

Wagner Artifon

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIMICROBIANA DE NÃO  
TECIDOS DE POLIETERIMIDA PRODUZIDOS VIA  
ELETROFIAÇÃO**

Dissertação submetida ao Programa de  
Pós-graduação em Engenharia  
Química da Universidade Federal de  
Santa Catarina para a obtenção do  
Grau de Mestre em Engenharia  
Química  
Orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto  
Ulson de Souza  
Coorientadores: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Selene  
Maria de A. Guelli Ulson de Souza e  
Prof. Dr. Sergio Yesid Gómez  
González

Florianópolis  
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Artifon, Wagner

Avaliação da atividade antimicrobiana de não tecidos de polieterimida produzidos via eletrofiação / Wagner Artifon ; orientador, Antônio Augusto Ulson de Souza, coorientadora, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, coorientador, Sergio Yesid Gómez González, 2019.

89 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Eletrofiação. 3. Polieterimida. 4. Óxido de Zinco. 5. Efeito Antimicrobiano. I. Souza, Antônio Augusto Ulson de . II. Souza, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de . III. González, Sergio Yesid Gómez IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

**Avaliação da Atividade Antimicrobiana de Não Tecidos de  
Polieterimida Produzidos via Eletrofiação**

por

**Wagner Artifon**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de **Mestre em Engenharia Química** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza  
**orientador**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza  
**coorientadora**

---

Prof. Dr. Sergio Yesid Gómez González  
**coorientador**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cíntia Soares  
**coordenadora**

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Marcelo Lanza

---

Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo

---

Prof. Dr. Cristiano José de Andrade

**Florianópolis, 28 de fevereiro de 2019.**



Dedico este trabalho aos meus pais,  
Darci e Adélia, que nunca mediram  
esforços para o bem estar de seus  
filhos.



## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Darci e Adélia e irmãos Gerson e Siloé, exemplos de força e de família que sempre manterei comigo.

Aos meus orientadores, Professor Dr. Antônio Augusto, Professora Dra. Selene e Professor Dr. Sérgio, pelos ensinamentos repassados tanto em sala de aula como na orientação durante a pesquisa.

À Dra. Alessandra pela presença e disponibilidade em auxiliar no planejamento dos experimentos e discussão dos resultados.

À Sarah, pelo auxílio na condução dos experimentos de eletrofição e análises de MEV.

À Mirele, pelo auxílio nas análises de DRX.

Ao LabSIN/LabMASSA, pela disponibilidade de toda infraestrutura necessária para a realização dos experimentos.

Ao Instituto SENAI de Inovação em Laser, pelos ensaios realizados.

Aos Laboratórios CERMAT, LINDEN, Nanotec e Central de Análises, pelas análises realizadas.

À todos os amigos que se fizeram presentes nos momentos no laboratório e fora dele. Obrigado!

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, pela oportunidade para realização dos trabalhos. Aos professores do PósENQ, pelos ensinamentos repassados em sala de aula. Ao Edevilson, pelos esclarecimentos prestados.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

À todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.





*Se você atingir o sucesso sem amigos, você fracassou.*



## RESUMO

A eletrofiação tem se apresentado como uma opção factível e de baixo custo para a manufatura de não tecidos. Estes materiais possuem como característica inerente a elevada área superficial, propriedade desejada em aplicações onde a superfície disponível beneficia os fenômenos funcionais, como é o caso de reações químicas e bioquímicas envolvendo materiais sólidos, as quais exigem alto contato com substâncias de interesse para aumentar a reatividade. Este estudo visa à produção de não tecidos com atividade antimicrobiana via eletrofiação, sendo o agente inibidor incorporado o óxido de zinco (ZnO). Para tanto, polieterimida (PEI) foi utilizada como matriz polimérica com relações mássicas de ZnO/PEI que variaram de 0 a 50%. Fibras uniformes, sem presença de contas, foram produzidas com os parâmetros do processo de eletrofiação: vazão de solução, tensão aplicada e distância entre coletor e agulha definidos em 2,5 mL.h<sup>-1</sup>, 20 kV e 17 cm, respectivamente. Com o objetivo de aumentar a exposição do óxido de zinco na superfície do material, foram utilizadas as técnicas de ablação à laser e corrosão com solventes. O material produzido, tratado e não tratado, foi caracterizado por MEV, EDS e FTIR. Foram obtidas fibras micrométricas com diâmetro aproximado de 1 µm. Os resultados de FTIR indicaram a presença do polímero, e nenhuma diferença espectral foi verificada entre os diferentes tratamentos empregados. O efeito antimicrobiano do não tecido foi testado nas bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* pelos métodos de disco difusão e ISO 22196-2007. Para o primeiro, não houve formação de halo de inibição, indicando a não migração de partículas ao meio. Para o segundo, cinéticas conduzidas com não tecido sem óxido de zinco mostraram crescimento acima de 900 % no número de células viáveis em 24 h para as duas bactérias. Nas cinéticas de não tecidos com óxido de zinco, a concentração de bactérias decresceu com o aumento na concentração de inibidor. Não tecidos com relação mássica de 50 % de ZnO/PEI apresentaram inibição de 100 e 99% no tempo de 24 h para as bactérias *S. aureus* e *E. coli*, respectivamente. Diferenças significativas foram observadas pelo teste de Tukey entre as diferentes razões mássicas de óxido de zinco incorporadas. Por outro lado, a análise estatística não apresentou diferença significativa entre os tratamentos de superfície empregados nas fibras.

**Palavras-chave:** Eletrofiação. Polieterimida. Óxido de Zinco. Efeito Antimicrobiano.



## ABSTRACT

Electrospinning has been presented as a feasible and cost-effective option for nonwoven materials manufacture. The high surface area is an inherent property of these materials, which make them preferred in applications where the larger available surface benefits the functional phenomena, as is the case of chemical and biochemical reactions involving solid materials, which demand higher contact with substances of interest to increase reactivity. This study aims at the production of nonwovens with antimicrobial activity via electrospun polyetherimide (PEI) using zinc oxide (ZnO) as inhibiting agent. The polymer solution used was composed of the polyetherimide polymer and the solvents DMF and THF. Uniform seamless fibers were produced using as parameters solution flow rate, applied tension, and needle to collector distance, 2.5 mL.h<sup>-1</sup>, 20 kV and 17 cm, respectively. The fibers were produced with mass ratio of ZnO/PEI ranging from 0 to 50%. In order to improve the exposure of the inhibitor on the material surface two techniques were used: laser ablation and solvent corrosion. The produced materials (treated and untreated) were characterized by MEV, EDS, and FTIR. The mean fibers diameter is within the micrometric region ranging 1 µm. The FTIR results indicated the presence of the polymer, and no spectral difference was verified among the different treatments employed. The antimicrobial effect of the nonwoven materials was tested in the bacteria *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* by disc diffusion method and ISO 22196-2007. For the former, there was no inhibition halo formation, indicating non-migration or particles delivery to the medium. For the latter, the bacterial kinetics conducted without zinc oxide showed growth above 900% in the number of viable cells in 24 h for both bacteria. On the other hand, the kinetics with ZnO showed a decrease in the bacteria concentration congruently to the increase in added zinc oxide. Nonwoven with ZnO/PEI mass ratio of 50% presented an inhibition of 100 and 99% at 24 h for *S. aureus* and *E. coli*, respectively. The Tukey test indicated significant differences amidst different concentrations of zinc oxide incorporated, contrariwise, the statistical analysis presented indefiniteness in the significance among the different surface treatments employed on the fibers.

**Keywords:** Electrospinning. Polyetherimide. Zinc Oxide. Antibacterial Effect.



## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 - Representação dos componentes do sistema de eletrofição.....  | 31 |
| Figura 2 - Representação do monômero de PEI. ....  | 38 |
| Figura 3 - Representação esquemática das estruturas cristalinas do ZnO: (a) estrutura do NaCl, (b) cúbica zinblende, e (c) hexagonal wurtzita..... | 41 |
| Figura 4 - Representação esquemática das vias de inibição do ZnO. ....   | 42 |
| Figura 5 - Esquema ilustrativo da diferença estrutural das membranas celulares de bactérias. ....  | 45 |
| Figura 6 - Imagem do aparato experimental utilizado para eletrofição.....  | 50 |
| Figura 7 - Esquema representativo do experimento de Disco Difusão.....   | 54 |
| Figura 8 - Esquema representativo do experimento de Curva de Morte.....  | 56 |
| Figura 9 - Difractogramas de Raio X das nanopartículas de ZnO e da carta padrão JCPDS.....   | 57 |
| Figura 10 - Histograma de distribuição de tamanho das partículas de ZnO.....   | 58 |
| Figura 11 - Imagens obtidas por MEV da superfície do não tecido de PEI sem ZnO. ....   | 59 |
| Figura 12 - Imagens obtidas por MEV da superfície do não tecido de PEI incorporado com 10% de ZnO.....   | 60 |
| Figura 13 - Imagens obtidas por MEV da superfície do não tecido de PEI incorporado com 30% de ZnO.....   | 60 |
| Figura 14 - Imagens obtidas por MEV da superfície do não tecido de PEI incorporado com 50% de ZnO.....   | 60 |
| Figura 15 - Imagens obtidas por MEV da superfície do não tecido de PEI submetida a laser e incorporada com 10% de ZnO. ....                        | 62 |
| Figura 16 - Imagens obtidas por MEV da superfície do não tecido de PEI submetida a laser e incorporada com 30% de ZnO. ....                        | 62 |
| Figura 17 - Imagens obtidas por MEV da superfície do não tecido de PEI submetida a laser e incorporada com 50% de ZnO. ....                        | 62 |
| Figura 18 - Imagens obtidas por MEV da superfície do não tecido de PEI submetida a solvente e incorporada com 10% de ZnO.....                      | 63 |
| Figura 19 - Imagens obtidas por MEV da superfície do não tecido de PEI submetida a solvente e incorporada com 30% de ZnO.....                      | 63 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 20 - Imagens obtidas por MEV da superfície do não tecido de PEI submetida a solvente e incorporada com 50% de ZnO. ....  | 63 |
| Figura 21 - Espectro de FTIR para não tecidos com óxido de zinco, tratadas com laser e tratadas com solvente. ....  | 66 |
| Figura 22 - Resultados do teste de disco difusão em meio sólido para não tecidos com diferentes razões mássicas de ZnO frente a <i>E. coli</i> (a) e <i>S. aureus</i> (b).....  | 68 |
| Figura 23 - Curvas de morte para as bactérias <i>S. aureus</i> e <i>E. coli</i> em contato com não tecido sem a presença do inibidor ZnO.....   | 69 |
| Figura 24 - Curvas de morte para a bactéria <i>S. aureus</i> em contato com não tecidos de diferentes razões mássicas (■ 50%, ● 30%, ▲ 10%) sem tratamento (1), com tratamento a laser (2) e com tratamento com solvente (3)..... | 72 |
| Figura 25 - Curvas de morte para a bactéria <i>E. coli</i> em contato com não tecidos de diferentes razões mássicas (■ 50%, ● 30%, ▲ 10%) sem tratamento (1), com tratamento a laser (2) e com tratamento com solvente (3).....   | 74 |



## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 - Influência de alguns parâmetros na morfologia da nanofibra. ....  | 36 |
| Tabela 2 - Diâmetros dos não tecidos produzidos sem tratamento (T1), tratados à laser (T2) e tratados com solvente (T3). ....  | 64 |
| Tabela 3 - Resultados percentuais mássicos de EDS dos não tecidos incorporadas com nanopartículas de ZnO. ....   | 65 |
| Tabela 4 - Números normalizados de células viáveis da cinética de curva de morte para a bactéria <i>S. aureus</i> em contato com não tecidos com razões mássicas de ZnO/PEI de 50, 30 e 10% nas condições sem tratamento (1), com tratamento a laser (2) e com tratamento com solvente (3). .... | 71 |
| Tabela 5 - Números normalizados de células viáveis da cinética de curva de morte para a bactéria <i>E. coli</i> em contato com não tecidos com razões mássicas de ZnO/PEI de 50, 30 e 10% nas condições sem tratamento (1), com tratamento a laser (2) e com tratamento com solvente (3). ....   | 76 |



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- GRAS – Substância Segura para Consumo  
FDA – U.S. Food and Drug Administration  
*E. coli* – *Escherichia coli*  
*S. aureus* – *Staphylococcus aureus*  
*S. cerevisiae* – *Sacharomices cerevisiae*  
*P. aeruginosa* – *Pseudomonas aeruginosa*  
*S. enterica* - *Salmonella enterica*  
*L. monocytogenes* – *Listeria monocytogenes*  
*B. cereus* – *Bacillus cereus*  
ZnO – Óxido de Zinco  
NaCl – Cloreto de Sódio  
DRX – Difração de Raio X  
ERRO – Espécies Reativas de Oxigênio  
Zn<sup>2+</sup> - Íons de Zinco  
DNA – Ácido desoxirribonucleico  
PVA – Poliacetato de vinila  
PHVB – Poli(3-hidroxi butirato-co-hidroxi valerato)  
PBS – Poli(succinato de butileno)  
PVA – Poliacetato de vinila  
PLA – Políácido láctico  
PPDL – Poli( $\omega$ -pentadecalactona)  
PCL – Poli( $\epsilon$ -caprolactona)  
PI – Poliimida  
PSU – Polissulfona  
PC – Policarbonato  
PEI – Polieterimida  
DMF – Dimetilformamida  
THF – Tetrahydrofurano  
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura  
EDS – Espectroscopia por Dispersão de Energia  
FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier  
ATR – Acessório de Refletância Total Atenuada Horizontal  
ZnSe – Selenito de Zinco  
JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*



## SUMÁRIO

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO .....</b>                                   | <b>27</b> |
| 1.1      | OBJETIVOS .....   | 29        |
| 1.1.1    | <b>Objetivo geral .....</b>                               | <b>29</b> |
| 1.1.2    | <b>Objetivos específicos .....</b>                        | <b>29</b> |
| <b>2</b> | <b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>                        | <b>31</b> |
| 2.1      | ELETROFIAÇÃO .....  | 31        |
| 2.1.1    | <b>Parâmetros do processo .....</b>                       | <b>32</b> |
| 2.1.2    | <b>Aplicação dos não tecidos .....</b>                    | <b>36</b> |
| 2.2      | MATERIAIS POLIMÉRICOS .....                               | 37        |
| 2.2.1    | <b>Polieterimida (PEI) .....</b>                          | <b>37</b> |
| 2.3      | MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE MATERIAIS<br>POLIMÉRICOS ..... | 39        |
| 2.4      | ÓXIDO DE ZINCO .....                                      | 40        |
| 2.4.1    | <b>Ação Antimicrobiana .....</b>                          | <b>42</b> |
| 2.5      | MICROORGANISMOS PATOGÊNICOS .....                         | 44        |
| 2.6      | CONCLUSÃO DO ESTADO DA ARTE.....                          | 46        |
| <b>3</b> | <b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>                            | <b>49</b> |
| 3.1      | MATERIAIS .....   | 49        |
| 3.2      | ELETROFIAÇÃO E PRODUÇÃO DOS NÃO TECIDOS..                 | 49        |
| 3.2.1    | <b>Tratamento dos Não Tecidos.....</b>                    | <b>50</b> |
| 3.3      | CARACTERIZAÇÕES.....                                      | 51        |
| 3.4      | ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS .....                            | 53        |
| 3.4.1    | <b>Método de Difusão em Ágar com Não Tecidos.....</b>     | <b>53</b> |
| 3.4.2    | <b>Curvas de Morte Bacteriana .....</b>                   | <b>54</b> |
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>                      | <b>57</b> |
| 4.1      | CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DO ÓXIDO DE<br>ZINCO .....    | 57        |

|       |  |           |
|-------|--|-----------|
| 4.2   | INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ÓXIDO DE ZINCO ..... | 58        |
| 4.3   | INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS SUPERFICIAIS....        | 61        |
| 4.4   | ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS .....                     | 67        |
| 4.4.1 | <b>Método Disco Difusão.....</b>                   | <b>67</b> |
| 4.4.2 | <b>Curvas de Morte .....</b>                       | <b>68</b> |
| 5     | <b>CONCLUSÃO.....</b>                              | <b>79</b> |
|       | <b>REFERÊNCIAS.....</b>                            | <b>81</b> |

# 1 INTRODUÇÃO

A preocupação com microrganismos patogênicos em diversos segmentos, tanto industriais como no cotidiano, tem impulsionado o desenvolvimento e o estudo de mecanismos de atuação/inibição de agentes antimicrobianos no meio científico. Dentre os agentes existentes, estes podem ser caracterizados como naturais ou químicos, podendo sua origem ser orgânica ou inorgânica (HAN, 2005).

Desde que a manipulação de materiais em nano escala se fez possível, a nanotecnologia tem provido inúmeras soluções em áreas como biomedicina, ciência dos materiais, eletrônica, entre outras (SANCHEZ; SOBOLEV, 2010). A estratégia mais frequente no desenvolvimento de materiais antimicrobianos é a funcionalização do substrato ou uma superfície de interesse com nanopartículas de prata, dióxido de titânio, óxido de zinco entre outras, as quais apresentam propriedades bactericidas mais eficientes quando comparadas às suas versões na escala macroscópica (PASQUET et al., 2014). Para aplicações microbiológicas, as nanopartículas precursoras da funcionalização devem possuir elevada área superficial e serem altamente reativas a microrganismos. Adicionalmente, estes tipos de materiais devem possuir maior durabilidade, menor toxicidade, maior seletividade e resistência ao calor quando comparados a materiais orgânicos (PADMAVATHY; VIJAYARAGHAVAN, 2008).

Um dos óxidos metálicos cujas nanopartículas apresentam grande potencial como agente antimicrobiano é o óxido de zinco. A principal vantagem do ZnO como agente antimicrobiano é que este exibe forte atividade quando administrado em baixas concentrações (PADMAVATHY; VIJAYARAGHAVAN, 2008). Adicionalmente, o ZnO é considerado uma substância segura para o consumo (GRAS) pela U.S. *Food and Drug Administration* (FDA, 2018), ao mesmo tempo que promove a formação de espécies de oxigênio reativas que danificam células microbianas causando vazamento de seus componentes intracelulares e conseqüente morte (ANN et al., 2014; TIWARI et al., 2018).

Neste contexto, os materiais com funcionalidades antimicrobianas possuem uma variedade de aplicações em produtos de higiene e saúde, especialmente em vestuário íntimo e em aplicações médicas para controle de infecções e barreira de materiais (PERUMALRAJ, 2012). Dentre as técnicas que acoplam os benefícios dos nanocompostos aos materiais têxteis e não-têxteis, a eletrofiação apresenta a vantagem de promover

nanoestruturas de elevada área superficial com equipamentos simples e de baixo custo (DOSHI; RENEKER, 1995).

A eletrofiação consiste no estiramento de um jato de solução polimérica diluída por meio de diferença de potencial elétrico aplicado entre duas superfícies (BOGNITZKI et al., 2001; CAMERLO et al., 2013). Este processo tem sido utilizado na produção de fibras poliméricas em micro e nano escala, com elevada área superficial, destinadas à incorporação de ativos com liberação controlada, característica esta que expande a aplicação destes materiais para setores como biomedicina (CHEW et al., 2005), eletroquímico (LIU et al., 2018) e filtração (STRAIN et al., 2015).

O emprego de polímeros *commodities*, materiais de baixo custo usados em altos volumes na indústria, tem-se tornado comum no processo de eletrofiação. Enquanto isso, a eletrofiação de polímeros de alta performance, com excelente resistência térmica, mecânica e química, vem apresentando crescimento em aplicações como membranas e filtrações (BALASUBRAMANIAN; JAYASEELI; SAROJADEVI, 2014). Visando associar as ótimas propriedades dos polímeros de alta performance à alta área superficial das nanofibras, a polieterimida (PEI) apresenta-se como uma excelente opção para emprego na eletrofiação. Não tecidos de PEI produzidos via eletrofiação tem sido utilizados em diferentes áreas como: filtração (BAGUERI; AKBARINEJAD; AGHAKHANI, 2014; LI et al., 2015), produção de máscaras faciais (CHENG et al., 2017) e membranas para baterias (ZHAI et al., 2015).

