



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS - UFAM
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO - PROPESP
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM
Mestrado Acadêmico

DANIEL ESQUERDO MARGALHO

ELETROFIAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE ACETATO DE
CELULOSE CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE OURO

MANAUS-AM

2022

DANIEL ESQUERDO MARGALHO

ELETROFIAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE ACETATO DE
CELULOSE CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE OURO

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais da Universidade
Federal do Amazonas (UFAM), requisito
necessário para a obtenção do grau de
Mestre em Ciência e Engenharia de
Materiais.

Orientador:
Prof. Dr. Marcos Marques da Silva
Paula
Co-orientador:
Prof. Dr. Walter Ricardo Brito

MANAUS-AM
2022

Ficha Catalográfica

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

M327e Margalho, Daniel Esquerdo
Eletrofiação e caracterização de membranas de acetato de
celulose contendo nanopartículas de ouro / Daniel Esquerdo
Margalho . 2022
70 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Marcos Marques da Silva Paula
Coorientador: Walter Ricardo Brito
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -
Universidade Federal do Amazonas.

1. Eletrofiação. 2. Acetato de celulose. 3. Membranas poliméricas.
4. Nanofibras. 5. Nanopartículas de ouro. I. Paula, Marcos Marques
da Silva. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

ELETROFIAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE ACETATO DE CELULOSE CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE OURO

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Federal do Amazonas
(UFAM) para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Manaus, 27 de setembro de 2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcos Marques da Silva Paula (Orientador e Presidente da banca)
Universidade Federal do Amazonas (UFAM) / PPGCEM

Prof. Dr. Rannier Marques Mendonça
Universidade Federal do Amazonas (UFAM)

Prof. Dr. Luciano da Silva
Centro de Investigación en Química Aplicada - CIQA

À minha filha
Yasmim Emanuely
Carvalho Margalho, para
que acredite no poder da
persistência e dedicação.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus! Segundo aos meus familiares, pelo apoio e incentivo de que precisava para realização deste trabalho. A minha esposa Francimara que foi a força nos momentos de fraqueza. As minhas mães (Rosinera e Roseane) pelo carinho e confiança. A minha filha Yasmim pelo semblante de felicidade, nas noites em que me via escrever o presente trabalho. Especialmente ao meu engenheiro favorito, e tio, Enéias Marcião Esquerdo vítima da COVID-19.

Pelos puxões de orelha e correções diversas, agradeço ao meu orientador, e amigo, Professor Dr. Marcos Marques de Paula. Acredito que sem a figura brincalhona e responsável que ele se fez no desenvolvimento desse trabalho, talvez tudo tivesse sido muito mais difícil.

A todo o corpo de servidores da Universidade Federal do Amazonas, que juntos formam as engrenagens que fazem minha “segunda casa” caminhar pra frente. Em especial ao Departamento de Química, Laboratório de Bioeletrônica e Eletroanalítica (LABEL). Assim como, agradeço imensamente aos amigos de laboratório, M.a. Taísa, Jéssica, Mateus, Moisés, M.e. Ananias e Dr. João que se dispuseram a compartilhar tempo e conhecimento tecnológico, essenciais para o desenvolvimento desta dissertação. Aos laboratórios parceiros NANOPOL, LABMAT e LPMAT.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Amazonas (FAPEAM) agradeço o suporte financeiro investido nesta pesquisa.

Aos meus círculos de amigos que depositaram em mim seus votos de confiança e fraternidade. Assim como aos amigos da DENSO da Amazônia LTDA pelo incentivo, compreensão e pelas palavras de encorajamento nos momentos de conclusão deste trabalho.

*“Até que o sol não brilhe, acendamos
uma vela da escuridão.”*

Confúcio

RESUMO

A eletrofiliação ganhou destaque devido sua facilidade de processamento, versatilidade e reprodutibilidade no desenvolvimento de membranas poliméricas. Contudo, a incorporação de nanopartículas a esta técnica possui rotas pouco exploradas, gerando assim muitas incógnitas direcionadas as características dos compósitos oriundos da eletrofiliação. O presente trabalho buscou eletrofiar e caracterizar membranas de acetato de celulose incorporando nanopartículas de ouro concomitante com a eletrofiliação *in situ*, e após a eletrofiliação via imersão da membrana. Foram pré-estabelecidos parâmetros de eletrofiliação, como: diâmetro da agulha de 0,8 mm, distância de trabalho de 18 cm, vazão de 12 mL/h, tensão de trabalho 20 kV, temperatura de trabalho entre 26 e 30 °C e umidade relativa do ar entre 35 e 40 %. Soluções concentradas de nanopartículas de ouro sintetizadas pelo método de Turkevich foram incorporadas as membranas através das rotas de imersão (50 µL) e *in situ* (10 µL, 50 µL, 100 µL e 500 µL). As nanopartículas foram caracterizadas pelas técnicas de UV vis e TEM, que apresentaram nanopartículas estáveis, monodispersas, com geometria esférica e diâmetro médio de $23,5 \pm 2,7$ nm. As membranas foram caracterizadas por difração de raio-x, microscopia eletrônica de varredura (MEV), molhabilidade, análises térmicas (TG, TGA, DSC) e espectroscopia de impedância complexa (EIC). As membranas de acetato de celulose puro e funcionalizadas por imersão, apresentaram propriedades singulares com relação a membrana *in situ* com 500 µL de nanopartículas. No entanto, esta última apresentou um aumento na condutividade elétrica devido a presença de ouro em suas nanofibras. Revelando assim, uma característica impar e promissora para aplicação destas membranas.

Palavras chaves: Eletrofiliação, acetato de celulose, membranas poliméricas, nanofibras, nanopartículas de ouro.

ABSTRACT

Electrospinning gained prominence due to its ease of processing, versatility and reproducibility in the development of polymeric membranes. However, the incorporation of nanoparticles to this technique has little explored routes, thus generating many unknowns regarding the characteristics of composites from electrospinning. The present work sought to electrospin and characterize cellulose acetate membranes incorporating gold nanoparticles concomitantly with *in situ* electrospinning, and after electrospinning via membrane immersion. Electrospinning parameters were pre-established, such as: needle diameter of 0.8 mm, working distance of 18 cm, flow of 12 mL/h, working voltage of 20 kV, working temperature between 26 and 30 °C and relative humidity. between 35 and 40 %. Concentrated solutions of gold nanoparticles synthesized by the Turkevich method were incorporated into the membranes through immersion (50 µL) and *in situ* (10 µL, 50 µL, 100 µL and 500 µL) routes. The nanoparticles were characterized by UV vis and TEM techniques, which showed stable, monodisperse nanoparticles with spherical geometry and mean diameter of 23.5 ± 2.7 nm. The membranes were characterized by x-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM), wettability, thermal analysis (TG, TGA, DSC) and complex impedance spectroscopy (EIC). The membranes of pure cellulose acetate and functionalized by immersion, showed unique properties in relation to the *in situ* membrane with 500 µL of nanoparticles. Which showed an increase in electrical conductivity due to the presence of gold in its nanofibers. Thus revealing a unique and promising feature for the application of these membranes.

Keywords: Electrospinning, cellulose acetate, polymeric membranes, nanofibers, gold nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Transformação e reversão da celulose em acetato de celulose.	19
Figura 2. Configuração dos elementos utilizados na síntese por eletrofiação.	21
Figura 3. Cone de Taylor: repulsão eletrostática das cargas na superfície da gota.	21
Figura 4. Quantidade de publicações anuais sobre a eletrofiação, de acordo com levantamento feito no banco de dados Scopus (palavra-chave: "electrospinning").	26
Figura 5. Posição do Brasil em relação aos dez primeiros colocados no banco de dados Scopus (palavra-chave: "electrospinning"), no período do ano 2012 até 2021.....	26
Figura 6. Conjunto de vidrarias utilizado para síntese das nanopartículas de ouro.	29
Figura 7. Etapas de centrifugação das nanopartículas de ouro.	30
Figura 8. Sistema operacional montado para o processo de eletrofiação polimérica.	31
Figura 9. Obtenção das membranas de AC/AuNPs pelo método <i>in situ</i>	32
Figura 10. Impregnação de AuNPs em membranas de AC puro.	33
Figura 11. Difratorômetro da marca Panalytical (Holland).	34
Figura 12. Esquema simplificado do funcionamento de um espectrômetro UV-Vis.....	36
Figura 13. Gotas d'água depositadas sobre a membrana de AC pura.	38
Figura 14. Representação esquemática dos possíveis comportamentos e classificações de uma gota d'água sobre uma superfície.	38
Figura 15. Espectro eletrônico da solução aquosa de AuNPs preparada pela rota de Turkevich.	40
Figura 16. Microscopia eletrônica de transmissão das AuNPs obtidas por Turkevich.	41
Figura 17. Difractogramas das membranas de AC pura e impregnada com AuNPs por imersão.	42
Figura 18. Microscopia eletrônica de varredura das fibras de acetato de celulose com ampliação de 500x (a) e 8000x (b).	43

Figura 19. Histograma de distribuição de diâmetro das fibras de acetato de celulose.....	44
Figura 20. Microscopia eletrônica de varredura das membranas de acetato de celulose impregnadas com AuNPs por imersão com ampliação de 12000x (a) e 70000x (b).....	45
Figura 21. Histograma de distribuição do diâmetro das nanopartículas sobre a membrana AC/AuNPs por imersão.	46
Figura 22. Histograma de distribuição da distância entre as microfibras da membrana de AC Pura.	47
Figura 23. Estrutura morfológica da membrana de AC + 500 μ L de AuNPs <i>in situ</i> com ampliação de 500x (a), 18000x (b), 14000x (c) e 140000x (d).....	48
Figura 24. Histograma do diâmetro das nanofibras presentes na membrana de AC/AuNPs 500 μ L <i>in situ</i>	49
Figura 25. Histograma de distribuição da distância entre as nanofibras da membrana de AC/AuNPs 500 μ L <i>in situ</i>	50
Figura 26. Comparação entre diâmetro das fibras e distância das fibras das membranas de AC puro e AC/AuNPs <i>in situ</i>	50
Figura 27. Gota d'água depositada sobre a superfície da membrana de AC Pura.	51
Figura 28. Gota d'água depositada sobre a superfície da membrana de AC/AuNPs <i>in situ</i>	52
Figura 29. Curvas de DSC das membranas contendo variações na quantidade de AuNPs <i>in situ</i>	53
Figura 30. Curvas de termogravimetria (TG/DTG) da membrana de AC puro.	55
Figura 31. Curvas de termogravimetria (TG/DTG) da membrana de AC/AuNPs 10 μ L.....	56
Figura 32. Curvas de termogravimetria (TG/DTG) da membrana de AC/AuNPs 500 μ L.....	57
Figura 33. Comparação entre dados da análise termogravimétrica.....	58
Figura 34. Gráfico de impedância complexa vs real das membranas de AC puro e AC/AuNPs de 10 e 500 μ L <i>in situ</i>	60

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS.....	14
2.1 Geral	14
2.2 Específicos	14
3. REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1 Nanomateriais	15
3.1.1 Nanopartículas de ouro (AuNPs).....	15
3.1.2 Síntese de nanopartículas via Turkevich	16
3.2 Acetato de Celulose.....	18
3.3 Eletrofiação	20
3.3.1 Parâmetros de solução	22
3.3.2 Parâmetros do processo	23
3.3.4 Eletrofiação para produção de compósitos.....	25
4. MATERIAIS E METODOLOGIA	28
4.1 Materiais	28
4.2 Metodologia	28
4.2.1 Síntese das nanopartículas de ouro	28
4.2.2 Preparação das membranas de acetato de celulose	30
4.2.3 Preparação das membranas de AC/AuNPs <i>in situ</i>	31
4.2.4 Preparação das membranas de AC/AuNPs por imersão.....	32
4.2.5 Caracterizações morfológicas	33
4.2.6 Caracterização estrutural	34
4.2.7 Espectroscopia eletrônica (UV-Visível)	35
4.2.8 Molhabilidade das membranas.....	37
4.2.9 Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial	39

4.2.10 Espectroscopia de impedância complexa.....	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
5.1 Espectroscopia eletrônica (UV Visível)	40
5.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	41
5.3 Difração de raios-X (DRX)	42
5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	43
5.5 Molhabilidade das membranas	51
5.6 Calorimetria diferencial de varredura e termogravimetria.....	52
5.7 Espectroscopia de impedância complexa	59
6. CONCLUSÕES	61
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	62
8. REFERÊNCIAS.....	63

1. INTRODUÇÃO

Na última década, devido ao avanço da ciência e ao surgimento de novas tecnologias de processamento, a aplicação de membranas poliméricas cresceu de forma exponencial nas áreas da indústria, medicina, bioquímica, agronomia, elétrica e engenharia (CAIXETA, 2019). Os meios de produção acompanham a evolução dos novos produtos e tornam-se cada vez mais sofisticados (CEBRIAN, 2019). Contudo alguns passos acabam sendo prematuros, e audaciosos, resultando em perguntas fundamentais a serem respondida. As etapas de síntese estão dispostas de forma eficiente, ou existe a perda de um tempo precioso num processo desnecessário para obtenção do produto final? As respostas para melhoria contínua de membranas cada vez mais baratas e eficientes podem estar diretamente ligadas as rotas de síntese destes materiais.

As membranas poliméricas têm sido amplamente estudadas nos últimos anos, com bastante entusiasmo, devido suas características tais como, propriedades mecânicas superiores a diferentes materiais poliméricos, acentuada relação área superficial quanto ao volume, sua porosidade e versatilidade quanto à ampla gama de materiais oriundos de sua manufatura (SILVEIRA, 2014; VIEIRA, 2016).

Dentre os métodos de produção de nanofibras, Dornas (2018) destaca o método de eletrofiação, que possui operação simples para o controle do tamanho de fibras, boa reprodutibilidade e vasta quantidade de polímeros que podem ser processados. Muitos polímeros podem ser eletrofiados para obtenção de membranas. Ainda assim, o acetato de celulose destaca-se por possuir fibras insolúveis em água, sem a necessidade de reticulação, e baixo custo de produção. Ao utilizar-se o acetato de celulose é possível uma boa reprodutibilidade e fácil produção (DREYER, 2015).

Vinculada às membranas poliméricas, alguns autores incorporaram nanopartículas metálicas, por possuírem citotoxicidade reduzida, biocompatibilidade, fácil funcionalização da superfície e propriedades antibacterianas. Em seu trabalho Silva (2017) desenvolveu uma membrana funcional de fibras biodegradáveis de soja e bambu, modificadas com quitosana e reforçadas com nanopartículas de ouro (AuNPs) por imersão. Em uma

pesquisa recente Jatoi e Ogasawara (2020) sintetizaram um compósito de nanofibra de acetato de celulose / nanotubo de carbono / nanopartículas de prata *in situ* para fins bactericidas, no qual obtiveram resultados promissores. Ambas as pesquisas mencionadas acima utilizaram nanopartículas associadas a membranas poliméricas para fins antimicrobianos.

Referindo-se a nanofibras ou membranas eletrofiadas, a inserção de nanopartículas pode ser feita antes ou depois da eletrofição. Quando se aborda uma associação entre as nanofibras e nanopartículas *in situ*, tem-se a combinação prévia desses dois materiais ainda na solução que irá ser eletrofiada. Outros métodos pós eletrofição são por deposição (aspersão sobre a membrana) e imersão (membrana imersa em meio fluido com partículas em suspensão), sendo o de imersão com melhor ancoragem das nanopartículas em relação ao método de deposição (CLARO e MAGALHÃES, 2017; HE, CHEN, *et al.*, 2020).

Neste sentido, membranas de acetato de celulose foram sintetizadas, com parâmetros de eletrofição constantes, impregnando-as com nanopartículas de ouro por duas rotas diferentes, por imersão e *in situ*. Com a finalidade de investigar possíveis comportamentos que indiquem uma rota mais vantajosa de produção destas membranas. Estas foram caracterizadas por UV-vis, TEM, DRX, MEV, teste de molhabilidade, DSC, TG/TGA e EIC. Avaliou-se a disposição morfológica das nanopartículas e nanofibras das membranas, o comportamento térmico das membranas, a hidrofobicidade das membranas, e a resistência a passagem de campo elétrico, para identificar possíveis diferenças e particularidades entre as duas rotas de inserção de nanopartículas de ouro em membranas de acetato de celulose.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Sintetizar e caracterizar membranas de acetato de celulose (AC) por eletrofiação com nanopartículas de ouro (AuNPs) por imersão e *in situ*.

2.2 Específicos

1. Sintetizar AuNPs pelo método Turkevich.
2. Caracterizar as AuNPs via espectroscopia no ultravioleta visível (UV-vis) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).
3. Sintetizar membranas de acetato de celulose via eletrofiação.
4. Impregnar as membranas de AC com AuNPs de formas distintas. Concomitante com a eletrofiação *in situ*, e após a eletrofiação via imersão da membrana.
5. Investigar a estrutura das membranas através da difratometria de Raios-X (DRX).
6. Caracterizar morfologicamente as membranas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).
7. Avaliar a hidrofiliicidade / hidrofobicidade das membranas via teste de molhabilidade
8. Avaliar as características térmicas das membranas através das técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG/TGA).
9. Comparar a condutividade elétrica das membranas por espectroscopia de impedância complexa.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Nanomateriais

A nanociência é uma área multidisciplinar da ciência que consiste na criação e uso de materiais, dispositivos, moléculas e sistemas, através da manipulação em escala nanométrica (10^{-9} m), que abrange o intervalo de 1 a 100 nm. A nanotecnologia é baseada no conhecimento aplicado a utilização destes materiais, manipulando-os de modo a obter dispositivos com propriedades e funções específicas (BAYDA, 2020).

A grande vantagem da nanotecnologia é seu enorme potencial para aplicação em áreas da indústria, melhorando produtos (tecnologicamente e economicamente) e minimizando impactos ambientais na fabricação dos mesmos. A dimensão dos materiais reduzidos à nanoescala proporciona novas propriedades em termos físicos, químicos e biológicos, com o aumento em sua relação superfície/volume (GONÇALVES, 2018).

