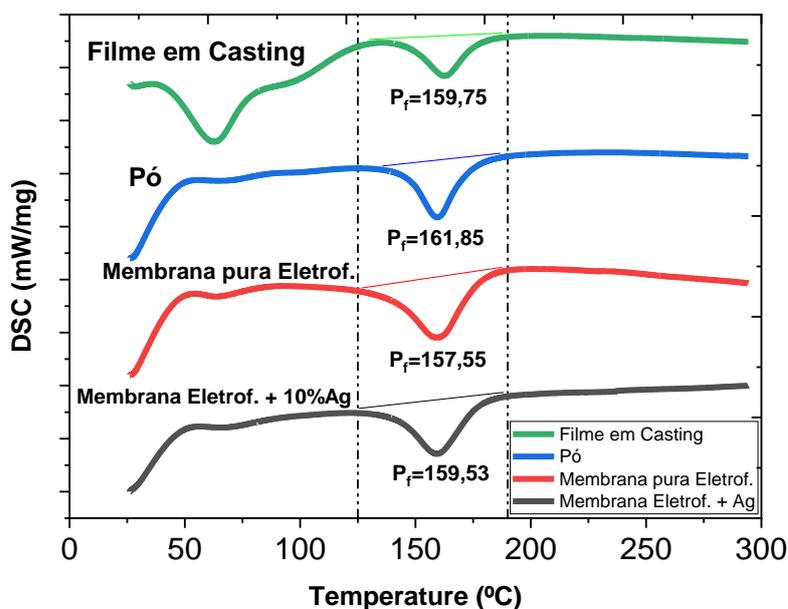


Figura 40: Análise de *DSC* das amostras de PVDF em diferentes processos.

## 5.8 ANÁLISES DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER.

Análises de FT-IR em modo ATR foram realizadas no sentido de identificar a composição química das membranas e avaliar a possível influência da incorporação de Ag nas matrizes poliméricas. Os modos de vibração dos grupos funcionais  $\text{CF}_2$  e  $\text{CH}_2$  foram investigados para comparar os dados encontrados na literatura. Permitindo-se uma investigação da possibilidade de ligações com a prata nas amostras, com tudo utilizou-se como referência o PVDF em pó (não eletrofiado) a fins comparativos do perfil quando o material é eletrofiado com e sem dopante. Segue os resultados obtidos:

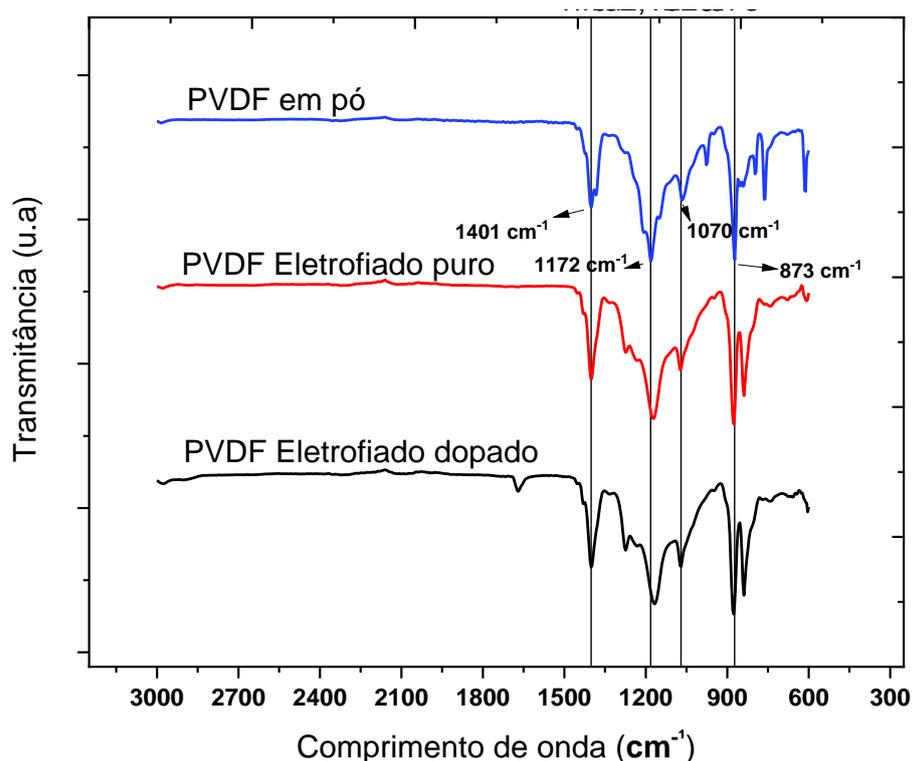


Figura 41: Análise de *FTIR-ATR* das amostras de PVDF (I) perfil mantido das amostras como referência o PVDF em pó.

Os grupos funcionais e os modos vibracionais nas amostras analisadas apresentaram semelhanças, como mencionado na literatura. A tabela a seguir identifica os possíveis grupos funcionais com sua respectiva fase presente, com base nos números de comprimento de onda dos espectros.

Tabela 15: Identificação das possíveis fases com seus respectivos grupos funcionais conforme o referenciado.

Fase	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional	Referência
α	873	CF <sub>2</sub>	102,101-117
	1070	CF <sub>2</sub>	
β	1172	CF <sub>2</sub>	102,105,109,113-115, 118-136
	1401	CH <sub>2</sub>	

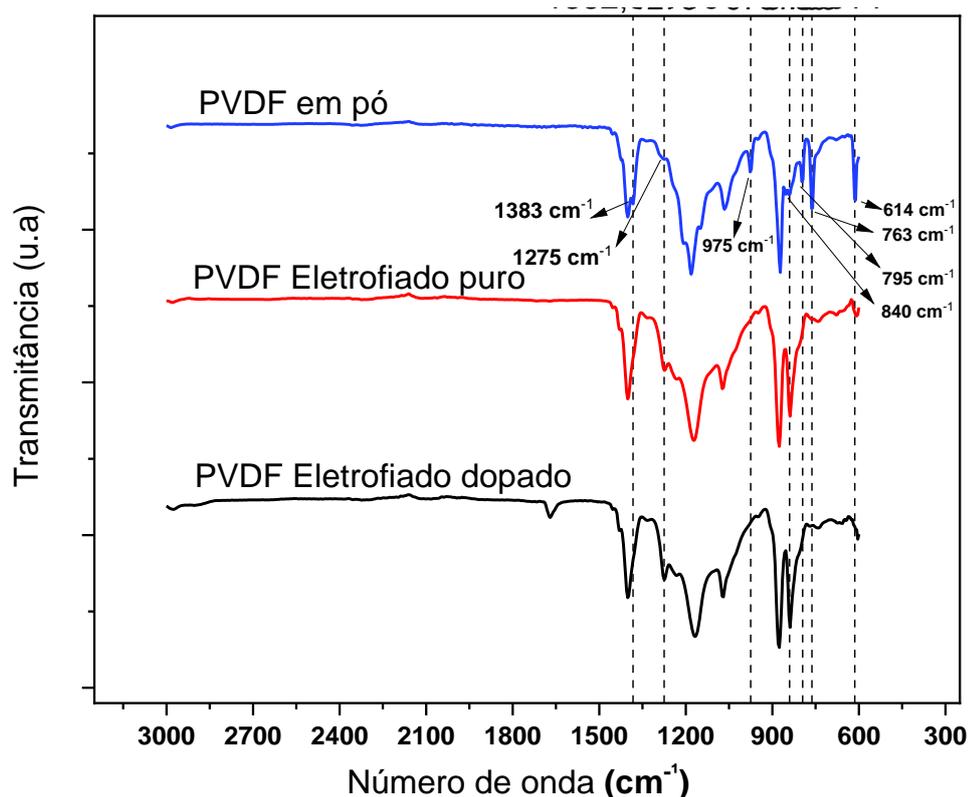


Figura 42: Análise de *FTIR-ATR* das amostras de PVDF (---) perfil mudado das amostras como referência o PVDF em pó.

Realizou-se uma investigação nos intervalos mencionados na **Figura 42**, com o objetivo de observar as transformações no perfil da solução polimérica quando submetido a um campo eletromagnético. Nos intervalos de redução de onda (1383, 975, 795 e 763)  $\text{cm}^{-1}$  correspondente ao módulo  $\text{CH}_2$  como é dito em [150-151], identificou-se a possível presença da fase alfa, correspondente à estrutura matriz apolar. Já nos intervalos de (1274, 840)  $\text{cm}^{-1}$ , foram observados picos que indicam a presença da fase beta, caracterizada por sua polaridade e possíveis módulos vibracionais de estiramento do grupo  $\text{CH}_2$  e  $\text{CF}_2$ . É importante ressaltar que todas as fases podem sofrer transformações em fases distintas, assim como a ocorrência de fusão de fases em que os picos se aproximam significativamente.

### 5.9 GRAU DE MOLHABILIDADE.

De acordo com a literatura [158-161], o ângulo formado entre uma superfície e uma gota de solvente sobre esta superfície é determinante para a classificação das mesmas em hidrofóbicas, hidrofílicas, super-hidrofílicas ou super-hidrofóbicas, conforme ilustrado anteriormente pela **Figura 16 (item 3.10)**.