Este trabalho apresenta um estudo sobre o processo de eletrofiação da polieterimida com incorporação do agente antimicrobiano óxido de zinco, bem como visa o melhoramento das condições superficiais do material produzido por meio do emprego da tecnologia de laser e solventes. Os não tecidos desenvolvidos neste trabalho buscam a inibição do crescimento das bactérias patogênicas *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*, frequentemente vinculadas a fontes de infecções em biomateriais.



## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi o desenvolvimento de não tecidos funcionalizados de polieterimida, por meio da incorporação de nanopartículas de óxido de zinco via processo de eletrofiação, a fim de produzir materiais antimicrobianos inibidores dos microrganismos patogênicos *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- a) Produzir não tecidos estáveis, com fibras homogêneas de polieterimida a partir de diferentes concentrações de óxido de zinco, incorporado via processo de eletrofiação, para avaliar o efeito da concentração de partículas na manufatura e na inibição microbiana;
- b) Implementar tratamentos superficiais (tratamento a laser e com solventes) às fibras contendo nanopartículas, avaliando a exposição do óxido de zinco na superfície do não tecido polimérico;
- c) Caracterizar os não tecidos produzidos, com e sem tratamentos superficiais, avaliando a morfologia, estrutura, composição, ligações químicas presentes e distribuição do óxido de zinco incorporado;
- d) Avaliar as propriedades antimicrobianas das amostras produzidas dos não tecidos, por meio do método de Disco Difusão em Ágar e via Curva de Morte perante microrganismos patogênicos, em relação ao efeito tanto em bactérias Gram-positivas (*Staphylococcus aureus*) como em bactérias Gram-negativas (*Escherichia coli*).



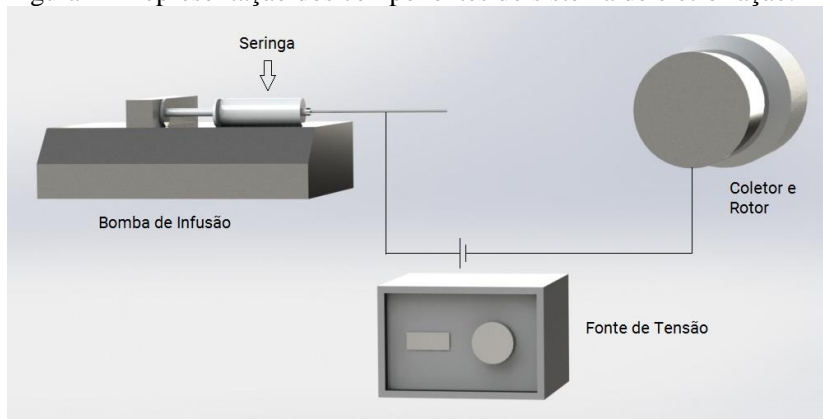
## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 ELETROFIAÇÃO

O processo de eletrofiação é amplamente conhecido pela produção de fibras poliméricas, ou não tecidos, de tamanhos na ordem de nanômetros (0.001-0.1  $\mu\text{m}$ ) até micrômetros (1-100  $\mu\text{m}$ ). De acordo com a norma ABNT NBR 13370:2002, não tecido é uma estrutura plana, flexível e porosa, constituída de véu ou manta de fibras ou filamentos, orientados direcionalmente ou ao acaso, consolidado por processo mecânico (fricção) e/ou químico (adesão) e/ou térmico (coesão) e combinações destes. As características das nanofibras produzidas, tais como sua espessura e a alta razão entre área superficial e volume, tornam este material versátil para as mais diversas áreas de aplicação (DOSHI; RENEKER, 1995).

Os instrumentos básicos para o processo de eletrofiação são: uma fonte de tensão, uma agulha de pequeno diâmetro, um tubo com êmbolo (i.e. seringa), uma bomba de infusão e uma placa coletora. Um esquema do processo é apresentado na Figura 1.

Figura 1 - Representação dos componentes do sistema de eletrofiação.



Fonte: o Autor (2018).

No processo de eletrofiação um campo elétrico é induzido por uma alta voltagem entre um tubo capilar, que contém uma solução de polímero e solvente, e o coletor da nanofibra. Inicialmente a solução polimérica é impelida pela bomba de infusão que movimenta o êmbolo, forçando a saída da solução pela agulha, com o aumento da diferença de potencial

elétrico na ponta do tubo capilar, inicia-se então o alongamento na superfície da solução polimérica e a formação do chamado cone de Taylor (TAYLOR, 1969). Quando o campo elétrico aumenta e atinge um determinado valor crítico, no qual as forças elétricas repulsivas se sobrepõem as forças de tensão superficial, um jato de solução eletricamente carregada é ejetado da ponta do cone formado em direção ao coletor com carga elétrica oposta. Durante a ejeção, o diâmetro do jato diminui devido ao estiramento e evaporação do solvente, resultando na formação de uma rede de não tecido com fibras sobrepostas e com diâmetro na escala de nanômetros (DOSHI; RENEKER, 1995; BOGNITZKI et al., 2001).

Além do controle do diâmetro, certas aplicações requerem determinadas características morfológicas. Diferentes formas superficiais podem afetar parâmetros como a molhabilidade e a adsorção específica de compostos; além disso, a escolha dos solventes do polímero pode influenciar na porosidade final do material dependendo do controle do processo de separação de fases empregado durante o processo (BOGNITZKI et al., 2001). Na busca do controle morfológico das estruturas formadas pelas fibras e da própria fibra, têm sido testados diferentes conformações e sistemas mais complexos para eletrofiação. Dentre estes, pode-se citar estudos de eletrofiação com anéis coletores (DALTON; KLEE; MOLLER, 2005), com coletores alinhados para produção de fibras ordenadas (LI; WANG; XIA, 2003), produção de nanofibras ocas de tamanho uniforme e alinhadas (LI; XIA, 2004), conformação bainha-núcleo (*core-shell*) (SUN et al., 2003) e eletrofiação coloidal (JIANG et al., 2016).

### **2.1.1 Parâmetros do processo**

No processo de eletrofiação muitos parâmetros interferem nas características estruturais e morfológicas do não tecido produzido (KWANKHAO, 2013). Doshi e Reneker (1995) elencam os parâmetros que influenciam neste processo. São estes as propriedades da solução como: viscosidade, condutividade e tensão superficial; as variáveis de processo controláveis, como: pressão hidrostática no tubo capilar, potencial elétrico aplicado e distância entre agulha e coletor; além de parâmetros ambientais como: temperatura, umidade relativa e velocidade do ar na câmara de eletrofiação.

Uma variedade de estudos sobre a influência de cada parâmetro no resultado final do processo de eletrofiação foram conduzidos com o objetivo de aprofundar o entendimento do fenômeno, bem como criar

novos sistemas para produção de nanofibras com diferentes características e aplicações (BUCHKO et al., 1999; LEE et al., 2002). O efeito dos parâmetros da eletrofição está diretamente relacionado com a matriz polimérica e o solvente utilizado no processo, visto que usar um sistema polímero/solvente diferente acarreta a realização de testes para encontrar os parâmetros que permitam eletrofiar adequadamente.

A viscosidade da solução a ser eletrofiada é um parâmetro fortemente influenciado pela massa molar do polímero. A dissolução em solvente de um polímero de baixa massa molar resultará em uma solução de menor viscosidade que a de um polímero de maior peso molecular. O aumento da concentração de polímero também eleva a viscosidade da solução, podendo aumentar drasticamente o diâmetro final do material produzido (TAN et al., 2005; JUN et al., 2003). Na eletrofição, esse aumento na viscosidade promove entrelaçamentos na cadeia polimérica durante seu estiramento (SHENOY et al., 2005). Isso pode dificultar a continuidade do jato de solução, fazendo com que haja a formação de micro gotas de polímero ao longo da fibra, sendo estas chamadas de contas (HSU; SHIVKUMAR, 2004). O aumento na concentração de polímero pode inclusive dificultar o bombeamento da solução ou causar o entupimento da ponta da agulha. Na contramão, baixas viscosidades podem levar ao rompimento do jato e formação de gotas na ponta da agulha (BUCHKO et al., 1999).

Para que a eletrofição ocorra é preciso que o campo elétrico entre a agulha e o coletor supere a tensão superficial da solução polimérica. Durante sua aceleração, o jato de solução tende a ser esticado na direção do coletor e, em casos em que a tensão superficial é muito alta, ocorre a formação de contas ou até mesmo descontinuidade do jato e gotejamento da solução (FONG; RENEKER, 1999). Certos solventes, como o etanol, apresentam baixa tensão superficial e pode ser adicionado como solvente para conferir às nanofibras a geometria desejada. A adição de surfactante também pode ser utilizada para adequação deste parâmetro. Yao et al. (2003) utilizaram surfactante para reduzir a tensão superficial de uma solução de água e poliacetato de vinila (PVA), sendo assim possível a eletrofição de fibras na escala de 100 a 700 nm.

Por outro lado, a condutividade da solução polimérica é a responsável por promover a ruptura da tensão superficial (BUCHKO et al., 1999). Por ser a responsável pela ejeção do jato de solução, a carga elétrica induz seu estiramento, indicando que quanto maior a condutividade menor será o diâmetro final da fibra. A regulação deste parâmetro pode ser conduzida via adição de íons, como sais aditivos, que facilitam a migração da carga elétrica (GUERRINI; BRANCIFORTI;

BRETAS, 2006). Jun et al. (2003) e Tan et al. (2005) obtiveram nanofibras com reduzido diâmetro e menor formação de contas pela adição de sal em solução de poliácido láctico (PLA) com solvente diclorometano.

A evaporação do solvente também apresenta significante relevância no processo de eletrofiação. Em condições em que a taxa de evaporação é muito baixa, o material irá se depositar no coletor e a quantidade remanescente de solvente poderá unir as fibras ocorrendo a formação de um filme (KWANKHAO, 2013). Cada solvente possui características próprias de pressão de vapor, calor específico, tensão superficial, entre outros, que induzem mudanças nas propriedades das nanofibras formadas. Lee et al. (2002) estudaram o efeito da relação de dois solventes, tetrahidrofurano e dimetilformamida, na formação de nanofibras de policloreto de vinila. Os resultados obtidos foram mudanças significativas na morfologia e espessura das fibras resultantes, com diminuição do diâmetro relacionado ao aumento proporcional de dimetilformamida. Bognitzki et al. (2001) obtiveram nanofibras de poliláctico (PLA) com porosidade regular utilizando solvente diclorometano. Devido a rápida separação de fases induzida pela evaporação e subsequente rápida solidificação durante o processo de eletrofiação, os autores afirmam que, aparentemente, as regiões ricas em solvente se transformaram em poros. Por outro lado, a utilização de um solvente com menor pressão de vapor, como o clorofórmio, reduziu a tendência de formação de poros significativamente.

São muitos os trabalhos que relatam a otimização das variáveis de processo envolvidas na eletrofiação (YUAN et al., 2004; TAN et al., 2005; MEGELSKI et al., 2002; BAGHERI; AKBARINEJAD; AGHAKHANI, 2014). Como discutido anteriormente, diferentes sistemas polímero/solvente requerem valores específicos de potencial elétrico, fluxo de solução e distância agulha/coletor para que o jato seja ejetado e ocorra a formação da nanofibra no coletor. A formação de contas é reportada em casos onde os parâmetros se distanciam muito das condições ótimas do sistema.

No caso do campo elétrico, responsável pela indução de cargas necessárias para o processo, valores de voltagem acima de 6 kV já são capazes de iniciar a formação do cone de Taylor (TAYLOR, 1969). Na maioria dos casos, uma maior voltagem induz um maior estiramento do jato o que produz fibras de menor diâmetro (LEE et al., 2003). No entanto, tensões muito elevadas induzem a instabilidade no processo, com formação de jatos secundários e alargamento da distribuição de diâmetros (TAN et al., 2005).

A distância entre coletor e agulha constitui uma importante variável por influenciar, juntamente com a voltagem aplicada, no tempo de deposição das fibras e evaporação dos solventes. Quando a distância entre o coletor e a agulha é diminuída o jato terá que percorrer uma distância menor ao mesmo tempo que o campo elétrico se eleva devido à proximidade dos polos das cargas (KWANKHAO, 2013). A distância em questão também influencia na formação de contas, uma vez que seu valor é proporcional ao alargamento induzindo no jato de solução (MEGELSKI et al., 2002).

A vazão aplicada na bomba determina a quantidade de solução disponível para a eletrofição. Elevada quantidade de solução deixando a agulha demanda um maior tempo para secagem do solvente; como resultado, pode haver a agregação das fibras na superfície do coletor. Devido a isso, uma vazão baixa é mais desejada por facilitar a evaporação do solvente (YUAN et al., 2004). A relação dos parâmetros de processo com as propriedades da solução demanda que a voltagem, a distância entre coletor e agulha e a vazão sejam otimizadas de forma unificada para cada sistema polímero/solvente.

Outros fatores que influenciam fortemente na evaporação dos solventes e na morfologia da nanofibra são os parâmetros ambientais (umidade e temperatura). Em experimentos de eletrofição conduzidos em alta umidade é comum a condensação de água na superfície da fibra, havendo mudanças morfológicas como a formação de poros superficiais em fibras de polímeros dissolvidos em solventes voláteis (MEGELSKI et al., 2002; İÇOĞLU; OĞULATA, 2013). Casper et al. (2004) observaram relação direta entre o aumento de umidade ambiente e o aumento no número, diâmetro, forma e distribuição de poros em nanofibras de poliestireno.

Considerando a estrutura das fibras formadas no processo de eletrofição, Kwankhao (2013) elaborou uma tabela que correlaciona alguns parâmetros do processo com o seu efeito na morfologia da nanofibra. A Tabela 1 apresenta esta correlação.

Tabela 1 - Influência de alguns parâmetros na morfologia da nanofibra.

| <b>Parâmetro</b>               | <b>Efeito na Morfologia da fibra</b>                                       |
|--------------------------------|--|
| Maior viscosidade da solução   | Maior diâmetro   |
| Maior tensão superficial       | Maior número de contas   |
| Maior condutividade da solução | Menor diâmetro   |
| Maior evaporação de solventes  | Formação de microtextura (poros)   |
| Maior voltagem aplicada        | Inicialmente menor diâmetro; maior diâmetro com a continuidade do processo |
| Maior distância agulha/coletor | Menor diâmetro   |
| Maior umidade                  | Maior diâmetro com formação de poros                                       |
| Maior vazão aplicada           | Maior diâmetro com formação de contas                                      |

Fonte: KWANKHAO, 2013.

### 2.1.2 Aplicação dos não tecidos

Os não tecidos produzidos pelo processo de eletrofição apresentam uma série de propriedades específicas que são inerentes destes materiais. A alta área superficial, alta taxa comprimento/diâmetro, boa flexibilidade, alta porosidade, simplicidade e baixo custo de produção são características intrínsecas das nanofibras que apresentam relevância e pertinência nas mais variadas áreas.

Em aplicações na medicina as nanofibras, além de apresentarem tamanho na escala que imitam a estrutura do corpo humano, são passíveis para a incorporação de compostos bioativos (CHEW et al., 2005). Chew et al. (2005) encapsularam proteína humana em nanofibras produzidas com um copolímero de caprolactona e etil etileno fosfato. Testes de simultânea liberação da proteína e degradação do polímero mostraram a manutenção da bioatividade do material biológico por um período de até três meses. Os quesitos biocompatibilidade e liberação de compostos medicinais de nanofibras eletrofiada tem sido abordado em uma série de outros estudos (BUCHKO et al., 1999; SIKAREEPAISAN; SUKSAMRARN; SUPAPHOL, 2008; KHIL et al., 2003).

Materiais poliméricos de microescala com propriedades de retornar a sua forma inicial também tem sido alvo de pesquisas (SAUTER; KRATZ; LENDLEIN, 2012; ZHUO; HU; CHEN, 2011; ZHANG et al., 2015). Matsumoto et al. (2012) produziram nanofibras degradáveis de um copolímero multibloco constituído de segmentos com



cristalinidade de poli( $\omega$ -pentadecalactona) (PPDL) e poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL). Análises micro estruturais mostraram que as estruturas cristalinas do PPDL formadas no processo de eletrofição promoveram no material ligações físicas que conferem o efeito memória de forma. Testes termomecânicos de tensão apresentaram taxas de recuperação de forma entre 89 e 95 % após dois ciclos.

Devido as suas propriedades de alta área superficial os materiais nanofibrosos tem sido utilizados em sistemas eletroquímicos para armazenagem de energia e são considerados uma alternativa promissora para este campo (LIU et al., 2018). Kim et al. (2009) produziram nanofibras com platina e platina/ródio via eletrofição com diâmetro entre 30 e 40 nm para serem utilizadas como catalisadores em células combustíveis. Os rendimentos obtidos foram melhores que catalisadores comerciais de platina, efeito este que se deve ao aumento na condutividade e formação de uma interface pertinente ao processo. Como outros estudos relevantes neste campo pode-se citar armazenamento de hidrogênio (SRINIVASAN et al., 2010), baterias de lítio (NAN et al., 2014) e supercondutores (KIM et al., 2016).

Indo além das áreas supracitadas, estudos relatam emprego de nanofibras na coleta de fótons e aumento da eficiência de placas solares (CHUANGCHOTE; SAGAWA; YOSHIKAWA, 2008), na associação com nanocontentores com foco nas vantagens e efeito sinérgico destes materiais (JIANG et al., 2016), na remoção de compostos da indústria petroquímica (SHIN; CHASE; RENEKER, 2005) e em processos de filtração (STRAIN et al., 2015).

## 2.2 MATERIAIS POLIMÉRICOS

Polímeros são macromoléculas de elevada massa molar constituídas por unidades repetidas de monômeros. Estes materiais podem ser classificados em naturais, quando encontrados na natureza como celulose e o amido, artificiais, quando os polímeros naturais são alterados via reação química como o acetato de celulose, e sintéticos, quando são obtidos por reações químicas (SPERLING, 2006; CANEVAROLO JUNIOR, 2006).

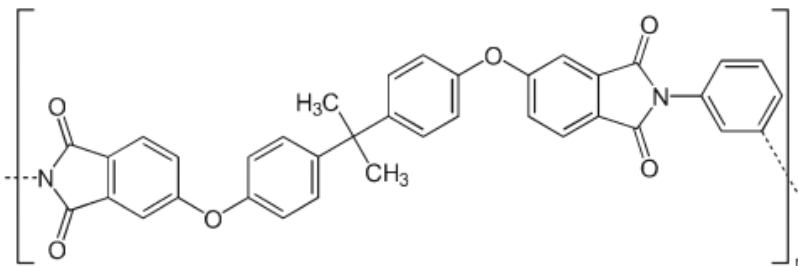
### 2.2.1 Polieterimida (PEI)

Polímeros de alta performance são um grupo de polímeros aromáticos com extraordinárias propriedades mecânicas, térmicas e de resistência química. Alguns destes polímeros são a poliimida (PI),

polissulfona (PSU), policarbonato (PC), entre outros que estão ganhando importância em nossa vida cotidiana quando comparados a outros polímeros *commodities* (BALASUBRAMANIAN; JAYASEELI; SAROJADEVI, 2014).

A polieterimida (PEI) é um polímero termoplástico, amorfo e transparente cuja formação deriva do polímero poliimida (MCKENN, 2006). A incorporação de ligações éter nas cadeias do PI confere flexibilidade à sua estrutura molecular e mantém as características de excelente propriedade mecânica e térmica do anel aromático imida (JOHNON; BURLHIS, 1983). A melhor processabilidade e propriedades tornam a PEI uma boa alternativa para substituição do PI em muitas aplicações, como: aeroespacial, transporte terrestre, materiais estruturais e eletrônicos (LI, 2012). A estrutura química do monômero de polieterimida pode ser visualizada na Figura 2.

Figura 2 - Representação do monômero de PEI.



Fonte: BAGHERI; AKBARINEJAD; AGHAKHANI (2014).