Dentre a gama de materiais desenvolvidos através do estudo da nanotecnologia derivam estruturas como: cristais sintéticos (de diamantes sintéticos até os nanocristais empregados em *chips* de computador); equipamentos magnéticos (para armazenagem de dados); ligas metálicas; materiais plásticos e vítreos; e tantos outros materiais industriais aperfeiçoados através da síntese por nanoescala (FERREIRA, 2018).

Uma vertente da nanotecnologia é a síntese de nanopartículas (NPs), que teve um crescimento exponencial nos últimos cinco anos. Materiais em escala nanométrica podem ser aplicados em áreas como eletrônica, medicina, análise química, catálise e bioquímica. Sendo o ouro e a prata os metais mais utilizados em grupos de pesquisas (JASWAL, HWANG, et al., 2020).

3.1.1 Nanopartículas de ouro (AuNPs)

Sabe-se que as nanopartículas de ouro (AuNPs) apresentam citotoxicidade reduzida, biocompatibilidade, fácil funcionalização da superfície e propriedades antibacterianas (JASWAL, HWANG, et al., 2020). Estudos

envolvendo as nanopartículas de ouro (AuNPs) para aplicação na área de medicina e fármacos tem tido êxito por apresentar vantagens de biocompatibilidade, síntese relativamente simples e controlada com boa precisão. Um ótimo exemplo é a engenharia de tecidos, que possui uma abordagem direta e interessante para reparar defeitos do tecido humano, começando com andaimes para fornecer ambientes para as células crescerem de maneira sistemática e acabam sendo funcionalizados em novos tecidos ou órgãos (NJOKI, LIM, *et al.*, 2007; JASWAL, *et al.*, 2020).

Dentre as aplicações das AuNPs, o uso para funcionalização de nanofibras em revestimento de superfícies, como tintas e modificações químicas de nanofibras de celulose, tem grande destaque em artigos nos últimos anos (ATHAYDE, 2019; DODERO, A. *et al.*, 2021; HE H. , *et al.*, 2019; SHAN, *et al.*, 2019). Porém, estes métodos possuem contratempos, por exemplo, a deterioração das propriedades mecânicas das nanofibras de celulose, a mínima adesão entre as nanofibras de celulose e a camada de revestimento, os procedimentos de fabricação complicados e a aplicação de produtos químicos tóxicos. Portanto, é necessário desenvolver um método fácil, eficaz e ecologicamente correto para funcionalizar as nanofibras de celulose (HE, CHEN, *et al.*, 2020).

Segundo He (2019), o crescimento *in situ* de nanocristais de metais nobres em nanofibras de celulose, atraiu a atenção da classe acadêmica da Ásia. Por isso, desenvolveu um sensor elétrico altamente condutor baseado em um compósito de nanofibras de celulose/AuNPs, com excelente estabilidade contra enxágue em água ou etanol.

Em seu trabalho Engelbrekt e colaboradores (2013) estudaram a eficácia e otimização de métodos combinados *in situ*, que permitissem uma ampla gama de processos dinâmicos relacionados para formação de nanopartículas de ouro. Obteve bons resultados por métodos químicos, com possíveis aplicações na área médica, engenharia de tecidos e catálise.

3.1.2 Síntese de nanopartículas via Turkevich

Existem diferentes métodos para a síntese de nanopartículas coloidais, mas geralmente, todos eles se baseiam em quatro componentes: a escolha do

solvente para reação (o meio), o precursor, o agente redutor (responsável por reduzir o íon ao estado metálico) e o estabilizador (este evita a aglomeração das nanopartículas). A estabilização das dispersões coloidais pode ser eletrostática (utiliza o princípio de repulsão eletrostática entre os coloides) ou estérica (utiliza moléculas longas para reter os coloides), todos estes eficientes de acordo com o metal utilizado (SILVA, 2017).

Várias técnicas são mencionadas na literatura quanto a processos de obtenção de AuNPs (ATHAYDE, 2019; LISBOA, & COSTA, 2016; SHAN, et al., 2019). Destes processos, destaca-se a síntese química utilizada por (TURKEVICH, STEVENSON, & HILLIER, 1951), no qual o citrato de sódio hidratado é o agente redutor e o estabilizador.

De acordo com Silva (2017), na técnica de Turkevich, o precursor é misturado com água e aquecido até ebulição, seguido da adição do citrato de sódio agindo como agente redutor e estabilizador. É possível assim classificar este método como uma síntese simples para obtenção de nanopartículas. Esta técnica chegou até mesmo a utilizar a luz solar por 16 h como forma de aquecimento, obtendo assim nanopartículas de forma triangular.

Em meio orgânico e aquoso as AuNPs podem ser sintetizadas submetendo um sal de ouro à ação de um agente redutor. Assim, a espécie Au^{+3} é conduzida, em um processo de nucleação e redução, até a formação da espécie Au^+ , sendo estas as nanopartículas. Usualmente, adota-se um agente redutor capaz de criar uma fina camada protetora do metal. Esta camada evita o contato com os agentes químicos e uma boa estabilidade da dispersão coloidal (HAMMAMI, et al., 2021).

Com relação ao tamanho das partículas, esta pode ser influenciada por variáveis como o pH do meio reacional, temperatura e dispersão das espécies químicas de interesse. De acordo com a nanopartícula metálica pretendida, diferentes agentes redutores podem ser adotados, tais como, borohidreto de sódio, formaldeídos, hidrazinas, hidroxilaminas, álcoois saturados e insaturados (PINTO, 2008; SILVA, 2017).

Em sua pesquisa, Turkevich estudou variações de condições de sínteses, mantendo o agente redutor citrato de sódio fixo em seus testes. Primeiramente, verificou-se que a temperatura é diretamente proporcional ao diâmetro médio das nanopartículas, e inversamente proporcional ao tempo de reação. Então,

baixas temperaturas de reação proporcionam nanopartículas com pequenos diâmetros, porém com maior tempo reacional (TURKEVICH, STEVENSON e HILLIER, 1951).

Uma condição observada por Silva (2017) foi a influência da concentração de citrato de sódio sobre o tamanho médio das nanopartículas. Assim, é necessário um controle destes parâmetros para obtenção de nanopartículas estáveis e sem aglomerados de partículas. Estes aglomerados podem gerar uma polarização das nanopartículas, e influenciar em propriedades físico-químicas do produto final.

3.2 Acetato de Celulose

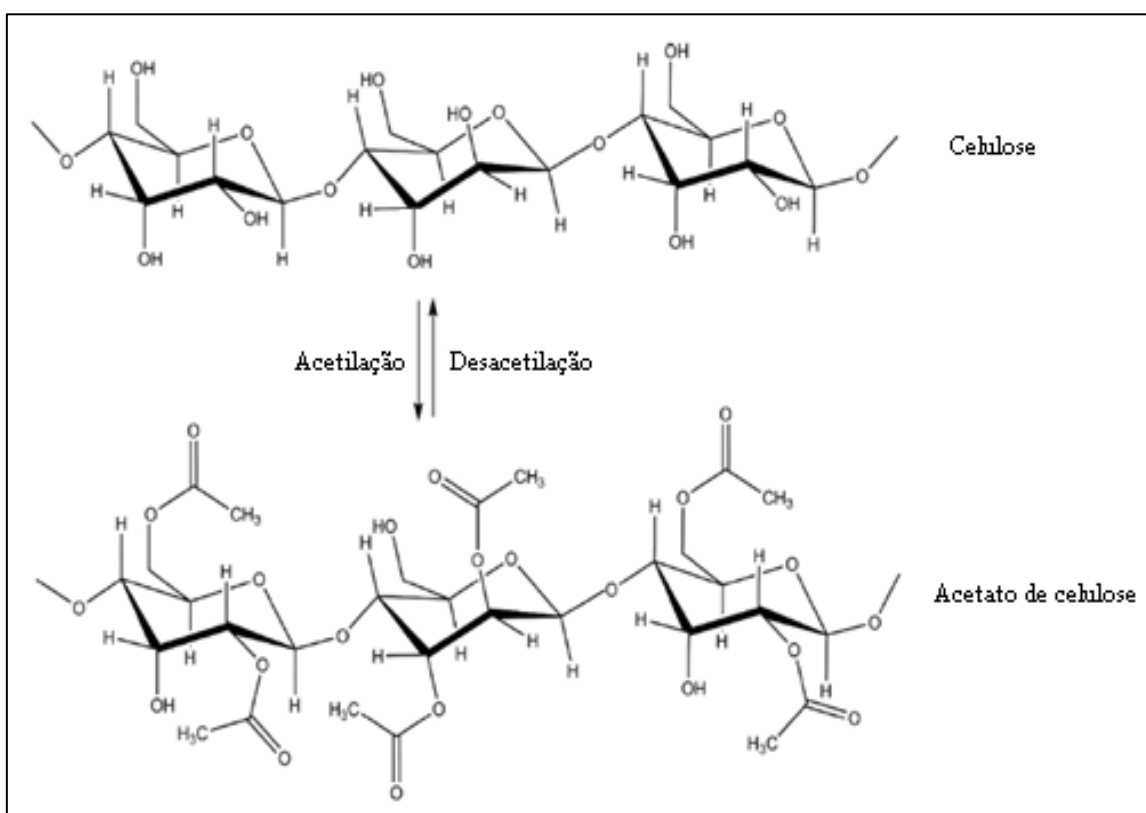
Matéria prima do acetato de celulose (AC), a celulose é o polímero natural mais abundante na natureza, e possui notável aplicação em síntese de nanofibras eletrofiadas (COLLINS, FEDERICI, *et al.*, 2012; COSTA, *et al.*, 2012; SILVA, 2015). A celulose possui excelentes propriedades, incluindo biodegradabilidade, biocompatibilidade, disponibilidade abundante de um recurso renovável. Porém, por sua solubilidade limitada em solvente orgânico a celulose tem certas restrições quanto aos campos de aplicação (KALWAR e SHEN, 2019). Os derivados da celulose têm sido amplamente investigados para superar esses obstáculos e ampliar suas áreas de aplicação.

Entre estes derivados, o AC foi levado em consideração para síntese de membranas devido suas propriedades vantajosas para esta técnica, como custo relativamente baixo, biodegradabilidade, biocompatibilidade, insolubilidade em água, propriedades mecânicas, não toxicidade, alta afinidade, boa estabilidade hidrolítica e excelente resistência química. Podendo ser utilizado para curativos de feridas, filtro de micropartículas, membranas antimicrobianas, matriz formadora de filamentos, nanocompósitos biomédicos, membranas de afinidade e separação biomédica (PULS, WILSON e HOLTER, 2011).

O acetato de celulose é formado pela substituição dos grupos hidroxila por grupos acetila (ver Figura 1). O grau de substituição destas hidroxilas influencia na solubilidade do material e varia de 0 (para a celulose) a 3 (para um material tri-substituído) (Brum, 2012). Na produção do acetato de celulose, a polpa de madeira é solubilizada com ácido acético, anidrido acético, e ácido

sulfúrico para formar o tri-acetato de celulose. Nesta reação, os grupos hidroxilas (OH) são substituídos (ou reduzidos em números) por grupos acetil ($-\text{COOH}$) através de ataque destes reagentes, formando assim o acetato de celulose (SILVEIRA, 2014).

Figura 1. Transformação e reversão da celulose em acetato de celulose.



Fonte: Adaptado de Khoshnevisan, *et al.* (2018).

Em termos de indústria, o acetato de celulose é amplamente utilizado na forma de filmes e fibras. A eletrofiação de AC é antiga, utilizado pela indústria desde o século XX. Sendo um polímero de fácil obtenção, que produz de micro à nanofibras (VIEIRA, 2016). Assim, o acetato de celulose pode ser eletrofiado na forma de membranas e fibras em nanoescala.

3.3 Eletrofiação

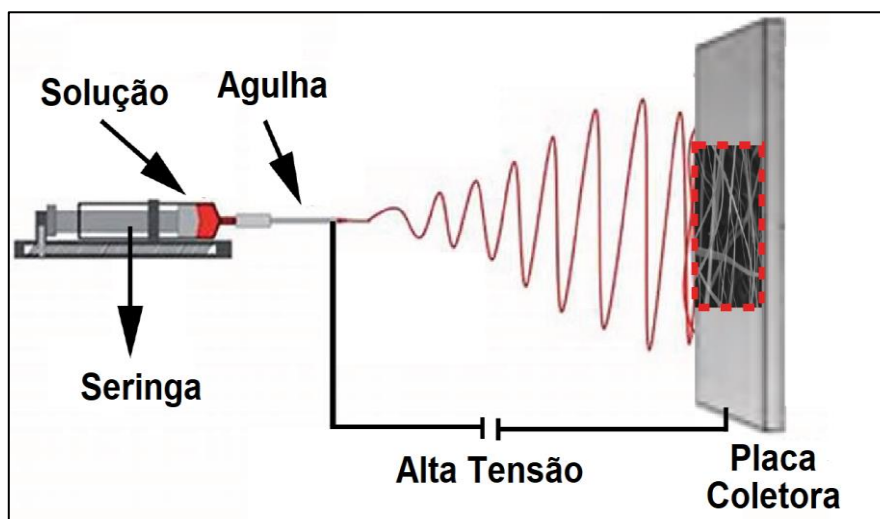
O processamento de materiais poliméricos tem sido ampliado desde o século XX, com rotas de processo como a extrusão, injeção, termoformagem, etc. Dentre todas estas formas de processamento, muitas se limitam a escala macro e micro, com amplo conhecimento na conformação polimérica através do controle de parâmetros, como: temperatura, pressão e composição química. A geometria das cadeias poliméricas também afeta diretamente as propriedades e aplicações dos polímeros (HARADA, 2014).

Assim, um método idealizado por Formhal, em 1938, e posto à prova por Reneker e Doshi, em 1996, tornou-se revolucionário por produzir polímeros em escala nanométrica. Logo esta técnica nomeada de eletrofiação (ou *electrospinning*, termo originário em inglês), tornara-se uma das mais estudadas no século XXI tendo em vista sua fácil operação, e enorme gama de possibilidades direcionadas a novas aplicações e propriedades de materiais já estudados pela ciência (COSTA, et al., 2012).

Polímeros eletrofiados apresentam ótimas características, como resistência a esforços mecânicos e rigidez, em conjunto com sua alta porosidade. Possui boa flexibilidade, uma excelente área superficial em relação a sua massa. Podem ser aplicados em membranas para filtração, curativos, biossensores, catálise e agentes para liberação controlada de fármacos. Dentre muitas vantagens, a técnica de eletrofiação tem sido explorada por apresentar uniformidade nas fibras, boa relação área-volume e porosidade elevada, quando comparada as demais técnicas (FARIAS, 2018).

A eletrofiação é uma técnica que permite a produção de nanofibras ou microfibras por aplicação de uma diferença de potencial em conjunto com a injeção de solução polimérica a ser trabalhada. Essa diferença de potencial é aplicada entre a ponta do injetor e o coletor metálico, ilustrado na Figura 2. As variáveis de processo são o campo elétrico aplicado, distância de trabalho e velocidade de vazão da solução. Quanto ao sistema, leva-se em consideração o tipo de solvente e o polímero de interesse (VIEIRA, 2016).

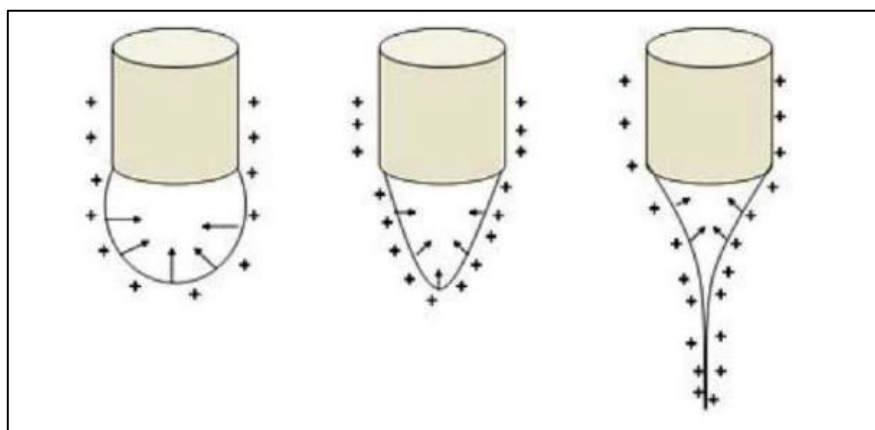
Figura 2. Configuração dos elementos utilizados na síntese por eletrofiação.



Fonte: Adaptado, Kalwar e Shen (2019)

A preparação de nanofibras poliméricas através desse método é possível, principalmente, pela formação do cone de Taylor (ver Figura 3). Isso faz com que o jato expelido pela ponta da agulha se afunile (reduza sua seção transversal, ou diâmetro) e alcance dimensões nanométricas. Do cone de Taylor em diante, grande parte do solvente (com temperatura de ebulição abaixo da temperatura de trabalho) presente na solução polimérica evapora, chegando ao coletor metálico uma fibra constante que vai se depositando de maneira sobreposta e aleatória formando uma membrana bem fina e porosa (SILVA, 2015; DREYER, 2015).

Figura 3. Cone de Taylor: repulsão eletrostática das cargas na superfície da gota.



Fonte: Dreyer (2015).

Segundo Vieira (2016), vários parâmetros podem influenciar o processo de eletrofiação e, conseqüentemente, a morfologia das fibras. Sendo classificados em parâmetros de solução, de processo e ambientais.

3.3.1 Parâmetros de solução

Os parâmetros de solução afetam a geometria e morfologia final das nanofibras eletrofiadas, logo, influenciam diretamente na interação solvente-polímero gerando novas propriedades físico-químicas. Faz-se necessário, de fato, a total solubilização do polímero para uma boa eletrofiação, e uniformidade morfológica das fibras (COSTA, et al., 2012).