Neste estudo, avaliou-se a molhabilidade das membranas de PVDF utilizando os solventes água ultrapura, acetona e álcool etílico. Os resultados obtidos para as membranas de PVDF pura e a membrana incorporada com prata são apresentados a seguir:

Tabela 16: Classificação das membranas com grau de molhabilidade formado.

MEMBRANAS	Solventes (10) $\mu$ L	Ângulo ( $^{\circ}$ )	Classificação
PURAS ELETROFIADAS	Água	142,72 $\pm$ 1,49	Hidrofóbica
	Acetona	-	Super-hidrofílica
	Álcool etílico	-	Super-hidrofílica
COM PRATA ELETROFIADAS	Água	139,10 $\pm$ 1,49	Hidrofóbica
	Acetona	-	Super-hidrofílica
	Álcool etílico	-	Super-hidrofílica

Com base nos resultados obtidos, podemos afirmar que a membrana possui características hidrofóbicas, e essa característica se mantém mesmo na presença do dopante de prata. No entanto, para os solventes acetona e álcool, realizou-se um estudo semelhante para investigar o comportamento da gota em contato com a superfície da membrana. Ao ser gotejada na superfície da membrana de PVDF, a gota foi rapidamente absorvida, caracterizando-a como super-hidrofílica. Segue a **Figura 43** ilustrando o ângulo formado entre a superfície e a gota depositada em membranas puras e incorporadas com 10 $\mu$ L de H<sub>2</sub>O.

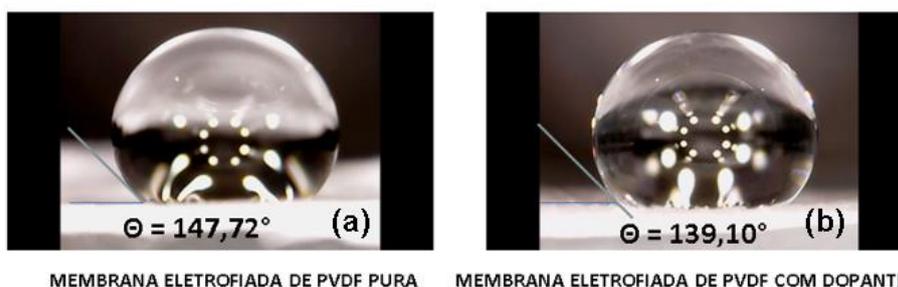


Figura 43: Ângulos de contato empregando água como solvente para membranas de PVDF sem prata (a), com prata (b).

## 5.10 ATIVIDADE ANTIMICROBIANA.

Previamente a preparação de membranas de PVDF/AgNP's, realizou-se um estudo para determinação da atividade antimicrobiana para as soluções de AgNPs

preparadas nas diferentes condições, isto é, concentração de nitrato de prata e de hidróxido de amônio.

### 5.10.i) Avaliação das soluções de AgNP's.

Antes da preparação das membranas de PVDF/AgNPS, conduziu-se uma investigação para determinar a atividade antimicrobiana das soluções de AgNPs, elaboradas sob diversas condições, incluindo variação na concentração de nitrato de prata e hidróxido de amônio. Empregou-se o método do antibiograma por difusão em ágar, que incluiu a padronização dos inóculos bacterianos. De acordo com a literatura classifica-se como boa atividade, halos acima de 20 mm; entre 20 e 15 mm, atividade moderada; entre 15 e 5 mm, pouca atividade e na ausência de halos não apresenta atividade [162].

Tabela 17: Atividade antimicrobiana

<b>Diâmetros (mm)</b>	<b>Resultados</b>
<b>Acima 20</b>	<b>Boa atividade</b>
<b>Entre 15 a 20</b>	<b>Moderada atividade</b>
<b>Entre 5 a 15</b>	<b>Pouca atividade</b>
<b>Ausência do halo</b>	<b>S/ atividade</b>

Fonte: Al-Hebshi et al, 2006; Ostrosky et al, 2008.

Foram testadas as seguintes bactérias: *Escherichia coli* aderência difusamente aggregative (DAEC) F1845, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 29336 e *Staphylococcus aureus* ATCC 33591. As cepas bacterianas foram cultivadas em 3 mililitros de caldo *Brain Heart Infusion (BHI)* para padronizar os inóculos. Em seguida, as culturas microbianas foram multiplicadas por um fator de escala de McFarland 0,5 ( $1,5 \times 10^8$  UFC/mL) para garantir a concentração adequada de bactérias nos experimentos, os testes realizados foram condicionados em triplicata. A tabela 18 ilustra os resultados dos halos criados com as bactérias descritas:

Tabela 18: Diâmetros dos halos das diferentes soluções de AgNPS.

Solução de AgNPs	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
Concentrações (mol/L)	diâmetro de halo (mm)		
$6,0 \times 10^{-5}$ $\text{NH}_4\text{OH}$	$18 \pm 0,59$	$18 \pm 0,58$	$17 \pm 0,59$
$3,0 \times 10^{-5}$ $\text{NH}_4\text{OH}$	$17 \pm 0,66$	$18 \pm 0,67$	$17 \pm 0,60$
$6 \times 10^{-6}$ $\text{NH}_4\text{OH}$	$18 \pm 0,55$	$17 \pm 0,56$	$13 \pm 0,59$
$1,0 \times 10^{-2}$ de $\text{AgNO}_3$	$16 \pm 0,59$	$16 \pm 0,58$	$12 \pm 0,59$
$5,0 \times 10^{-3}$ de $\text{AgNO}_3$	$17 \pm 0,58$	$16 \pm 0,58$	$12 \pm 0,59$
$2,5 \times 10^{-3}$ de $\text{AgNO}_3$	$15 \pm 0,57$	$15 \pm 0,59$	$12 \pm 0,55$

Com base nas medidas dos halos de inibição, foi possível determinar a efetividade da atividade antimicrobiana das soluções de AgNPS. A figura 44 ilustra os halos criados na placa petri:

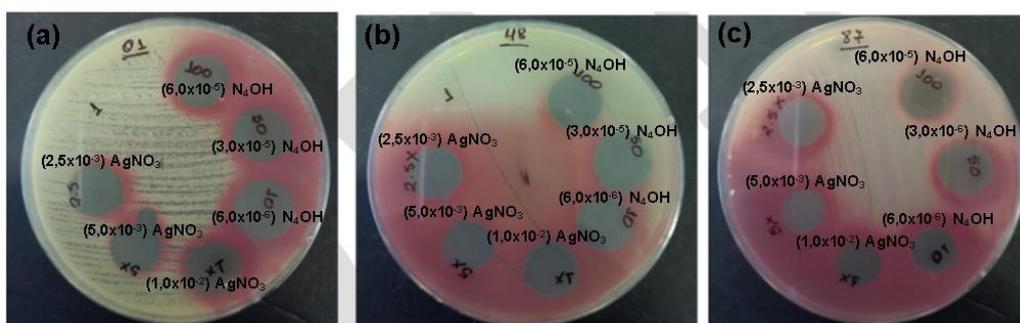


Figura 44: Atividade antimicrobiana das soluções de AgNP's em diferentes concentrações para as bactérias (a) *Escherichia coli*, (b) *Pseudomonas aeruginosa* (c) *Staphylococcus aureus*.

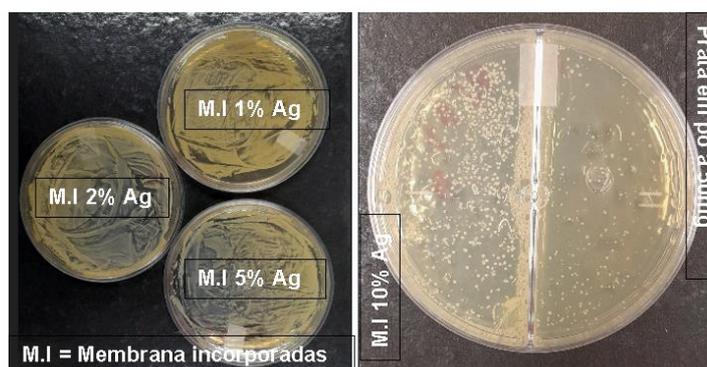
Nota: a coloração vermelha foi usada para realçar os halos criados

Após determinar a solução a qual demonstrou mais efetividades na criação dos halos, a solução escolhida para ser banhada foi a de  $100\mu\text{L}$  de hidróxido de amônio ou  $6 \times 10^{-5}$  mol/L, por demonstrar o melhor desempenho na criação de halos, vale ressaltar que todas desempenharam uma efetividade moderada, tanto para as concentrações de nitrato de prata e hidróxido de amônio, apesar que as

concentrações de  $\text{NH}_4\text{OH}$  desempenharam melhores resultados comparado as soluções de nitrato de prata.

#### 5.10.ii) Avaliação da prata em pó e membranas incorporadas na solução polimérica no percentual de 1,2,5 e 10% de prata e Ag em pó.

Nesta etapa utilizou-se meio de poços descrito no item (4.4.4.b), indicou que as membranas dopadas com prata, tanto em solução quanto em pó, apresentaram uma inibição moderada do crescimento bacteriano conforme a imagem 45. As membranas incorporadas, devido à sua natureza hidrofóbica, mostraram baixa turbidez, dificultando o umedecimento na solução de cultivo bacteriano. A análise das placas revelou que as membranas de PVDF dopadas com prata em concentrações de 1%, 2% e 5% não demonstraram atividade antimicrobiana, o nível de crescimento do patógeno foi incontável, conforme visto na **Figura 45**.