A PEI possui propriedades físicas e químicas muito desejadas para diversas áreas da indústria (JOHNON; BURLHIS, 1983). Dentre estas pode-se citar:

- Alta resistência mecânica;
- Alta estabilidade térmica;
- Resistência à chama;
- Excelentes propriedades elétricas de isolamento;
- Boa estabilidade química e ambiental.

Materiais nanométricos que utilizam polieterimida como matriz polimérica já vem sendo produzidos e estudados. A produção de nanofibras e a otimização deste processo é alvo de estudos que são baseados em soluções de PEI com solventes como tetrahydrofurano,

dimetilformamida e metilpirrolidona (BAGHERI; AKBARINEJAD; AGHAKHANI, 2014; İÇOĞLU; OĞULATA, 2013; FASHANDI; KARIMI, 2014).

Considerando a aplicação de nanofibras de PEI podem ser citados trabalhos de diferentes áreas como: filtração de micro componentes sólidos presentes em águas (BAGHERI; AKBARINEJAD; AGHAKHANI, 2014), filtração de nanopartículas em ar (LI et al., 2015), produção de máscaras faciais (CHENG et al., 2017), produção de membranas com permeabilidade seletiva de gases (SAIMANI et al., 2010), membranas para baterias de íon de lítio (ZHAI et al., 2015) e plasticização de nanofilmes de PEI com CO<sub>2</sub> (XIA et al., 2012).

### 2.3 MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE MATERIAIS POLIMÉRICOS

A superfície dos materiais constitui um fator relevante por definir suas características e aplicabilidade. Em alguns casos, no entanto, o polímero apresenta limitações que minimizam sua oferta em aplicações que necessitem melhores propriedades de molhabilidade, rugosidade, condutividade, cristalinidade, entre outras.

A modificação superficial de materiais poliméricos tem por principal objetivo promover alterações de qualquer origem sem que haja a perda de suas propriedades térmicas, físicas e mecânicas. Técnicas como tratamento com plasma (CHAN; KO; HIRAOKA, 1996), descarga elétrica (BLYTHE et al., 1978), entre outros têm sido reportadas como exemplos.

A funcionalização dos materiais por meio da exposição de compostos ativos incorporados em seu interior apresenta aplicações interessantes por desenvolver materiais de baixo custo, com elevada atividade superficial e de liberação controlada. Uma técnica, desenvolvida e aprimorada no último século, que vem sendo muito utilizada na corrosão e desgaste superficial de materiais em geral é a tecnologia de laser.

O laser por definição é caracterizado por promover a amplificação de luz por meio da estimulação da radiação (LENGYEL, 1967). Enquanto a luz possui a característica de se propagar em todas as direções, o laser foi desenvolvido para concentrar os feixes de luz e sua energia em uma única direção. Isto ocorre devido ao fato de que quando um fóton é excitado por outro fóton os dois irão apresentar a mesma frequência, fase e direção (LEINWOLL, 1965).

Atualmente uma variedade de laser apresentam-se disponíveis podendo estes ser classificados pelo seu meio ativo de emissão de radiação e pelo tipo de emissão (pulsado ou contínuo). Devido ao seu poder de concentração de energia, estes dispositivos possuem alta aplicabilidade em processos de remoção de material de superfícies, técnica conhecida como ablação.

A literatura reporta uma série de estudos sobre laser nas mais variadas áreas. Kang et al. (2017) utilizaram a tecnologia de laser para promover melhora no comportamento corrosivo de solda em aço inoxidável revestido. Shahidi, Rashidian e Dorrnian (2018) promoveram a síntese de nanopartículas de cobre na superfície de tecidos de algodão fornecendo a este material boas propriedades antimicrobianas. Kaminska et al. (2007) aplicaram a técnica de ablação via laser para conservação de documentos históricos. Wang et al. (2012) reportam a preparação física de nanopartículas amorfas de ferro puro utilizando-se de ablação a laser.

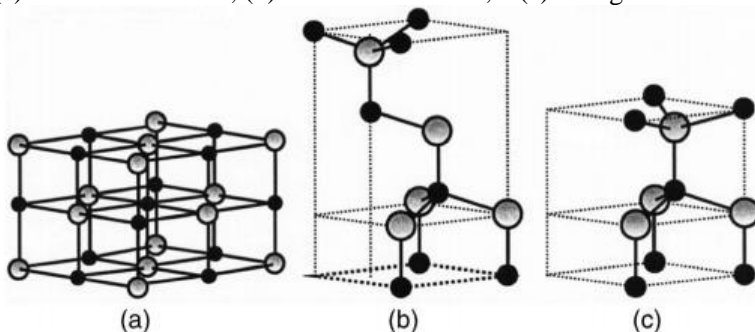
A degradação química promovida por substâncias corrosivas também se apresenta como uma opção para delineamento de superfícies de materiais em geral. Ácidos e solventes são capazes de corrigir imperfeições e moldar superfícies de materiais específicos com facilidade e baixo custo. Dessa forma, os solventes orgânicos também podem ser empregados na promoção de superfícies com melhores características, podendo estes expor materiais incorporados no interior de materiais poliméricos.

## 2.4 ÓXIDO DE ZINCO

O óxido de zinco (ZnO) é um composto químico de cor branca, massa molecular  $81,40 \text{ g.mol}^{-1}$  e massa específica  $5,6 \text{ g.cm}^{-3}$ . Por ser um material semicondutor com amplo *band gap* estudos envolvendo ZnO e suas propriedades vem sendo reportados desde 1935 (ÖZGÜR et al., 2005).

Em sua maioria, os compostos binários semicondutores do grupo II-IV apresentam como estrutura cristalina a cúbica *zinblende* ou hexagonal wurtzita em que cada ânion é rodeado por quatro cátions nos vértices de um tetraedro e vice-versa (ÖZGÜR et al., 2005). O ZnO caracteriza-se como um semicondutor do grupo II-IV e sua estrutura cristalina pode se apresentar na forma de wurtzita, *zinblende* ou ainda na estrutura do NaCl em que cada íon negativo encontra-se rodeado por seis íons positivos e vice-versa. A Figura 3 expõe uma representação esquemática das três estruturas cristalinas do ZnO.

Figura 3 - Representação esquemática das estruturas cristalinas do ZnO: (a) estrutura do NaCl, (b) cúbica zinblende, e (c) hexagonal wurtzita.



Fonte: ÖZGÜR et al. (2005).

Dentre as três estruturas supracitadas a wurtzita é a única fase que apresenta estabilidade termodinâmica sob condições ambientais (FUN; LU, 2005). A estrutura hexagonal da wurtzita possui dois parâmetros estruturais distintos  $a$  e  $c$ : em que  $a$  caracteriza-se pela lateral do hexágono e  $c$  é a distância entre os planos hexagonais; sendo a razão entre  $c$  e  $a$  definida como  $c/a = \sqrt{8/3} = 1,633$  e pertencente ao grupo espacial  $C_{6v}^4$  ou  $P6_3mc$  (ÖZGÜR et al., 2005). Os parâmetros estruturais da wurtzita são comumente determinados pela metodologia de difração de raio X (DRX) e normalmente apresentam valores entre 3,2475 a 3,2501 Å para  $a$  e entre 5,2042 e 5,2075 Å para  $c$  (ÖZGÜR et al., 2005; FUN; LU, 2005).

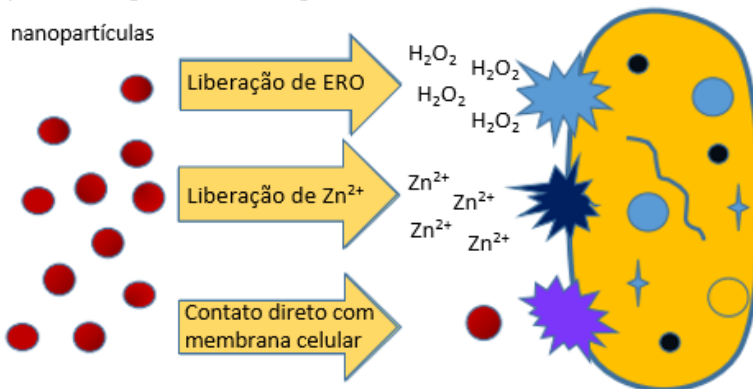
A crescente aplicação do ZnO em diversas áreas de pesquisa promoveu em paralelo o desenvolvimento de métodos para sua síntese (KRÓL et al., 2017). Considerando que as características morfológicas e tamanho da partícula do nanocristal de ZnO sintetizado estão diretamente relacionadas ao processo no qual é produzido (MAENSIRI et al., 2006), conclui-se que o método de processamento do ZnO tem fundamental importância na aplicação à qual o nanocristal se destina (VAN DEN RUL et al., 2006). Król et al. (2017) classificam as metodologias de síntese de nanocristais em métodos físicos, químicos e biológicos, elencando uma série de vias para cada um destes três métodos. Dentre estes, o método químico de precipitação pode ser citado como o mais utilizado e mais simples por requerer apenas uma fonte de zinco e um agente precipitante (DIMAPILIS et al., 2017).

### 2.4.1 Ação Antimicrobiana

A atividade antimicrobiana promovida pelo ZnO ainda não se apresenta totalmente esclarecida. De acordo com Dimapilis et al. (2018), vários mecanismos têm sido citados na literatura a respeito da ação bactericida e bacteriostática do ZnO, dentre eles pode-se citar: a formação de espécies reativas de oxigênio (ERO), liberação de íons  $Zn^{2+}$  e contato direto da partícula com a parede celular do microrganismo. A Figura 4 esquematiza as três vias de inibição.

A formação de espécies reativas de oxigênio na superfície de partículas de ZnO promovem stress oxidativo no DNA, na membrana celular e em proteínas dos microrganismos (DIMAPILIS et al., 2018). A ruptura da parede celular ocorre devido a atividade na superfície do ZnO, à qual causa a decomposição da parede celular e subsequentemente da membrana celular promovendo prejuízos que conduzem à morte da célula (PADMAVATHY; VIJAYARAGHAVAN, 2008; TIWARI et al., 2018). Uma série de estudos sugerem a formação de ERO na superfície do óxido de zinco como sendo o principal mecanismo de inibição do crescimento microbiano (LI et al., 2009; SAWAI, 2003; SAWAI et al., 1996; ZHANG et al., 2008; GORDON et al., 2011; YAMAMOTO et al., 2001; PADMAVATHY; VIJAYARAGHAVAN, 2008).

Figura 4 - Representação esquemática das vias de inibição do ZnO.



Fonte: DIMAPILIS et al. (2018).

Outra via de inibição é a liberação de íons  $Zn^{2+}$ , os quais podem permear a membrana celular e danificar componentes celulares internos (DIMAPILIS et al., 2018). Pasquet et al. (2014) obtiveram resultados de

inibição de crescimento microbiano e fúngico em testes de difusão em meio sólido e em testes em caldo e sugerem que a inibição ocorreu principalmente pela liberação de íons  $Zn^{2+}$ . Resultados semelhantes foram encontrados por Kasemets et al. (2009) em experimentos realizados em *S. cerevisiae*.

A interação direta entre nanopartículas de ZnO e a membrana celular também é reportada como um mecanismo de inibição. Heinlann et al. (2008) apontam que o óxido metálico não necessariamente precisa entrar na célula para apresentar toxicidade; de acordo com os autores, o contato entre a célula e a partícula é mais importante por causar uma mudança nas proximidades da área de contato, além de elevar a solubilização dos metais. A parede celular externa dos microrganismos apresenta carga negativa (SONOHARA et al., 1995), muito devido à grande quantidade de grupos carboxílicos e outros grupos dissociados na sua superfície (STOIMENOV et al., 2002). Partículas de ZnO, por sua vez, são carregadas positivamente e esta diferença de cargas entre bactéria e nanopartículas consiste em um mecanismo de ação antimicrobiana, uma vez que promove uma forte atração eletrostática de ligação entre as duas (STOIMENOV et al., 2002). Estudos apresentam micrografias que evidenciam que a adesão de partículas de ZnO na superfície de bactérias como *E. coli* (ZHANG et al., 2008), *S. aureus* e *P. aeruginosa* (ANN et al., 2014) promovem danos físicos irreversíveis na membrana celular destes microrganismos. Brayner et al. (2006) sugerem também que, além da perda estrutural da membrana, ocorrem mudanças na permeabilidade da célula com internalização de nanopartículas e vazamento de componentes internos.

Estudos confirmam que partículas na escala nanométrica apresentaram maior atividade antimicrobiana por possuírem elevada área superficial, o que favorece o contato com o microrganismo (JONES et al., 2008; YAMAMOTO et al., 2001; PADMAVATHY; VIJAYARAGHAVAN, 2008).

Cai et al. (2015) testaram a calcinação para expor o ZnO em nanofibras de PVA produzidas com diferentes razões de hidroxiapatita/ZnO (1/3 a 1/10). O material calcinado apresentou considerável aumento na porosidade e na área superficial, além de promover inibição no crescimento superior a 80 % para ambas as bactérias *S. aureus* e *E. coli* em ensaios realizadas em caldo.

Castro-Mayorga et al. (2017) efetuaram testes com filmes de PHBV com ZnO produzidos por três métodos: mistura seguida por extrusão, incorporação e *coating* em nanofibra eletrofiada. Ensaios com diferentes estruturas cristalinas de ZnO foram testadas contra *S. enterica*

e *L. monocytogenes*, sendo que partículas de ZnO com estrutura piramidal apresentaram melhor atividade antimicrobiana. Os filmes feitos via extrusão apresentaram dispersibilidade de ZnO inferior e consequente menor inibição microbiana pela técnica ISO 22196:2011. Ensaios microbianos realizados depois de lavagens sucessivas mostraram melhor adesão do ZnO em filmes produzidos por *coating* em fibra eletrofiada, resultados estes condizentes com as perdas de zinco obtidas no líquido das lavagens.

Petchwattana et al. (2006) avaliaram as propriedades térmicas, mecânicas e bacteriológicas de filmes produzidos por extrusão de PBS com ZnO, com razão mássica de 0 a 10 % (ZnO/PBS). Os testes microbiológicos contra *S. aureus* e *E. coli* seguiram o método do disco difusão e apresentaram halo de inibição para razões mássicas a partir de 6 %, sendo que a bactéria *S. aureus* mostrou maior sensibilidade.

## 2.5 MICRORGANISMOS PATOGÊNICOS

As bactérias são o principal grupo de microrganismos vinculados às doenças. Por pertencerem a um grande grupo de seres procariontes, estes microrganismos possuem características variadas de forma, tamanho, fator de virulência e vias de infecção (MADIGAN et al., 2010).

Uma das classificações mais comum encontrada para bactérias é a diferenciação pelo método da coloração de Gram que considera a composição e estrutura de sua membrana celular destes organismos e os classifica em Gram-positivos e Gram-negativos. As bactérias Gram-positivas se caracterizam por uma espessa camada de peptidoglicana, com ácidos teicóicos ou teicurônicos e proteínas ligadas covalentemente, características estas que lhe conferem a capacidade de ligar-se e regular a transferência de cátions pela membrana (TORTORA; FUNKE; CASE, 2010; SONOHARA et al., 1995).

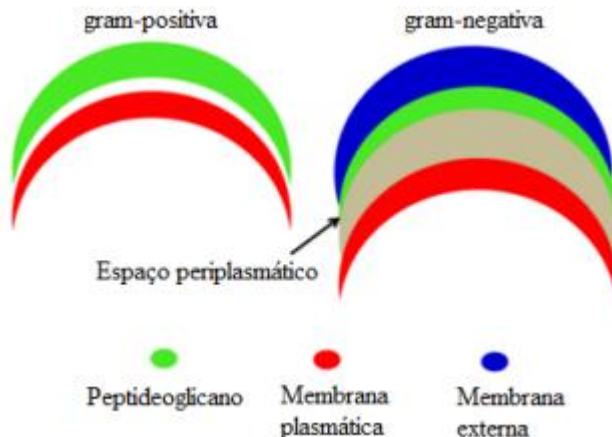
Por outro lado, bactérias Gram-negativas são conhecidas por apresentarem uma menor camada de peptidoglicana, ausência de ácidos teicóicos e uma camada externa de lipopolissacarídeos, lipoproteínas e fosfolipídios. Entre a membrana plasmática e a membrana externa destas bactérias encontra-se o periplasma, um fluido com elevada concentração de proteínas de transporte e enzimas de degradação que atuam contra agentes antimicrobianos (TORTORA; FUNKE; CASE, 2010; SONOHARA et al., 1995).

O conhecimento da parede celular possui importância pois as suas características de hidrofiliidade e propriedades elétricas estão estritamente relacionadas com sua adesão às superfícies sólidas (SONOHARA et al.,



1995). A Figura 5 apresenta um esquema da diferença estrutural das membranas celulares de bactérias Gram-positivas e Gram-negativas.

Figura 5 - Esquema ilustrativo da diferença estrutural das membranas celulares de bactérias.



Fonte: TORTORA; FUNKE; CASE (2010).

A bactéria *Staphylococcus aureus* se caracteriza como uma bactéria Gram-positiva, de forma esférica do grupo estafilococos com aproximadamente 0,5 a 1,5  $\mu\text{m}$  de diâmetro, imóveis e não-esporulados, sendo encontrada naturalmente na pele e nas fossas nasais de pessoas saudáveis. Embora este microrganismo faça parte da flora humana é possível que a *S. aureus* se torne patogênico e desencadeie uma variedade de infecções, podendo estas serem simples como espinhas e furúnculos ou graves como pneumonia e meningite (MADIGAN et al., 2010; TRABULSI et al., 1999; JAY, 2005).

A patogenicidade da *S. aureus* não se restringe à sua fácil associação e disseminação em tecidos, mas também à geração e liberação de componentes como enzimas e toxinas, estas chamadas enterotoxinas. As enterotoxinas estafilocócicas são proteínas simples, porém resistentes às enzimas proteolíticas gástricas e jejuais e, devido a isso, permanecem intactas após passar pelo trato digestivo. Uma vez no intestino, estas toxinas estimulam a produção de citocinas pelos linfócitos T, ativando uma resposta inflamatória que resulta em gastroenterite. A *S. aureus* produz variados sorotipos de enterotoxinas, sendo a mais comum a enterotoxinas A que, por ser termoestável, não sofre degradação no

processo de pasteurização de alimentos (MADIGAN et al., 2010; TRABULSI et al., 1999; JAY, 2005).

A bactéria *Escherichia coli* é uma bactéria Gram-negativa, não-esporulada, fermentadora de açúcares, anaeróbia facultativa, podendo ou não apresentar flagelo. Apresenta forma de bacilo com aproximadamente 2 µm de comprimento e 0,25 a 1 µm de diâmetro. Por fazer parte da flora intestinal, a *E. coli* é geralmente encontrada em seres humanos e animais de sangue quente, no entanto, dentre as várias *E. coli* existentes apenas algumas apresentam patogenicidade. A ingestão de alimentos crus ou mal processados expostos à contaminação podem causar infecções no trato urinário, podendo causar doenças alimentares graves devido a liberação de toxinas (TORTORA; FUNKE; CASE, 2010; MADIGAN et al., 2010).

Agentes antimicrobianos eficazes e comumente usados contra esta bactéria são os derivados da penicilina, no entanto o uso excessivo de antibióticos tem promovido a geração de microrganismos resistentes, dificultando o combate de infecções bacterianas. A resistência microbiana à fármacos pode estar relacionada a mecanismos como a inativação do antibiótico por enzimas, o desenvolvimento de uma via bioquímica resistente, o bombeamento para fora da célula e alteração do alvo (TORTORA; FUNKE; CASE, 2010; MADIGAN et al., 2010).

## 2.6 CONCLUSÃO DO ESTADO DA ARTE

Frente ao exposto, é possível visualizar uma lacuna na literatura no que tange a eletrofiação da PEI associada com a incorporação de compostos bioativos e de lenta liberação. A produção de não tecidos via eletrofiação, que objetivam o desenvolvimento de materiais multifuncionais associados aos produtos da indústria de tecnologia têxtil, também apresenta carência de estudos.