A massa molar de um polímero influencia diretamente no tempo de solubilização da solução. O tempo de dissolução é mais elevado em polímeros de alta massa molar (HARADA, 2014). A viscosidade da solução está associada com o grau de emaranhamentos das cadeias poliméricas do polímero em solução. Para que ocorra a formação de fibras uniformes e sem contos (grânulos ou defeitos) no processo de eletrofiação, é necessário que se tenha um valor mínimo de emaranhamento, o qual corresponde a um valor de viscosidade mínima (COSTA, et al., 2012). A concentração polímero-solvente dita ideal para o processo de eletrofiação está naquela em que se forme uma fibra contínua, isenta de contos (micro/nano gotas), com viscosidade baixa para não obstruir a agulha, e grau de emaranhamento adequado (SILVA J. L., 2015).

A tensão superficial está relacionada com a formação do cone de Taylor. A tensão aplicada tem que ser alta suficiente para que as forças eletrostáticas superem a tensão superficial da gota. E, a partir desta voltagem (voltagem crítica), o processo de fiação é iniciado (COSTA, et al., 2012).

Vários solventes contribuem com diferentes tensões superficiais. Influenciando diretamente a viscosidade da solução polimérica, podendo dificultar o processo de eletrofiação com soluções pouco viscosas. Já uma maior interação entre moléculas do solvente e do polímero, produz uma solução com maior viscosidade, facilitando a passagem da mesma pela agulha no processo de eletrofiação. Sob influência das cargas, o jato polimérico sofre alongação e as moléculas dos solventes se espalham sobre o polímero emaranhado,

reduzindo a possibilidade da união das moléculas do solvente sob influência da tensão superficial (BHARDWAJ & KUNDU, 2010).

No processo de eletrofiação, a condutividade elétrica é oriunda da quantidade de cargas elétricas presente na solução. A maior fluidez e aceleração eletrostática, é facilitada com a adição de sais na solução, aumentando assim sua condutividade elétrica. Esta condutividade é determinada pelo solvente e polímeros utilizados, além da disponibilidade de sais ionizáveis na solução. O aumento da condutividade elétrica da solução diminui significativamente o diâmetro das nanofibras eletrofiadas e o número de defeitos, enquanto que a baixa condutividade da solução forma um alongamento insuficiente do jato pela força elétrica para formação de fibras uniformes e livres de grânulos (RENEKER e YARIN, 2008).

O diâmetro das fibras é controlado por todos estes fatores ligados à concentração dos polímeros na solução, o tipo de solvente utilizado, a condutividade e a tensão aplicada (BAJI, MAI, WONG, ABTAHI, & CHEN, 2010).

3.3.2 Parâmetros do processo

Com base nas propriedades da solução e na distância de operação, os campos elétricos envolvidos na eletrofiação são da ordem de 1-5 kV/cm. Assim, deve-se trabalhar com tensões na ordem de quilovolts, na faixa de ajuste entre 1 a 30 kV, e distância entre a agulha e a placa coletora, em torno de 5 a 30 cm (ALCOBIA, 2013). O ajuste da tensão aplicada entre a agulha, contendo a solução, e o coletor, é deveras simples. Após a força eletrostática superar a tensão superficial da solução, a alta tensão induzirá cargas na solução junto ao campo elétrico externo (BAJI, MAI, WONG, ABTAHI, & CHEN, 2010).

Forças eletrostáticas elevadas são decorrentes de uma tensão de trabalho muito alta, o que ocasiona uma alongação da solução, a redução da secção transversal da fibra e uma precoce evaporação do solvente. Associada a solução polimérica e a distância entre a agulha e a placa coletora, a tensão tem grande influência sobre o diâmetro da fibra (BHARDWAJ & KUNDU, 2010).

A temperatura pode aumentar ou diminuir a viscosidade da solução e afetar a taxa de evaporação do solvente. Em casos em que se trabalhe com substâncias ativo-biológicas (como enzimas ou proteínas), tais substâncias

podem perder sua atividade biológica em temperaturas elevadas. A quantidade de solução disponível para a eletrofiação é determinada pela vazão. Uma alta taxa de alimentação implica em um maior diâmetro das fibras ou o tamanho das estruturas globulares, já que há um aumento do fluxo da solução pela ponta da agulha. Para que o solvente tenha tempo suficiente para evaporar, o ideal é que o fluxo seja contínuo e a taxa de alimentação seja baixa (SILVA, et al., 2021).

Um inferior diâmetro interno da agulha afeta o processo de eletrofiação, aumentando a tensão superficial da gota presente na ponta da agulha devido a redução do volume. Para a mesma tensão fornecida, a força eletrostática deve ser maior para que se inicie o jato. É necessária uma distância mínima entre a agulha e a placa coletora para que haja tempo suficiente para evaporar o solvente antes de atingir a placa coletora (SILL & RECUM, 2008), e um valor máximo para que o campo elétrico estabilize o cone de Taylor, e conseqüentemente, a formação de nanofibras (COSTA, et al., 2012). Em distâncias muito próximas ou muito afastadas, pode ser observada a presença de grânulos ao invés de fibras (KULKARNI, BAMBOLE, & MAHANWAR, 2010).

3.3.3 Parâmetros ambientais

A morfologia das nanofibras também são influenciadas por parâmetros ambientais, como umidade, temperatura e composição do ar. Este parâmetro influencia diretamente no comportamento da solução polimérica ao sair da ponta da agulha e deslocar-se ao coletor metálico. Fatores como ponto de ebulição do solvente e temperatura de fusão do polímero devem ser levados em consideração ao adotar-se uma atmosfera com temperatura ambiente, ou controlada (SILVA, et al., 2021). Logo, torna-se vantajoso realizar o processo de eletrofiação em condições controladas. Solventes a base d'água tem sua taxa de evaporação afetada pelo nível de umidade e gases atmosféricos presentes. Em um ambiente rico em água, é observada a formação de uma pele com contornos bem definidos ao redor do jato eletrofiado, enquanto que em uma situação oposta, uma fina estrutura permite uma evaporação rápida do solvente (COLLINS, FEDERICI, IMURA, LUIZ, & CATALANI, 2012).

3.3.4 Eletrofiação para produção de compósitos

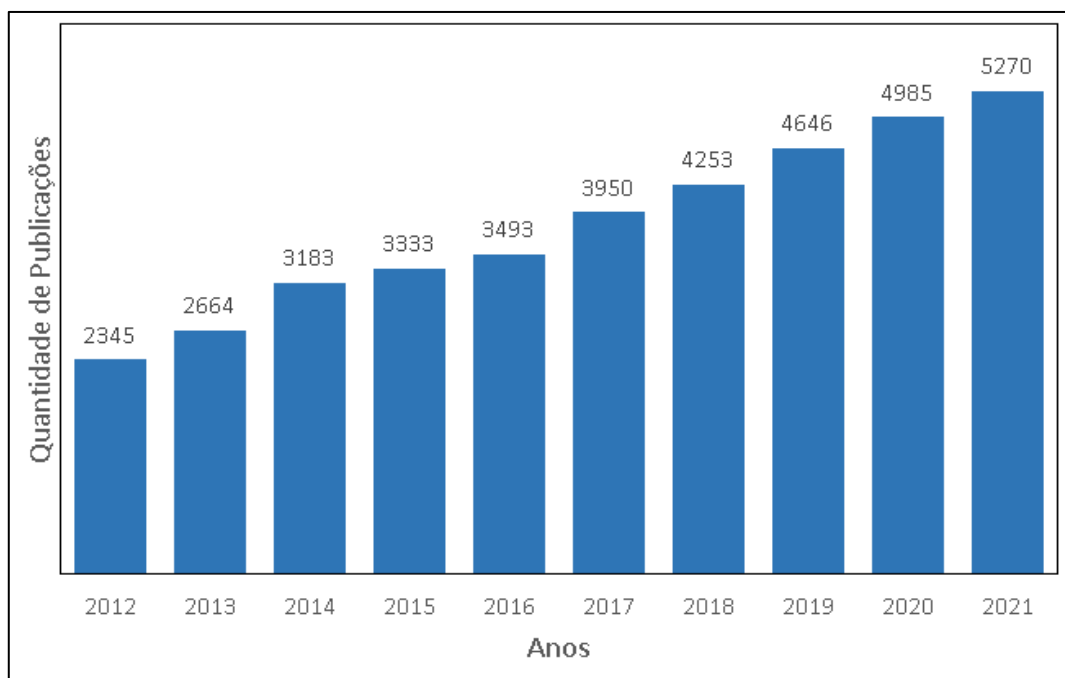
A técnica de eletrofiação é bem versátil, possibilitando o processamento de uma gama de materiais sintéticos e naturais, com ou sem adições de substâncias biológicas como fatores de crescimento, proteínas e elementos de matriz extracelular (BHARDWAJ & KUNDU, 2010). Tais características permitem a produção de materiais compósitos para as mais variadas aplicações tecnológicas, como produção de biossensores, geração de energia, filtros de alta eficiência, dispositivos eletrônicos, entre outros (COSTA, PAULA, *et al.*, 2012; ALCOBIA, 2013). É importante destacar o uso da eletrofiação para produção de compósitos na forma de membranas, associadas a outros elementos como fármacos, nanopartículas metálicas, entre outros.

Voltado para ação antibacteriana, em seu trabalho Silva (2015) impregnou nanopartículas de ouro em substrato têxtil pelo processo de exaustão. Com uma boa aderência no substrato, as propriedades antibacterianas das nanopartículas de ouro foram de 98,22% para *Staphylococcus aureus* e 96,45% para *Klebsiella pneumoniae*, indicando um grande potencial para aplicação na área biomédica.

3.3.5 Estudo de relevância no meio científico

A eletrofiação vem ganhando destaque no meio científico na última década. Esta afirmação pode ser comprovada através do levantamento anual no número de publicações científicas pesquisando a palavra-chave “electrospinnig”, utilizando-se do mecanismo de busca do banco de dados da Scopus apresentado na Figura 4. Na última década, o número de publicações científicas envolvendo a eletrofiação mais que duplicou, saltando de 2345 publicações em 2012, para 5270 publicações em 2021.

Figura 4. Quantidade de publicações anuais sobre a eletrofiação, de acordo com levantamento feito no banco de dados Scopus (palavra-chave: "electrospinning").



Fonte: Scopus (2022).

Dentre os países que publicaram artigos relacionados a eletrofiação de 2012 a 2021, a China destaca-se em primeiro lugar, seguida dos Estados Unidos da América (USA) e Coreia do Sul. Na Figura 5, temos a colocação dos 10 primeiros países com publicações envolvendo o tema "Electrospinning". O Brasil também está incluído nesse levantamento, alcançando o 18º lugar, sendo responsável por 676 das publicações sobre eletrofiação na última década.

Figura 5. Posição do Brasil em relação aos dez primeiros colocados no banco de dados Scopus (palavra-chave: "electrospinning"), no período do ano 2012 até 2021.

Posição	País	Nº de Publicações
1º	<i>China</i>	13790
2º	<i>USA</i>	5678
3º	<i>Korea do Sul</i>	2947
4º	<i>Irã</i>	2456
5º	<i>Índia</i>	2161
6º	<i>Alemanha</i>	1702
7º	<i>Reino Unido</i>	1502

8º	<i>Japão</i>	1452
9º	<i>Turquia</i>	1201
10º	<i>Itália</i>	1101
18º	<i>Brasil</i>	676

Fonte: Scopus (2022).

O Laboratório de Bioeletrônica e Eletroanalítica (LABEL) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) possui um grupo de pesquisa voltado para eletrofição, sob coordenação do Prof. Walter Ricardo Brito. Membranas biocompatíveis com a pele humana são os principais materiais em estudo, por exemplo: membrana biodegradável contendo óleo de copaíba e membranas de poli (ϵ - caprolactona) modificada com heparina e ácidos graxos essenciais desenvolvido pela doutoranda Taísa Sampaio (2021). Os materiais em desenvolvimento podem ser utilizados na área biomédica e engenharia de tecidos.

4. MATERIAIS E METODOLOGIA

4.1 Materiais

Os materiais utilizados na síntese das nanopartículas foram gentilmente fornecidos pelo Laboratório de Polímeros Nanoestruturados (NANOPOL) sob a supervisão do prof. Dr. Edgar A. Sanches. Os materiais utilizados nesta síntese foram o citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), ácido auroclorídrico (HAuCl_4) e a água Milli-Q®.

Os materiais, e equipamentos, utilizados na eletrofição das membranas são de propriedade do LABEL. Os materiais utilizados foram o acetato de celulose (AC) com densidade de 1,3 g/mL e a acetona 99,5 %. Entre os equipamentos utilizados estão: o agitador Magnético SL-91 SOLAB; a balança de Precisão Bioscale Modelo JF2204; a bomba de infusão (SAMTRONIC, ST670) e a fonte elétrica de alta tensão.

4.2 Metodologia

4.2.1 Síntese das nanopartículas de ouro

O procedimento adotado, para obtenção das AuNPs, foi baseado no artigo de Paula (2015) que seguiu o método de Turkevich com modificações, reduzindo íons Au^{3+} do precursor ácido cloroáurico empregando citrato de sódio como redutor e estabilizador em solução aquosa.

Para evitar impurezas nas nanopartículas, as vidrarias precisaram ser lavadas com água régia (HCl/HNO_3 3:1). Neste método 35 μL de ácido cloroáurico (HAuCl_4) foram adicionados em 100 mL de água Milli-Q® em um balão de fundo redondo de 3 bocas com um sistema de condensação acoplado. Esta solução foi agitada e aquecida a 90 °C (ver Figura 6).

A solução contendo o agente redutor foi preparada com 2 g citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) dissolvido em 25 mL de água Milli-Q®. Adicionou-se 0,062 mol desta solução ao balão contendo o precursor. O sistema em questão foi mantido sob refluxo pelo intervalo de 15 minutos.

Figura 6. Conjunto de vidrarias utilizado para síntese das nanopartículas de ouro.

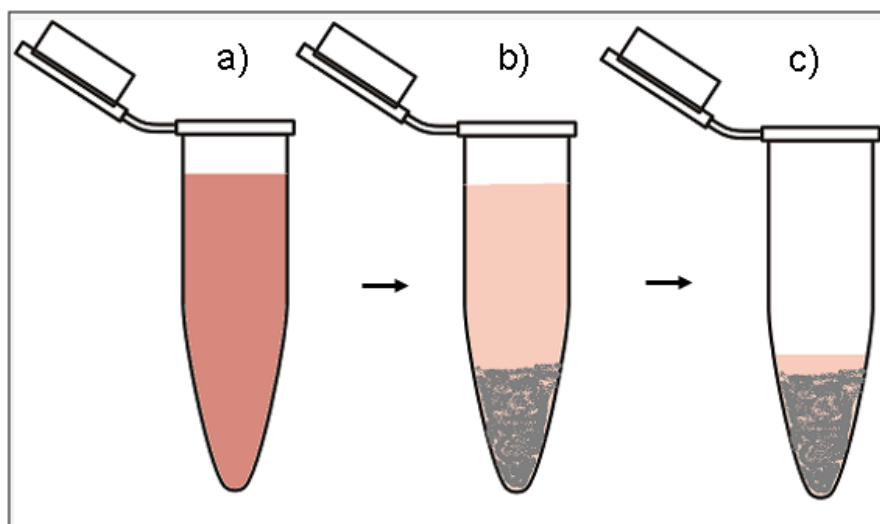


Fonte: Autor, 2022.

A Figura 7 representa as etapas de centrifugação das AuNPs para aumentar concentração. A solução de nanopartículas dispersas foi transferida para eppendorfs. Em seguida, estes eppendorfs foram inseridos em uma ultracentrífuga, com parâmetros de processamento ajustados em tempo igual a 15 minutos, rotação de 17mil rpm e temperatura de 15 ° C. Após a centrifugação, os eppendorfs foram retirados da centrífuga apresentando duas fases, sobrenadante e concentrado. O sobrenadante foi removido cuidadosamente com uma micropipeta.

Os concentrados residuais de três eppendorfs foram transferidos para um novo eppendorf. Estes procedimentos foram repetidos três vezes. Após estas etapas, obteve-se uma solução ultra concentrada de AuNPs.

Figura 7. Etapas de centrifugação das nanopartículas de ouro.



Fonte: Autor, 2022.

4.2.2 Preparação das membranas de acetato de celulose

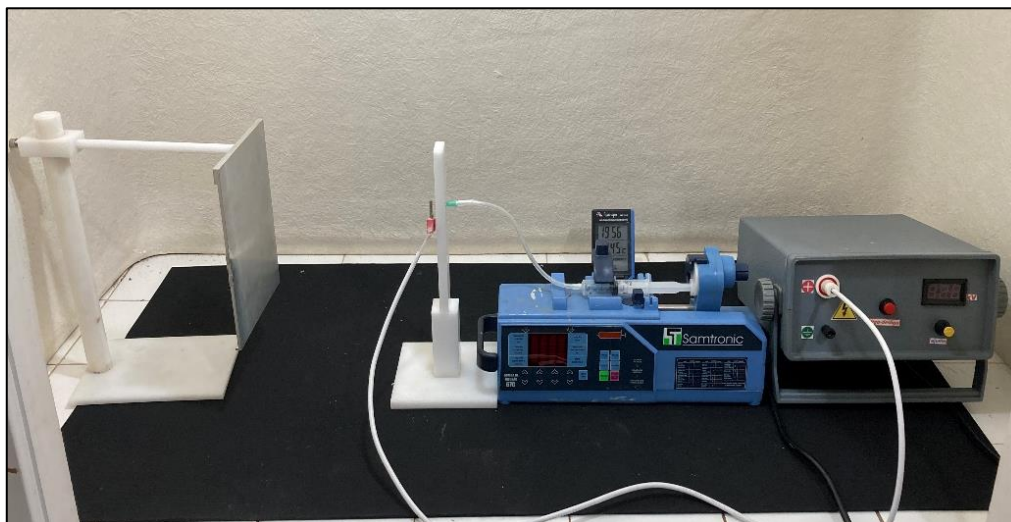
Para preparação das membranas de AC, foram solubilizadas 1 g de acetato de celulose em 6 g de acetona. A solução foi depositada num recipiente de vidro, vedado com Parafilm® para evitar a evaporação do solvente seu baixo ponto de ebulição. Essa solução foi levada ao agitador para homogeneização da solução e permaneceu em agitação por 8 horas.