**Figura 45:** Análises dos poços e emplacements das membranas incorporadas com prata em percentuais de 1,2,5 e 10% e pó da prata em meio de ágar com *Staphylococcus aureus*.

A esquerda, na qual demonstrou propagação total e incontável. Mas a solução contendo a prata em pó e membrana com 10% a direita, reduziram o crescimento das bactérias. Esses resultados mostram que a prata em pó e o percentual de 10% (120) mg de Ag forneceram o adição das propriedades antimicrobianas. É possível usar essas membranas em aplicações que exigem uma diminuição do crescimento bacteriano ou uma maior resistência a colonização microbiana devido a ação do retardo de propagação das bactérias.

### 5.10.iii) Avaliação das membranas de PVDF com 10% de Ag incorporadas por meio de solução polimérica.

Após as análises finais, a membrana dopada com 10% de prata apresentou uma atividade antimicrobiana menor do que as soluções de prata. Como consequência disso, propôs-se fazer um estudo a parte somente com as membranas dopada com prata nesse percentual de dopante. Assim, a membrana de PVDF com percentual em massa do polímero em peso de 12% e 10% de prata em pó da prata foram submetidos ao processo de eletrofiação seguindo os itens (4.4.4.c) procedimentos descritos anteriormente.

Após o processo de eletrofiação as membranas foram esterilizadas e armazenadas a vácuo e realizadas ensaios biológicos em meio *BHI* com monitoramento de 24h. Para as bactérias *Escherichia coli* aderência difusamente aggregative (DAEC) F1845 com *Gram stain* positiva, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 29336 *Gram stain* negativa e *Staphylococcus aureus* ATCC 33591 *Gram stain* positiva. Segue os resultados abaixo.

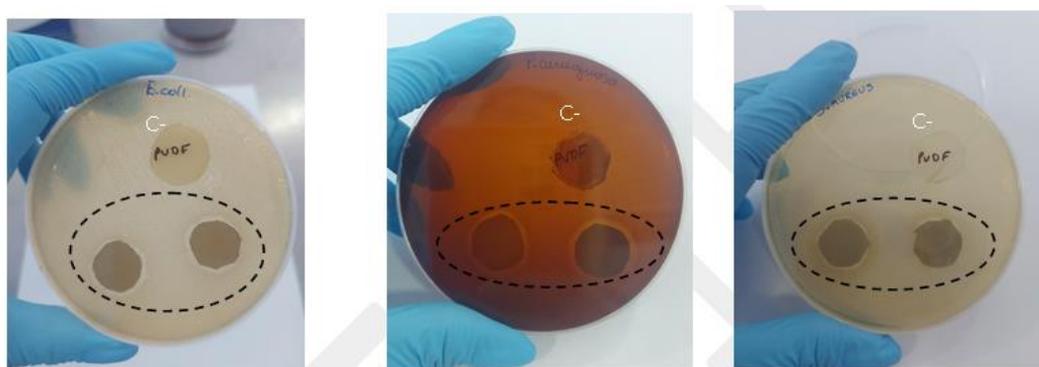


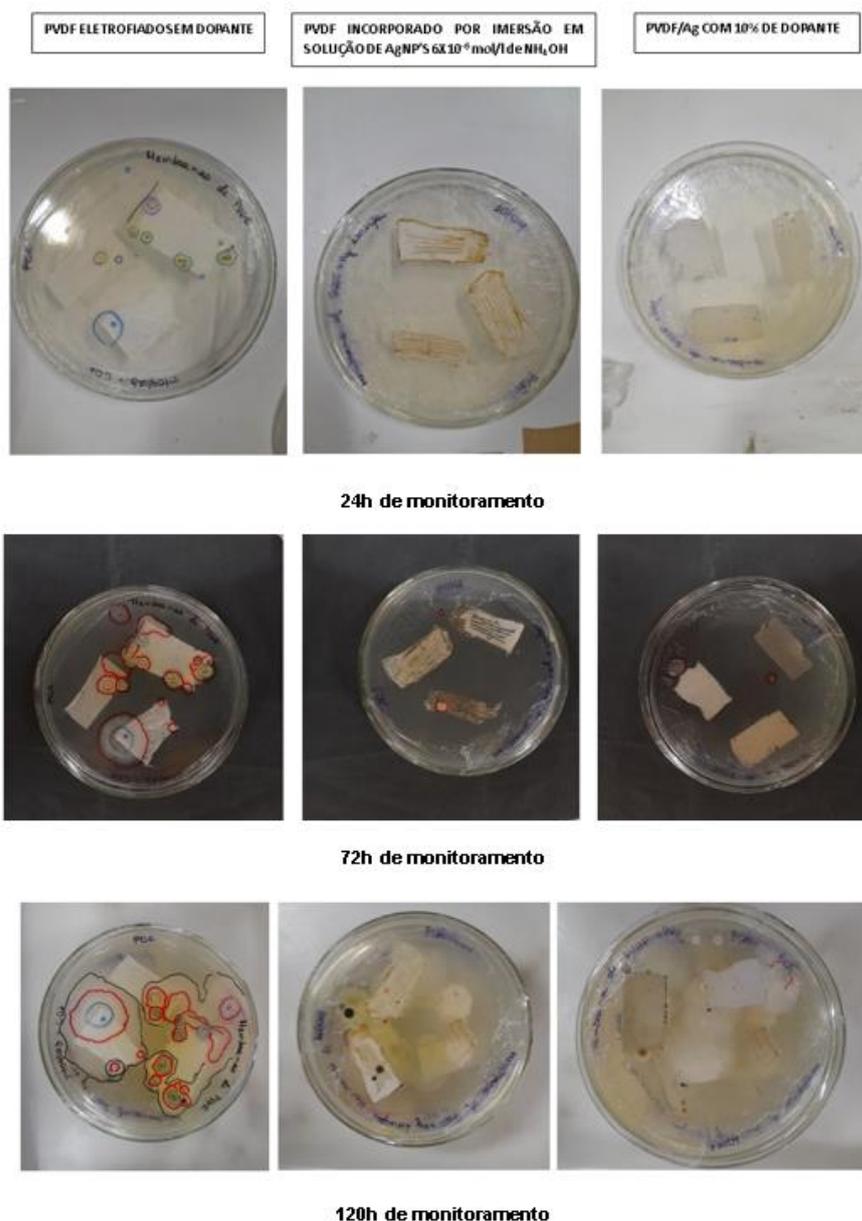
Figura 46: Membranas de PVDF com 10% de prata com as seguintes bactérias (a),(b) e (c).

Tabela 19: Resultados da atividade antimicrobiana das membranas de PVDF com 10% de dopante em massa.

Membrana	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	Efetividade
PVDF 10% dopante	10mm	12mm	8mm	Pouco efetivo
Membrana de PVDF (controle)	-	-	-	

#### 5.10.iv) Avaliação das membranas de PVDF/Ag em condicionamento.

Um estudo adicional foi realizado nas membranas puras, incorporadas e imersas com o objetivo de condicioná-las em sistema de filtração, em vista a **Figura 10** do item (3.6) ilustra o sistema de filtração ao qual as membranas foram submetidas neste estudo. Após essa etapa, as membranas foram separadas em três grupos distintos: conforme o item (4.4.4.c) dos grupos formados em: o primeiro grupo consistiu na membrana de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) eletrofiada sem dopante; o segundo grupo composto pela membrana de PVDF eletrofiada dopada com 10% de prata; e o terceiro grupo consistia em membranas imersas em solução de prata de  $6,0 \times 10^{-5}$  mol/L de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Embora que este procedimento não seguiu normas exigidas para condicioná-las, este procedimento experimental consistiu em analisar os efeitos da propagação das bactérias retidas nas membranas e averiguar suas condições de retenção como agente estressante. Posteriormente, as membranas foram reservadas e monitoradas em meio de *BHI* (*Brain-Heart Infusion*) por um período de 120 horas. A seguir, apresentadas é apresentado a **Figura 47** que ilustram o processo de desenvolvimento das colônias bacterianas para controle.



**Figura 47:** Placa de meio de *BHI* contendo membranas de PVDF em diferentes processos (PVDF eletrofiado sem dopante, PVDF incorporado por imersão e PVDF/Ag incorporado por solução polimérica), respectivamente.

Após um período de 120 horas de monitoramento, observou-se que o PVDF puro, sem dopante, não apresentou controle antimicrobiana, resultando na maior propagação bacteriana em comparação ao grupo que continha a membrana de PVDF eletrofiada dopada com 10% de prata, bem como ao grupo das membranas imersas em uma solução de prata contendo  $6,0 \times 10^{-5}$  mol/L de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Em seguida, realizou-se a contagem das bactérias para determinar qual grupo apresenta o melhor desempenho na redução bacteriana.