Durante a revisão deste trabalho não foram encontrados artigos que relatam a utilização da PEI associada a funcionalização com óxidos antimicrobianos. Uma vez caracterizada como um polímero de alta performance, a PEI abre espaço para uma variedade de aplicações que podem ser beneficiadas com o emprego de suas propriedades como alta resistência térmica, química e mecânica.

O setor têxtil é responsável por movimentar grande parcela da economia do estado de Santa Catarina, além de ser reconhecido mundialmente pela qualidade dos produtos que manufatura. O desenvolvimento e aprimoramento da tecnologia têxtil pode colocar o Brasil à frente em relação a grandes potências deste setor, como por exemplo, alguns países asiáticos. Desta forma, a associação de não

tecidos com compostos bioativos e biocompatíveis se apresenta como uma oportunidade de inovação que eleva o valor de mercado dos produtos nacionais.



## 3 MATERIAL E MÉTODOS

### 3.1 MATERIAIS

O agente antimicrobiano utilizado foi o óxido de zinco em nanopartículas (99% < 100 nm, marca Sigma-Aldrich). O material utilizado como matriz polimérica para formação da solução a ser eletrofiada foi o polímero PEI (polieterimida, marca Sigma-Aldrich), com massa específica 1,27 g.mL<sup>-1</sup> e índice de fluidez 9 g.10<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup> (337 °C.6,6kg<sup>-1</sup>). Os solventes utilizados foram dimetilformamida (DMF, marca Sigma-Aldrich) e tetrahidrofurano (THF, marca Neon).

Os meios de cultura utilizados durante os testes microbiológicos foram: Ágar Müeller-Hinton (marca Kasvi), Ágar padrão de contagem – PCA (marca Kasvi), Caldo infusão de cérebro e coração – BHI (marca Kasvi). O efeito antimicrobiano do óxido de zinco foi testado contra a bactéria Gram-positiva *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) e a bactéria Gram-negativa *Escherichia coli* (ATCC 25922).

### 3.2 ELETROFIAÇÃO E PRODUÇÃO DOS NÃO TECIDOS

O aparato experimental da eletrofiação utilizado na produção de fibras consiste em uma bomba de infusão (marca Insight) com vazão controlada (0,01 até 999,99 µL.h<sup>-1</sup> ou µL.min<sup>-1</sup>), um coletor cilíndrico metálico com 15 cm de largura e 8 cm de diâmetro envolto com papel alumínio para deposição do material produzido, um agitador mecânico com controle de velocidade para promover a rotação do coletor e uma fonte de tensão com regulagem de tensão entre 0 e 30 kV. A solução polimérica foi eletrofiada com auxílio de uma seringa plástica de 5 mL conectada a uma agulha metálica (22G x 3 ½ in, marca BD).

A solução de polieterimida para o processo de eletrofiação foi obtida pela diluição do polímero em uma mistura dos solventes DMF e THF, sendo a relação em massa entre estes solventes de 80 e 20%, respectivamente. A relação entre a massa de polímero e a massa de solvente também foi fixada em 15% para todos os experimentos. Soluções com diferentes concentrações de óxido de zinco foram obtidas pela adição do nano pó na solução; a relação mássica entre óxido de zinco e polímero variou entre 0 a 50%, caracterizando a faixa de estudo. O processo de diluição do polímero ocorreu em frasco vedado sob vigorosa agitação em temperatura ambiente por 2 dias.

Não tecidos com óxido de zinco nas relações mássicas 0, 10, 30 e 50% foram produzidas via eletrofiação utilizando como parâmetros

experimentais: vazão de solução, tensão entre coletor e agulha e a distância entre coletor e agulha de  $2,5 \text{ mL.h}^{-1}$ , 20 kV e 17 cm, respectivamente. Estes parâmetros foram determinados em experimentos prévios pelo grupo que visavam a estabilidade do processo e a produção de não tecidos sem contas. O processo de eletrofiação foi conduzido em temperatura ambiente com umidade relativa controlada em 60%. A Figura 6 apresenta uma fotografia do aparato experimental utilizado.

Figura 6 - Imagem do aparato experimental utilizado para eletrofiação.



Fonte: o Autor (2018).

### 3.2.1 Tratamento dos Não Tecidos

Após a produção, os não tecidos foram tratados por ablação à laser e corrosão com solventes com o objetivo de melhorar a exposição do óxido de zinco incorporado em seu interior.

A técnica de ablação via laser de baixa intensidade foi realizada no Instituto SENAI de Inovação em Processamento a Laser localizado na cidade de Joinville, SC. O laser utilizado nos experimentos foi o modelo G4 Pulsed Fibre fabricado pela SPI Lasers UK. As seguintes condições de operação do laser foram aplicadas: forma de onda contínua, comprimento de onda do feixe de  $1,059\text{-}1,065 \text{ }\mu\text{m}$ , frequência de repetição do pulso de 70 kHz e velocidade de escaneamento de  $400 \text{ mm.s}^{-1}$ . A intensidade do laser aplicada nos não tecidos foi determinada variando a intensidade do laser (5 a 15%) com posterior avaliação por microscopia eletrônica de varredura (HITACHI, TM3030).

Para a técnica de corrosão por solvente, amostras de não tecidos foram submetidos a uma mistura de solventes visando a afloração do

óxido de zinco. O volume de 1 mL da mistura de DMF e álcool etílico na relação volumétrica 1:1 foi utilizado para aplicação sobre as amostras. Após aplicação do solvente as amostras foram deixadas para secagem em temperatura ambiente durante 24 h e, posteriormente, submetidas em estufa à 35 °C para evaporação do líquido remanescente.

### 3.3 CARACTERIZAÇÕES

A caracterização das partículas de ZnO foi realizada pela técnica de Difração de Raio X (DRX). A análise de DRX foi realizada no Laboratório Nanotec no Departamento de Engenharia Civil da UFSC em difratômetro de raios X (Modelo Miniflex II, Rigaku), operando a 30 kV e 15 mA e utilizando como radiação incidente CuK ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). O intervalo de medida  $2\theta$  entre 20 e 80° com incrementos de 0,02 ° a cada 1 s. O tamanho das partículas foi determinado pela técnica de dispersão de luz dinâmica (DLS). A análise foi realizada no Laboratório LINDEN no departamento de Engenharia Química da UFSC em Zetasizer Nano (Malvern), sendo a amostra constituída por solução de 0,5 g.L<sup>-1</sup> de ZnO em água destilada.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a espectroscopia por dispersão de energia (EDS) caracterizam-se como importantes análises morfológicas e composicionais de amostras relativamente grandes. O MEV produz imagens em alta resolução para verificação das propriedades superficiais, microestruturais e conformacionais, enquanto que o EDS fornece uma indicação da composição química em determinados pontos da superfície das amostras. De forma semelhante a outros equipamentos de microscopia eletrônica o MEV se utiliza da interação entre um feixe de elétrons e a amostra para formação de imagens com aparência tridimensional. Quando o feixe de elétrons incide sobre a amostra ocorre o espalhamento elástico, em que há mudança na trajetória dos elétrons com manutenção de sua energia cinética, e espalhamento inelástico, em que ocorre transferência de energia do elétron para a amostra. Com o auxílio de um detector os elétrons são coletados para definição da superfície amostral (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

A avaliação morfológica e composicional das fibras foi verificada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a espectroscopia por dispersão de energia (EDS), respectivamente. O equipamento utilizado para as análises de MEV e EDS sobre os não tecidos foi o MEV HITACHI, modelo TM3030 associado com EDS do Laboratório CERMAT, do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSC. Nos

ensaios, as amostras foram fixadas em suportes metálicos (*stubs*) com auxílio de fita dupla face de carbono. Posteriormente, o material foi submetido ao recobrimento por uma fina camada de ouro. As imagens foram coletadas com ampliação de 500 e 5000 vezes com voltagem de aceleração 15 kV. Para as análises de EDS uma ampliação de 100 vezes foi utilizada com o mesmo valor de 15 kV como voltagem de aceleração. A distribuição em percentagem mássica de quatro elementos: zinco, oxigênio, nitrogênio e carbono, foram coletadas em três diferentes pontos na superfície da amostra.

As imagens com ampliação de 5000 vezes foram utilizadas para medição do diâmetro médio dos não tecidos utilizando-se do software ImageJ 1.48v (Wayne Rasband, USA).

Os átomos constituintes da matéria apresentam-se em constante movimentos devido a vibrações oriundas de diversas fontes. Estas vibrações são dependentes da estrutura e simetria molecular que varia para cada substância. Após a incidência de um feixe de energia radiante com intensidade conhecida sobre uma amostra e a análise do feixe transmitido pode-se observar intensidades menores em determinados comprimentos de onda, o que indica que ligações químicas da amostra são capazes de absorver certas frequências específicas. A metodologia de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é baseada nestes fenômenos de absorção de energia pelas moléculas, ou seja, na verificação de frequência e intensidade de radiação infravermelha absorvida no momento em que um feixe neste comprimento de onda transpassa ou reflete em uma amostra que pode ser gasosa, líquida ou sólida (CANEVAROLO JUNIOR, 2006).

A análise de FTIR foi realizada na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC, sendo o espectrômetro utilizado um equipamento Agilent, modelo Carry 660. Para as análises foi utilizado o acessório de refletância total atenuada horizontal (ATR) com o cristal de selenito de zinco (ZnSe) do equipamento. Os espectros dos não tecidos foram obtidos na faixa de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , sendo a resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e com 28 varreduras acumuladas para formação do espectro final. As amostras foram colocadas diretamente sobre o cristal e um espectro inicial de *background* do ar foi realizado objetivando descontar a interferência dos componentes do ar nos resultados.



### 3.4 ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS

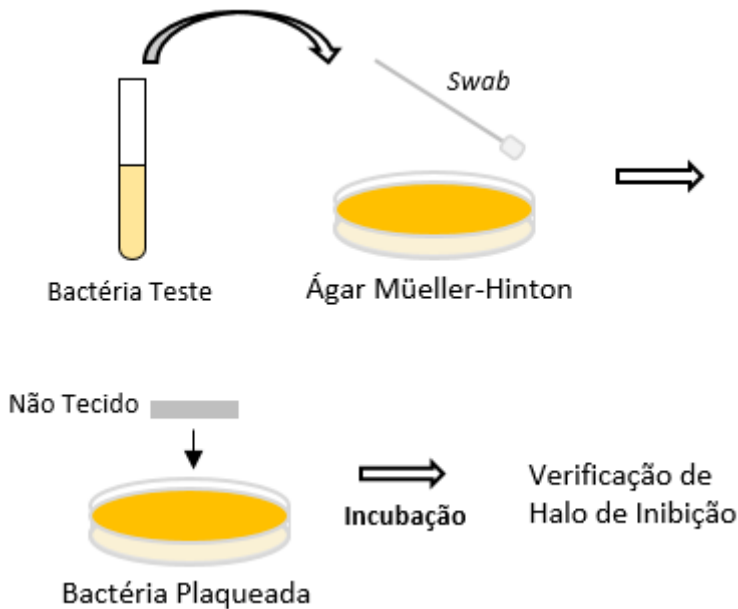
Para o crescimento microbiano, três alçadas da bactéria teste foram adicionadas em 5 mL de caldo BHI e mantidas em estufa bacteriológica (marca FANEM, modelo 002 CB) a  $37 \pm 1$  °C durante 24 h previamente aos testes. A escala nefelométrica de MC Farland, que relaciona a turvação da suspensão por meio de sua absorvância com a concentração de bactérias no meio, foi utilizada para o ajuste da concentração do inóculo. Para tal, a suspensão desejada com  $10^8$  UFC.mL<sup>-1</sup> foi obtida com uma absorvância entre 0,08 e 0,1 utilizando-se de espectrofotômetro (marca Femto, modelo Cirrus 80) com comprimento de onda de 625 nm. Diferentes suspensões bacterianas foram obtidas por meio de diluições sucessivas em água salina estéril (0,9%).

#### 3.4.1 Método de Difusão em Ágar com Não Tecidos

O método de difusão em ágar foi realizado com não tecidos nas relações mássicas de 0 a 50% (ZnO/PEI). O Ágar Mueller-Hinton foi utilizado por ser recomendado como meio de cultura sólido para Padronização do Testes de Sensibilidade a Antimicrobianos por Disco-difusão (Norma M2-A8, NATIONAL COMMITTEE FOR CLINICAL LABORATORY STANDARDS).

Amostras de não tecidos de 1 cm<sup>2</sup> foram esterilizadas com auxílio de lâmpada UV durante uma hora em ambos os lados e, posteriormente, sobrepostas em ágar Mueller-Hinton previamente inoculado com a bactéria teste na suspensão de  $10^8$  UFC.mL<sup>-1</sup> via plaqueamento em superfície com *swab*. Após o plaqueamento, as amostras foram mantidas em estufa bacteriológica na temperatura de  $37 \pm 1$  °C durante 24 h. O ensaio foi realizado em duplicata conforme esquema ilustrativo demonstrado na Figura 7.

Figura 7 - Esquema representativo do experimento de Disco Difusão.



Fonte: o Autor (2018).

### 3.4.2 Curvas de Morte Bacteriana

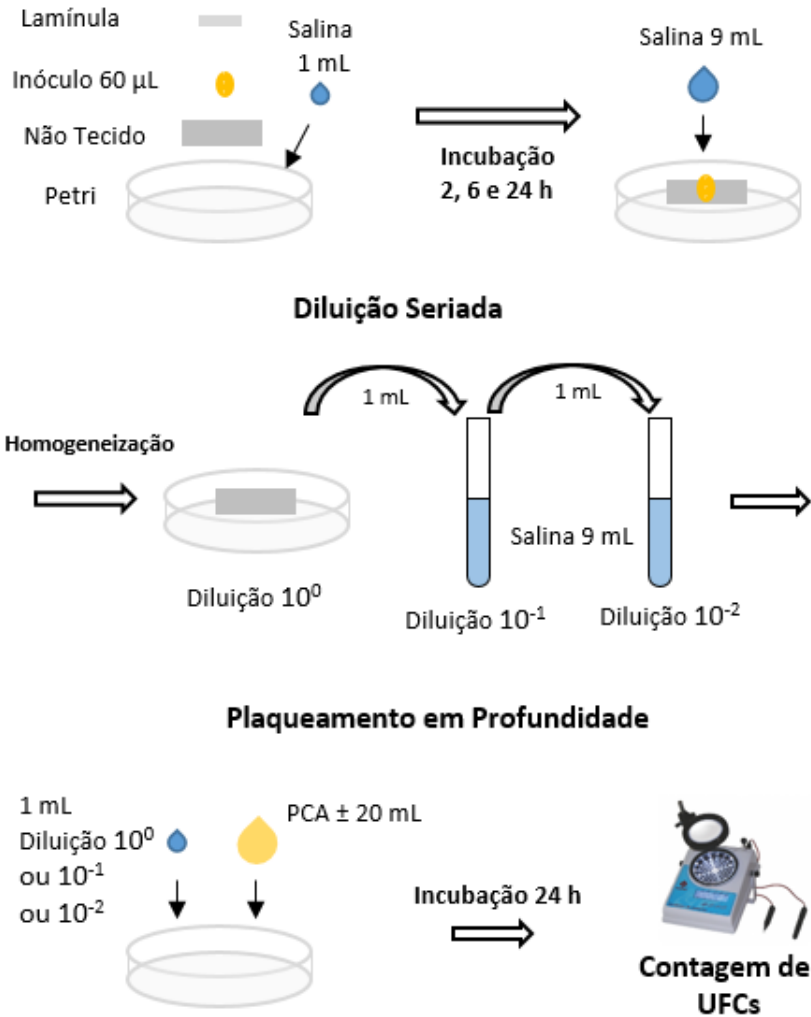
As cinéticas de curva de morte foram realizadas para os não tecidos nas relações mássicas de 0 a 50% (ZnO/PEI) sem tratamento, com tratamento à laser e com tratamento com solvente, sendo o procedimento uma adaptação da ISO 22196-2007. Para os experimentos, uma solução de caldo nutriente foi preparada com 3,0 g de extrato de carne, 10,0 g de peptona e 5,0 g de cloreto de sódio em 1000 mL de água destilada, conforme indicado na ISO referência.

Para a realização dos experimentos amostras de não tecidos de 40x40 mm<sup>2</sup> foram colocadas em placas de petri e esterilizadas com auxílio de lâmpada UV durante 1 h em ambos os lados. Na posição central de cada não tecido adicionou-se 60 µL de suspensão bacteriana com concentração entre 10<sup>5</sup> e 10<sup>6</sup> UFC.mL<sup>-1</sup> em solução caldo nutriente na diluição 1 para 500. Esta suspensão foi sobreposta por uma lamínula de vidro nas dimensões de 24x24 mm<sup>2</sup> objetivando forçar e aumentar o contato entre a suspensão e o não tecido. Com o objetivo de manter a umidade favorável para o crescimento microbiano, 1 mL de solução

salina estéril (0,9%) foi adicionado nas bordas da placa de petri, tomando o cuidado para que este líquido não entrasse em contato com o material em teste. A condição de temperatura e máximo tempo decorrido foram de  $37 \pm 1$  °C e 24 h, respectivamente.

O declínio na concentração de células foi avaliado para quatro diferentes tempos 0, 2, 6 e 24 h, sendo que para cada ponto retirou-se uma amostra e adicionou-se 9 mL de solução salina na placa de petri para devida homogeneização do material durante 2 min (diluição  $10^0$ ). Em seguida efetuou-se as diluições  $10^{-1}$  e  $10^{-2}$  e o material seguiu para a contagem microbiana convencional por plaqueamento em profundidade. Neste procedimento, um mL de cada diluição foi adicionado em placas de petri descartáveis juntamente com aproximadamente 20 mL de ágar PCA, após rápida homogeneização e solidificação do ágar as amostras foram inseridas em incubadora a  $37 \pm 1$  °C durante 24 h. Depois de decorrido o tempo de incubação realizou-se a contagem de células viáveis com auxílio de um contador de colônias (marca Quimis). Os ensaios de curva de morte foram realizados em duplicata para não tecidos sem tratamento, com tratamento à laser e com tratamento com solvente como demonstrado na Figura 8.

Figura 8 - Esquema representativo do experimento de Curva de Morte.



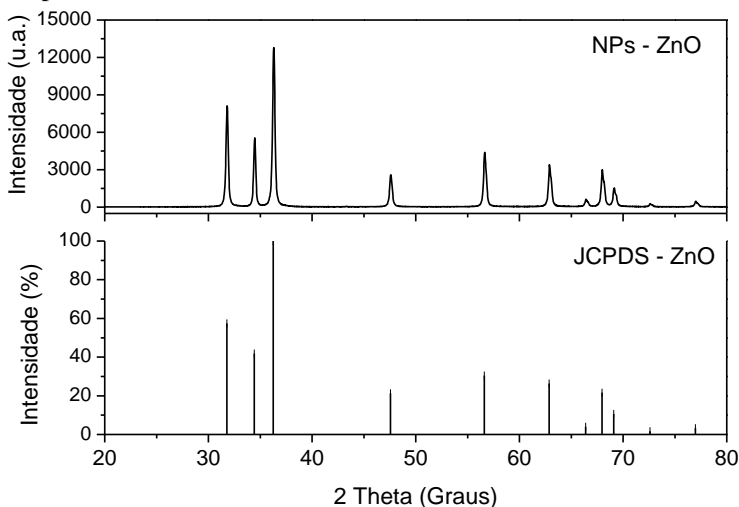
Fonte: o Autor (2018).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DO ÓXIDO DE ZINCO

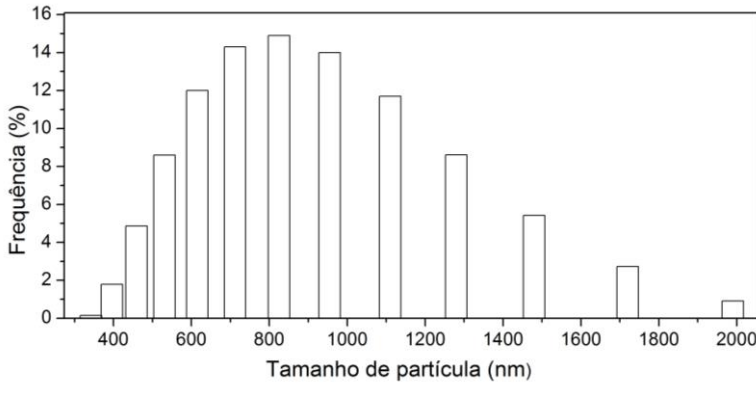
O difratograma da amostra, bem como o padrão de difração para partículas de ZnO provido pela *Joint Committee on Powder Diffraction Standards – JCPDS, International Centre for Diffraction Data*, código de referência 01-089-0511 são apresentados na Figura 9. Os resultados do difratograma confirmam a estrutura hexagonal wurtzita das nanopartículas de ZnO. Os parâmetros estruturais encontrados  $a = 3,2490 \text{ \AA}$  e  $c = 5,2052 \text{ \AA}$  se encontram dentro da faixa característica para o ZnO e a relação  $c/a = 1,6021$  indica o grupo espacial  $P6_3mc$ . Os resultados coincidentes entre os difratogramas apresentados, sem a presença de diferentes fases, evidenciam a pureza do nano pó.