Fundamentado no trabalho de Farias (2021), a agulha utilizada na eletrofiação da solução polimérica foi de 0,8 mm, e passou por uma etapa de corte do bisel¹. Foi utilizado Parafilm® como reforço de fixação da agulha, para evitar que a pressão de trabalho realizado pela infusão da solução polimérica causasse o desprendimento do conjunto (agulha, mangueira e seringa).

A placa metálica, medindo 30.10^3 mm^2 , foi envolta por uma folha de alumínio limpa com acetona, e posicionada no suporte de teflon. A distância de trabalho entre a placa e a ponta da agulha foi fixada em 18 cm. O sistema montado para eletrofiação é apresentado na Figura 8, contendo fonte de alta tensão, bomba de infusão, seringa, agulha, termo-higrômetro, placa com a folha de alumínio e suporte de teflon.

¹ **Bisel:** corte ou talhe oblíquo feito nos bordos de uma lâmina ou face plana de um objeto de modo a não terminar em aresta aguda.

Figura 8. Sistema operacional montado para o processo de eletrofiação polimérica.



Fonte: Autor, 2022.

O êmbolo da seringa teve que ser removido para que a solução polimérica fosse transferida para o cilindro da seringa. Em seguida, o ar confinado dentro da seringa foi expurgado com o avanço do embolo. Cuidadosamente, a seringa foi ajustada sob o suporte da bomba de infusão, e os polos positivos e negativos da fonte de alta tensão foram conectados no corpo da agulha e na parte posterior da placa metálica, respectivamente.

A temperatura oscilou entre as eletrofiações num intervalo de 26 a 30 °C, e a umidade relativa do ar entre 35 e 40 %. Baseado nos parâmetros de processo de Flóis (2019), a vazão foi de 12 mL/h e a fonte de alta tensão foi ajustada até a formação do cone de Taylor, estabilizando em 20 kV. As vezes em que a ponta da agulha era obstruída durante o processo de eletrofiação, foram necessárias intervenções para limpeza da ponta da agulha.

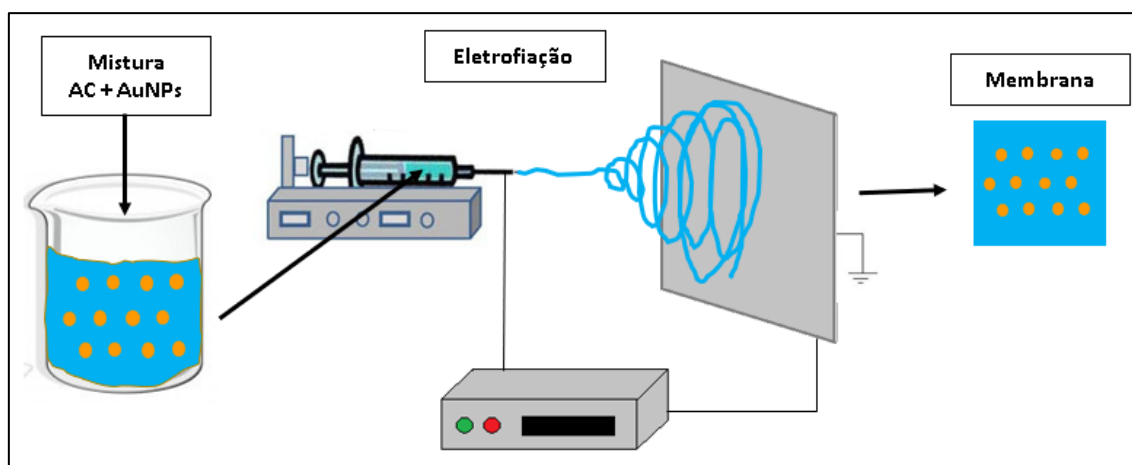
Quando a solução polimérica presente na seringa chegou ao fim, a fonte de alta tensão foi desligada, e o plugue de aterramento (polo negativo) desconectado cuidadosamente da parte posterior da placa metálica, encerrando o processo de eletrofiação.

4.2.3 Preparação das membranas de AC/AuNPs *in situ*

Para eletrofiação das membranas de acetato de celulose contendo nanopartículas de ouro junto a solução polimérica (*in situ*), variou-se a adição de

10 μL , 50 μL , 100 μL e 500 μL de AuNPs concentradas na solução polimérica. Soluções poliméricas de 1 g de acetato de celulose em 6 g de acetona foram preparadas para cada volume de AuNPs a ser misturada. Cada mistura permaneceu em agitação por 30 minutos, para homogeneização das AuNPs com a solução polimérica. O fluxo desta rota de síntese é representado na Figura 9.

Figura 9. Obtenção das membranas de AC/AuNPs pelo método *in situ*.



Fonte: Autor, 2022.

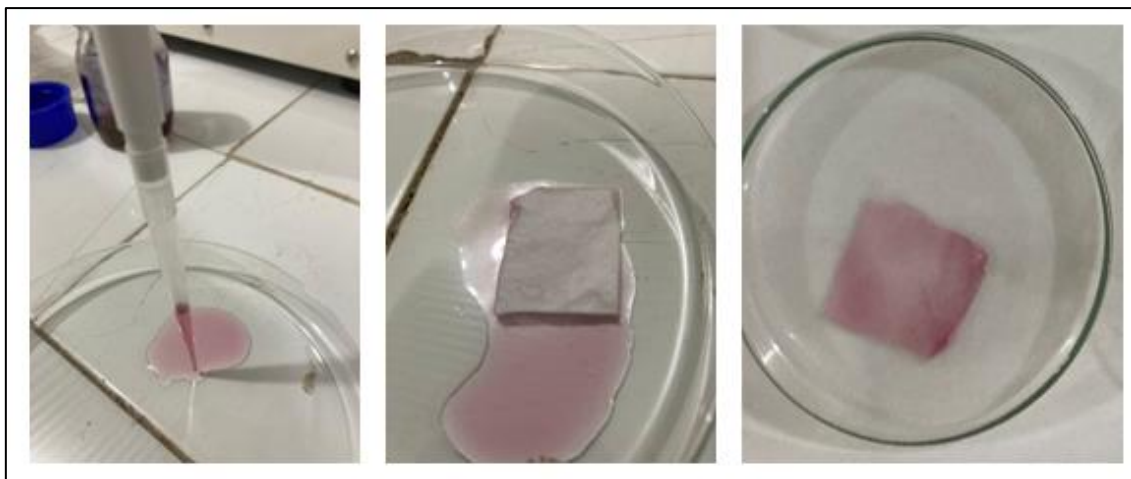
Os demais parâmetros de eletrofição foram mantidos para as membranas de AC/AuNPs *in situ*, como a área de deposição ($30 \cdot 10^3 \text{ mm}^2$), distância de trabalho 18 cm, voltagem de trabalho de 20 kV, faixa de temperatura entre 26 e 30 $^{\circ}\text{C}$, e umidade relativa do ar entre 36 e 40 %. Todas as soluções contendo diferentes concentrações de AuNPs de 10 a 500 μL foram eletrofiadas com êxito.

4.2.4 Preparação das membranas de AC/AuNPs por imersão

Esta impregnação foi realizada através da imersão de uma membrana de acetato de celulose pura produzida por eletrofição de solução polimérica (1 g de acetato de celulose em 6 g de acetona), com área de 300 mm^2 . A mesma foi imersa em uma solução de 50 μL de AuNPs ultra concentradas sobre uma placa de Petri a temperatura ambiente (30°C), como apresentado na Figura 10. Este

sistema foi mantido no forno a temperatura de 32 °C para evaporação do solvente. Após 24 horas esta membrana foi retirada cuidadosamente da placa de Petri e armazenada em alumínio laminado.

Figura 10. Impregnação de AuNPs em membranas de AC puro.



Fonte: Autor, 2022.

4.2.5 Caracterizações morfológicas

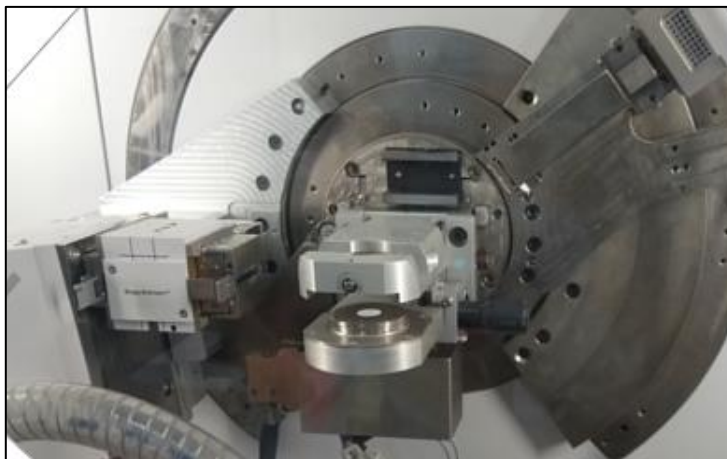
As caracterizações morfológicas foram realizadas no Centro Multiusuário para Análise de Fenômenos Biomédicos (CMABio) da Universidade do Estado do Amazonas. As membranas poliméricas precisaram ser metalizadas com platina pelo Metalizador de alto vácuo Leica EM ACE600, para então serem analisadas com o microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol IT500 HR. Este MEV possui alta resolução, equipado com um canhão de emissão de elétrons por campo (FEG – Field Emission Gun). As imagens de alta resolução em escala nanométrica das AuNPs foram obtidas no CMABio, utilizando o microscópio eletrônico de transmissão (TEM) JEOL JEM-1400.

Estas caracterizações morfológicas evidenciam a geometria das AuNPs dispersas em solução (via TEM), e comprovam a presença das AuNPs impregnadas nas membranas por rotas *in situ* e imersão (via MEV).

4.2.6 Caracterização estrutural

As caracterizações estruturais foram realizadas por difração de raio-x (DRX) no Laboratório de Materiais (LABMAT), da Universidade Federal do Amazonas. Os pontos de difração de raio-x foram coletados no difratômetro apresentado na Figura 11, no intervalo (2θ) de 5° até 100° , com um passo de aproximadamente $0,01313^\circ$ com 60 segundos em cada passo.

Figura 11. Difratômetro da marca Panalytical (Holland).



Fonte: Autor, 2022.

O difratômetro operou no modo de reflexão, usando um tubo de cobre como fonte de raios-x ($k\alpha^1 = 1.540598 \text{ \AA}$, $k\alpha^2 = 1.544426 \text{ \AA}$, $k\beta = 1.392250 \text{ \AA}$), em uma tensão de 40 KV e uma corrente de 40 mA, equipado com um espelho BraggBrentano HD, soller slit 0.02 radiano, um antiScatterSlit de 1° e um divergenceSlit de $1/4^\circ$ no raio incidente. Já no raio difratado, um soller slit de 0,04 radiano e um antiScatterSlit de 9,1 mm foram utilizados. Os fótons de raios-x foram detectados com um detector de área PIXcel3D-Medipix3.

Baseada na lei de Bragg, a caracterização por raios-X relaciona o comprimento de onda da radiação, a distância entre os planos cristalográficos e o ângulo de incidência, seguindo a seguinte equação:

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

Onde:

n – Número inteiro

λ – Comprimento de onda dos raios-X

d – Distância entre os planos (especifica de cada material)

θ – Ângulo de incidência do feixe

Através desta técnica, Ribeiro (2013) identificou as características estruturais de suas membranas de AC. Sendo assim, o presente trabalho utilizou esta técnica de caracterização com o objetivo de analisar as estruturas típicas do AC, e as alterações provindas da presença das AuNPs.

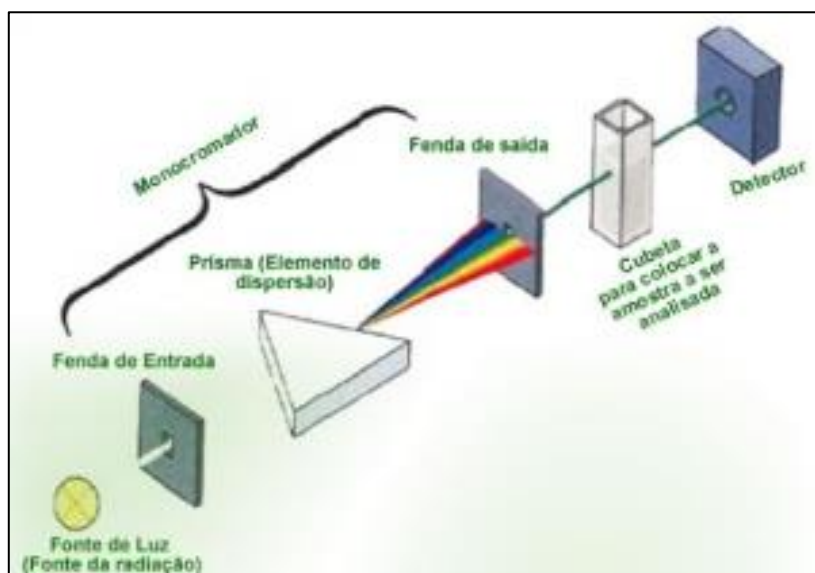
4.2.7 Espectroscopia eletrônica (UV-Visível)

Esta caracterização foi realizada no Laboratório de Métodos Espectroscópicos (LAMESP) da Central Analítica Multidisciplinar da Universidade Federal do Amazonas. Utilizou-se o Espectrofotômetro de UV-Vis (mod. Evolution 220 - Thermo Scientific, com feixe duplo e sonda de fibra ótica).

A espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) é considerada um dos principais métodos de caracterização para nanomateriais, baseado em transições eletrônicas intra-atômicas, ou moleculares, responsáveis pela absorção de radiação luminosa na região do ultravioleta (200-400 nm) e no visível (400-800 nm) (SOUSA, 2018).

A Figura 12 apresenta o esquema simplificado de um espectrômetro de UV-Vis, que consiste em um feixe de luz branca direcionado a um prisma de dispersão dos comprimentos de onda incidentes sobre a amostra. Estes comprimentos de onda, ao incidirem na amostra, perdem intensidade, pois a amostra absorve parte da energia radiante. A intensidade da radiação é detectada e os dados são processadas pelo software do equipamento (PEREIRA, 2016).

Figura 12. Esquema simplificado do funcionamento de um espectrômetro UV-Vis.



Fonte: Breathe, 2012.

Baseada na lei de Beer, a espectroscopia de absorção na região do UV-Visível relaciona a absorbância de um analito com a potência incidente na amostra, a potência transmitida pela amostra, a transmitância, a absortividade molar, o caminho óptico da amostra e a concentração de analito, seguindo a seguinte equação:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc$$

Onde:

A – Absorbância

P_0 – Potência incidente na amostra

P – Potência transmitida pela amostra

T – Transmitância

ϵ – Absortividade molar

b – Caminho óptico da amostra

c – Concentração do analito

Convém lembrar que as bandas de SPR são sensíveis à geometria e também ao tamanho de partícula, permitindo de forma rápida estimar estes parâmetros ainda durante a reação de síntese. Ainda segundo Rahman (2016),

uma análise mais acurada do perfil da transição eletrônica (banda de absorção), permite uma boa aproximação do tamanho de partícula. Porém deve ser complementada por outras técnicas, como microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espalhamento dinâmico de luz (DLS).

Porém, nem todos os metais apresentam esta banda de ressonância *plasmon* na região do UV-Vis quando em escala nanométrica. Sendo os elétrons de condução livres, os principais responsáveis por estas bandas de *plasmon* na região do visível (PEREIRA, 2016). Nanopartículas metálicas de ouro, entre outras, exibem bandas de superfície de plasmon ressonante (SPR) características, que são usadas como uma forma preliminar de confirmar a formação de AuNPs, independente da rota de síntese empregada. Quando em escala nanométrica, o ouro apresenta uma banda de *plasmon*, evidenciando propriedades eletrônicas e detectáveis através desta técnica.

Com a técnica de UV-Vis, torna-se possível mensurar as AuNPs e comparar os valores obtidos pela técnica e os valores apresentados nas imagens de TEM. Assim como no trabalho de Moço (2013) são esperados tamanhos de nanopartículas similares entre as duas técnicas de caracterização.

4.2.8 Molhabilidade das membranas

O teste de molhabilidade das membranas foi realizado no Laboratório de Ciências Forenses, empregando um microscópio digital (DINO – Lite plus), com capacidade de ampliação de até 1000 vezes. Na Figura 13, é possível observar duas gotas d'água depositadas sobre a mesma membrana em regiões diferentes.

Para o teste de molhabilidade foi depositada uma gota d'água deionizada de 10 μ L sobre a superfície da membrana à temperatura ambiente. Durante 120 segundos, observou-se o comportamento desta gota, com o microscópio digital. O tratamento de imagens foi realizado através do software de código aberto ImageJ (National Institute of Health, Bethesda, MD, EUA).

Figura 13. Gotas d'água depositadas sobre a membrana de AC pura.



Fonte: Autor, 2022.

A Figura 14 demonstra a classificação das membranas conforme o ângulo de contato. Deste modo, após a gota d'água deionizada ser depositada sobre a membrana, ângulos menores que 5° em 0,5 segundos denominam uma membrana superhidrofílica; ângulos menores que 90° são de membranas hidrofílicas; ângulos maiores, ou iguais, a 90° e menores que 150° classificam as membranas hidrofóbicas, e ângulos maiores, ou iguais, a 150° e menores que 180° são típicos de membranas superhidrofóbicas.

Figura 14. Representação esquemática dos possíveis comportamentos e classificações de uma gota d'água sobre uma superfície.