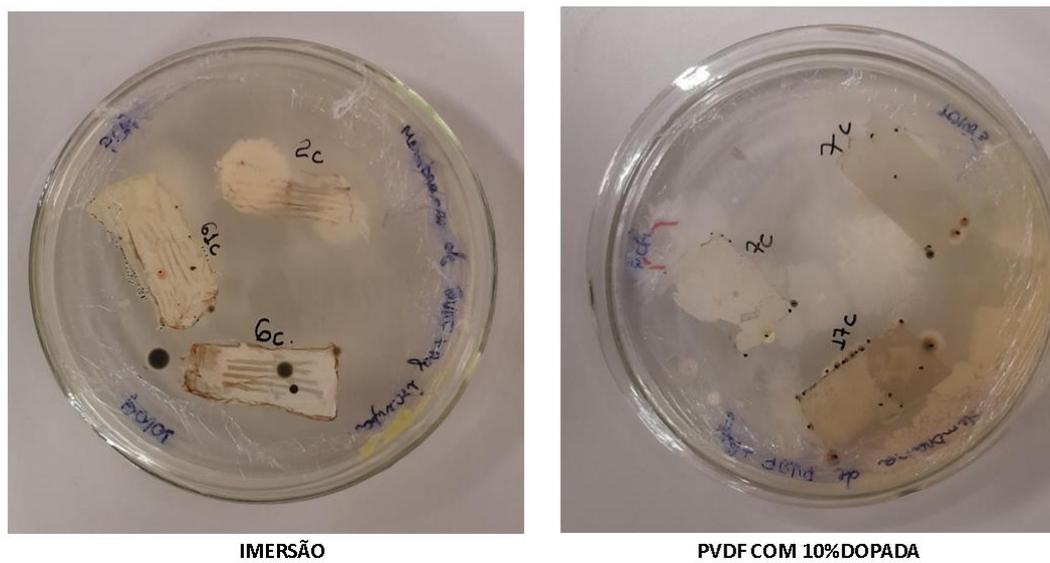


Figura 48: Placas com amostras de PVDF após 120 horas com números de contagem.

A análise da **Figura 48** revela que, apesar da membrana imersa na solução apresentar mais colônias bacterianas, ela demonstrou maior efetividade em comparação à membrana incorporada devido aos diâmetros crescentes das bactérias. A membrana dopada com 10% de prata mostrou menos colônias, porém com diâmetros bacterianos maiores do que as membranas molhadas.

## 6. CONCLUSÃO

Este estudo delineou três segmentos científicos, centrando-se na síntese de nanopartículas de prata para ação antimicrobiana, na preparação de filmes específicos para eletrofição e na integração destes filmes com a prata. As membranas revelaram quatro fases cristalinas distintas, destacando-se a potencial piezoelétrica da fase  $\beta$ . O processo de eletrofição, conforme evidenciado nas análises de *FTIR* nos intervalos de 840 à 873  $\text{cm}^{-1}$ , demonstrou a capacidade de induzir eventos de transformação de fases. A experimentação permitiu a preparação de membranas de PVDF por eletrofição, estabelecendo parâmetros específicos de solução e quantidades precisas de polímero e prata. Micrografias revelaram diâmetros de fibras entre 1,38 à 5,22  $\mu\text{m}$ , com a dopagem de prata resultando em um aumento de 79% no diâmetro.

A análise por microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de prata indicou diâmetros de 7 à 18 nm, com morfologia circular. A solução de AgNP na concentração de  $6,0 \times 10^{-5}$  mol/L de  $\text{NH}_4\text{OH}$  mostrou ser o agente bactericida mais eficaz, apresentando halos de inibição de 18 à 17 mm para *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Staphylococcus aureus*.

As técnicas de Difractometria de Raio-X e Calorimetria Exploratória Diferencial permitiram calcular o grau de cristalinidade do PVDF em diferentes processos de introdução da prata nas membranas. A cristalinidade aumentou em 150% para as membranas de PVDF com 10% de prata eletrofiadas em comparação ao filme em Casting. O tamanho dos cristalitos também variou, passando de 39 nm para o filme de PVDF em Casting para aproximadamente 2 a 3 nm quando eletrofiado.

A avaliação da molhabilidade das membranas destacou sua natureza hidrofóbica, que se manteve mesmo após a dopagem com prata. No entanto, apesar dessas propriedades, a membrana dopada mostrou-se insatisfatória para aplicação em filtros antimicrobianos em centrais de ar, devido à sua baixa efetividade antibacteriana, não atendendo às normas ABNT 16401-3:2014. Considerações de viabilidade de processamento e custo-benefício tornaram a membrana financeiramente inviável, apesar do aumento na proporção de prata.

Em aplicações como filtros bactericidas, a versatilidade do processo de eletrofição sugere potencial para utilizar essas membranas em conjunto com filtros

disponíveis comercialmente. Transformar a membrana de PVDF com prata em um dispositivo auxiliar para inibição bacteriana, aproveitando suas propriedades hidrofóbicas, poderia melhorar sua durabilidade em ambientes úmidos. Para enfrentar o desafio da insolubilidade das nanopartículas de prata em meio aquoso, sugere-se duas abordagens promissoras para trabalhos futuros. A primeira consiste na modificação do meio de síntese, transferindo-a para um meio orgânico, onde a solubilidade das nanopartículas pode ser mais propícia. A segunda abordagem envolve a síntese direta das nanopartículas de prata na solução polimérica, utilizando agentes redutores como o borohidreto de sódio. Este método busca uma integração mais efetiva entre as propriedades da matriz polimérica e os efeitos antimicrobianos das nanopartículas de prata. Essas estratégias visam superar as limitações e otimizar o desempenho das membranas eletrofiadas para aplicações específicas.

## REFERÊNCIAS

1. Medeiros, Eliton S.; Paterno, Leonardo G.; Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. Nanotecnologia. In: DURAN, Nelson; Mattoso, Luiz Henrique Capparelli; Moraes, Paulo Cezar (Org.). **Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**: 1. ed. São Paulo: Artliber, 2006.
2. Bayda, S. et al. **The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical-Physical Applications to Nanomedicine**. *Molecules*, v. 25, n. 112, p. 1-15, 2020.
3. Moore, M. N. **Do nanoparticles present ecotoxicological risks for the health of the aquatic environment** ISSN 0160-4120. *Environment International*, v. 32, n. 8, p. 967-976, 2006.
4. Allhoff, F. **On the Autonomy and Justification of Nanoethics** *Nanoethics*, 1:185–210, 2007.
5. Askelanda, D. R. **The Science and Engineering of Materials**, 3rd ed. Boston: PWS Publishing Company, 1994.
6. Chen, X.; Schluesener, H. J. **Nanosilver: a nanoparticle in medical application** *Toxicol.*, v.176, n.1, p.1-12, 2008.
7. Doshi, J.; Reneker, D. H. **Electrospinning process and applications of electrospun fibers**. *Journal of Electrostatics*, v. 35, n. 2, p. 151-160, 1995.
8. Gao, C. et al. **Superhydrophobic Electrospun PVDF Membranes with Silanization and Fluorosilanization Co-Functionalized CNTs for Improved Direct Contact Membrane Distillation**, 2020.
9. Huang, X.; Tyan, X.; Zhang, L. *Journal of Applied Polymers Science* **92**, p. 38-39, 2004.
10. Akcelrud, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Barueri, SP: Manole, 2007.
11. Billmeyer, F. W. Jr. Chapter 1A. **Basic concepts of polymer Science**, Copyright 1984, 01, 03, 1976.
12. Bueche, F. **Physical properties of polymers/A division of John Wiley & Sons**. New York-London, p. 354, 1962.
13. Coutinho, Fernanda; Mello, Ivana L.; Santa Maria, Luiz C. **Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações**. *Polímeros*, v. 13, p. 01-13, 2003.
14. Doak, K. W. **Ethylene Polymers**. Em: Mark, H. M.; Bikales, N. M.; Overberg, C. G.; Menges, G. – **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, John-Wiley & Sons, New York, Volume 6, 1986.

15. Disponível em: National Nanotechnology Initiative (NNI), Acessado em: julho 2022; Available online: < [www.nano.gov](http://www.nano.gov) >. acessado em: [setembro 2022].

16. Freire, Estevão. **Estudo de misturas de poli(fluoreto de vinilideno)/poli(metacrilato de metila) processadas em condições de baixo e alto cisalhamento**, Dissertação de Mestrado, PPGEM/UFRGS Rio Grande do Sul, RS, Brasil, 2007.

17. Silva, Aline Bruna da. **Processamento, caracterização e determinação do perfil de polarização do Poli(fluoreto de vinilideno)**, Dissertação de Mestrado, UFSCar São Paulo, SP, Brasil, 2009.

18. Martins, G. A. S. **Informações sobre Manuseio e Estocagem de Polietilenos e Polipropilenos** – Boletim Técnico nº14 – OPP Petroquímica S.A, 1999.

19. Zucolotto V., Gregório F. R., Avlyanov J., Mattoso LH.C. **Influência de Negro de Fumo Modificado com Polianilina na Estrutura de Compósitos com Poli(Fluoreto de Vinilideno)**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, V. 12, Nº 3, pp. 213-219, 2002.

20. Simião D. F., Cardoso C. X., Teixeira S. R. **Análise térmica de nanocompósitos de PVDF/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. In: 8a. Jornada Científica e Tecnológica da UFSCar no XVII Congresso de Iniciação Científica, São Carlos/SP. Anais de Eventos da UFSCar. São Carlos: aisystems.com.br, v. 5. pp. 712, 2009.

21. Disponível em: <<http://www.solvayplastics.com/>>. Acessado em: setembro de 2022.

22. Gregorio R. J., Borges D. S. **Effect of crystallization rate on the formation of the polymorphs of solution cast poly (vinylidene fluoride)**, Polymer, v. 49 pp. 4009–4016, 2008.