Figura 9 - Difratogramas de Raio X das nanopartículas de ZnO e da carta padrão JCPDS.



A distribuição de frequência de tamanho das partículas de ZnO obtidas por DLS é apresentada na Figura 10. O histograma apresenta a predominância de diâmetros entre 700 e 1000 nm, cerca de 45% das partículas, com valores totais que variam de 300 nm até 2000 nm. Estes resultados mostram a formação de aglomerados de ZnO no meio utilizado no teste.

Figura 10 - Histograma de distribuição de tamanho das partículas de ZnO.



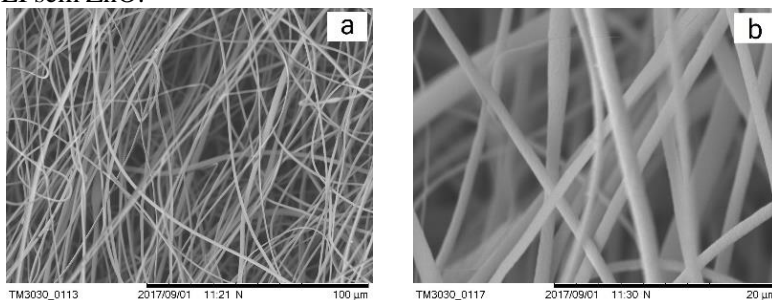
#### 4.2 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ÓXIDO DE ZINCO

Os não tecidos produzidos por eletrofição com a solução polimérica contendo o inibidor microbiano óxido de zinco, os solventes DMF e THF e o polímero polieterimida resultaram em fibras maleáveis com alta opacidade, mesmo na ausência do inibidor.

O aumento na concentração de óxido de zinco promoveu aumento na viscosidade da solução, causando entupimento da agulha e a não formação do cone de Taylor, inviabilizando o processo para soluções com relação mássica ZnO/PEI maior que 50%.

A Figura 11 apresenta micrografias dos não tecidos produzidos pelo processo de eletrofição sem a presença de óxido de zinco. Observa-se fibras de dimensões regulares, com diâmetro médio de  $1,19 \pm 0,26 \mu\text{m}$  sem a presença de contas, fator este determinante para a definição final dos parâmetros de eletrofição.

Figura 11 - Imagens obtidas por MEV da superfície do não tecido de PEI sem ZnO.



As micrografias do não tecido com três diferentes concentrações de ZnO foram obtidas por MEV e podem ser visualizadas nas Figuras 12, 13 e 14 com dois níveis de ampliação. As fibras apresentaram diâmetro regular na região micrométrica de  $0,91\pm 0,24$ ,  $1,08\pm 0,44$  e  $0,97\pm 0,27$   $\mu\text{m}$  para não tecidos com razões mássicas de 10, 30 e 50%, respectivamente, sendo perceptível a presença das partículas como pontos brancos na superfície da fibra na ampliação de 5000 vezes. Para a razão mássica de 10% de ZnO percebe-se a texturização das fibras ao longo da extensão da mesma. O incremento na quantidade de óxido de zinco em suspensão produz um aumento na rugosidade do material, com aparecimento de contos que aumentam em quantidade conforme aumenta a concentração de ZnO. Esse efeito pode ser causado pelo aumento gradual da viscosidade da solução polimérica que causa mudanças na taxa de evaporação dos solventes com entrelaçamento do polímero (SHENOY et al, 2005) e dificuldade na continuação do jato de solução (HSU; SHIVKUMAR, 2004). Para as três concentrações da faixa de estudo o inibidor microbiano apresenta dispersão uniforme na superfície do material indicando que as rugosidades da fibra não representam aglomeração preferencial de nanopartículas nas fibras.

Figura 12 - Imagens obtidas por MEV da superfície do não tecido de PEI incorporado com 10% de ZnO.

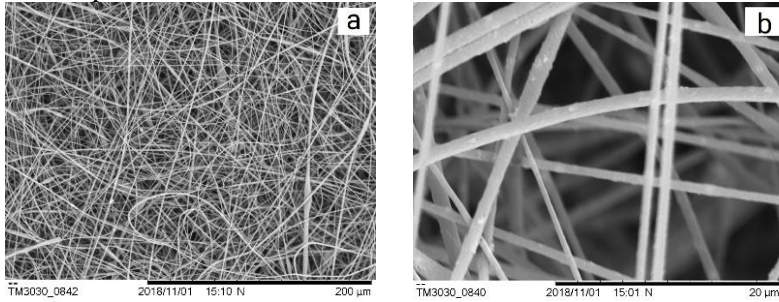


Figura 13 - Imagens obtidas por MEV da superfície do não tecido de PEI incorporado com 30% de ZnO

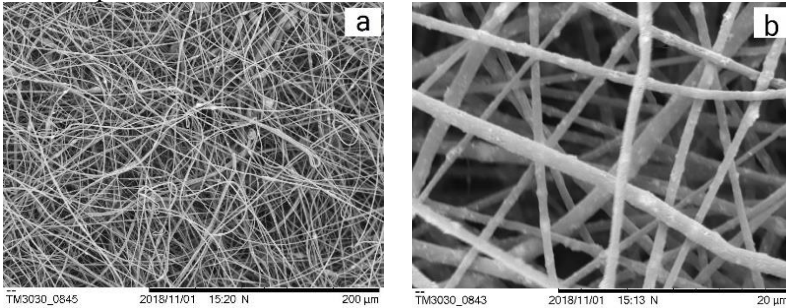
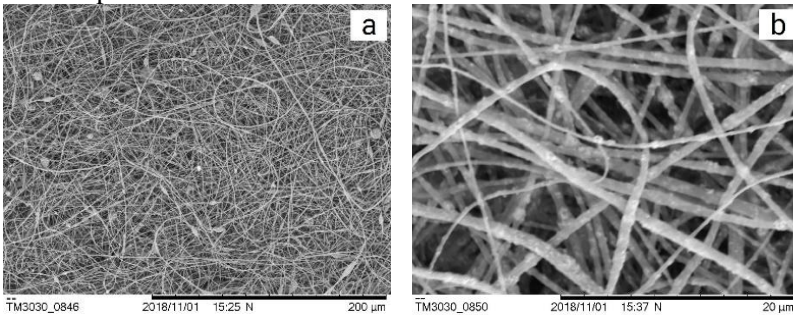


Figura 14 - Imagens obtidas por MEV da superfície do não tecido de PEI incorporado com 50% de ZnO.





### 4.3 INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS SUPERFICIAIS

As Figuras 15, 16 e 17 apresentam micrografias dos não tecidos submetidos ao tratamento à laser nas três diferentes concentrações de ZnO. Em relação à potência do laser aplicada à superfície do não tecido foi observado que, para as potências de 10 e 15%, houve queima da amostra ou degradação excessiva, sendo assim, a intensidade do laser em 5% foi fixada para todas as fibras. Em relação a concentração de óxido de zinco, para a razão mássica de 50%, quando comparado com o não tecido sem tratamento foi possível observar regiões de deformação das fibras (como indicado na Figura 17) mesmo quando em baixa intensidade de laser (5%). Esta deformação provavelmente se deva ao aquecimento promovido pela aplicação do laser, uma vez que deformações mais elevadas foram constatadas em ensaios com laser em maior intensidade.

Após tratamento à laser, os diâmetros médios das fibras calculados foram  $0,98 \pm 0,17$ ,  $0,76 \pm 0,25$  e  $0,68 \pm 0,28$   $\mu\text{m}$  para as razões mássicas de 10, 30 e 50%, respectivamente. Isto representa uma diminuição nominal do diâmetro de até  $\approx 30\%$  com relação à fibra sem tratamento.

As Figuras 18, 19 e 20 mostram as micrografias dos não tecidos submetidos ao tratamento com os solvente DMF e etanol, que teve por objetivo a dissolução da camada superficial das fibras e conseqüente exposição de ZnO. Este tratamento, no entanto, acarretou na aglomeração das fibras como pode ser visualizado nas micrografias, o que pode ter influenciado na redução da área superficial do material. Os diâmetros estimados foram  $0,77 \pm 0,16$ ,  $1,03 \pm 0,28$  e  $0,84 \pm 0,33$   $\mu\text{m}$  para as razões mássicas de 10, 30 e 50%, respectivamente. Indicando uma diminuição nominal do diâmetro de fibra até  $\approx 20\%$  com relação à fibra sem tratamento, perda inferior comparada com o tratamento à laser.

Figura 15 - Imagens obtidas por MEV da superfície do não tecido de PEI submetida a laser e incorporada com 10% de ZnO.

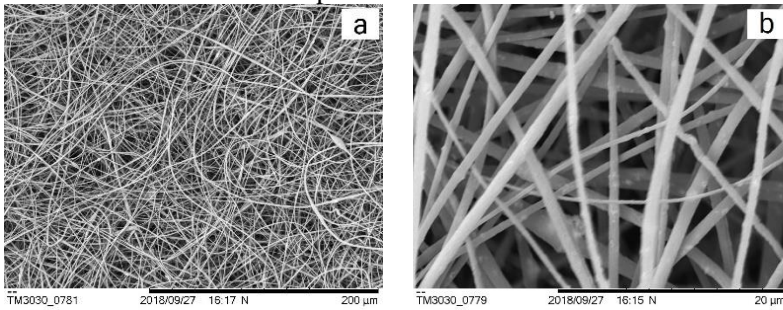


Figura 16 - Imagens obtidas por MEV da superfície do não tecido de PEI submetida a laser e incorporada com 30% de ZnO.

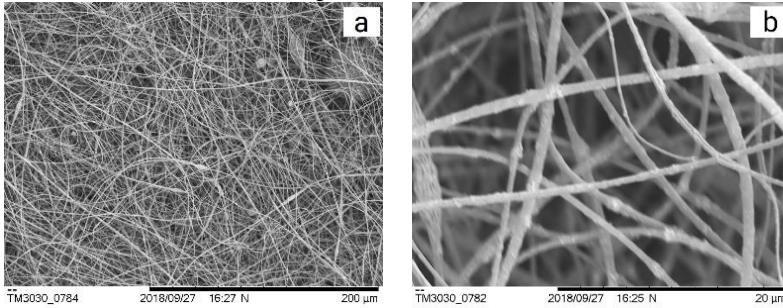


Figura 17 - Imagens obtidas por MEV da superfície do não tecido de PEI submetida a laser e incorporada com 50% de ZnO.

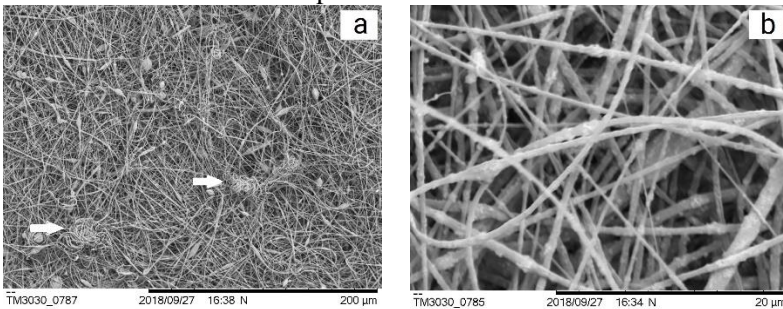


Figura 18 - Imagens obtidas por MEV da superfície do não tecido de PEI submetida a solvente e incorporada com 10% de ZnO.

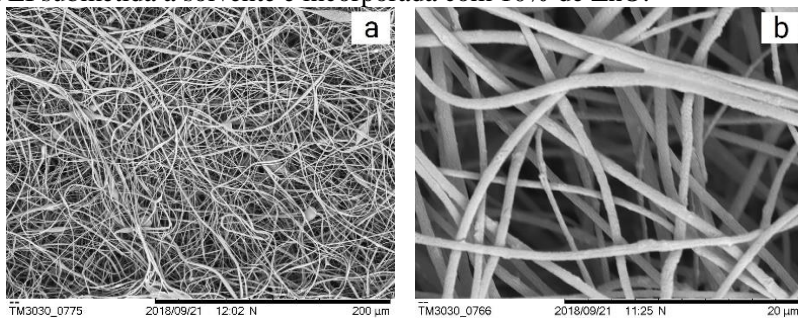


Figura 19 - Imagens obtidas por MEV da superfície do não tecido de PEI submetida a solvente e incorporada com 30% de ZnO.

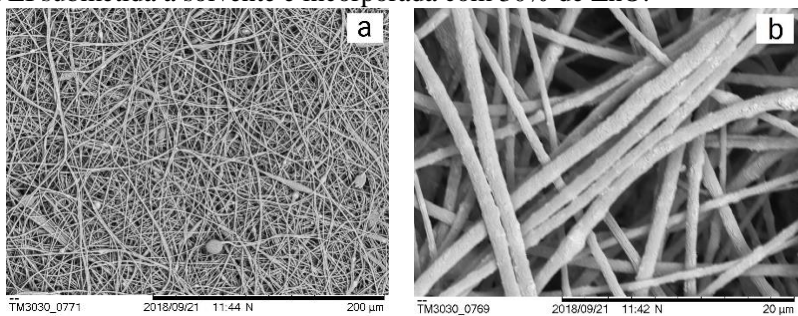
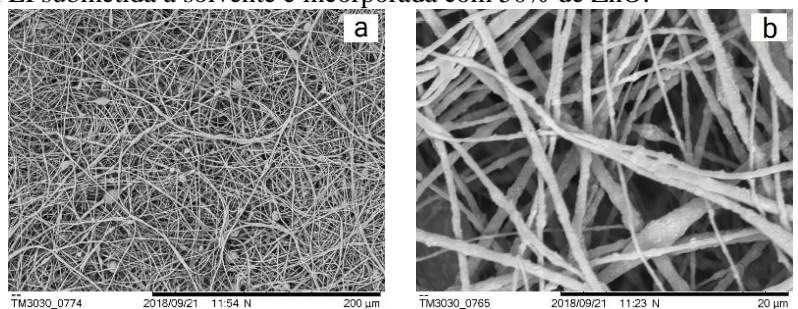


Figura 20 - Imagens obtidas por MEV da superfície do não tecido de PEI submetida a solvente e incorporada com 50% de ZnO.



A Tabela 2 apresenta os diâmetros médios dos não tecidos produzidos e tratados. Os valores se encontram em torno de 1  $\mu\text{m}$ , sendo a variação indicada pelo desvio padrão associado a 12 leituras na mesma micrografia. Esta variação se deve muito a irregularidades ao longo da fibra, resultado este causado por diferenças na volatilização dos solventes (HSU; SHIVKUMAR, 2004). Como discutido anteriormente, percebe-se uma redução nos valores médios de diâmetro das fibras nos dois tratamentos empregados, o que indica a efetividade na remoção da quantidade de material polimérico das fibras.

Tabela 2 - Diâmetros dos não tecidos produzidos sem tratamento (T1), tratados à laser (T2) e tratados com solvente (T3).

| ZnO/PEI (%) | T1 ( $\mu\text{m}$ ) | T2 ( $\mu\text{m}$ ) | T3 ( $\mu\text{m}$ ) |
|-------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 10          | 0,91 $\pm$ 0,24      | 0,98 $\pm$ 0,17      | 0,77 $\pm$ 0,16      |
| 30          | 1,08 $\pm$ 0,44      | 0,76 $\pm$ 0,25      | 1,03 $\pm$ 0,28      |
| 50          | 0,97 $\pm$ 0,27      | 0,68 $\pm$ 0,28      | 0,84 $\pm$ 0,33      |

Os resultados de EDS obtidos apresentam a massa percentual dos elementos carbono, nitrogênio, oxigênio e zinco do material em estudo. A Tabela 3 apresenta os dados de massa percentual para os não tecidos produzidos com ZnO, tratadas à laser e com solvente. Observa-se, como esperado, o aumento gradual da concentração de zinco detectada no não-tecido, diretamente proporcional ao aumento do percentual do inibidor adicionado à solução polimérica. Fica visível que o acréscimo de zinco no material promove o decaimento das concentrações de carbono e nitrogênio, que dão espaço para a presença das partículas. Por outro lado, as concentrações de oxigênio não decresceram com adição de ZnO, o que pode ser explicado pelo oxigênio presente no óxido adicionado.

Considerando a voltagem de 15 kV aplicada nas análises de EDS a profundidade aproximada de penetração do laser nas amostras poliméricas foi de 1  $\mu\text{m}$  (WASSILKOWSKA et al., 2014). A partir disso, é possível extrair conclusões sobre a condição de exposição do óxido de zinco na região superficial do material que sofreu tratamento. Comparando os resultados de massa percentual do componente zinco entre os não tecidos (Tabela 3) com suas versões expostas ao laser não apresentam diferenças significativas, sendo estas abrangidas pelo desvio padrão do ensaio. Comparando os dados de zinco do não tecido e do não tecido exposto ao solvente, foi observado um aumento na concentração superficial do zinco, indicando uma maior efetividade deste tratamento

em relação ao tratamento à laser na exposição das partículas de ZnO, concentrando-as na superfície da fibra.

O baixo desvio padrão obtido entre os dados e massa percentual do elemento zinco em todos os pontos em que este foi analisado, evidenciam a alta dispersão das partículas no interior das fibras poliméricas. Outros elementos encontrados durante as análises (como ouro e impurezas) não foram considerados para o cálculo percentual da composição mássica do material.