	Superhidrofílico	Hidrofílico	Hidrofóbico	Superhidrofóbico
Ângulo	$\theta < 5^\circ$ em 0,5 s	$\theta < 90^\circ$	$90^\circ \leq \theta < 150^\circ$	$150^\circ \leq \theta < 180^\circ$
Representação				

Fonte: Adaptado de Farias, 2022.

Para membranas de AC espera-se uma resposta hidrofóbica, porém no trabalho de Silva (2015) obteve uma resposta hidrofílica provinda da adição de surfactante P407 que introduziu modificações na superfície da matriz polimérica (acetato de celulose) em nanoescala, com deposição de nanopartículas de prata.

4.2.9 Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial

As análises de termogravimetria (TG/TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas no LAMAC-UFAM. As membranas de AC puro, AC/AuNPs 10 μ L e AC/AuNPs 500 μ L *in situ* foram previamente retiradas da folha de alumínio e cortadas em pedaços menores. Para esta caracterização foram pesados 10 mg de cada membrana. O equipamento foi ajustado à taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura final de 600 °C, com fluxo de gás nitrogênio 5.0 de 30 ml/min. O cadinho utilizado nos testes foi o de alumina de 90 microlitros sem tampa. Estes dados foram analisados com auxílio do software TA *Universal Analysis*, seguindo a norma ASTM 3418.

4.2.10 Espectroscopia de impedância complexa

As medidas de espectroscopia de impedância complexa (EIC) foram realizadas no laboratório LPMAT/UFAM, vinculado ao departamento de Engenharia de Materiais. Esta caracterização foi realizada em um equipamento ModuLab ECS da marca Solartron Analytical, com os seguintes parâmetros de análise: amplitude de 0,5 V, faixa de frequência variando de 10 Hz a 1 MHz e temperatura 25 °C. Esta caracterização teve como objetivo realizar uma comparação elétrica entre as membranas, quando submetidas a passagem de uma corrente eletromagnética em diferentes quantidades de camadas.

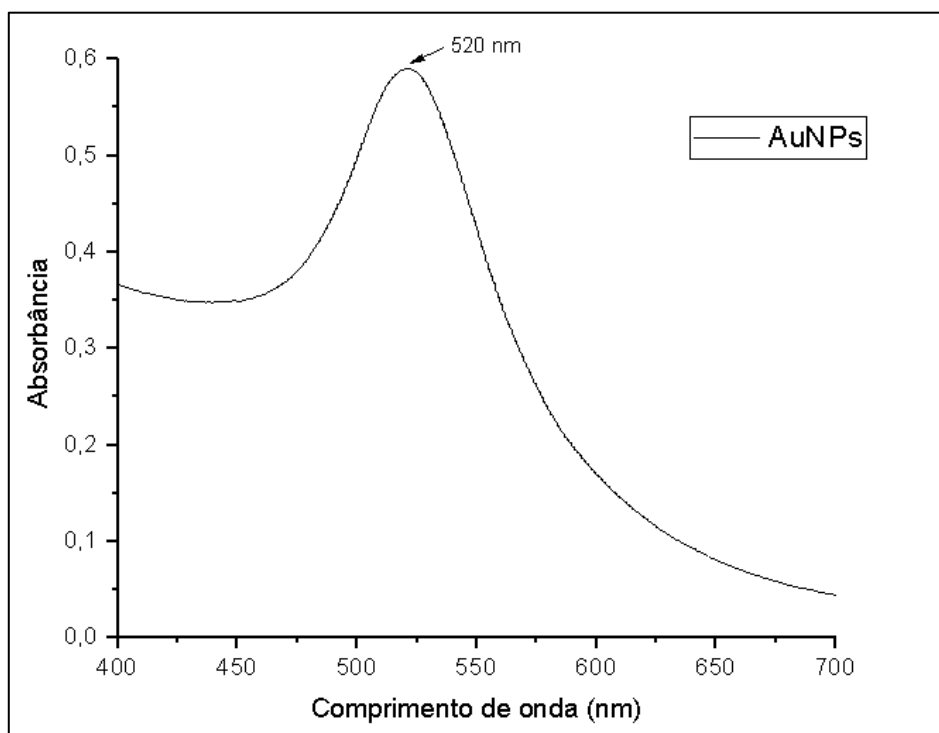
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Espectroscopia eletrônica (UV Visível)

Os resultados da caracterização UV-vis das AuNPs preparadas por rota de Turkevich, são apresentados na Figura 15. Observa-se no espectro eletrônico uma banda típica de superfície de plasmon ressonante com comprimento de onda na máxima absorção (λ máx.) em 520 nm.

Segundo Sangwan e Seth (2021) este valor é característico de nanopartículas de geometria esférica e de diâmetro médio na faixa de 15 a 25 nm. O perfil da curva indica que se tratam de nanopartículas monodispersas e com baixa agregação. Esta afirmação representa uma maior presença de nanopartículas estáveis, demonstrando que a técnica de Turkevich sintetiza nanopartículas de ouro com boa estabilidade termodinâmica. Porém, ainda assim, as AuNPs tendem a se aglomerar devido as forças de Van der Waals, que facilitam esta interação partícula-partícula.

Figura 15. Espectro eletrônico da solução aquosa de AuNPs preparada pela rota de Turkevich.

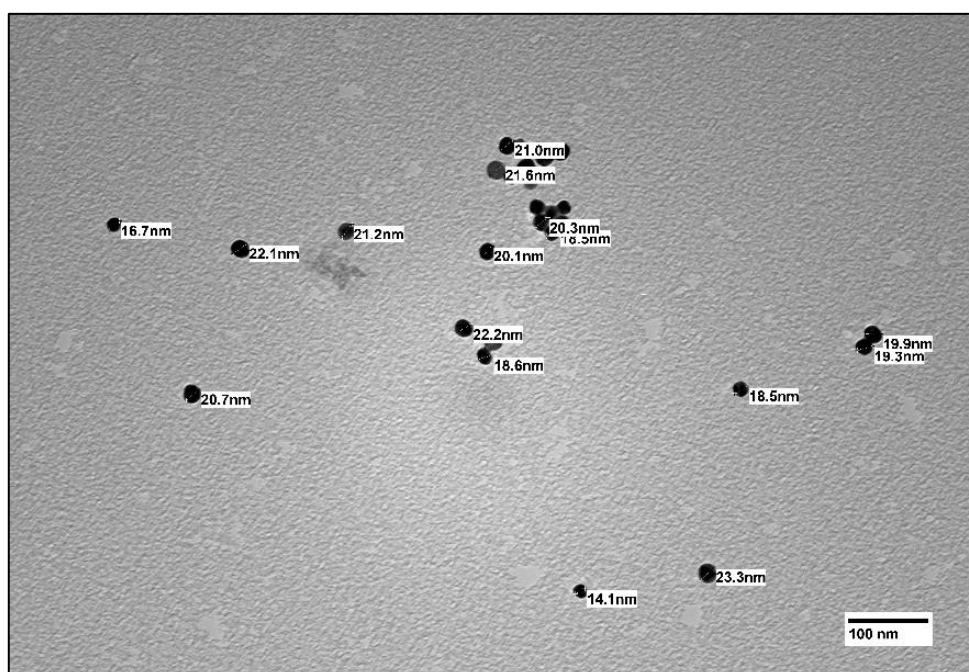


Fonte: Autor, 2022.

5.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Na Figura 16 é possível observar a microscopia de TEM das nanopartículas de ouro obtidas pela rota de síntese Turkevich. Estas nanopartículas apresentam uma distribuição de tamanho médio de 23,5 nm, com algumas alcançando o tamanho máximo de 27,8 nm. O grau de dispersão desse conjunto de nanopartículas aponta um desvio padrão de 2,7 nm, indicando uma boa uniformidade das nanopartículas. Os valores de tamanho das AuNPs apresentados nesta imagem de TEM são condizentes com os valores dimensionais das nanopartículas apresentados na caracterização por UV-vis.

Figura 16. Microscopia eletrônica de transmissão das AuNPs obtidas por Turkevich.



Fonte: Autor, 2022.

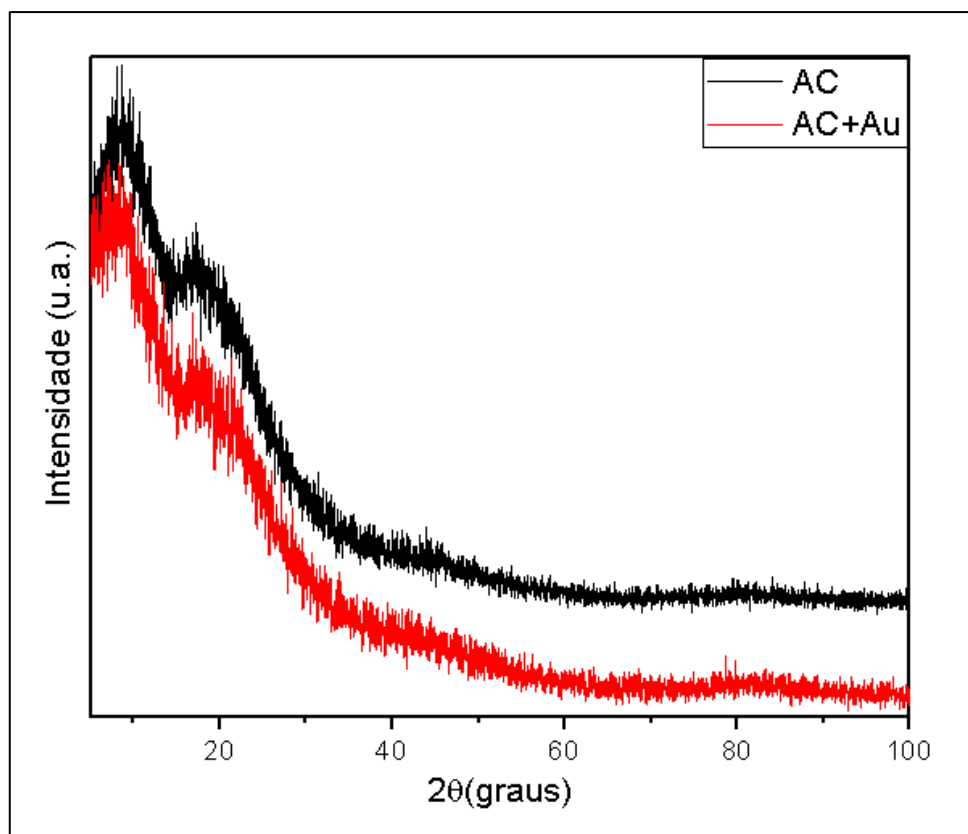
As AuNPs evidenciadas na Figura 16, apresentam uma morfologia esférica e monodispersa, com um pequeno aglomerado. Esta microscopia eletrônica de transmissão, confirma o que foi mencionado na caracterização por UV-vis, segundo espectro eletrônico apresentado na Figura 15.

5.3 Difração de raios-X (DRX)

A técnica de difração de raio-x (DRX) teve como objetivo identificar as estruturas presentes nas membranas. Os difratogramas das membranas de AC puras e impregnadas com AuNPs por imersão são apresentadas na Figura 17. Assim como no trabalho de Sousa (2018), os padrões de difração da membrana de AC obtidos no presente trabalho, apresentaram área amorfa, nos valores $2\theta = 8,5^\circ$, relacionado ao paralelismo das cadeias de triacetato de celulose.

O segundo padrão encontrado em $2\theta = 22,5^\circ$, é esclarecido por Ribeiro (2020), o qual refere-se ao halo de Van der Waals, e está presente em todos os polímeros. Esta região do difratograma corresponde ao empacotamento dos átomos de carbono proveniente das forças de Van der Waals.

Figura 17. Difratogramas das membranas de AC pura e impregnada com AuNPs por imersão.



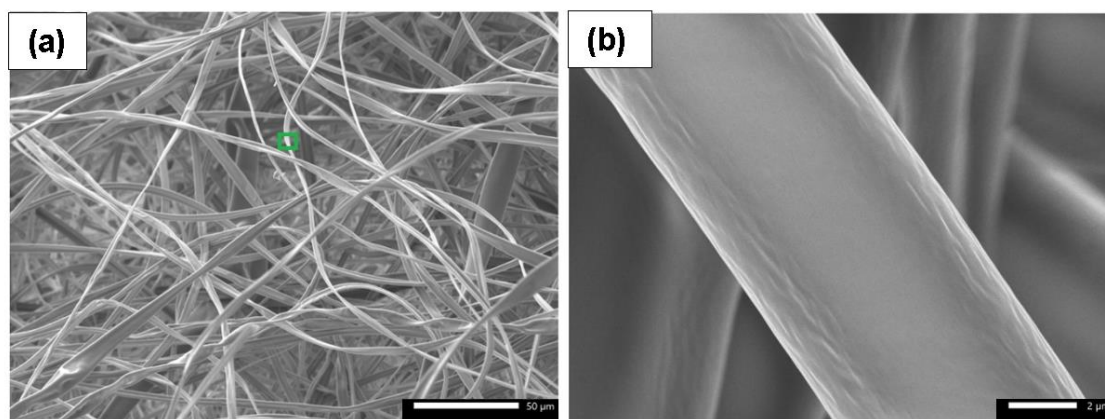
Fonte: Autor, 2022.

Ambos os difratogramas apresentam características de materiais amorfos. Sendo evidenciados halos amorfos característicos de membranas de AC, e sem alterações no grau de cristalinidade do polímero com a adição de AuNPs. Logo, a adição de AuNPs nas membranas de AC não ocasionou uma alteração visível via caracterização por DRX. Assim, supõem-se que a quantidade de AuNPs não foi suficiente para detecção de picos cristalinos referentes ao ouro por esta técnica. Segundo Costa (2019), os defeitos tipo lacuna em polímeros afetam diretamente a largura dos picos do difratograma de raio-x, esclarecendo a presença de ruídos no difratograma.

5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 18 apresenta a microscopia MEV com ampliação de 500x (a) e 8000x (b) para membrana de AC pura. Neste tipo de caracterização morfológica alguns dos detalhes a serem observados são a deposição das fibras que formam a membrana, a presença de contas (ou defeitos) e o diâmetro das fibras.

Figura 18. Microscopia eletrônica de varredura das fibras de acetato de celulose com ampliação de 500x (a) e 8000x (b).



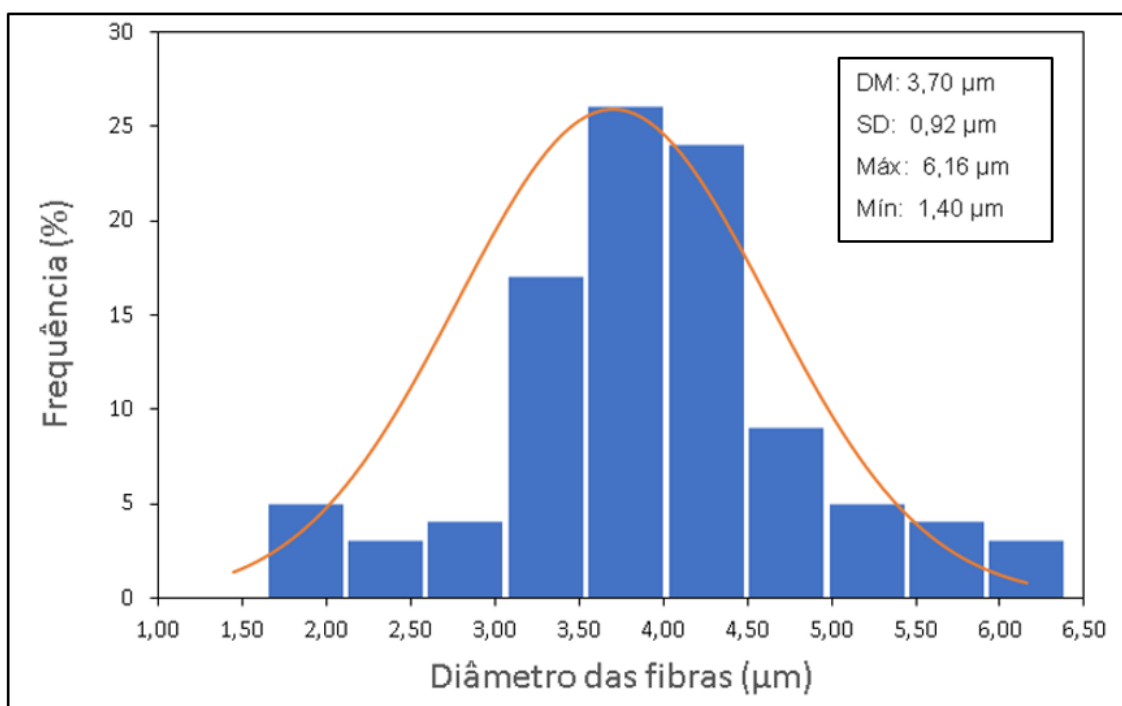
Fonte: Autor, 2022.

As membranas de AC puro, contém fibras dispostas de modo uniforme e não apresentaram contas (deformações nas fibras), eliminando a necessidade de utilização de um estabilizante junto ao solvente, como no trabalho de Silva (2015), que utilizou o estabilizante Poloxamer 407[®]. Ainda segundo a dissertação

Antunes (2020), esta ausência de contas indica estabilidade no jato fibroso, e boa dissolução entre solvente e polímero.

O histograma da Figura 19 apresenta a distribuição dos diâmetros das fibras, calculados com auxílio do software ImageJ. Fibras com diâmetro entre 3,5 e 4,0 μm representam 25 % da membrana. O diâmetro médio das fibras desta membrana foi de 3,70 μm , com desvio padrão de 0,92 μm . O diâmetro máximo e mínimo das fibras presentes na membrana foram de 6,16 μm e o 1,40 μm , respectivamente. nesta amostragem foi de 6,16 μm e o menor diâmetro foi de 1,40 μm . Assim, o processo de eletrofiação da solução de AC puro gerou membranas com fibras em microescala, ou microfibras, com boa uniformidade.