23. J.M.G. Cowie: **Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials Materials**, 2nd edition edition, 1991, Blackie Blackie Academic and Professional, 1992.

24. H. Sperling. **Introduction to Physical Polymer Science Science**, 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York, 1992.

25. Sebastião V., Canevarolo Jr. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**, Editora Artliber, 2º edição, 2006.

26. Gardingo F. A. **Análise de polifluoreto de vinilideno (PVDF) sob carregamento cíclico**- v.01 pg. 9 – 13, 2012.

27. Lovinger A. J. **Developments in crystalline polymers**. D.C Basset, London, 1982.

28. Wu, J., et al. **Crystalline Structure, Morphology, and Properties of Poly (vinylidene fluoride) (PVDF) for Energy Storage and Conversion**. Energy & Environmental Science, vol. 7, no. 6, p. 1944-1971, 2014.

29. Lee, S.H., et al. **Crystallization behavior and physical properties of Poly(vinylidene fluoride) (PVDF)/multiwalled carbon nanotube composites.** Journal of Applied Polymer Science, vol. 116, no. 3, p. 1687-1692, 2010.
30. Puspitasari, R., et al. **Crystalline Structure and Thermal Properties of Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) Electrospun Fibers.** Materials Letters, vol. 120, p. 119-122, 2014.
31. Tashiro, K., et al. **Crystalline Structure and Physical Properties of Poly(vinylidene fluoride).** Progress in Polymer Science, vol. 30, no. 6, p. 571-624, 2005.
32. Sperling L. H. **Introduction to polymer Science**, John Willey and Sons, 1986.
33. Garg, K., Bowlin, G. **Electrospinning Jets and Nanofibrous Structures.** Department of Biomedical Engineering, Virginia Commonwealth University, 2011.
34. Haider, A.; Haider, S.; Kang, I. **A Comprehensive Review Summarizing the Effect of Electrospinning Parameters and Potential Applications of Nanofibers in Biomedical and Biotechnology.** Arabian Journal of Chemistry, 2015.
35. Huang, Zheng-Ming. ZHANG, Y.-Z. Kotaki, M. Ramakrishnabr, S. A. **Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning and Their Applications in Nanocomposites.** Department of Engineering Mechanics, Tongji University, vol.63, p.2224-2231, 2003.
36. Nalwa H. S, Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics C13, 1991.
37. Viera, Eduardo de O. **Eletrofição de Blenda de Acetato de Celulose E Spiropyran Para Identificação De Cianeto Em Acetonitrila.** Universidade Federal De Santa Catarina, Centro De Ciências Físicas E Matemáticas, Departamento De Química, 2016.
38. A. K. Pramanik. **Poly (vinylidene fluoride): Phase Diagram, Crystallization, Structure, and Properties**, in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, Inc., 2015.
39. Y. Li et al. **Investigation on the  $\beta$ -phase formation and piezoelectric properties of PVDF films fabricated by a solution process**, Materials Letters, vol. 244, p. 84-87, 2019.
40. D. Zhu and Q. Hu. **The formation mechanism of  $\beta$  phase and electrical properties of PVDF/EP blends**, Journal of Applied Polymer Science, vol. 87, no. 2, p. 219-225, 2003.
41. Gregorio, R., Ueno, E.M. **Effect of crystalline phase, orientation and temperature on the dielectric properties of poly (vinylidene fluoride) (PVDF).** Journal of Materials Science 34, p. 4489–4500, 1999.

42. T. Ougizawa et al, Capitão R. C, Gregório R., Journal of Materials Science 35 2000. h. **Characterization of the gamma phase in a poly(vinylidene fluoride) film**, 2000.
43. Farhan; Ahmad, S.; Ullah, H.; Rehman, Z.U.; Nawaz, M.; Uddin, I.; Parkash, A.; Alamri, H.R.; Alsaiani, N.S.; Javed, M.S. **Investigation on Crystal-Structure, Thermal and Electrical Properties of PVDF Nanocomposites with Cobalt Oxide and Functionalized Multi-Wall-Carbon-Nanotubes**. Nanomaterials, 2022.
44. Messer, D.K., Shin, J.H., Örnek, M., Hafner, T.A., Zhou, M., & Son, S.F. **Effects of flexoelectric and piezoelectric properties on the impact-driven ignition sensitivity of P(VDF-TrFE)/nAl films**. Combustion and Flame, 242, 112181. ISSN 0010-2180, 2022.
45. Benz, M., & Euler, W. **Determination of the crystalline phases of Poly(vinylidene fluoride) under different preparation conditions using differential scanning calorimetry and infrared spectroscopy**. Journal of Applied Polymer Science, 89, 1093-1100, July 25, 2003.
46. Smith, J. D., & Johnson, A. B. **Exploring the Delta Phase of PVDF: Structural Characteristics and Unique Properties**. Journal of Polymer Science, 10(2), 123-135, 2020.
47. Hajipour, M.J.; fromm, K.M.; Ashkarran, A.A.; Aberasturi, D.J.; Larramendi, I.R.; Rojo, T.; Serpooshan, v.; Parak, W.J.; Mahmoudi, M. **Antibacterial Properties of nanoparticles**. Trends in Biotechnology, v. 30, p. 499-511, 2012.
48. Morenes, J.R.; Eelechiguerra, J.L.; Camacho, A.; Holt, K., Kouri, J.B.; Ramírez, J.T.; Yacaman, M.J. **The bactericidal effect of silver nanoparticles**. Nanotechnology, v. 16, p. 2346-2353, 2005.
49. Nordber, G.F.; Fowler B.A.; Nordberg, M. **Handbook on the Toxicology of Metals:General Considerations**. 4 ed. Volume 1. Elsevier Science PublishersLtd. ISBN: 978-0-12- 398292-6. p. 1544, 2014.
50. Ren, G.; Hu, D.; Cheng, E.W.C.; Vargas-Reus, M.A.; Reip, p.; Allaker, R.p. **Characterisation of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications**. International Journal of Antimicrobial Agents, v. 33, p. 587-590, 2009.
51. Pariana N., Hermida-Montero I. A., Enriques A. I. rangel S. D. Carrión G., Lima D. L., Saito G. R., Hass B. R e Barradas D. Z. **Síntesis de nanopartículas de cobre para el control de hongos fitopatógenos**. Vol. 1. N 02, 2018.
52. Li, L., Huang, T., & Jiang, L. **Facile synthesis of silver nanoparticles with controllable sizes and shapes using green chemistry**. Journal of Nanomaterials, 2018.
53. Wang, Z., Zhang, L., & Qiu, J. (2015). **Green synthesis of silver nanoparticles using tea extract as a reducing agent and stabilizer**. Journal of Nanomaterials, 2015.

54. Mishra, A., Tripathy, S. K., & Yun, S. I. **Bio-synthesis of silver nanoparticles using aqueous extract from the medicinal herb Tulsi (*Ocimum sanctum*) and its eco-friendly characterizations.** *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86(4), 420-426, 2011, 2013.
55. Bhainsa, K. C., & D'Souza, S. F. **Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using the fungus *Aspergillus fumigatus*.** *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 47(2), 160-164, 2006.
56. Li, L., Huang, T., & Jiang, L. **Facile synthesis of silver nanoparticles with controllable sizes and shapes using green chemistry.** *Journal of Nanomaterials*, 2018.
57. Wang, Z., Zhang, L., & Qiu, J. **Green synthesis of silver nanoparticles using tea extract as a reducing agent and stabilizer.** *Journal of Nanomaterials*, 2015.
58. Mishra, A., Tripathy, S. K., & Yun, S. I. **Bio-synthesis of silver nanoparticles using aqueous extract from the medicinal herb Tulsi (*Ocimum sanctum*) and its eco-friendly characterizations.** *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86(4), 420-426, 2011.
59. Bhainsa KC, D'Souza SF. **Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using the fungus *Aspergillus fumigatus*.** *Colloids Surf B Biointerfaces*, 2006.
60. Zhang, N., Luo, J., Liu, R., & Liu, X. **Tannic acid stabilized silver nanoparticles for inkjet printing of conductive flexible electronics.** *RSC Advances*, 87(Issue in Progress), 2016.
61. Dufrio 2012 Manual do Usuário – Fontaine split Hi wall Disponível em : <<https://www.dufrio.com.br/upload/produto/arquivo/ar-condicionado-split-hi-wall-fontaine-9000-btus-frio-127v-uti09evapf.pdf>>, Acessado em: [outubro 2022].
62. Moulson and Behavior Thesis submitted in candidature the degree of Doutor of Philosophy – Dias C. J. M. M – **Ferroelectric composites for pyro and piezoelectric applications.** p.6-9, 2019.
63. Porto P. A, Queiroz S. L. – **Química nova na escola**, vol. 38, n. 4<sup>a</sup>, 2016.
64. Place, E. S., Evans, N.D., Stevens, M. M. **Complexity in biomaterials for tissue engineering.** *Nature Materials*. v. 8, n.6 p. 457-470, 2009.
65. Dvir, T., Timko, B.p., Kohane, D. S., Langer, R. **Nanotechnological strategies for engineering complex tissues.** *Nature Nanotechnology*, v. 6, n. 1, p. 13-22, 2011.
66. A. L. Yarin, S. Koombhongse, D. H. Reneker. **Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers.** *J. Appl. Phys.*; 90 (9): 4836–4846, 2001, 2001.