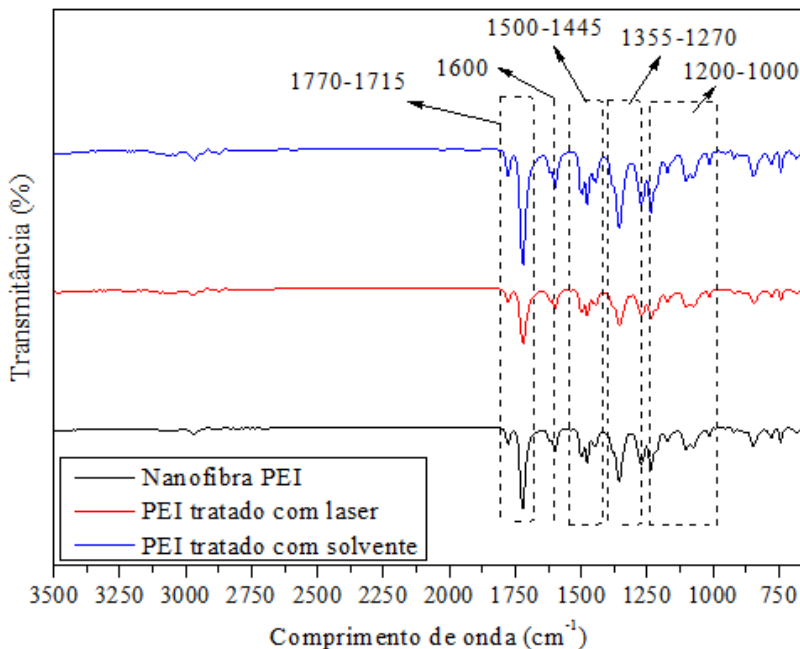
Tabela 3 - Resultados percentuais mássicos de EDS dos não tecidos incorporadas com nanopartículas de ZnO.

| <b>Não tecido</b>                      |                |                   |                 |              |
|--|----------------|-------------------|-----------------|--------------|
| <b>ZnO/PEI</b>                         | <b>Carbono</b> | <b>Nitrogênio</b> | <b>Oxigênio</b> | <b>Zinco</b> |
| <b>10%</b>                             | 57,81±0,81     | 17,95±0,80        | 18,39±1,42      | 5,85±0,29    |
| <b>30%</b>                             | 54,53±4,67     | 14,69±6,24        | 17,47±1,26      | 13,31±0,64   |
| <b>50%</b>                             | 47,69±1,00     | 15,54±1,41        | 18,12±0,42      | 18,65±0,80   |
| <b>Não tecido tratado à laser</b>      |                |                   |                 |              |
| <b>ZnO/PEI</b>                         | <b>Carbono</b> | <b>Nitrogênio</b> | <b>Oxigênio</b> | <b>Zinco</b> |
| <b>10%</b>                             | 55,09±0,44     | 19,76±0,45        | 19,14±0,47      | 6,01±0,10    |
| <b>30%</b>                             | 52,40±3,66     | 15,41±5,42        | 19,40±1,65      | 12,80±0,29   |
| <b>50%</b>                             | 49,67±2,83     | 12,91±1,73        | 18,82±1,88      | 18,60±1,17   |
| <b>Não tecido tratado com solvente</b> |                |                   |                 |              |
| <b>ZnO/PEI</b>                         | <b>Carbono</b> | <b>Nitrogênio</b> | <b>Oxigênio</b> | <b>Zinco</b> |
| <b>10%</b>                             | 54,96±2,94     | 19,99±2,65        | 18,99±0,68      | 6,07±0,55    |
| <b>30%</b>                             | 54,75±3,74     | 13,03±3,85        | 17,92±0,06      | 14,31±0,74   |
| <b>50%</b>                             | 52,12±1,76     | 8,30±2,72         | 18,68±0,09      | 20,90±0,93   |

A Figura 21 apresenta o espectro de FTIR para os não tecidos com ZnO sem tratamento, com tratamento à laser e com tratamento com solvente. Podem ser observados picos característicos para ligações C=O de amida em 1735 cm<sup>-1</sup> (KEBRIA; JAHANSHAH; RAHIMPOUR, 2015; PITCHAN et al., 2017) e estiramento da ligação C=C aromática em 1600-1592 cm<sup>-1</sup> (XIN et al., 2014; HATUI et al., 2015). Picos de vibrações do grupo metileno C-H são observados entre 1520 e 1432 cm<sup>-1</sup> (ZHAN et al., 2006), picos de alongamento e deformação do grupo C-N identificado entre os valores de 1355 e 1270 cm<sup>-1</sup> (XIN et al., 2014; LEE et al., 2016) e ainda vibrações de alongamento de C-O localizado no pico

entre 1200 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  (PITCHAN et al., 2017). Estes resultados espectrais confirmam a presença estrutural do polímero PEI.

Figura 21 - Espectro de FTIR para não tecidos com óxido de zinco, tratadas com laser e tratadas com solvente.



Como pode ser visualizado na Figura 21 nenhuma diferença na posição, bem como aparecimento ou ausência de picos ao longo dos espectros das fibras tratadas foram observados, quando estes são comparados com o espectro da fibra sem tratamento. Este resultado indica que os tratamentos não apresentaram influência sobre as ligações químicas presentes na superfície do material.

O sinal no espectro que representa o ZnO, localizado entre os valores de 400 e 500  $\text{cm}^{-1}$  não foi obtido devido a limitação do cristal utilizado nas análises, o qual não admitiu análise para comprimentos de onda menores que 650  $\text{cm}^{-1}$ .

## 4.4 ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS

### 4.4.1 Método Disco Difusão

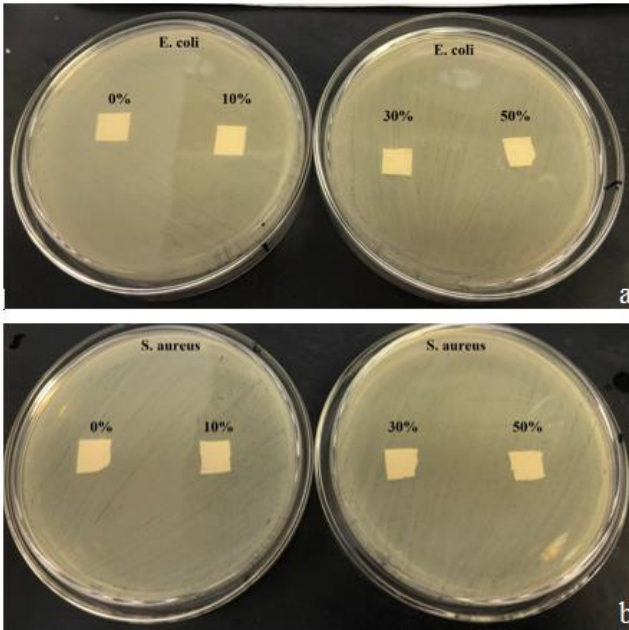
O método de difusão em ágar com fibras de diferentes concentrações de óxido de zinco foi conduzido com o objetivo de avaliar a difusividade do componente inibidor de crescimento para o meio sólido, da mesma forma que ocorre com o composto em sua forma pura. A Figura 22 apresenta a imagem dos experimentos realizados com os não tecidos sem tratamento superficial para as bactérias *E. coli* (a) e *S. aureus* (b).

Como é possível observar, não houve formação de halo de inibição tanto para a fibra pura (ZnO=0%), o que já era esperado devido à ausência de inibidor, como para os não tecidos com diferentes concentrações de ZnO. Este resultado indica que não são liberadas partículas do inibidor da matriz polimérica para o meio sólido. Estudos mostram a necessidade do contato entre o ZnO e a parede celular bacteriana para sua penetração no interior da célula, mostrando assim seu potencial antimicrobiano (MIRHOSSEINI; FIROUZABADI, 2013). Os resultados não apresentaram diferença entre as bactérias em análise, evidenciando a retenção do óxido de zinco na matriz polimérica.

Resultados semelhantes foram encontrados nos testes de difusão em ágar realizados por Souza (2015) com fibras de PEBD produzidas por extrusão e incorporadas com nanopartículas de ZnO. No referido trabalho foram utilizadas as bactérias *S. aureus*, *S. typhimurium*, *P. aeruginosa* e *B. cereus* e a não formação de halos de inibição frente a nenhum dos microrganismos empregados.

Estudos com materiais poliméricos impregnados com ZnO em sua superfície, como discos de celulose (PASQUET et al., 2014), PVC (LI et al., 2009) e celulose microbiana (KHALID et al., 2017), avaliados pela técnica de difusão em ágar apresentaram efeito antimicrobiano das nanopartículas de ZnO na condição de que o inibidor está disponível para migração e penetração na parede celular do microrganismo.

Figura 22 - Resultados do teste de disco difusão em meio sólido para não tecidos com diferentes razões mássicas de ZnO frente a *E. coli* (a) e *S. aureus* (b).



#### 4.4.2 Curvas de Morte

A Figura 23 apresenta os resultados para as curvas de morte realizadas com as bactérias *E. coli* e *S. aureus* em contato com não tecidos produzidos sem a presença do inibidor óxido de zinco. Os resultados são apresentados em número de colônias normalizadas, sendo esta normalização efetuada utilizando o valor numérico de colônias bacterianas determinado no tempo zero de cada cinética.

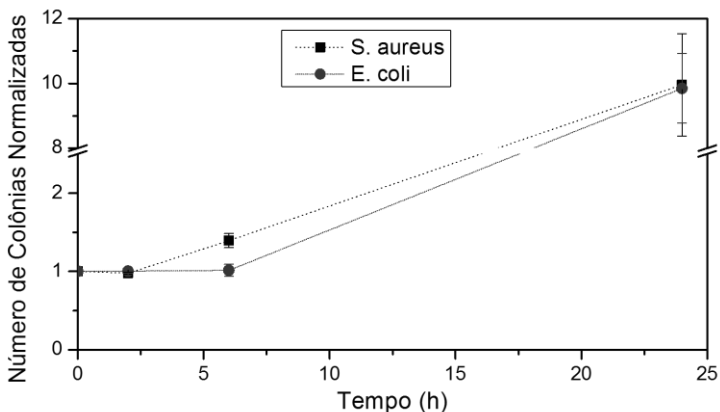
Para a bactéria *E. coli* percebe-se uma estabilização no número de células viáveis até 6 h e em 24 h se verificou um crescimento de 909%. A bactéria *S. aureus*, por sua vez, apresentou ligeiro crescimento em 6 h e semelhante crescimento exponencial em 24 h, com aumento de 995% no número de células viáveis. Estes resultados mostram que o contato dos microrganismos apenas com não tecidos de PEI não apresentam inibição, podendo este ser caracterizado como contraprova (branco).



Experimentos com tempos mais longos foram conduzidos para verificar o comportamento dos microrganismos em estudo. Após 48 h a concentração de células viáveis decresceram para ambas bactérias em comparação com os resultados de 24 h. Para a bactéria *S. aureus* o decaimento foi de 96,2% e para a bactéria *E. coli* declínio de 92,3%. Estes resultados podem ser explicados pela escassez de água e de nutrientes essenciais para manter os microrganismos vivos (TORTORA; FUNKE; CASE, 2017).

Capezello (2017) encontrou resultados semelhantes para filmes do polímero biodegradável Ecoflex<sup>®</sup> sem adição de inibidores. As curvas de morte das bactérias *E. coli* e *S. aureus* apresentadas pelo autor foram produzidas utilizando mesma metodologia descrita neste trabalho. As curvas apresentaram decaimento até 30 e 60% do número de células viáveis para *S. aureus* e *E. coli*, respectivamente, em 3 h, citado pelo autor como período de adaptação do microrganismo. A partir disso, houve crescimento até valor próximo a 100% do valor inicial para ambos os microrganismos em 24 h. O autor ainda reporta o decaimento no número de células viáveis em cinéticas de até 48 h, e justifica devido ao término dos nutrientes necessários à sobrevivência das bactérias.

Figura 23 - Curvas de morte para as bactérias *S. aureus* e *E. coli* em contato com não tecido sem a presença do inibidor ZnO.



Egger et al. (2009) apresentam resultados de crescimento semelhante para a bactéria *E. coli* em ensaios de 24 h conduzidos sem a presença de inibidor.

A Figura 24 e a Tabela 4 expõem os resultados microbiológicos de curvas de morte para a bactéria *S. aureus* para os não tecidos com razões mássicas de óxido de zinco entre 10 e 50% (ZnO/PEI). Os gráficos mostram os dados de inibição microbiana para os não tecidos sem tratamento (1), com tratamento a laser (2) e com tratamento com solvente (3). Os resultados também são apresentados em quantidade normalizada de colônias bacterianas.

Os gráficos da Figura 24 apresentam o comportamento das células viáveis para todos os ensaios realizados com a bactéria *S. aureus*. Nestes, foi observado que todas as fibras produzidas apresentam atividade antimicrobiana quando os resultados de inibição são comparados com os dados da Figura 23. Fica também evidente a melhora na inibição microbiana com o aumento na concentração de óxido de zinco na fibra. Para os três tratamentos empregados a razão mássica de 50% de ZnO conduziu à concentração celular menor que 16% do seu valor inicial em 6 h e nas mesmas condições, ocasionaram a eliminação total do microrganismo em 24 h.

O decaimento contínuo dos resultados de inibição promovido pelos não tecidos com razões mássicas de 30 e 50% para a bactéria *S. aureus* mostram a efetividade antimicrobiana do material polimérico produzido, reduzindo o número de células viáveis quando comparado aos resultados das fibras sem ZnO (Figura 23). Os resultados obtidos com o não tecido com concentração de 10% também apresentaram decaimento e inibição efetiva, porém uma retomada no crescimento é observada em 24 horas para as fibras tratadas a laser e com solvente. Isto pode ser explicado por uma adaptação do microrganismo ao meio, indicando que a concentração de 10% apresenta efeito bacteriostático, porém não suficiente para eliminação total da bactéria.

Os dados foram tratados estatisticamente por meio do teste de Tukey para inferir diferenças significativas entre os resultados de inibição com diferentes concentrações de ZnO em tempos iguais (Tabela 4). De forma semelhante, o teste de Tukey foi aplicado para verificar diferenças significativas entre os resultados dos diferentes tratamentos.

Em relação as diferentes concentrações de ZnO, o teste de Tukey mostrou diferenças significativas principalmente entre os resultados com razões mássicas de 50 e 10% de ZnO uma vez que, na maioria das vezes, o resultado para a razão mássica de 30% foi estatisticamente igual ao valor obtido em uma das duas outras concentrações.

Tabela 4 - Números normalizados de células viáveis da cinética de curva de morte para a bactéria *S. aureus* em contato com não tecidos com razões mássicas de ZnO/PEI de 50, 30 e 10% nas condições sem tratamento (1), com tratamento a laser (2) e com tratamento com solvente (3).

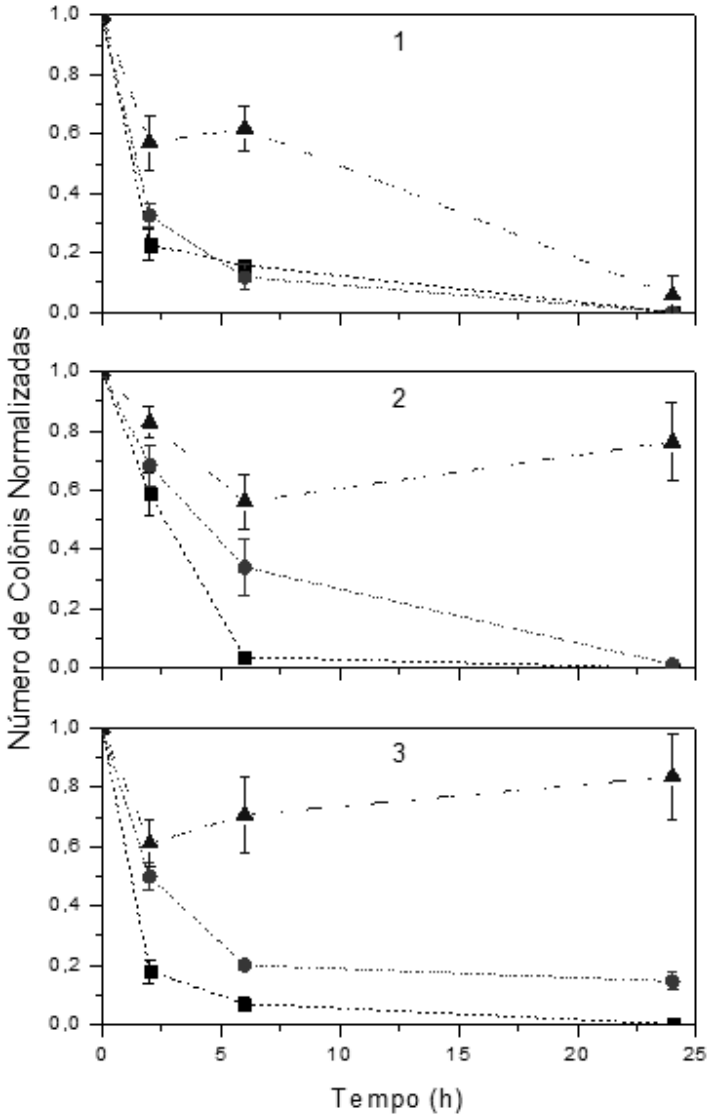
| Tempo<br>(h) | [ZnO]<br>% | Não tecidos em Estudo    |                          |                          |
|--------------|------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
|              |            | 1                        | 2                        | 3                        |
| 2            | 50         | 0,23±0,05 <sup>aA</sup>  | 0,59±0,07 <sup>bA</sup>  | 0,18±0,04 <sup>aA</sup>  |
|              | 30         | 0,32±0,04 <sup>aAB</sup> | 0,68±0,07 <sup>bA</sup>  | 0,50±0,05 <sup>abB</sup> |
|              | 10         | 0,57±0,09 <sup>aB</sup>  | 0,83±0,05 <sup>aA</sup>  | 0,61±0,08 <sup>aB</sup>  |
| 6            | 50         | 0,16±0,00 <sup>aA</sup>  | 0,04±0,01 <sup>bA</sup>  | 0,07±0,02 <sup>bA</sup>  |
|              | 30         | 0,12±0,04 <sup>aA</sup>  | 0,34±0,09 <sup>aAB</sup> | 0,20±0,01 <sup>aA</sup>  |
|              | 10         | 0,62±0,08 <sup>aB</sup>  | 0,56±0,09 <sup>aB</sup>  | 0,71±0,13 <sup>aB</sup>  |
| 24           | 50         | 0,00±0,00 <sup>aA</sup>  | 0,00±0,00 <sup>aA</sup>  | 0,00±0,00 <sup>aA</sup>  |
|              | 30         | 0,00±0,00 <sup>aA</sup>  | 0,01±0,01 <sup>aA</sup>  | 0,15±0,03 <sup>bA</sup>  |
|              | 10         | 0,06±0,06 <sup>aA</sup>  | 0,76±0,13 <sup>bB</sup>  | 0,84±0,14 <sup>bB</sup>  |

Letras maiúsculas iguais representam que não há diferenças significativas entre linhas na mesma faixa de tempo e letras minúsculas iguais representam que não há diferenças significativas entre colunas pelo teste de Tukey.

No que se refere as condições à qual a fibra foi submetida, o teste de Tukey apresentou indefinição na comparação entre as médias dos tratamentos 1 e 2 e nas médias dos tratamentos 1 e 3. No entanto, é possível identificar que os tratamentos 2 e 3 não apresentam diferença significativa entre si para a maioria dos ensaios.

Na Figura 24 pode-se observar que, no geral, para as razões mássicas inferiores a 50% de ZnO os não tecidos produzidos apresentam resultados dispersos e que as fibras com 50% mostraram efeito bactericida eficiente para os 3 casos. Além disso, os resultados indicam que, no caso da *S. aureus*, não há necessidade de realizar os tratamentos de superfície e que uma alta concentração do inibidor é suficiente para desenvolver não tecidos antimicrobianos contra este agente patogênico.

Figura 24 - Curvas de morte para a bactéria *S. aureus* em contato com não tecidos de diferentes razões mássicas (■ 50%, ● 30%, ▲ 10%) sem tratamento (1), com tratamento a laser (2) e com tratamento com solvente (3).