Figura 19. Histograma de distribuição de diâmetro das fibras de acetato de celulose.

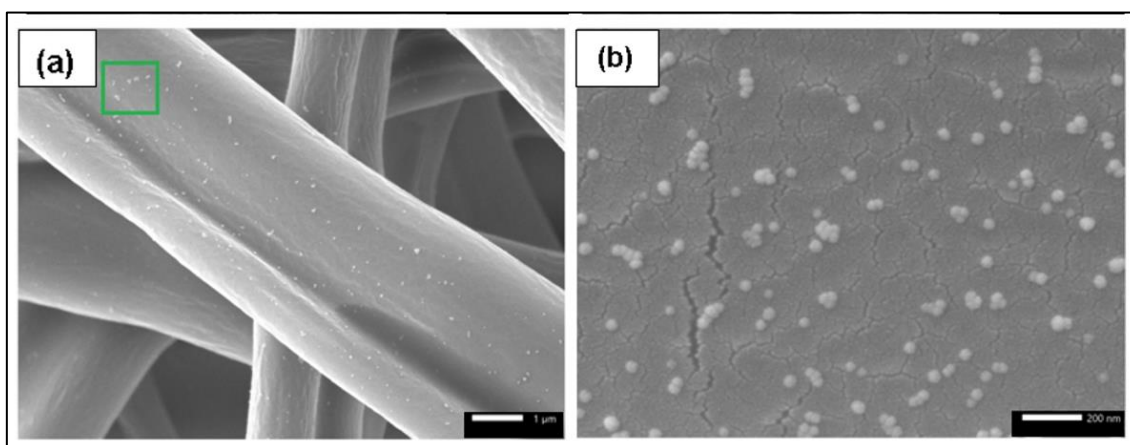


Fonte: Autor, 2022.

A Figura 20, apresenta imagens de MEV das membranas de AC/AuNPs por imersão (a, b). As microfibras apresentaram uma excelente ancoragem das nanopartículas de ouro, indicando uma boa área de contato das mesmas. Estas microfibras impregnadas por imersão expostas na Figura 20 (a), possuem diâmetro médio similar as microfibras das membranas de AC puro.

Esta rota apresentou uma boa quantidade de nanopartículas de ouro ancoradas a superfície da fibra, como observado na Figura 20 (b). Esta ancoragem é possível devido a forças intermoleculares por pontes de hidrogênio e forças de Van der Waals. Através da imagem é possível verificar pequenos aglomerados de AuNPs sobre as microfibras da membrana. A presença destes aglomerados se dá por conta das forças de Van der Waals, como já discutido na caracterização por UV vis. Nesta ampliação de 70000x, também é possível observar a presença de defeitos na superfície das microfibras do polímero de até 30 nm de largura. Estas fissuras são pontos propícios a ruptura da membrana sob estresse transversal. E segundo Belmonte (2015) são geradas devido a evaporação de solvente residual em decorrência do aumento de temperatura, por incidência de luz do microscópio eletrônico de varredura sobre a membrana.

Figura 20. Microscopia eletrônica de varredura das membranas de acetato de celulose impregnadas com AuNPs por imersão com ampliação de 12000x (a) e 70000x (b).

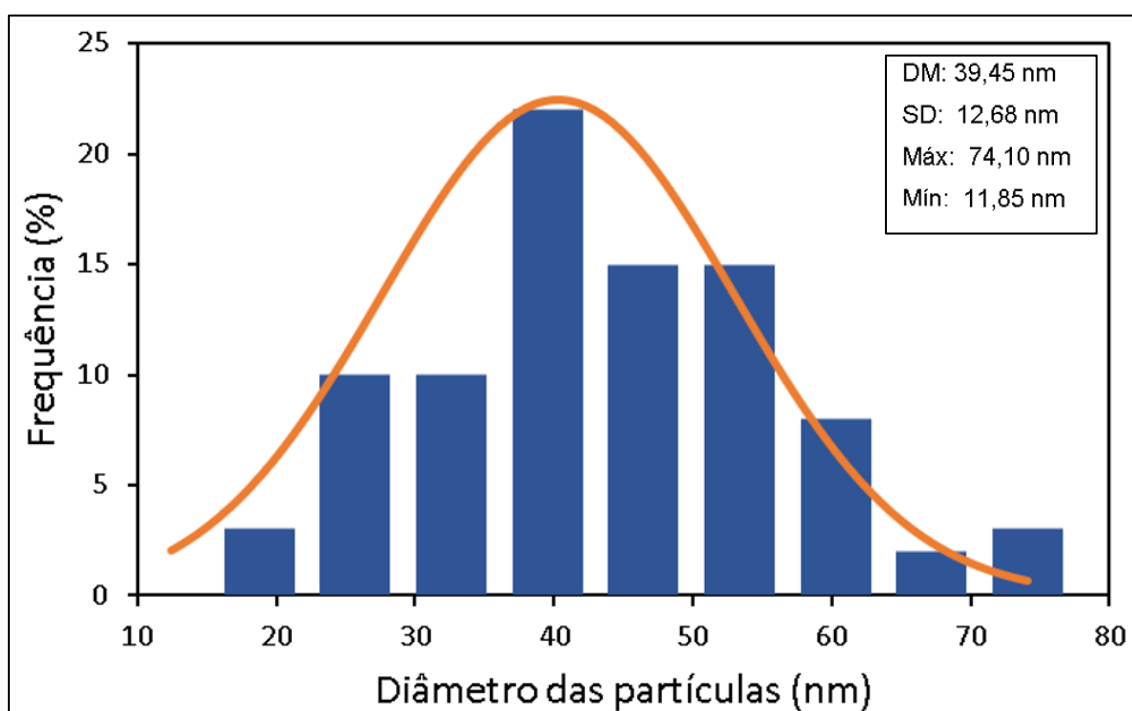


Fonte: Autor, 2022.

Na Figura 21, observa-se os diâmetros das nanopartículas impregnadas por imersão sobre a superfície das microfibras de AC. O histograma apresenta pico em 40 nm com diâmetro médio de 39,45 nm, e possui um desvio padrão de 12,68 nm. O maior diâmetro de nanopartículas encontrado nesta microscopia foi de 74,10 nm, e o menor diâmetro foi 11,85 nm. Baseado nestes dados, é possível afirmar que estes pontos são aglomerados de duas AuNPs. Este padrão foi encontrado em 50% da superfície das microfibras da membrana de AC/AuNPs por imersão. As nanopartículas monodispersas representam cerca de 12 % sobre a área estudada. Os demais são aglomerados de três AuNPs, ou mais.

Os valores de tamanho das AuNPs extraídos do histograma são condizentes com os valores de nanopartículas apresentados na microscopia eletrônica de transmissão e UV vis. Isto reforça que a síntese de Turkevich é uma excelente rota de obtenção de nanopartículas de ouro termodinamicamente estáveis, tendo em vista o baixo grau de aglomeração obtido nas membranas imersas. Além de confirmar a presença de AuNPs na membrana, apesar da não detecção através da técnica de difração de raio-x.

Figura 21. Histograma de distribuição do diâmetro das nanopartículas sobre a membrana AC/AuNPs por imersão.



Fonte: Autor, 2022.

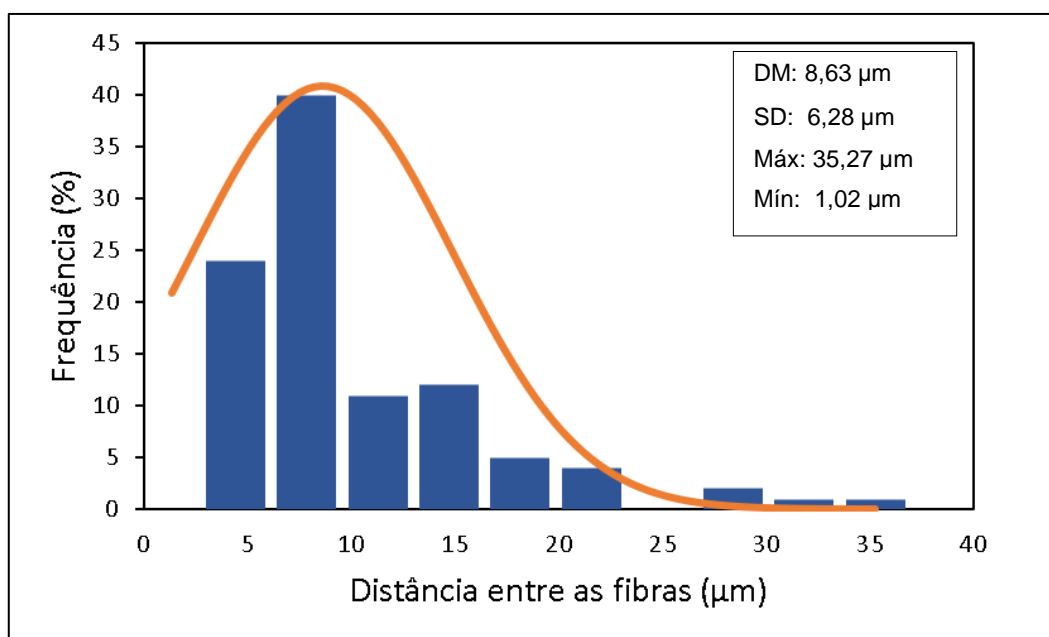
Assim como no cálculo de diâmetro das microfibras, o software ImageJ pode ser utilizado para calcular a porosidade da membrana. Segundo Trindade (2010), a porosidade das membranas equivale a quantidade de vazios em sua estrutura.

A Figura 18 foi adotada para o cálculo da distância média entre as microfibras (correspondente aos vazios) da membrana de AC pura. Este resultado é exposto em forma de histograma na Figura 22. Para este cálculo foram extraídas 100 medições entre microfibras paralelas, as quais apresentaram pico entre 5 e 10 μm com distância média de 8,63 μm , e possui

um desvio padrão de 6,28 μm . A distância máxima entre as microfibras foi 35,27 μm e mínima de 1,02 μm .

A distância média entre estas microfibras indica um grande potencial para aplicação em microfiltração. Segundo Ghiggi (2011), comparando o tamanho de partículas com o tamanho de poros de membranas que venham a utilizar gradiente de pressão como força motriz, a microfiltração está compreendida entre o intervalo de 1000 Å a 10 μm . Dentre as potenciais partículas que podem ser retidas em um possível teste de filtração com estas membranas estão o amido e a bactéria *Staphylococcus*.

Figura 22. Histograma de distribuição da distância entre as microfibras da membrana de AC Pura.

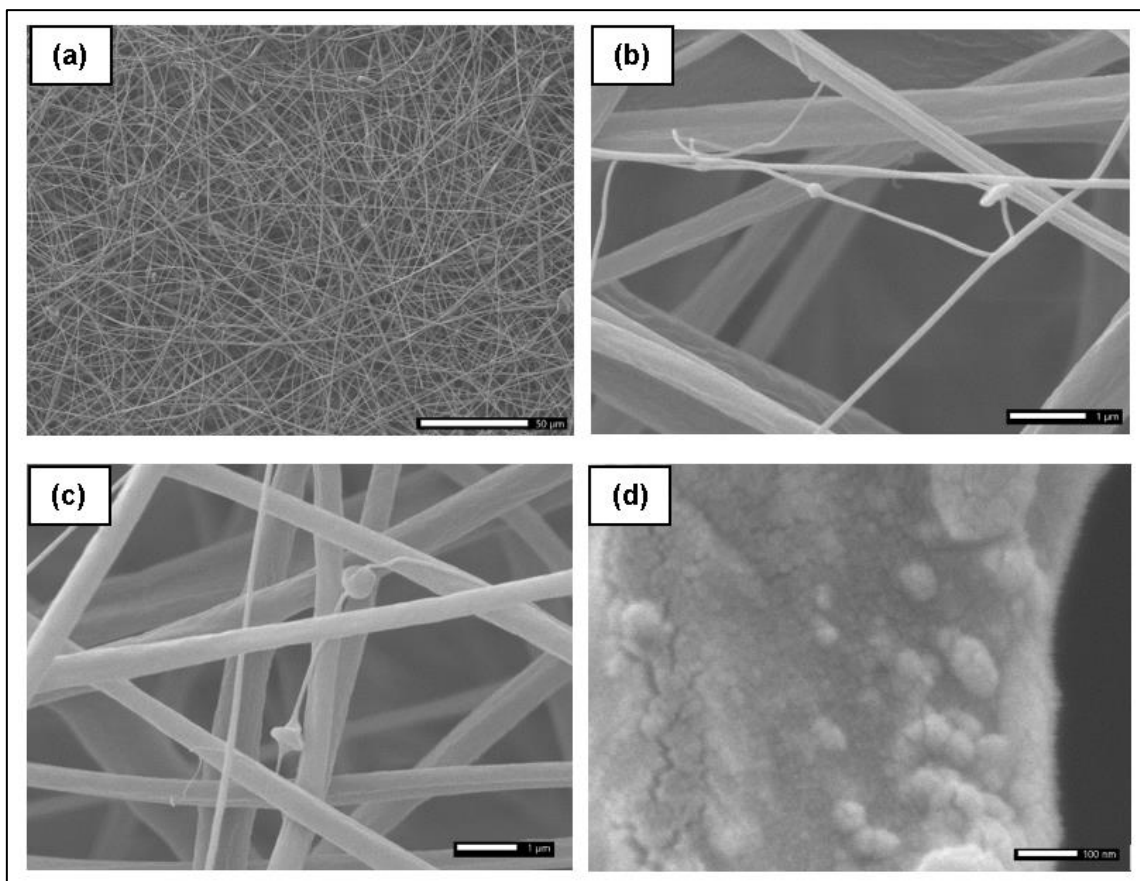


Fonte: Autor, 2022.

Dentre as membranas de AC/AuNPs *in situ* adotou-se a membrana com concentração de 500 μL de AuNPs visto que representa o maior volume de nanopartículas em solução concentrada utilizada nesta rota de síntese (ver Figura 23). Com uma ampliação de 500x (Figura 23(a)), foi possível observar um diâmetro de fibras inferior comparada a membrana de AC Pura na mesma ampliação, e a presença de contas. As contas presentes na membrana AC/AuNPs 500 μL *in situ*, são melhor visualizadas na Figura 23(b,c), com ampliação da imagem em 18 e 14 mil vezes. As nanopartículas para esta rota de

síntese apresentaram-se em aglomerados sobre a superfície das nanofibras da membrana. Segundo Pereira (2016), estes aglomerados são formados pela pequena dimensão das nanopartículas, e sua instabilidade termodinâmica. Sendo o método de síntese adotado, responsável pela melhor estabilidade destas nanopartículas.

Figura 23. Estrutura morfológica da membrana de AC + 500 μ L de AuNPs *in situ* com ampliação de 500x (a), 18000x (b), 14000x (c) e 140000x (d).



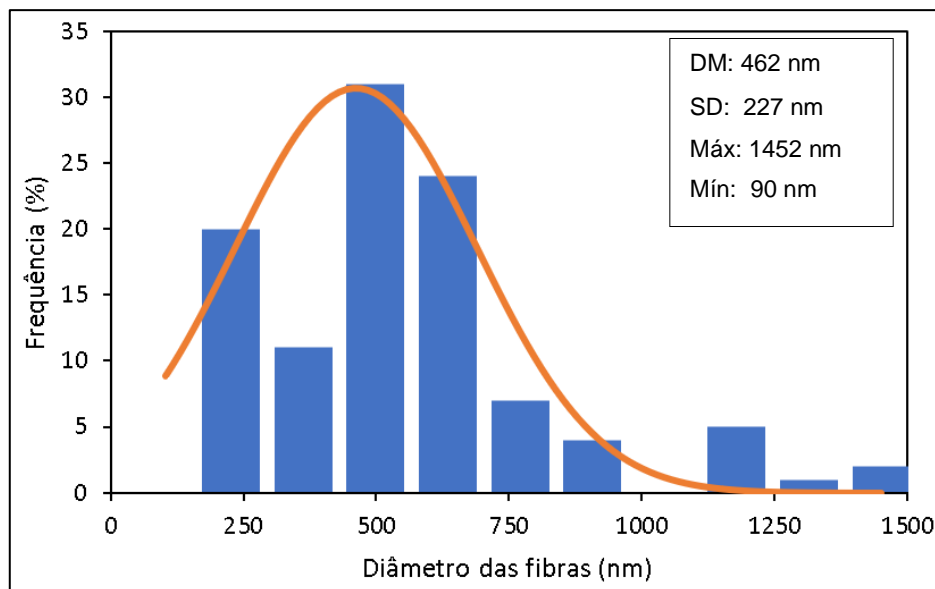
Fonte: Autor, 2022.

Na Figura 23 (d) identificou-se um aspecto enrugado na superfície das fibras das membranas de AC + 500 μ L *in situ*. Aspecto semelhante aos “nanod defeitos” encontrado nas membranas impregnadas por imersão. Segundo Cassales (2011), o aspecto rugoso torna as membranas mais propensas a futuros ataques de tratamentos químicos, do que se as mesmas fossem lisas.

Seguindo o mesmo raciocínio das membranas de AC puro, um estudo do diâmetro das nanofibras presentes na membrana de AC/AuNPs 500 μ L foi realizado com uma amostragem de 100 fibras mensuradas com ajuda do

software de imagem. Obteve-se, no histograma da Figura 24, valores de pico máximo em 500 nm, correspondente a 32% da frequência. O tamanho médio das fibras foram de 462 nm e desvio padrão de 227 nm. O diâmetro máximo das fibras foi de 1452 nm e mínimo de 90 nm. Deste modo, as fibras obtidas pela rota *in situ* foram de escala nanométrica, sendo classificadas como nanofibras.

Figura 24. Histograma do diâmetro das nanofibras presentes na membrana de AC/AuNPs 500 μ L *in situ*.