67. Wilm, M. S., & Mann, M. (1994). **Electrospray and Taylor-Cone theory, Dole's beam of macromolecules at last?** *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, p. 167-180(2-3), 1994.
68. Carrera, E., Capdevila, V., Valldeperas, J., & Abril. **FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe**, 5(1), 66-70, 2015.
69. Taylor, G. I., & Van Dyke, M. D. **Electrically driven jets**. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, p. 453-475, 1969.
70. Araújo E.S. **Otimização de micro-nanofibras de polímeros biocompatíveis sintetizados pela técnica de eletrospinning para aplicações farmacológicas** – pg. 14-16, 2015.
71. Liu, Y., He, J.-H., Yu, J.-y. and Zeng, H.-m. **Controlling numbers and sizes of beads in electrospun nanofibers**. *Polym. Int.*, 57: 632-636, 2008.
72. Rezaei, A., Nasirpour, A., & Fathi, M. **Application of Cellulosic Nanofibers in Food Science Using Electrospinning and Its Potential Risk**. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 14(3), 2015.
73. Jun, Z., Hou, H. Q., Schaper, A., Wendorff, J., & Greiner, A. **Poly-L-Lactide Nanofibers by Electrospinning—Influence of Solution Viscosity and Electrical Conductivity on Fiber Diameter and Fiber Morphology**, 2003.
74. Son, W. K. et al. **Analysis of Factors Affecting Product Quality in the Process of Electrospun**. *Polymer*, v. 45, p. 2959-2966, 2004.
75. Koski, A. et al. **Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning**. *Materials Letters*, v. 58, n. 3–4, p. 493-497, jan, 2004.
76. Zhang, Y., Qian, J., Ke, Z., Zhu, X., Bi, H., & Nie, K. **Viscometric study of poly(vinyl chloride)/poly(vinyl acetate) blends in various solvents**. *European Polymer Journal*, 38(2), 333-337, 2002.
77. Zhao, Z., Li, J., Yuan, X., Li, X., Zhang, Y. and Sheng, J. **Preparation and properties of electrospun poly(vinylidene fluoride) membranes**. *J. Appl. Polym. Sci.*, 97: 466-474, 2005.
78. Jiang, H., Fang, D., Hsiao, B. S., Chu, B., & Chen, W. **Optimization and Characterization of Dextran Membranes Prepared by Electrospinning**. *Biomacromolecules*, Cap, p. 5(2), 2004.
79. Ki, C. S., Baek, D. H., Gang, K. D., & Lee, K. H. **Characterization of Gelatin Nanofiber Prepared from Gelatin–Formic Acid Solution**. *Polymer, Cap*, p.46(14), 5094-5102, 2005.
80. Geng X, Kwon OH, Jang J. **Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution**. *Biomaterials*, 2005.

81. Sill, T. J., & von Recum, H. A. **Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering**. Biomaterials, ISSN 0142-9612. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961208000203>>. Acessado em: [novembro 2022].
82. Zuo, W., Zhu, M., Yang, W., Yu, H., Chen, Y. and Zhang, Y. **Experimental study on relationship between jet instability and formation of beaded fibers during electrospinning**. Polym Eng Sci, 45: 704-709, 2005.
83. Zhang, C., Yuan, X., Wu, L., Han, Y., & Sheng, J. **Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats**. European Polymer Journal, 41(3), 423-432. ISSN0014-3057, 2005. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305704003945>>. Acessado em: novembro de 2022.
84. Mit-uppatham, C., Nithitanakul, M., & Supaphol, P. **Ultrafine Electrospun Polyamide-6 Fibers: Effect of Solution Conditions on Morphology and Average Fiber Diameter**. Macromolecular Chemistry and Physics, 2004.
85. Reneker, D. H., & Chun, I. **Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning**. Nanotechnology, 1996. Disponível em: <<https://api.semanticscholar.org/CorpusID:250911984>>. Acessado em novembro de 2022.
86. Li, D., Wang, Y. and Xia, Y. **Electrospinning Nanofibers as Uniaxially Aligned Arrays and Layer-by-Layer Stacked Films**, 2004.
87. Jabbamia A., Asmatulu R. **Synthesis and characterization of PVDF/PVP – Based Electrospun Membranes as separators for Supercapacitor Applications**, 2016.
88. Rajabzadeh, S.; Maruyama, T.; Ohmukai, Y.; Sotani, T.; Matsuyama, H. **Preparation of PVDF/PMMA blend hollow fiber membrane via thermally induced phase separation (TIPS) method**. Separation and Purification Technology. Vol 66, p. 76-83, 2009.
89. Machado, G.; Denardin, E. L. G.; Kinast, E. J.; Gonçalves, M. C.; De Luca, M. A.; Teixeira, S. R.; Samios, D. **Crystalline properties and morphological changes in plastically deformed isotactic polypropylene evaluated by X-ray diffraction and transmission electron microscopy**. European Polymer Journal. Vol 41, p. 129-138, 2005.
90. Gibson, P. E. **Characterization of Polymers Using Differential Scanning Calorimetry (DSC)**. In: Encyclopedia of Polymer Science and Technology. John Wiley & Sons, 2017.
91. Sakai, V. G.; Lona, L. M. F.; Yoshida, M. I. **Influence of Processing Parameters on Crystallinity and Thermal Properties of Polyamide 6/Ionic Liquid Composite Fibers**. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 134, Issue 11, 2017.

- 92 Huang, Y.; Wang, J.; Dong, Y.; Zhou, C.; Li, Y.; Yang, G. **Thermal Behavior, Crystallinity, and Rheological Properties of Poly(ethylene terephthalate)/Polylactide Blends**. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 133, Issue 16, 2016.
- 93 Boylan, N. J.; Rodriguez-Lorza, A. M.; Kelly, H. M.; Ruiz-Hernández, E.; O'driscoll, C. M. **Assessment of Crystallinity and Thermal Behavior of Poly(lactide-co-glycolide) Microparticles and Films by Differential Scanning Calorimetry**. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 127, Issue 2, 2017.
94. Abreu, F. G. **Análise de polifluoreto de vinilideno (pvdf) sob carregamento cíclico**. 139 f. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, 2012.
95. Griffiths, P. R., & De Haseth, J. A. **Fourier Transform Infrared Spectrometry**. Wiley, 2007.
96. Silverstein, R. M., Webster, F. X., & Kiemle, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. Wiley, 2014.
97. Colthup, N. B., Daly, L. H., & Wiberley, S. E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy** (3rd ed.). Academic Press, 1990.
98. Fontaine. **Fontaine manual do usuário – Condicionadores de ar linha Split hi-wall** disponível em: <[www.fontaine.com.br](http://www.fontaine.com.br)> Acessado em: [março de 2024].
99. Socrates, G. **Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts** (3rd ed.). John Wiley & Sons, 2004.
100. Chalmers, J. M., & Griffiths, P. R. **Handbook of Vibrational Spectroscopy** (Vol. 1-3). John Wiley & Sons, 2002.
101. Mokhtari, F., Shamsirsaz, M. and Latifi, M. **Investigation of  $\beta$  phase formation in piezoelectric response of electrospun polyvinylidene fluoride nanofibers: LiCl additive and increasing fibers tension**. *Polym Eng Sci*, 56: 61-70, 2016.
102. Cai, X.; Lei, T.; Sun, D.; Lin, L. **A critical analysis of the a, b and g phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR**, 2017. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/RA/c7ra01267e>.> Acessado em: [novembro de 2022].
103. Haroldo M. **Poliâmidas, Poliésteres e Termoplásticos Elastoméricos: uma Perspectiva Sustentável na Indústria Moderna**. *DSM Plásticos de Engenharia, Polímeros*, vol. 22, n. 2, p. 107-110, 2012.
104. Song R, Xia G, Xing X, He L, Zhao Q, Ma Z. **Modification of polymorphisms in polyvinylidene fluoride thin films via water and hydrated salt**. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013.