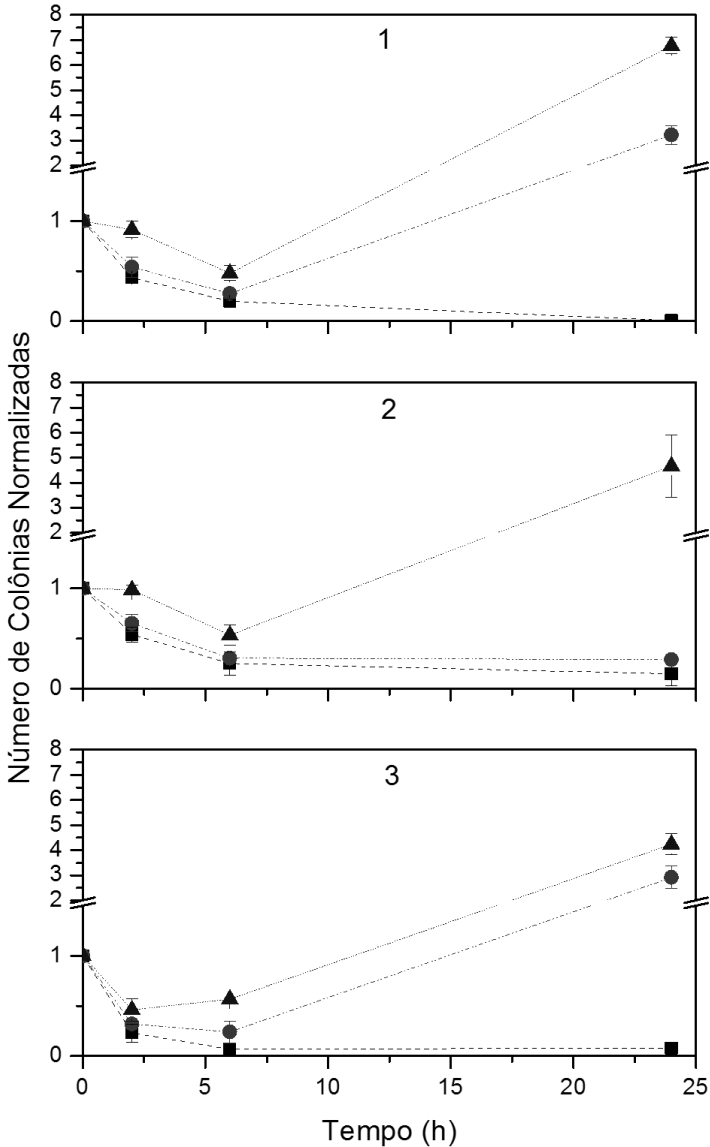
De forma semelhante foram analisados os dados coletados para a bactéria *E. coli*. A Figura 25 e a Tabela 5 apresentam os gráficos e os dados das curvas de morte obtidos para o microrganismo gram-negativo em contato com as fibras nas razões mássicas de ZnO entre 10 e 50%. Os dados de inibição microbiana são apresentados em número de colônias normalizadas para as fibras sem tratamento (1), com tratamento a laser (2) e com tratamento com solvente (3).

Da mesma forma que a bactéria *S. aureus* a diferença na concentração de óxido de zinco nos não tecidos mostrou efeito marcante na inibição do microrganismo *E. coli*. A razão mássica de 50% de ZnO/PEI conduziu a concentração de células viáveis à menos que 25% de seu valor inicial em 6 h de experimento para as três condições de amostras utilizadas. A mesma condição levou a concentração de microrganismos a 1, 15 e 8% de seu valor inicial para as fibras sem tratamento, tratadas a laser e tratadas com solvente, respectivamente, em 24 h.

De modo geral, foi observada uma menor inibição das fibras tratadas a laser, principalmente em 2 e 6 h. Este efeito pode estar associado a deformação das fibras poliméricas durante a aplicação do laser, ocasionando a oclusão das nanopartículas de óxido de zinco na matriz polimérica. Por outro lado, uma maior inibição foi visualizada nas fibras tratadas com solvente, principalmente nos dois primeiros tempos da cinética. Este resultado corrobora com os dados obtidos por EDS, o qual revelou maior presença de zinco na superfície das fibras quando comparado com os outros tratamentos.

O declínio dos resultados de inibição microbiana da *E. coli*, obtidos com a fibra com 50% de ZnO/PEI, mostra a eficiência do material na supressão do crescimento deste microrganismo. As fibras com razão mássica de 30 e 10% apresentaram menor eficiência visto que admitiram um crescimento da concentração celular à patamares similares dos obtidos para fibras sem inibidor. Isto muito se deve a locais do não tecido onde as concentrações de ZnO foram insuficientes para causar danos às células, o que proporcionou a adaptação e crescimento das bactérias ao longo do tempo.

Figura 25 - Curvas de morte para a bactéria *E. coli* em contato com não tecidos de diferentes razões mássicas (■ 50%, ● 30%, ▲ 10%) sem tratamento (1), com tratamento a laser (2) e com tratamento com solvente (3).



O teste de Tukey também foi utilizado objetivando a extração de mais informações sobre este conjunto de dados. O teste aplicado entre as diferentes concentrações de ZnO na fibra mostra diferenças significativas entre as razões mássicas de 10 e 50% para a grande parte dos ensaios. Semelhantemente aos resultados obtidos para a bactéria *S. aureus*, os dados de inibição de *E. coli* promovido pelo não tecido com razão mássica de 30% não apresentaram diferença significativa para a maioria dos ensaios quando comparado aos dados de inibição promovidos pelas fibras de razão mássica 10 e 50%.

Por meio da comparação entre os efeitos dos tratamentos superficiais na fibra pelo teste de Tukey foi observado que as diferenças significativas se encontram majoritariamente quando são comparados os resultados no tempo de 2 h. Neste ponto, uma maior efetividade do tratamento com solvente (3) foi percebida. Além disso, não é possível afirmar que houve melhora nos resultados de inibição de um tratamento com relação a outro pela falta de significância entre os dados.

A Figura 25 evidencia, da mesma forma que para as colônias de *S. aureus*, que para concentrações inferiores a 50% de ZnO os não tecidos produzidos apresentam resultados variados. Em fibras com 50% de ZnO/PEI o efeito bactericida foi eficiente novamente para os 3 casos e uma alta concentração de inibidor é suficiente para desenvolver não tecidos antimicrobianos para as baterias gram-positivas e gram-negativas testadas neste trabalho. O tratamento superficial com solvente favoreceu a cinética de inibição  $\approx 20$  em comparação ao não tecido sem tratamento. Cabe salientar que todos os tecidos apresentaram inibição, sendo o não tecido que inibiu menos (1-24h-10%ZnO), diminui nominalmente 20% a formação de colônias comparado com o controle na Figura 23.

Os resultados também evidenciam a robustez do não tecido antimicrobiano com 50% ZnO/PEI desenvolvido neste trabalho, pois os tratamentos superficiais empregados simulam situações comuns de armazenamento onde as fibras podem ser expostas ao calor ou agentes químicos agressivos. Esta é, portanto, uma formulação mais indicada pela segurança dos resultados.

Tabela 5 - Números normalizados de células viáveis da cinética de curva de morte para a bactéria *E. coli* em contato com não tecidos com razões mássicas de ZnO/PEI de 50, 30 e 10% nas condições sem tratamento (1), com tratamento a laser (2) e com tratamento com solvente (3).

| Tempo<br>(h) | [ZnO]<br>% | Não Tecidos em Estudo    |                         |                         |
|--------------|------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
|              |            | 1                        | 2                       | 3                       |
| 2            | 50         | 0,44±0,01 <sup>abA</sup> | 0,54±0,08 <sup>aA</sup> | 0,23±0,09 <sup>ba</sup> |
|              | 30         | 0,54±0,10 <sup>abA</sup> | 0,65±0,09 <sup>aA</sup> | 0,32±0,01 <sup>ba</sup> |
|              | 10         | 0,91±0,08 <sup>aB</sup>  | 0,99±0,04 <sup>aB</sup> | 0,46±0,11 <sup>ba</sup> |
| 6            | 50         | 0,20±0,02 <sup>aA</sup>  | 0,25±0,11 <sup>aA</sup> | 0,07±0,06 <sup>aA</sup> |
|              | 30         | 0,27±0,04 <sup>aAB</sup> | 0,30±0,02 <sup>aA</sup> | 0,24±0,11 <sup>aA</sup> |
|              | 10         | 0,48±0,08 <sup>aB</sup>  | 0,53±0,10 <sup>aA</sup> | 0,57±0,00 <sup>aB</sup> |
| 24           | 50         | 0,01±0,01 <sup>aA</sup>  | 0,15±0,12 <sup>aA</sup> | 0,08±0,06 <sup>aA</sup> |
|              | 30         | 3,22±0,37 <sup>aB</sup>  | 0,29±0,03 <sup>ba</sup> | 2,92±0,45 <sup>aB</sup> |
|              | 10         | 6,78±0,32 <sup>aC</sup>  | 4,67±1,25 <sup>aB</sup> | 4,24±0,43 <sup>aB</sup> |

Letras maiúsculas iguais representam que não há diferenças significativas entre linhas na mesma faixa de tempo e letras minúsculas iguais representam que não há diferenças significativas entre colunas pelo teste de Tukey.

Os resultados corroboram a necessidade do contato do nano pó com as bactérias como reportado por Sawai (2003). Este autor afirma que a inibição pelo íon  $Zn^{2+}$  não é relevante, mas que o contato é indispensável para que o óxido de zinco exerça interferência na célula. O conceito de que a formação de radicais é a principal via de inibição do óxido de zinco é bem difundido entre pesquisadores (YAMAMOTO, 2001; PADMAVATHY; VIJAYARAGHAVAN, 2008; SAWAI et al., 1996; GORDON et al., 2011).

Comparando-se os dados de inibição entre as bactérias estudadas foi observado uma disparidade nos valores de inibição, visto que a *S. aureus* apresentou maior inibição que a *E. coli*. Isto muito se deve ao fato de a primeira ser Gram-positiva e a segunda Gram-negativa. Diversos estudos reportam sobre a maior resistência de bactérias Gram-negativas ao óxido de zinco e outros inibidores devido à sua complexidade e à presença da camada de periplasma em sua membrana celular, que apresenta capacidade de minimizar a ação de antimicrobianos (PETCHWATTANA et al., 2016; LI et al., 2009; SONOHARA et al., 1995; GORDON et al., 2011).

A metodologia aplicada neste trabalho (ISO 22196-2007) consiste em um processo trabalhoso cuja obtenção de dados demanda longos períodos de tempo, devido a isso alguns artigos encontrados na literatura apresentam apenas resultados de inibição para o tempo de 24 h



(ANDRESEN et al., 2007; CASTRO-MAYORGA et al., 2017). Andresen et al. (2007) reportam testes microbiológicos sobre as bactérias *E. coli*, *S. aureus* e *P. aeruginosa* com filmes de microfibrilas de celulose impregnadas com o composto ODDMAC, utilizado como agente antimicrobiano na indústria têxtil. A resposta inibitória para *E. coli* e *S. aureus* apresentou-se similar, porém uma maior resistência ao composto foi observada para *P. aeruginosa*.

Palza et al. (2018) realizaram testes laboratoriais utilizando metais pintados com tinta de poliéster impregnada com nanopartículas de cobre e zeólita sintetizada para inibição do crescimento das bactérias *S. aureus* e *E. coli*. Os resultados apresentaram aumento da inibição ao longo do tempo, atingindo 100% para as duas bactérias em 24 h.



## 5 CONCLUSÃO

As nanopartículas de óxido de zinco utilizadas apresentaram estrutura cristalina wurtzita e a concordância com padrões de DRX indica elevada pureza.

O não tecido de polieterimida produzido via eletrofiação apresentou alta opacidade. Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram fibras de diâmetros uniformes na escala micrométrica. A incorporação de óxido de zinco na solução polimérica resultou no aumento da viscosidade da solução, impossibilitando a eletrofiação para razões mássicas de ZnO acima de 50%. Para fibras com razões mássicas de 10, 30 e 50% de óxido de zinco incorporado, foi observada uniformidade no diâmetro, bem como a formação de poucas contas posicionadas aleatoriamente ao longo da fibra.

Em relação aos tratamentos superficiais, para o tratamento com laser foram verificadas deformações em certas regiões do material e para o tratamento com solvente a compactação da fibra se apresenta visível. Os resultados de EDS obtidos mostraram boa dispersão do inibidor, bem como o aumento na concentração superficial de zinco de acordo com o incremento do óxido. Um pequeno aumento percentual na concentração de óxido de zinco na superfície foi observado nas amostras tratadas com solvente em comparação às amostras sem tratamento.

As análises de FTIR para os não tecidos sem e com tratamento mostraram os picos no espectro referentes ao polímero PEI; no entanto, nenhuma mudança na posição dos picos entre os espectros obtidos foi observada, indicando que não houve mudanças das ligações químicas superficiais das amostras.

Com relação aos ensaios microbiológicos, os experimentos de disco difusão não exibiram halo de inibição em torno do não tecido com óxido de zinco em seu interior. Este resultado indicou a não ou insuficiente migração do composto inibidor do material polimérico para o meio sólido.

Os resultados obtidos para os ensaios de curva de morte com não tecido sem inibidor mostraram um crescimento acima de 900% em 24 horas no número de células viáveis para as duas bactérias em estudo. Considerando os não tecidos com ZnO incorporado, o efeito de inibição aumentou com o aumento da concentração do inibidor. Para amostras não tratadas com razão mássica de 50% de ZnO, o valor normalizado de células após 24 h de contato foi de 0 e 1% para as bactérias *S. aureus* e *E. coli*, respectivamente.

O teste de Tukey apontou diferenças significativas entre as respostas de inibição dos não tecidos com razão mássica de 10 e 50%; no entanto, para alguns pontos, a razão mássica de 30% não apresentou diferenças significativas com as demais. De forma semelhante, o Teste de Tukey apresenta indefinição na comparação das médias entre os tratamentos, sendo possível distinguir apenas a não significância entre os tratamentos com laser e solvente para os ensaios com *S. aureus* e uma diferença significativa do tratamento com solvente em relação aos demais no tempo de 2 h no ensaio com a bactéria *E. coli*.

A bactéria Gram-negativa *E. coli* mostrou maior resistência quando comparada à bactéria Gram-positiva *S. aureus*. A inibição da *S. aureus* foi alta em todos os casos testados, levando em conta o número de colônias comparado com o controle. Por outro lado, a inibição da *E. coli* foi possível para todos os tratamentos com as fibras desenvolvidas na razão mássica de 50% de ZnO.

Na literatura muitos estudos reportam resultados semelhantes, sendo isto justificado pela superior complexidade e presença da camada de periplasma na membrana celular de bactérias Gram-negativas.

O não tecido antimicrobiano com 50% ZnO/PEI desenvolvido neste trabalho tem um design robusto visto que os tratamentos superficiais empregados simulam situações comuns de estresse durante o armazenamento das fibras que podem ser expostas a fontes calor ou agentes químicos abrasivos.

Por fim, conclui-se que os objetivos deste trabalho foram alcançados. Os não tecidos produzidos apresentaram considerável inibição tanto para a bactéria *S. aureus* como para a bactéria *E. coli*, e a polieterimida mostrou-se factível para a incorporação de compostos antimicrobianos em seu interior.

## REFERÊNCIAS

ANDRESEN, M.; STENSTAD, P.; MORETRO, T.; LANGSRUD, S.; SYVERUD, K.; JOHANSSON, L.; STENIUS, P. Nonleaching antimicrobial films prepared from surface-modified microfibrillated cellulose. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 2149-2155, 2007.

ANN, L. C.; MAHMUD, S.; BAKHORI, S. K. M.; SIRELKHATIM, A.; MOHAMAND, D.; HASAN, H.; SEENI, A.; RAHMAN, R. A. Antibacterial responses of zinc oxide structures against *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* and *Streptococcus pyogenes*. **Ceramics International**, v. 40, p. 2993-3001, 2014.

BAGHERI, H.; AKBARINEJAD, A.; AGHAKHANI, A. A highly thermal-resistant electrospun-based polyetherimide nanofibers coating for solid-phase microextraction. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 406, p. 2141-2149, 2014.

BALASUBRAMANIAN, R.; JAYASEELI, X.; SAROJADEVI, M. Structure-property relationship of polyetherimide based on aromatic dianhydride and long alkyl chain containing aromatic diamines. **High Performance Polymers**, v. 27, p. 758-771, 2014.

BLYTHE, A. R.; BRIGGS, D.; KENDALL, C. R.; RANCE, D. G.; ZICHY, V. J. I. Surface modification of polyethylene by electrical discharge treatment and the mechanism of autoadhesion. **Polymer**, v. 19, p. 1273-1278, 1978.

BOGNITZKI, M.; CZADO, B.; FRESE, T.; SCHAPER, A.; HELLWIG, M.; STEINHART, M.; GREINER, A.; WENDORFF, J. H. Nanostructured fibers via electrospinning. **Advanced Materials**, v. 13, p. 70-72, 2001.

BRAYNER, R.; FERRARI-ILIOU, R.; BRIVOIS, N.; DJEDIAT, S.; BENEDETTI, M. F.; FIÉVET, F. Toxicological impact studies based on *Escherichia coli* bacteria in ultrafine ZnO nanoparticles colloidal medium. **Nano Letters**, v. 6, p. 866-870, 2006.

BUCHKO, C. J.; CHEN, L. C.; SHEN, Y.; MARTIN, D. C. Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. **Polymer**, v. 40, p. 7397-7407, 1999.

CAI, R.; WANG, H.; CAO, M.; HAO, L.; ZHAI, L.; JIANG, S.; LI, X. Synthesis and antimicrobial activity of mesoporous hydroxylapatite/zinc oxide nanofibers. **Materials and Design**, v. 87, p. 17-24, 2015.

CAMERLO, A.; VEBERT-NARDIN, C.; ROSSI, R. M.; POPA, A. M. Fragrance encapsulation in polymeric matrices by emulsion electrospinning. **European Polymer Journal**, v. 49, p. 3806–3813, 2013.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. rev. e ampl. São Paulo: Artliber, 2006.

CAPELEZZO, A. P. **Avaliação da atividade antimicrobiana de filmes poliméricos biodegradáveis aditivados com compostos à base de zinco**. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais). Universidade Comunitária da Região de Chapecó – UNOCHAPECÓ, Chapecó, SC, 2017.

CASPER, C. L.; STEPHENS, J. S.; TASSI, N. G.; CHASE, D. B.; RABOLT, J. F. Controlling surface morphology of electrospinning polystyrene fibers: effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process. **Macromolecules**, v. 37, p. 573-578, 2004.

CASTRO-MAYORGA, J. L.; FABRA, M. J.; POURRAHIMI, A. M.; OLSSON, R. T.; LAGARON, J. M. The impact of zinc oxide particle morphology as an antimicrobial and when incorporated in poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) films for food packaging and food contact surfaces. **Food and Bioproducts Processing**, v. 101, p. 32-44, 2017.

CHAN, C. M.; KO, T. M.; HIRAOKA, H. Polymer surface modification by plasmas and photons. **Surface Science Reports**, v. 24, p. 1-54, 1996.

CHENG, Y.; WANG, C.; ZHONG, J.; LIN, S.; XIAO, Y.; ZHONG, Q.; JIANG, H.; WU, N.; LI, W.; CHEN, S.; WANG, B.; ZHANG, Y.; ZHOU, J. Electrospun polyetherimide electret nonwoven for bi-functional smart face mask. **Nano Energy**, v. 34, p. 562-569, 2017.

CHEW, S. Y.; WEN, J.; YIM, E. K. F.; LEONG, K. W. Sustained released of proteins from electrospun biodegradable fibers. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 2017-2024, 2005.

CHUANGCHOTE, S.; SAGAWA, T.; YOSHIKAWA, S. Efficient dye-sensitized solar cells using electrospun TiO<sub>2</sub> nanofibers as a light harvesting layer. **Applied Physics Letters**, v. 93, p. 033310, 2008.

DALTON, P. D.; KLEE, D.; MOLLER, M. Electrospinning with dual collection rings. **Polymer**, v. 46, p. 611-614, 2005.

DEDAVID, B. A.; GOMES C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras**. 21. Ed. Porto Alegre: Edipucrs, 2007.

DIMAPILIS, E. A. S.; HSU, C.; MENDOZA R. M. O.; LU, M. Zinc oxide nanoparticles for water disinfection. **Sustainable Environment Research**, v. 28, p. 47-56, 2018.

DOSHI, J.; RENEKER, D. H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. **Journal of Electrostatics**, v. 35, p. 151-160, 1995.

EGGER, S.; LEHMANN, R. P.; HEIGHT, M. J.; LOESSNER, M. J.; SCHUPPLER, M. Antimicrobial properties of a novel silver-silica nanocomposite material. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 75, p. 2973-2976, 2009.

FAN, Z.; LU, J.G. Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 5, p. 1561-1573, 2005.

FANG, M.; CHEN, J.; XU, X.; YANG, P.; HILDEBRAND, H. F. Antibacterial activities of inorganic agents on six bacteria associated with oral infections by two susceptibility tests. **International Journal of Antimicrobial Agents**, v. 27, p. 513-517, 2006.

FASHANDI, H.; KARIMI, M. Comparative studies on the solvent quality and atmosphere humidity for electrospinning of nanoporous polyetherimide fibers. **American Chemical Society**, v. 53, p. 235-245, 2014.