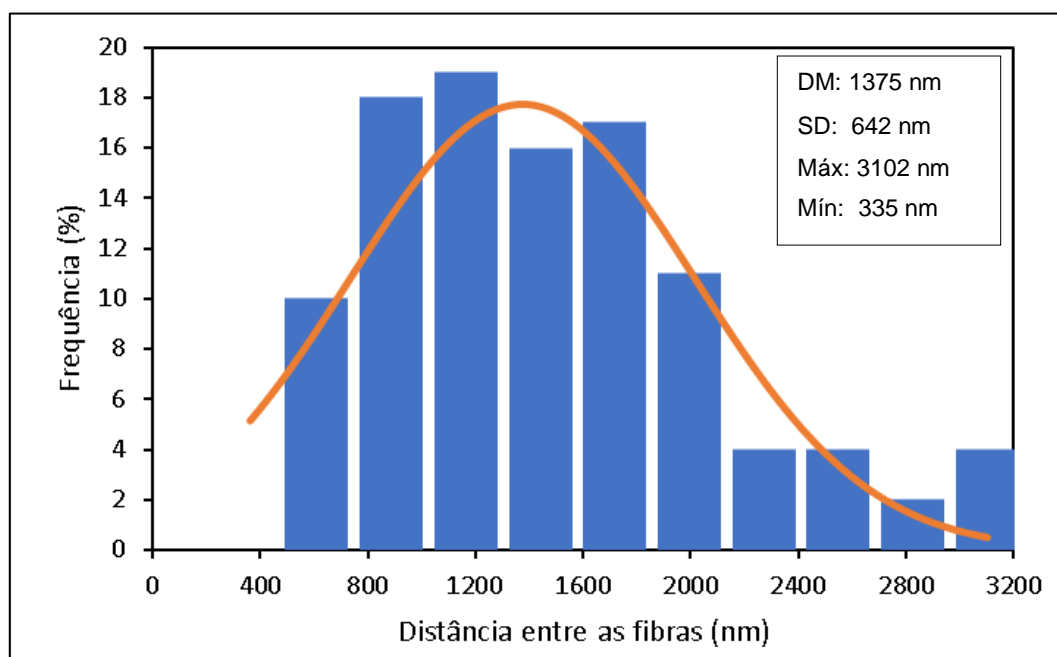
Fonte: Autor, 2022.

Para esta via de processamento, foram obtidas fibras com menores diâmetros da membrana. O que segundo Doderó (2021), é supostamente devido a presença de nanopartículas de ouro na solução polimérica (*in situ*), pois torna as nanofibras das membranas mais finas e definidas na síntese de eletrofição. A solução polimérica contendo AuNPs atingiu a escala nanométrica, formando membranas mais compactas e com maior área de contato. A presença de contos é notória, porém reduzível através de ajustes nos parâmetros de eletrofição, como viscosidade da solução e voltagem aplicada. A presença de contos também é associada a não dispersão das AuNPs nesta rota de síntese.

A Figura 25 apresenta o histograma elaborado pela medição das distâncias entre as nanofibras das membranas de AC/AuNPs 500 μ L *in situ*. Estas distâncias apresentaram média de 1375 nm e desvio padrão de 642 nm.

Comparada a membrana de AC puro, esta apresenta menores distâncias entre as nanofibras. Estes dados foram extraídos da Figura 23(a).

Figura 25. Histograma de distribuição da distância entre as nanofibras da membrana de AC/AuNPs 500 μ L *in situ*.



Fonte: Autor, 2022.

A Figura 26 dispõem os dados estatísticos de diâmetro e distância entre as fibras das membranas de AC puro e AC/AuNPs *in situ* em forma de tabela. A morfologia da membrana de AC puro foi equivalente a membrana de AC/AuNPs por imersão. Assim, diferenças entre as rotas por imersão e *in situ* foram comparadas.

Figura 26. Comparação entre diâmetro das fibras e distância das fibras das membranas de AC puro e AC/AuNPs *in situ*.

Membrana	Diâmetro das fibras (nm)		Distância entre as fibras (nm)	
	AC puro e via imersão	AC/AuNPs <i>in situ</i>	AC puro e via imersão	AC/AuNPs <i>in situ</i>
Pico	4000	500	10000	1200
Média	3700	462	8630	1375
Desvio	920	227	6280	642

Mínimo	1400	90	1020	335
Máximo	6160	1452	35270	3102

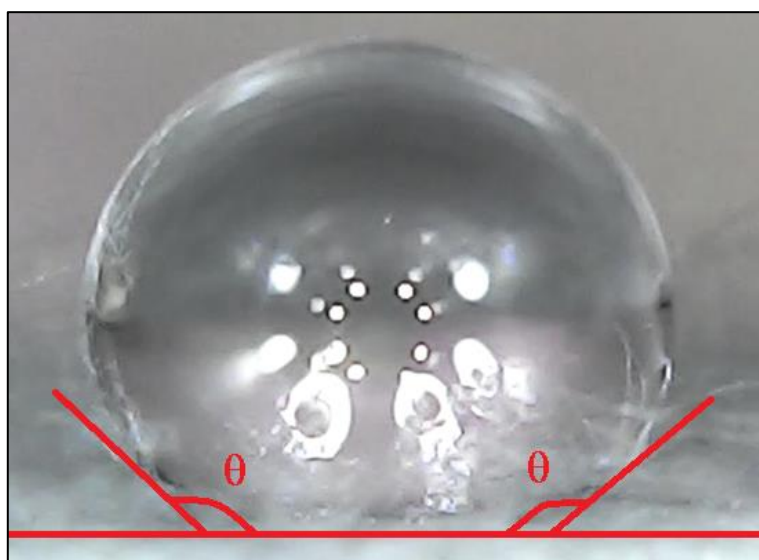
Fonte: Autor, 2022.

Uma particularidade das membranas eletrofiadas com as AuNPs *in situ* é a redução da seção transversal da fibra comparada a membrana de AC puro. É evidente que a presença de AuNPs na solução polimérica favorece a eletrofição, possibilitando o afinamento do jato polimérico. Alcançando deste modo escalas nanométricas mantendo os mesmos parâmetros de eletrofição.

5.5 Molhabilidade das membranas

A Figura 27 apresenta a gota d'água deionizada depositada sobre a membrana de AC pura, a qual apresentou ângulo de contato de $\theta = 142^\circ$. Segundo Farias (2021) este ângulo de contato obtido pela caracterização de molhabilidade das membranas classifica a membrana de AC pura como hidrofóbica.

Figura 27. Gota d'água depositada sobre a superfície da membrana de AC Pura.

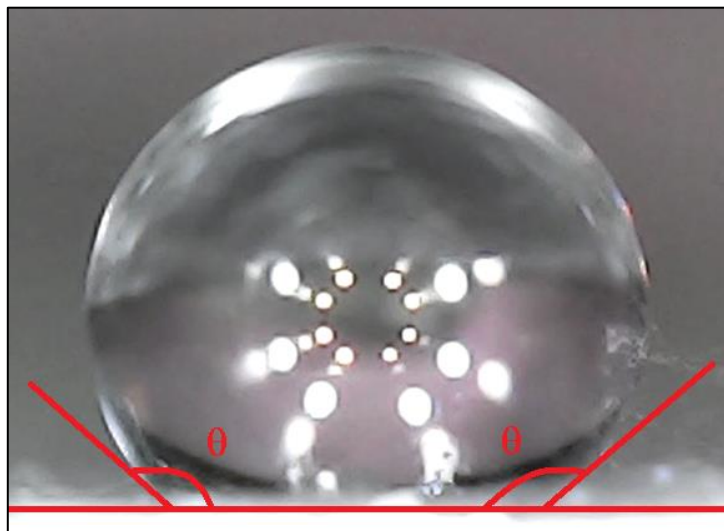


Fonte: Autor, 2022.

A Figura 28 apresenta a gota d'água deionizada depositada sobre a membrana de AC/AuNPs *in situ* (500 μ L), a qual apresentou ângulo de contato

de $\theta = 140^\circ$. Este ângulo de contato não difere a classificação obtida com a membrana de AC pura. Contudo, verifica-se que a adição de nanopartículas reduziu 2° no ângulo de contato.

Figura 28. Gota d'água depositada sobre a superfície da membrana de AC/AuNPs *in situ*.



Fonte: Autor, 2022.

Para membranas de AC esperava-se uma resposta hidrofóbica, o que foi confirmado com os ângulos de contato mensurados. Porém, esta relação com a água poderia mudar. Como no trabalho de Silva (2015) que obteve uma resposta hidrofílica provinda da matriz polimérica (acetato de celulose) em nanoescala com a deposição de nanopartículas. A adição de $500 \mu\text{L}$ de AuNPs ao polímero AC *in situ* reduziu a hidrofobicidade da membrana, mas não causou uma mudança significativa. Portanto, a classificação da membrana manteve-se hidrofóbica. Segundo Brum (2012), a celulose por si só é hidrofílica devido à forte interação dos grupos hidroxilas com a água, e o comportamento hidrofóbico do acetato de celulose provém da acetilação destes grupos hidroxilas da celulose.

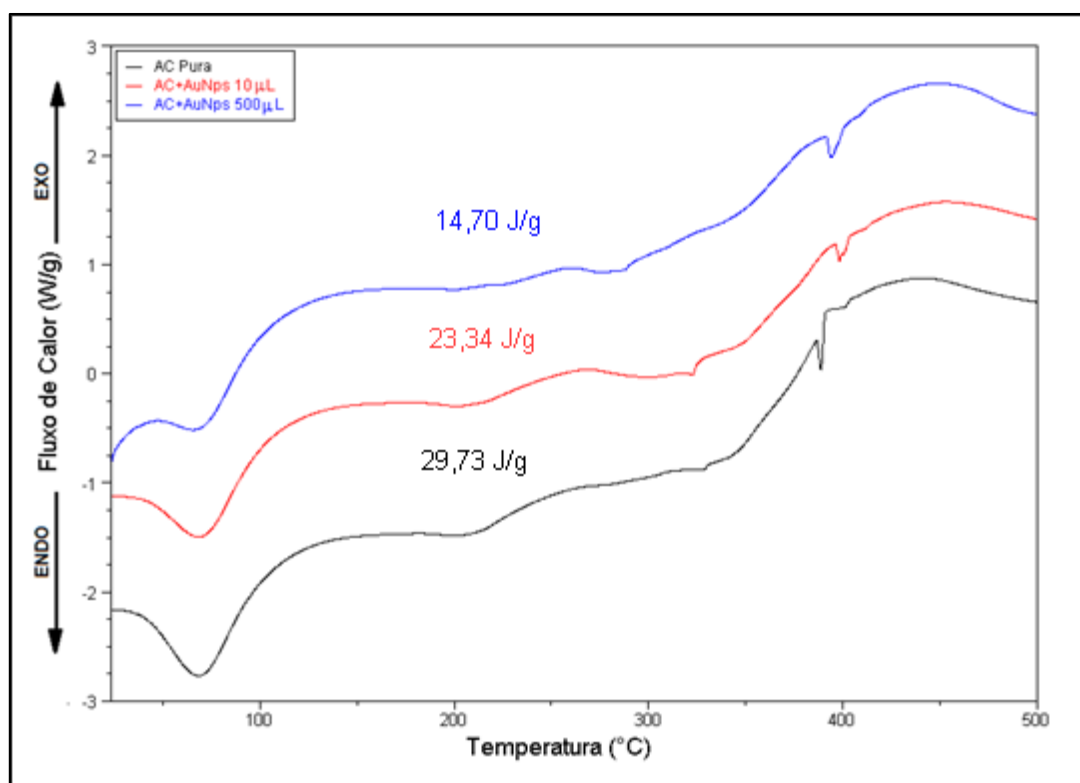
5.6 Calorimetria diferencial de varredura e termogravimetria

A Figura 29 apresenta curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC do inglês, differential scanning calorimetry) comparativas entre as membranas de AC puro, AC/AuNPs $10 \mu\text{L}$ e AC/AuNPs $500 \mu\text{L}$ *in situ*.

Inicialmente foram observados eventos endotérmicos precedentes a temperatura de 100 °C das três membranas. Estes eventos são relacionados a desidratação das membranas.

Eventos endotérmicos foram identificados na região de 200 °C, que possivelmente correspondam ao evento termodinâmico de segunda ordem, denominado Tg (originário do termo em inglês, *glass transition temperature*). Os valores de entalpia de fusão ΔH (J/g) foram calculados na Tg, sendo 29,73 J/g, 23,34 J/g e 14,70 J/g, para as membranas AC pura, AC/AuNPs 50 μL e AC/AuNPs 500 μL , respectivamente.

Figura 29. Curvas de DSC das membranas contendo variações na quantidade de AuNPs *in situ*.



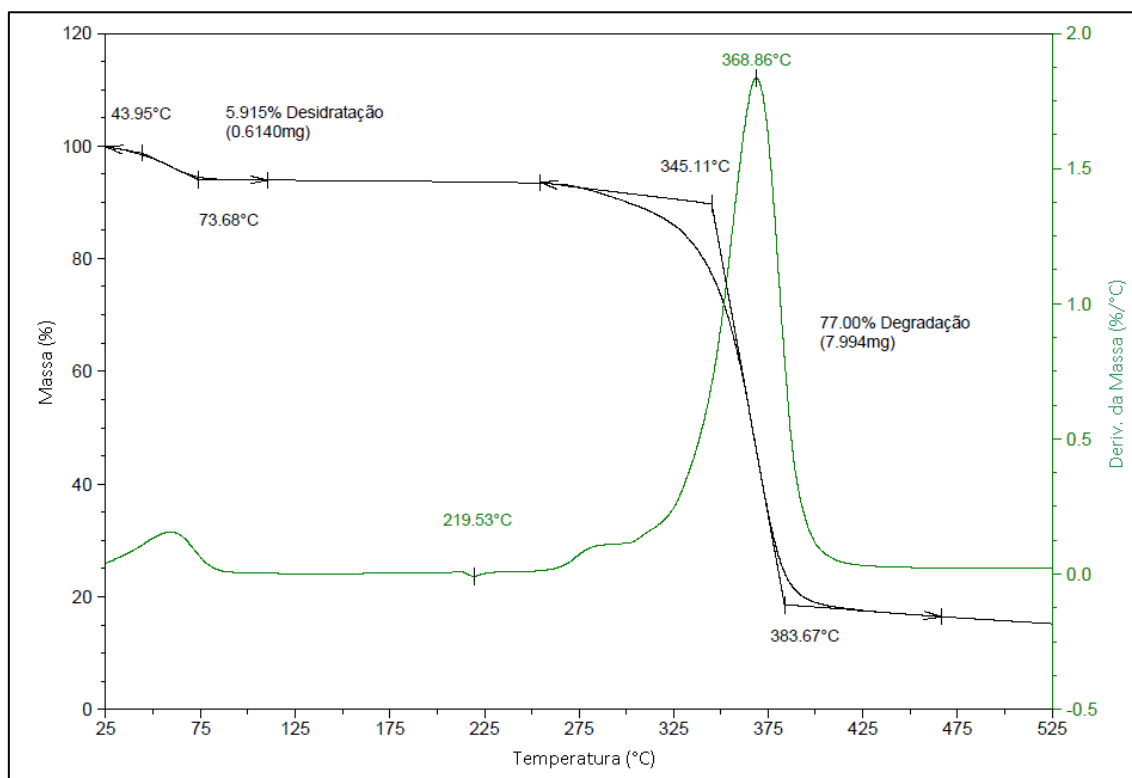
Fonte: Autor, 2022.

Constatou-se uma perda de resistência térmica na membrana AC/AuNPs 500 μL , com redução de até 15 J/g dos resultados comparada a membrana de AC pura. Segundo Margalho (2018) ao analisar eventos da curva de DSC valores de ΔH menores indicam que foi necessária menor inserção de energia para a conclusão do evento. A membrana de AC/AuNPs 500 μL começa os eventos

rapidamente e com menor aplicação de energia, comparada as demais. Este comportamento do material está diretamente ligado a ótima condutividade do ouro, o que proporcionou a redução do ΔH para membrana com maior volume de AuNPs. Na faixa de 390 °C temos um evento exotérmico referente a decomposição, seguido de um endotérmico inerente a liberação de voláteis. Após este evento não são evidenciados outros picos endotérmicos ou exotérmicos.

A Figura 30 apresenta o perfil termogravimétrico (TG) e sua derivada (DTG) da membrana de AC pura. O primeiro evento de perda de massa, ocorre antes dos 100 °C e refere-se à evaporação de água residual, correspondente a perda de 5,915 % de massa. Esta desidratação da membrana também é indicada nas curvas de DSC. O segundo evento está ligado a decomposição do material, sendo uma redução de 77 % a maior perda de massa desta membrana com pico de temperatura em 368,86 °C. Através da DTG, foi possível identificar um evento ocorrendo na faixa de temperatura de 219,53 °C. Este evento de segunda ordem é o mesmo presente nas curvas de DSC, referente a Tg do acetato de celulose. Segundo Freitas (2016), esta desidratação do material está ligada a umidade residual ou resquícios de solvente de baixo ponto de ebulição presentes no polímero.