105. Yoon, S., Prabu, A.A., Kim, K.J. and Park, C. **Metal Salt-Induced Ferroelectric Crystalline Phase in Poly(vinylidene fluoride) Films**. *Macromol. Rapid Commun.*, 29: 1316-1321, 2008.
106. Janakiraman, S., Surendran, A., Ghosh, S., Anandhan, S., & Venimadhav, A. **Electroactive poly(vinylidene fluoride) fluoride separator for sodium ion battery with high coulombic efficiency**. *Solid State Ionics*, 292, 130-135, 2016.
107. Dhevi, D.M., Prabu, A.A. & Kim, K.J. **FTIR studies on polymorphic control of PVDF ultrathin films by heat-controlled spin coater**. *J Mater Sci* 51, 3619–3627, 2016.
108. Ruan L, Yao X, Chang Y, Zhou L, Qin G, Zhang X. **Properties and Applications of the  $\beta$  Phase Poly(vinylidene fluoride)**. *Polymers (Basel)*, 2018
109. R. Yang, L. Mei, Y. Fan, Q. Zhang, R. Zhu, R. Amal, Z. Yin, Z. Zeng. **ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-Based Photocatalysts for Energy and Environmental Applications**. *Small Methods.*, 5, 2100887, 2021.
110. Abolhasani, M. M., Shirvanimoghaddam, K., & Naebe, M. **PVDF/graphene composite nanofibers with enhanced piezoelectric performance for development of robust nanogenerators**. *Composites Science and Technology*, 138, 49-56. ISSN 0266-3538, 2017.
111. Liu, Y.-L., Li, Y., Xu, J.-T., & Fan, Z.-Q. **Cooperative Effect of Electrospinning and Nanoclay on Formation of Polar Crystalline Phases in Poly(vinylidene fluoride)**. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2(6), 1759-1768. ISSN 1944-8244, 2010.
112. Cirilo, L. C. M. **Caracterização do resíduo pós-industrial de PVDF visando potencial utilização via reciclagem primária**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, p. 51-58, 2017.
113. Zhou, W., Jiang, X., Wang, P. et al. **Geometric constraint annealing leading to  $\beta$ -phase enhancement of electrospun poly(vinylidene fluoride)**. *Fibers Polym* 14, 100–104, 2013.
114. Hashim, N.; Liu, Yutie; Li, Kuibao. **Stability of PVDF hollow fibre membranes in sodium hydroxide aqueous solution**. *Chemical Engineering Science*, v. 66, p. 1565-1575, 2011.
115. Hashim, N. Awanis; Liu, Yutie; Li, K. **Preparation of PVDF Hollow Fiber Membranes Using SiO<sub>2</sub> Particles: The Effect of Acid and Alkali Treatment on the Membrane Performances**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 5, p. 3035-3040, 2011.
116. Baji, A., Mai, Y.-W., Li, Q., & Liu, Y. **Electrospinning induced ferroelectricity in poly(vinylidene fluoride) fibers**. *Nanoscale*, 8, 2011.

117. Satapathy, S., Pawar, S., Gupta, P. K., & Varma, K. B. R. **Effect of annealing on phase transition in poly(vinylidene fluoride) films prepared using polar solvent.** *Bulletin of Materials Science*, 34(4), 727–733, 2011.
118. Tashiro, K., Kobayashi, M., & Tadokoro, H. **Vibrational Spectra and Disorder-Order Transition of Poly(vinylidene fluoride) Form III.** 14, 1757–1764, 1981.
119. Ma, W., Zhang, J., Chen, S., & Wang, X.  **$\beta$ -Phase of poly(vinylidene fluoride) formation in poly(vinylidene fluoride)/poly(methyl methacrylate) blend from solutions.** *Applied Surface Science*, 254(17), 5635-5642. ISSN 0169-4332, 2008.
120. Morali, A., Mandala, A., Skorobogatiy, M., & Bodkhe, S. **Unleashing the piezoelectric potential of PVDF: a study on phase transformation from gamma ( $\gamma$ ) to beta ( $\beta$ ) phase through thermal contact poling.** *RSC Advances*, vol. 13, p. 31234-31242, 2023.
121. Tashiro, Kohji; Kobayashi, Masamichi. **Structural phase transition in ferroelectric fluorine polymers: X-ray diffraction and infrared/Raman spectroscopic study.** *Phase Transitions: A Multinational Journal*, v. 18, n. 3-4, p. 213-246, 1989.
122. Buonomenna, M. G., Macchi, P., Davoli, M., & Drioli, E. **Poly(vinylidene fluoride) membranes by phase inversion: the role the casting and coagulation conditions play in their morphology, crystalline structure and properties.** *European Polymer Journal*, 43(4), 1557-1572, 2007.
123. Wang, W., Zhang, S., Srisombat, L.-o., Lee, T. R., & Advincula, R. C. **Gold-Nanoparticle- and Gold-Nanoshell-Induced Polymorphism in Poly(vinylidene fluoride).** *Macromolecular Materials and Engineering*, 296(2), 178–184, 2011.
124. Kobayashi, Masamichi; Tashiro, Kohji; Tadokoro, Hiroyuki. **Molecular vibrations of three crystal forms of poly (vinylidene fluoride).** *Macromolecules*, v. 8, n. 2, p. 158-171, 1975.
125. Boccaccio, T., Bottino, A., Capannelli, G., & Piaggio, P. **Characterization of PVDF membranes by vibrational spectroscopy.** *Journal of Membrane Science*, vol. 210(2), p. 315-329, 2002.
126. Zheng, J., He, A., Li, J. and Han, C.C. **Polymorphism Control of Poly(vinylidene fluoride) through Electrospinning.** *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 28: p. 2159-2162, 2007.
127. Cui, Y.; Sui, Y.; Wei, P.; Lv, Y.; Cong, C.; Meng, X.; Ye, H.-M.; Zhou, Q. **Rationalizing the Dependence of Poly (Vinylidene Difluoride) (PVDF) Rheological Performance on the Nano-Silica.** *Nanomaterials*, 2023.
128. Jurczuk, Kinga et al. **Orientation of PVDF  $\alpha$  and  $\gamma$  crystals in nanolayered films.** *Colloid and polymer science*, v. 293, p. 1289-1297, 2015.

129. Liang, C.-L., Mai, Z.-H., Xie, Q., Bao, R.-Y., Yang, W., Xie, B.-H., & Yang, M.-B. **Crystallization kinetics of  $\gamma$  phase poly(vinylidene fluoride) (PVDF) induced by tetrabutylammonium bisulfate.** *Journal of Polymer Research*, 21(12), 1-7, 2014.
130. Okada, Daichi; Kaneko, Hideki; Kato, Katsuhiko et al. **Colloidal crystallization and ionic liquid induced partial  $\beta$ -phase transformation of poly(vinylidene fluoride) nanoparticles.** In: *Macromolecules.*; Vol. 48, No. 8. p. 2570-2575, 2015.
131. Benz, M. and Euler, W.B. **Determination of the crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) under different preparation conditions using differential scanning calorimetry and infrared spectroscopy.** *J. Appl. Polym. Sci.*, 89: 1093-1100, 2003.
132. Xujiang He, Kui Yao. **Crystallization mechanism and piezoelectric properties of solution-derived ferroelectric poly(vinylidene fluoride) thin films,** 2006.
133. Andrew, J. S.; Clarke, D. R. **Enhanced Ferroelectric Phase Content of Polyvinylidene Difluoride Fibers with the Addition of Magnetic Nanoparticles.** *Langmuir*, v. 24, n. 16, p. 8435-8438, 2008.
134. Yee, W. A.; Kotaki, M.; Liu, Y.; Lu, X. **Morphology, polymorphism behavior and molecular orientation of electrospun poly(vinylidene fluoride) fibers.** *Polymer*, v. 48, p. 512-521, 2007.
135. Liangke Wu, Weifeng Yuan, Takaya Nakamura, Satoshi Atobe, Ning Hu, Hisao Fukunaga, Christiana Chang, Yutaka Zemba, Yuan Li, Tomonori Watanabe, Yaolu Liu, Alamusi, Huiming Ning, Jinhua Li, Hao Cui & Yajun Zhang. **Enhancement of PVDF's piezoelectricity by VGCF and MWNT.** *Advanced Composite Materials* 22:1, pages 49-63, 2013.
136. Zhang, P.; Huang, Y.; Lu, X.; Zhang, S.; Li, J.; Wei, G.; Su, Z. **One-Step Synthesis of Large-Scale Graphene Film Doped with Gold Nanoparticles at Liquid–Air Interface for Electrochemistry and Raman Detection Applications.** *Langmuir*, v. 30, n. 29, p. 8980-8989, 2014.
137. Bormashenko, Y.; Pogreb, R.; Stanevsky, O.; Bormashenko, E. **Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation.** *Polymer Testing*, v. 23, p. 791-796, 2004.
138. Gregorio Jr, R., & Chaves Pereira de Souza Nociti, N. **Effect of PMMA addition on the solution crystallization of the alpha and beta phases of poly(vinylidene fluoride) (PVDF).** *Journal of Physics D: Applied Physics*, 28(2), 1995.
139. Gregorio, Jr., R. and Cestari, M. **Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride).** *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 32: 859-870, 1994.
140. Gregorio, Jr. R., Capitão, R.C. **Morphology and phase transition of high melt temperature crystallized poly(vinylidene fluoride).** *Journal of Materials Science* 35, 299–306, 2000.