FDA (2018). Part 182 – Substances generally recognized as safe. Food and Drug Administration, Washington DC, USA. Disponível em: < <https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfCFR/CFRSearch.cfm?fr=182.8991>>. Acesso em: 20 dez 2018.

FONG, H.; RENEKER, D. H. Elastomeric nanofibers of styrene-butadiene-styrene triblock copolymer. **Journal of Polymer Science**, v. 37, p. 3488-3493, 1999.

GORDON, T.; PERLSTEIN, B.; HOUBARA, O.; FELNER, I.; BANIN, E.; MARGEL, S. Synthesis and characterization of zinc/iron oxide composite nanoparticles and their antibacterial properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 374, p. 1-8, 2011.

GUERRINI, L. M.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S. Eletrofiação do poli(álcool vinílico) via solução aquosa. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, p. 286-293, 2006.

HATUI, G.; MALAS, A.; BHATTACHARYA, P.; DHIBAR, S.; KUNDU, M. K.; DAS, C. K. Effect of expanded graphite and PEI-co-Silicon Rubber on the thermo mechanical, morphological as well as rheological properties of in situ composites based on poly (ether imide) and liquid crystalline polymer. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 619, p. 709–718, 2015.

HAN, J. H. **Antimicrobial food packaging**. In: AHVENAINEN, R. Novel Food Packaging Techniques. Boca Raton: CRC Press, p. 50-70, 2005.

HEINLAAN, M.; IVASK, A.; BLINOVA, I.; DUDOURGUIER, H.; KAHRU, A. Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO<sub>2</sub> to bacteria *Vibrio fischeri* and crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus*. **Chemosphere**, v. 71, p. 1308-1316, 2008.

HSU, C.; SHIVKUMAR, S. Nano-sized beads and porous fiber constructs of poly( $\epsilon$ -caprolactone) produced by electrospinning. **Journal of Material Science**, v. 39, p. 3003-3013, 2004.



İÇOĞLU, H. I.; OĞULATA, R. T. Effect of ambient parameters on morphology of electrospun polyetherimide (PEI) fibers. **Tekstil ve Konfeksiyon**, v. 23, p. 313-318, 2013.

JAY, J. M. **Microbiologia de Alimentos**. 6ª edição, Rio Grande do Sul: Artmed, 2005.

JIANG, S.; LV, L.; LANDFESTER, K.; CRESPIY, D. Nanocontainers in and onto nanofibers. **Accounts of Chemical Research**, v. 49, p. 816-823, 2016.

JOHNON, R. O.; BURLHIS, H. S. Polyetherimide: a new high-performance thermoplastic resin. **Journal of Polymer Science: Polymer Symposium**, v. 70, p. 129-143, 1983.

JONES, N.; RAY, B.; RANJIT, K. T.; MANNA, A. C. Antibacterial activity of ZnO nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganisms. **FEMS Microbiology Letters**, v. 279, p. 71-76, 2008.

JUN, Z.; HOU, H.; SCHAPER, A.; WENDORFF, J. H.; GREINER, A. Poly-L-lactide nanofibers by electrospinning – Influence of solution viscosity and electrical conductivity on fiber diameter and fiber morphology. **e-Polymers**, v. 9, p. 1-9, 2003.

KAMINSKA, A.; SAWCZAK, M.; KOMAR, K.; SLIWINSKI, G. Application of the laser ablation for conservation of historical paper documents. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 7860-7864, 2007.

KANG, K.; KAWAHITO, Y.; GAO, M.; ZENG, X. Effects of laser-arc distance on corrosion behavior of single-pass hybrid welded stainless clad steel plate. **Materials and Design**, v. 123, p. 80-88, 2017.

KASEMETS, K.; IVASK, A.; DUBOURGUIER, H.; KAHRU, A. Toxicity of nanoparticles of ZnO, CuO and TiO<sub>2</sub> to yeast *Saccharomyces cerevisiae*. **Toxicology in Vitro**, v. 23, p. 1116-1122, 2009.

KEBRIA, M. R. S.; JAHANSHAHI, M.; RAHIMPOUR, A. SiO<sub>2</sub> modified polyethyleineimine-based nanofiltration membranes for dye removal from aqueous and organic solutions. **Desalination**, v. 367, p. 255-264, 2015.

KHALID, A.; KHAN, R.; UL-ISLAM, M.; KHAN, T.; WAHID, F. Bacterial cellulose-zinc oxide nanocomposites as a novel dressing system for burn wounds. **Carbohydrate Polymers**, v. 164, p. 214-221, 2017.

KHIL, M.; CHA, D.; KIM, H.; KIM, I.; BHATTARAI, N. Electrospun nanofibrous polyurethane membrane as wound dressing. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 67B, p. 675-679, 2003.

KIM, H. J.; KIM, Y. S.; SEO, M. H.; CHOI, S. M.; KIM, W. B. Pt and PtRh nanowire electrocatalysts for cyclohexane-fueled polymer electrolyte membrane fuel cell. **Electrochemistry Communications**, v. 11, p. 446-449, 2009.

KIM, M.; KIM, Y.; LEE, K.; JEONG, S. Y.; LEE, E.; BAECK, S. H.; SHIM, S. E. Electrochemical improvement due to alignment of carbon nanofibers fabricated by electrospinning as an electrode for supercapacitor. **Carbon**, v. 99, p. 607-618, 2016.

KRÓL, A.; POMASTOWSKI, P.; RAFINSKA, K.; RAILEAN-PLUGARU, V.; BUSZEWSKI, B. Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 249, p. 37-52, 2017.

KWANKHAO, B. Microfiltration Membranes via Electrospinning of Polyethersulfone Solutions Microfiltration Membranes via Electrospinning of Polyethersulfone Solutions. **Universitat Duisburg-Essen**, 2013.

LEE, H.; LIM, J.; KIM, H.; JEONG, S.; EOM, S.; TAIK, Y.; LEE, S. Electrospun polyetherimide nanofiber mat-reinforced, permselective polyvinyl alcohol composite separator membranes: A membrane-driven step closer toward rechargeable zinc-air batteries. **Journal of Membrane Science**, v. 499, p. 526-537, 2016.

LEE, K. H.; KIM, H. Y.; LA, Y. M.; LEE, D. R.; SUNG, N. H. Influence of a mixing solvent with tetrahydrofuran and N,N-dimethylformamide on electrospun poly(vinyl chloride) nonwoven mats. **Journal of Polymer Science**, v. 40, p. 2259-2269, 2002.

LEE, K. H.; KIM, H. Y.; BANG, H. J.; JUNG, Y. H.; LEE, S. G. The change of bead morphology formed on electrospun polystyrene fibers. **Polymer**, v. 44, p. 4029–4034, 2003.

LEINWOLL, S. **Understanding Lasers and Masers**. New York: John F. Rider Publisher, 1965.

LENGYEL, B. A. **Introduction to Laser Physics**. John Wiley and Sons, 1967.

LI, B. **Fabrication and characterization of multifunctional polyetherimide/carbon nanofiller composites**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica e Materiais). Washington State University, Washington, 2012.

LI, D.; WANG, Y.; XIA, Y. Electrospinning of polymeric and ceramic nanofibers as uniaxially aligned arrays. **Nanoletters**, v. 3, p. 1167-1171, 2003.

LI, D.; XIA, Y. Direct fabrication of composite and ceramic hollow nanofibers by electrospinning. **Nanoletters**, v. 4, p. 933-938, 2004.

LI, X.; XING, Y.; JIANG, Y.; DING, Y.; LI, W. Antimicrobial activities of ZnO powder-coated PVC film to inactivate food pathogens. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 44, p. 2161-2168, 2009.

LI, X.; WANG, N.; FAN, G.; YU, J.; GAO, J.; SUN, G.; DING, B. Electretted polyetherimide-silica fibrous membranes for enhanced filtration of fine particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 439, p. 12-20, 2015.

LIU, Q.; ZHU, J.; ZHANG, L.; QIU, Y. Recent advances in energy materials by electrospinning. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 1825-1858, 2018.

MAENSIRI, S.; LAOKUL, P.; PROMARAK, V. Synthesis and optical properties of nanocrystalline ZnO powders by a simple method using zinc acetate dehydrate and poly(vinyl pyrrolidone). **Journal of Crystal Growth**, v. 289, p. 102-106, 2006.

MADIGAN, T. M.; MARTINKO, J. M.; DUNLAB, P. V.; CLARK, D. P. **Microbiologia de Brock**. 12ª edição, São Paulo: Artmed, 2010.

MATSUMOTO, H.; ISHIGURO, T.; KONOSU, Y.; MINAGAWA, M.; TANIOKA, A.; RICHAU, K.; KRATZ, K.; LENDLEIN, A. Shape-memory properties of electrospun non-wovens fabrics prepared from degradable polyesterurethanes containing poly( $\omega$ -pentadecalactone) hard segments. **European Polymer Journal**, v. 48, p. 1866-1874, 2012.

MCKENN, L. W. **Fluorinated Coatings and Finishes Handbook**. Elsevier Ltd 2006: 45-58.

MEGELSKI, S.; STEPHENS, J. S.; CHASE, D. B.; RABOLT, J. F. Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers. **Macromolecules**, v. 35, p. 8456-8466, 2002.

MIRHOSSEINI, M.; FIROUZABADI, F. B. Antibacterial activity of zinc oxide nanoparticle suspensions on food-borne pathogens. **International Journal of Dairy Technology**, v. 66, n. 2, 2013.

NAN, D.; HUANG, Z.; LV, R.; YANG, L.; WANG, J.; SHEN, W.; LIN, Y.; YU, X.; YE, L.; SUN, H.; KANG, F. Nitrogen-enriched electrospun porous carbon nanofiber networks as high-performance free-standing electrode materials. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p. 19678-19684, 2014.

NATIONAL COMMITTEE FOR CLINICAL LABORATORY STANDARDS. **M2-A8**: padronização dos testes de sensibilidade a antimicrobianos por disco-difusão: norma aprovada. 8. ed. Anvisa, v. 23, n. 1. Substitui a Norma M2-A7 v. 20, n. 1. Disponível em: <[http://www.anvisa.gov.br/servicosaude/manuais/clsi/clsi\\_OPASM2-A8.pdf](http://www.anvisa.gov.br/servicosaude/manuais/clsi/clsi_OPASM2-A8.pdf)>. Acesso em: 20 jun. 2018.

ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, Y.I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M.A.; DOĞAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S.-J.; MORKOÇD, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, p. 1-103, 2005.

PADMAVATHY, N.; VIJAYARAGHAVAN, R. Enhanced bioactivity of ZnO nanoparticles – an antimicrobial study. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 9, p. 1-7, 2008.

PALZA, H.; NUNEZ, M.; BASTIAS, R.; DELGADO, K. In situ antimicrobial behaviour of materials with copper-based additives in a hospital environment. **International Journal of Antimicrobial Agents**, v. 51, p. 912-917, 2018.

PASQUET, J.; CHEVALIER, Y.; PELLETIER, J.; COUVAL, E.; BOUVIER, D.; BOLZINGER, M. The contribution of zinc ions to the antimicrobial activity of zinc oxide. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 457, p. 263-274, 2014.

PERUMALRAJ, R. Single-stage antimicrobial and crease proof finishing of cotton materials. **Journal of Industrial Textiles**, v. 42, p. 376-391, 2012.

PETCHWATTANA, N.; COVARISARUCH, S.; WIBOORANAWONG, S.; NAKNAEN, P. Antimicrobial food packaging prepared from poly(butylene succinate) and zinc oxide. **Measurement**, v. 93, p. 442-448, 2016.

PITCHAN, M. K.; BHOWMIK, S.; BALACHANDRAN, M.; ABRAHAM, M. Process optimization of functionalized MWCNT/polyetherimide nanocomposites for aerospace application. **Materials and Design**, v. 127, p. 193-203, 2017.

PULIT-PROCIAK, J.; CHWASTOWSKI, J.; KUCHARSKI, A.; BANACH, M. Functionalization of textiles with silver and zinc oxide nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 385, p. 543-553, 2016.

SAIMANI, S.; DAL-CIN, M. M.; KUMAR, A.; KINGSTON, D. M. Separation performance of asymmetric membranes based on PEGDa/PEI semi-interpenetrating polymer network in pure and binary gas mixtures of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. **Journal of Membrane Science**, v. 362, p. 353-359, 2010.

SANCHEZ, F.; SOBOLEV, K.; Nanotechnology in concrete – A review. **Construction and Building Materials**, v. 24, p. 2060-2071, 2010.

SAUTER, T.; KRATZ, K.; LENDLEIN, A. Shape-memory properties of electrospun non-wovens prepared from amorphous polyetherurethanes under stress-free and constant strain conditions.

**Materials Research Society Symposium Proceedings**, v. 1403, p. 105-110, 2012.

SAWAI, J.; KAWADA, E.; KANO, F.; IGARASHI, H.; HASHIMOTO, A.; KONIGAN, T.; SHIMIZU, M. Detection of active oxygen generated from ceramic powders having antibacterial activity. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 29, p. 627-633, 1996.

SAWAI, J. Quantitative evaluation of antibacterial activities of metallic oxide powders (ZnO, MgO and CaO) by conductimetric assay. **Journal of Microbiological Methods**, v. 54, p. 177-182, 2003.

SHAHIDI, S.; RASHIDIAN, M.; DORRANIAN, D. Preparation of antibacterial textile using laser ablation method. **Optics and Laser Technology**, v. 99, p. 145-153, 2018.

SHENOY, S. L.; BATES, W. D.; FRISCH, H. L.; WNEK, G. E. Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: good solvent, non-specific polymer-polymer interaction limit. **Polymer**, v. 46, p. 3372-3384, 2005.

SHIN, C.; CHASE, G. G.; RENEKER, D. H. Recycled expanded polystyrene nanofibers applied in filter media. **Colloids and Surfaces A**, v. 262, p. 211-215, 2005.

SIKAREEPAISAN, P.; SUKSAMRARN, A.; SUPAPHOL, P. Electrospun gelatin fiber mats containing a herbal –*Centella asiatica* – extract and release characteristic of asiaticoside. **Nanotechnology**, v. 19, n. 015102, 2008.

SONOHARA, R.; MURAMATSU, N.; OHSHIMA, H.; KONDO, T. Difference in surface properties between *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* as revealed by electrophoretic mobility measurements. **Biophysical Chemistry**, v. 55, p. 273-277, 1995.

SOUZA, R. C. **Ação antimicrobiana de filmes de polietileno de baixa densidade e polietileno de baixa densidade linear modificado com anidrido maleico incorporados com nanopartículas de óxido de zinco**. 131 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, SC, 2015.

SPERLING, L. H. **Introduction to physical polymer science**. 4th ed. New Jersey: Wiley, 2006.

SRINIVASAN, S. S.; RATNADURAI, R.; NIEMANN, M. U.; PHANI, A. R.; GOSWAMI, D. Y.; STEFANAKOS, E. K. Reversible hydrogen storage in electrospun polyaniline fibers. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 225-230, 2010.

STOIMENOV, P. K.; KLINGER, R. L.; MARCHIN, G. L.; KLABUNDE, K. J. Metal oxide nanoparticles as bactericidal agents. **Langmuir**, v. 18, p. 6679-6686, 2002.

STRAIN, I. N.; WU, Q.; POURRAHIMI, A. M.; HEDENQVIST, M. S.; OLSSON, R. T.; ANDERSSON, R. L. Electrospinning of recycled PET to generate tough mesomorphic fibre membranes for smoke filtration. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, p. 1632-1640, 2015.

SUN, Z.; ZUSSMAN, E.; YARIN, A. L.; WENDORFF, J. H.; GREINER, A. Compound core-shell polymer nanofibers by co-electrospinning. **Advanced Materials**, v. 15, p. 1929-1932, 2003.

VAN DEN RUL, H.; MONDELAERS, D.; VAN BAEL, M. K.; MULLENS, J. Water-based wet chemical synthesis of (doped) ZnO nanostructures. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 39, p. 41-47, 2006.

TAN, S.; INAI, R.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S. Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process. **Polymer**, v. 46, p. 6128-6134, 2005.

TAYLOR, G. Electrically driven jets. **Proceedings of the Royal Society of London**, v. 313, p. 453-475, 1969.

TIWARI, V.; MISHRA, N.; GADANI, K.; SOLANKI, P. S.; SHAH, N.; TIWARI, M. Mechanism of anti-microbial activity of zinc oxide nanoparticle against carbapenem-resistant acinetobacter baumannii. **Frontiers in Microbiology**, v. 9, p. 1-10, 2018.

TORTORA, G.J.; FUNKE, B.R.; CASE, C. L. **Microbiology: An introduction**. 10. ed., USA: Pearson, 2010.

TORTORA, G.J.; FUNKE, B.R.; CASE, C. L. **Microbiologia**. 12. ed. Porto Alegre: Artmed, 2017.

TRABULSI, L. R.; ALTERTHUM, F.; GOMPERTZ, O. F.; CANDEIAS, J. A. N. **Microbiologia**. 3. ed. São Paulo: Atheneu, 1999.

XIA, J.; CHUNG, T.; LI, P.; HORN, N.R.; PAUL, D. R. Aging and carbon dioxide plasticization of thin polyetherimide films. **Polymer**, v. 53, p. 2099-2108, 2012.

LI, X.; XING, Y.; JIANG, Y.; DING, Y.; LI, W. Antimicrobial activities of ZnO powder-coated PVC film to inactivate food pathogens. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 44, p. 2161-2168, 2009.

XIN, Q.; WU, H.; JIANG, Z.; LI, Y.; WANG, S.; LI, Q.; LI, X.; LU, X.; CAO, X.; YANG, J. SPEEK/amine-functionalized TiO<sub>2</sub> submicrospheres mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation. **Journal of Membrane Science**, v. 467, p. 23–35, 2014.

YAMAMOTO, O. Influence of particle size on the antibacterial activity of zinc oxide. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 3, p. 643-646, 2001.

YAO, L.; HAAS, T. W.; GUISEPPI-ELIE, A.; BOWLIN, G. L.; SIMPSON, D. G.; WNEK, G. E. Electrospinning and stabilization of fully hydrolysed poly(vinyl alcohol) fibers. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 1860-1864, 2003.

YUAN, X.; ZHANG, Y.; DONG, C.; SHENG, J. Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning. **Polymer International**, v. 53, p. 1704-1710, 2004.

ZHAI, Y.; XIAO, K.; YU, J.; DING, B. Fabrication of hierarchical structured SiO<sub>2</sub>/polyetherimide-polyurethane nanofibrous separators with high performance for lithium ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 154, p. 219-226, 2015.

ZHANG, F.; ZHANG, Z.; ZHOU, T.; LIU, Y.; LENG, J. Shape memory polymer nanofibers and their composites: electrospinning, structure,



performance, and applications. **Frontiers in Materials**, v. 2, n. 62, 2015.

ZHANG, L.; DING, Y.; POVEY, M.; YORK, D. ZnO nanofluids – A potential antibacterial agent. **Progress in Natural Science**, v. 18, p. 939-944, 2008.

ZHAN, S.; CHEN, D.; JIAO, X.; TAO, C. Long TiO<sub>2</sub> Hollow Fibers with Mesoporous Walls: Sol - Gel Combined Electrospun Fabrication and Photocatalytic Properties. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, p. 11199–11204, 2006.

ZHU, N.; CHEN, X. Biofabrication of tissue scaffolds. In: PIGNATELLO, R. **Advances in Biomaterials Science and Biomedical Applications**. IntechOpen, 2013. cap. 12, p. 315-328.

ZHUO, H.; HU, J.; CHEN, S. Study of the thermal properties of shape memory polyurethane nanofibrous nonwoven. **Journal of Materials Science**, v. 46, p. 3464-3468, 2011.

WANG, Z.; LI, X.; GAO, M.; ZENG, X. One-step preparation of amorphous iron nanoparticles by laser ablation. **Powder Technology**, v. 215, p. 147-150, 2012.

WASSILKOWSKA, A.; KOTAS, A.; ZIELINA, M.; BIELSKI, A. Na analysis of the elemental composition of micro-samples using EDS technique. **Technical Transactions**, n. 1, p. 133-148, 2014.