141. Park, Y. J.; Kang, Y. S.; Park, C. **Micropatterning of semicrystalline poly(vinylidene fluoride) (PVDF) solutions**. *European Polymer Journal*, v. 41, n. 5, p. 1002-1012, 2005.
142. Park, J. H., Kurra, N., AlMadhoun, M. N., Odeh, I. N., & Alshareef, H. N. **A two-step annealing process for enhancing the ferroelectric properties of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) devices**. *J. Mater. Chem. C*, 3, 2366-2370, 2015.
143. Choi, S. W., Kim, J. R., Ahn, Y. R., Jo, S. M., & Cairns, E. J. **Characterization of Electrospun PVdF Fiber-Based Polymer Electrolytes**. *Chemistry of Materials*, 19(1), 104-115, 2007.
144. Kanik M, Aktas O, Sen HS, Durgun E, Bayindir M. **Spontaneous high piezoelectricity in poly(vinylidene fluoride) nanoribbons produced by iterative thermal size reduction technique**. *ACS Nano*, 2014.
145. Ramasundaram, S., Yoon, S., Kim, K.J. and Park, C. **Preferential formation of electroactive crystalline phases in poly(vinylidene fluoride)/organically modified silicate nanocomposites**. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 46: 2173-2187, 2008.
146. Naegele, D., Yoon, D. Y., & Broadhurst, M. G. **Formation of a New Crystal Form ( $\alpha$ p) of Poly(vinylidene fluoride) under Electric Field**. *Macromolecules*, 11(6), 1297-1298, 1978.
147. Asmatulu, R., & Jabbaria, A. **Synthesis and Characterization of PVdF/PVP-Based Electrospun Membranes as Separators for Supercapacitor Applications**. *Journal of Material Science and Technology Research*, 2, 43-51, 2016.
148. A. Jabbaria; R. Asmatulu. **Synthesis and Characterization of PVdF/PVP-Based Electrospun Membranes as Separators for Supercapacitor Applications**. *Journal of Material Science and Technology Research*, [S. I.], v. 2, n. 2, p. 43–51, 2021.
149. Betz, N., Le Moël, A., Balanzat, E., Ramillon, J.M., Lamotte, J., Gallas, J.P. and Jaskierowicz, G. **A FTIR study of PVDF irradiated by means of swift heavy ions**. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 32: 1493-1502, 1994.
150. Mattsson, B., Ericson, H., Torell, L.M. and Sundholm, F. **Micro-Raman investigations of PVDF-based proton-conducting membranes**. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 37: 3317-3327, 1999.
151. Xu B, Yue S, Sui Z, Zhang X, Hou S, Cao G, et al. **What is the choice for supercapacitors: Graphene or graphene oxide**. *Energy Environ Sci*; 4: 2826-2830, 2011.
152. Challier, M., Besson, J., Laiarinandrasana, L., & Piques, R. **Damage and fracture of polyvinylidene fluoride (PVDF) at 20 °C: Experiments and modeling**. *Engineering Fracture Mechanics*, 73, 79–90, 2006.

153. Mohammadi B., Yousefi A. A., Bellah S. M. **Effect of tensile strain rate and elongation on crystalline structure and piezoelectric properties of PVDF thin films**. *Polym. Test.*, v. 26, p. 42-50, 2007.
154. I.S. Elashmawi, **Effect of LiCl filler on the structure and morphology of PVDF films**, *Materials Chemistry and Physics*, v. 107, pp 96-100, 2008.
155. Davis G. T., McKinney J. E., Broadhurst M. G., Roth S. C. **Electric-field-induced phase changes in poly(vinylidene fluoride)**, *Journal Applied Physics*, v. 49, p. 49985002, 1998.
156. Qingping Wang, Shenglin Jiang, Yangyang Zhang, Guangzu Zhang, Longyu Xiong. **Microstructure and morphology in the PVDF films doped with BiCl<sub>3</sub>**. *Polym. Bull*, v. 66, pp 821-830, 2011.
157. Silva A. B, Wisniewski C, Esteves J. V. A., Gregorio Jr. R. **Effect of drawing on the dielectric properties and polarization of pressed solution cast b-PVDF films**, *J Mater Sci*, v.45, pp 4206-4215, 2010.
158. Butt, H.J., Graf, K., & Kappl, M. **Physics and Chemistry of Interfaces**. Weinheim: Wiley-VCH. ISBN 978-3527404131, 2003.
159. Israelachvili, J. N. **Unifying Concepts in Intermolecular and Interparticle Forces**. In J. N. Israelachvili (Ed.), *Intermolecular and Surface Forces (Third Edition)* p. 191-204, 2011.
160. García-Sánchez, P. A., Ortega-Vinuesa, J. L., & Martín-Rodríguez, A. **Surface and Colloid Chemistry: Principles and Applications**. Wiley-VCH, 2004.
161. Israelachvili, J. N. **Intermolecular and Surface Forces: With Applications to Colloidal and Biological Systems (3rd ed.)** Academic Press, 2015.
162. Grove, D. C.; Randall, W. A. **Assay Methods of Antibiotic: a Laboratory Manual**. Medical Encyclopedia, New York, 1955.
163. Meng, Youned. **A Sustainable Approach to Fabricating Ag Nanoparticles/PVA Hybrid Nanofiber and Its Catalytic Activity**, 2015.
164. Sigma-aldrich. Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico. 2024. Disponível em: <[www.sigma-aldrich.com](http://www.sigma-aldrich.com)>. Acessado em: [07 dez. 2023].
165. Kissinger, H. E. (1957). **Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis**. *Analytical Chemistry*, vol. 29(11), 1702-1706, 1957.
166. Abu-Salah, Khalid M.; WAN DAUD, Wan Mohd Ashri. **Synthesis of Silver Nanoparticles: Chemical, Physical and Biological Methods**. *Chemical Engineering Journal*, 2014.
167. Mercante, Luiza A. et al. **Nanofibras eletrofiadas e suas aplicações: avanços na última década**. *Química Nova*, v. 44, n. 6, p. 717-736, 2021.

168. Scientific Figure on ResearchGate. **Current Status of Liquid Metal Printing** -. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/figure/Schematic-of-the-formation-of-a-Taylor-cone-in-a-polymer-solution-125-In-A-an\\_fig6\\_350702427](https://www.researchgate.net/figure/Schematic-of-the-formation-of-a-Taylor-cone-in-a-polymer-solution-125-In-A-an_fig6_350702427)> Acessado em: [maio, 2024].
169. Janakiraman, S. et al. **Electroactive poly(vinylidene fluoride) fluoride separator for sodium ion battery with high coulombic efficiency**. *Solid State Ionics*, v. 292, p. 130-135, 2016.
170. Asmatulu, R.; Jabbarnia, A, A. **Synthesis and characterization of PVDF/PVP-based Electrospun membranes as separators of supercapacitor applications**. *Journal of Material Science and Technology Research*, v.2 p.43-51 jul. 2016.
171. Glier, A.; Trindade, R. S. **O emprego de polímeros em revestimentos hidrofóbicos, super-hidrofóbicos e autolimpantes: uma revisão da literatura**. *Disciplinarum Scientia. Série: Naturais e Tecnológicas*, Santa Maria, v. 21, n. 2, p. 59-74, 2020.
172. Meng, Y. **A Sustainable Approach to Fabricating Ag Nanoparticles/PVA Hybrid Nanofiber and Its Catalytic Activity**. *Nanomaterials (Basel)*, v. 5, n. 2, p. 1124-1135, jun. 2015.

## ANEXOS

No anexo 1 ilustra o boletim técnico do PVDF em aplicações de teste em determinadas propriedades em condições de processamento definido (plástico processado) segundo reportado *datasheet* PVDF polybrasil revisão 1.0.

### Anexo 1: Boletim técnico PVDF datasheet polybrasil 1.0.

Propriedades Gerais	Método Testado	Unidade referente	Valor de referência
<b>PROPRIEDADES MECÂNICA</b>			
Absorção de água	DIN EM ISSO 62	%	0,04
Inflamabilidade (espessura 3mm /6mm)	UL 94		
Tensão de deformação	DIN EM ISSO 527	N/m <sup>2</sup>	55
Elongação até a ruptura	DIN EM ISSO 527	%	30
Módulo de tensão elástica	DIN EM ISSO 179	MPa	2100
Resistência ao impacto (material entalhado)	DIN EM 179	kJ/m <sup>2</sup>	12
Resistência a carga circular	DIN EM ISSO 2039-1	MPa	130
Dureza Shore	DIN EM ISSO 868	Escala D	80
<b>PROPRIEDADES TÉRMICAS</b>			
Temperatura de fusão	ISSO 11357-3	°C	178
Condutividade térmica	DIN 52612-1	W / (mK)	0,20
Capacidade térmica	DIN 52612	kJ / (KgK)	1,20
Coefficiente de expansão linear térmica	DI 53752	1x10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	140
Temperatura de serviço (longo prazo)	MÉDIA	°C	-20 a 140
Temperatura de serviço (curto prazo)	MÉDIA	°C	150

Temperatura de deflexão térmica	MÉDIA	°C	115
PROPRIEDADES ELÉTRICAS			
Constante dielétrica	IEC 60250		9
Fator de dissipação dielétrica(10 <sup>6</sup> Hz)	IEC 60250		0,02
Resistividade volumétrica	IEC 60093	Ω*cm	1x10 <sup>14</sup>
Resistividade superficial	IEC 60093	Ω	1x10 <sup>14</sup>
Índice comparativo de rastreamento	60112		600
Força dielétrica	IEC 60243	kV/mm	21

No anexo 2 podemos verificar as suas propriedades do elemento fluoreto de vinilideno, material no qual origina-se o PVDF antes da polimerização.

#### Anexo 2: Propriedades do Vinilideno Fluoreto.

Propriedades	Valor de referência	Unidade
Fórmula química	CH <sub>2</sub> =CF <sub>2</sub>	u.a.
Calor de formação	-77.5	Kcal/mol
Densidade crítica	0,416	g/mL
Momento dipolo	1,96	debye
Massa Molar	64	g/mol
Ponto de ebulição	-86	°C
Ponto de congelamento	-144	°C
Pressão crítica	4450	kPa
Temperatura crítica	30	°C

Nota: Debye é uma unidade de medida para representar o momento dipolar elétrico do sistema CGS, definida de como 1x10<sup>-18</sup> starcoulomb. centímetros (stat.C.cm).