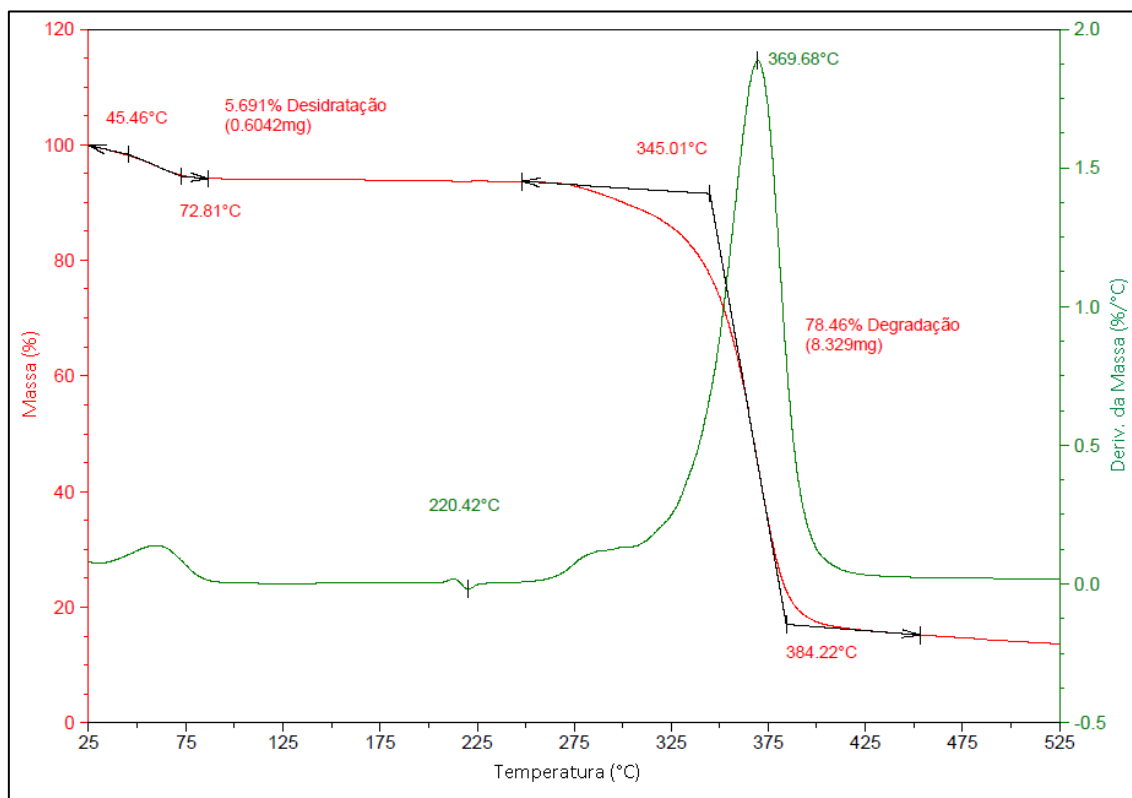
Figura 30. Curvas de termogravimetria (TG/DTG) da membrana de AC puro.



Fonte: Autor, 2022.

As curvas TG e DTG da membrana de AC/AuNPs 10 μ L são apresentadas na Figura 31, e possuem um perfil similar a membrana de AC puro. Observa-se na faixa de temperatura que precede 100 $^{\circ}$ C a dessorção de água com redução de 5,961 % de massa. Nesta membrana, a degradação ocorre com pico de temperatura de 369,68 $^{\circ}$ C, resultando em uma perda de massa de 78,46 % de massa. A Tg desta membrana foi em 220,42 $^{\circ}$ C.

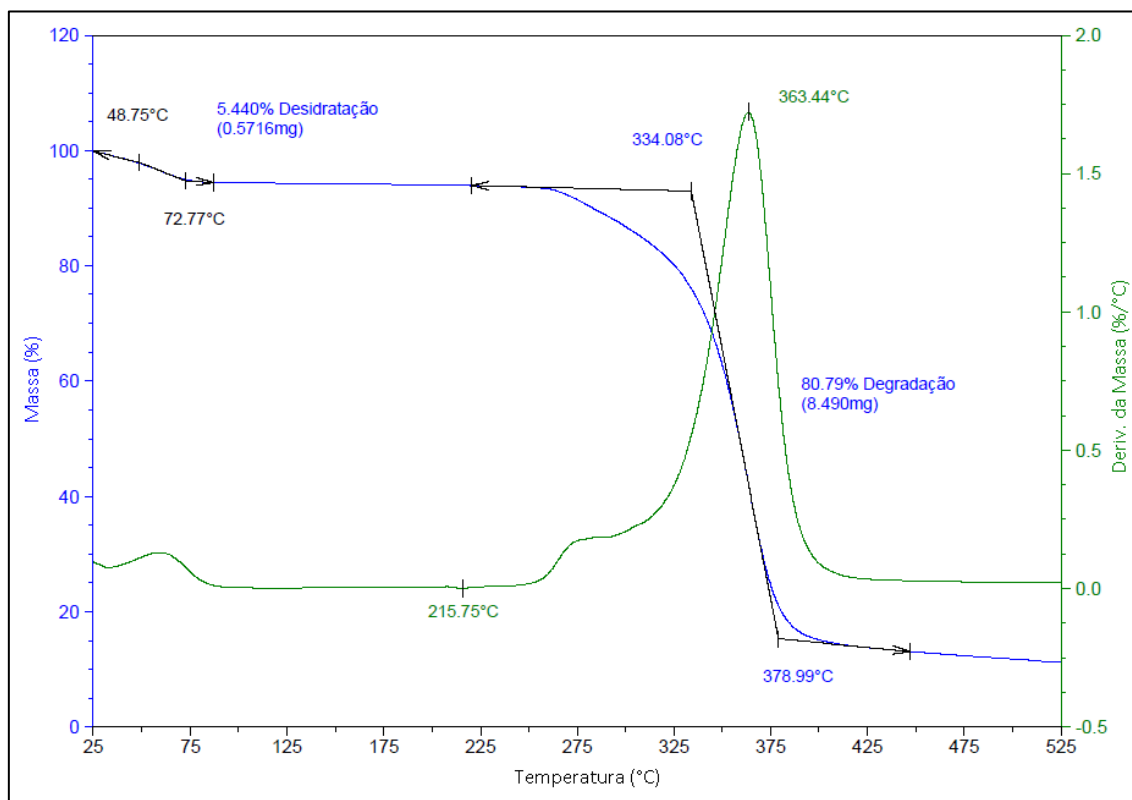
Figura 31. Curvas de termogravimetria (TG/DTG) da membrana de AC/AuNPs 10 μ L.



Fonte: Autor, 2022.

Observa-se na Figura 32, o perfil termogravimétrico (TG) e sua derivada (TGA) da membrana de AC/AuNPs 500 μ L. Assim como as demais membranas, esta apresenta dois eventos de perda de massa. O primeiro ocorre antes dos 100 $^{\circ}$ C de temperatura, correspondendo a perda de umidade residual contida nas membranas. Este evento de desidratação é recorrente em análises térmicas envolvendo polímeros. Já o segundo evento está ligado a decomposição do material, ocorrendo em uma temperatura de 334,08 $^{\circ}$ C (T_{onset}) e pico máximo de 363,44 $^{\circ}$ C. Segundo Brandão (2013) esta decomposição e perda acentuada de massa está diretamente ligada à quebra das cadeias poliméricas do AC.

Figura 32. Curvas de termogravimetria (TG/DTG) da membrana de AC/AuNPs 500 μ L.



Fonte: Autor, 2022.

O segundo evento de perda de massa (degradação térmica) indica que a presença elevada de nanopartículas na matriz polimérica pelo método *in situ* tende a deslocar a curva para esquerda de acordo com os valores de T_{onset} . Os dados extraídos das membranas de AC puro e AC/AuNPs 10 μ L são bem similares, não sendo observado esta diferença na temperatura de início do evento. Porém, para membrana de AC/AuNPs 500 μ L, que possui um volume significativo de AuNPs é observado este comportamento nas curvas termogravimétricas. Este deslocamento a esquerda indica que a membrana AC/AuNPs 500 μ L *in situ* inicia o processo de degradação com menor temperatura, e tal comportamento pode estar ligado a presença de nanopartículas de ouro.

As temperaturas de transição vítrea encontradas para as membranas de AC puro, AC/AuNPs 10 μ L e AC/AuNPs 500 μ L foram de 219,53 °C, 220,42 °C e 215,75 °C, respectivamente. Estes valores estão coerentes com valores

encontrados em outras literaturas, como a de Freitas (2016) que variou entre 215 a 228 °C.

A Figura 33 denota os dados extraídos da análise termogravimétrica com auxílio do software TA Universal Analyses 2000®, em forma de tabela. Assim é possível uma comparação entre os valores da temperatura inicial do evento (T_{onset}), temperatura final do evento (T_{endset}), temperatura de pico (T_{pico}), a perda de massa em mg e a perda de massa em porcentagem (Mp %). As membranas de AC puro e AC/AuNPs 10 μL *in situ* apresentam características bem similares, com variações mínimas nas temperaturas do evento de degradação. Porém, vemos um distanciamento nos valores da membrana de AC/AuNPs 500 μL *in situ*. Este fato está em concordância com o deslocamento das curvas a esquerda, já mencionado anteriormente. Ao término da análise temos uma maior perda de massa para a membrana AC/AuNPs 500 μL *in situ* correspondendo a 80,79 % de perda de massa.

Figura 33. Comparação entre dados da análise termogravimétrica.

Amostra	T_{onset} (°C)	T_{pico} (°C)	T_{endset} (°C)	Mp (mg)	Mp (%)
AC puro	345	368	383	7,99	77,00
AC/AuNPs 10 μL	345	369	384	8,33	78,46
AC/AuNPs 500 μL	334	363	378	8,49	80,79

Fonte: Autor, 2022.

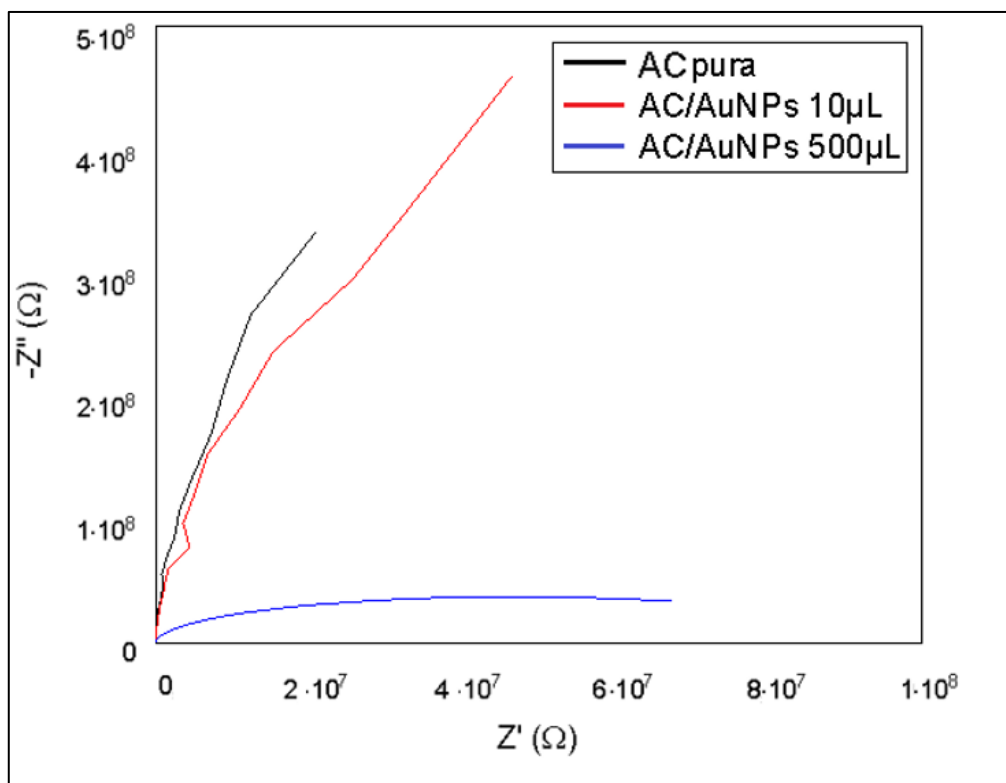
De acordo com Liu (2020), átomos de ouro tendem a melhorar a condutividade elétrica e térmica em transistores feitos de dissulfeto de molibdênio (MoS₂). Nos parâmetros do processo da eletrofiação, o aumento da condutividade elétrica implica na diminuição do diâmetro das fibras, e segundo Silva (2020), este ganho de condutividade elétrica pode ser obtido com sais ionizáveis na solução. Sais ionizáveis tais como o NaCl, subproduto da síntese de AuNPs possivelmente presente na solução concentrada de nanopartículas. Segundo Silva (2005) o mecanismo de condutividade elétrica de íons em polímeros inicia-se em um processo de solvatação-dessolvatação ao longo das cadeias poliméricas, que tende a repelir cátion e ânion em direções opostas. Gerando assim, a condução de cargas em matrizes poliméricas.

O mesmo aumento de condutividade elétrica ocorreu no trabalho de Dodero (2021), que assim como o presente trabalho, inseriu as AuNPs em solução polimérica antes da eletrografia. Logo, é coerente afirmar que as AuNPs elevam a condutividade elétrica e térmica devido a presença do elemento ouro. Alinhado ao fator dimensão nanométrica, estas nanopartículas tendem ao mesmo comportamento de sais ionizáveis na solução quando expostas a diferença de potencial elétrico entre a ponta da agulha (+) e a placa coletora (-). Isso explica a dimensão nanométrica das fibras de AC/AuNPs 500 μL *in situ* comparadas as membranas de AC puro ou somente imersas em solução com nanopartículas de ouro. Assim como correlaciona a antecipação da decomposição térmica para as membranas de AC/AuNPs 500 μL *in situ*. Ainda, segundo Dodero (2021), as AuNPs tendem agir como catalisadores. Desta forma, no presente trabalho, as AuNPs funcionaram como catalisadores na solução polimérica alterando um dos parâmetros de processo da eletrografia do polímero AC.

5.7 Espectroscopia de impedância complexa

A Figura 34 apresenta o diagrama de Cole-Cole, que relaciona a parte imaginária ($-Z''$) em função da parte real (Z') da impedância. Esta caracterização prévia foi realizada com propósito comparativo das membranas sintetizadas no presente trabalho. Tendo em vista a fina espessura da amostra, e a limitação do equipamento, foram realizadas três medições em cada membrana. Estas medições correspondem a sobreposição de camadas, definidas como: uma, duas e quatro camadas. O aumento gradativo da condutividade foi proporcional a sobreposição de camadas. Dentre os resultados obtidos, adotamos o mais significativo, sendo escolhido o de quatro camadas. Para esta linha de resultados, a membrana AC/AuNPs 500 μL *in situ* apresentou tendência de materiais com maior condutividade elétrica comparada as demais membranas caracterizadas.

Figura 34. Gráfico de impedância complexa vs real das membranas de AC puro e AC/AuNPs de 10 e 500 μL *in situ*.



Fonte: Autor, 2022.

No gráfico de impedância é possível observar uma tendência de semicírculo formado pela membrana AC/AuNPs 500 μL *in situ*, e a tendência ascendente da membrana de AC puro e AC/AuNPs 10 μL com uma inclinação mínima. Segundo Melo (2019), esta tendência semicircular indica um material com menor resistividade elétrica, ou seja, mais condutivo. Logo, verificou-se que de fato a membrana AC/AuNPs 500 μL *in situ* teve um aumento de condutividade elétrica, comparada as demais membranas.

6. CONCLUSÕES

As sínteses *in situ* e por imersão, com parâmetros de eletrofiação fixos, resultaram em materiais bem distintos. Com ênfase para escala dimensional, que interferiu em propriedades térmicas e elétricas das membranas. As caracterizações de TEM e UV-vis apresentaram o tamanho médio das nanopartículas, entre 15 a 25 nm, e seu caráter monodisperso com baixa agregação. A técnica de caracterização UV-vis indicou o aspecto esférico das AuNPs (visíveis na caracterização por TEM), com pico no comprimento de onda de 520 nm. A técnica de difração de raio-x não detectou arranjos cristalinos devido as baixas concentrações de AuNPs. As membranas de AC/AuNPs, apresentaram boa ancoragem por imersão, como observado na análise morfológica (MEV). As membranas preparadas pelo método *in situ* também apresentaram uma boa aderência das AuNPs à matriz polimérica. As nanopartículas na rota *in situ* tenderam a formar aglomerados, enquanto por imersão se mantiveram mais estáveis com menos aglomerados. O teste de molhabilidade classificou as membranas de AC pura e AC/AuNPs 500 µL *in situ* como hidrofóbicas, com base no ângulo de contato de 142° e 140°, respectivamente. As caracterizações TG e DSC traçaram o comportamento das membranas com a variação da temperatura. A membrana *in situ* apresentou um deslocamento a esquerda da curva termogravimétrica, indicando uma aceleração no processo de decomposição da membrana, diminuindo assim a sobra residual pós- queima. A espectroscopia de impedância complexa confirma que a membrana AC/AuNPs 500 µL *in situ* apresentou menor resistividade elétrica comparada a membrana de AC puro. Deste modo, as AuNPs tiveram função catalisadora (elevando a condutividade térmica e elétrica da membrana).

Estas membranas são promissoras no desenvolvimento de micro e nanofiltros, com destaque para funcionalização *in situ* que apresentou uma otimização de suas propriedades térmicas e elétricas.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar outras proporções de nanopartículas de ouro na solução polimérica.
- Utilizar a técnica de banho ultrassônico para dispersão das nanopartículas na solução polimérica.
- Investigar a utilização de outras nanopartículas, verificando efeitos sinérgicos.
- Aplicar uma etapa de recozimento após eletrofiliação das membranas.
- Avaliar liberação das nanopartículas da membrana.
- Realizar teste de aplicação para este material com propriedades promissoras na área de microfiltração e esterilização bacteriana.
- Caracterizar as propriedades mecânicas e o efeito da adição de diferentes proporções destas nanopartículas.

8. REFERÊNCIAS

ÁGUA, R. M. O. B. **Desenvolvimento de técnicas de impregnação de nanopartículas de óxido de zinco de baixo custo com propriedades antimicrobianas em tecidos**. Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, p. 113. 2015. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10362/17169>>.

ALCOBIA, D. S. **Produção de Nanofibras Alinhadas de Polímeros Biodegradáveis Para Crescimento e Regeneração de Células Neurais**. USP. São Paulo. 2013. Disponível em: <[10.11606/D.46.2013.tde-16012014-085947](https://hdl.handle.net/10.11606/D.46.2013.tde-16012014-085947)>.

ANÁLISE DE RESULTADOS DA PESQUISA DA PALAVRA “ELECTROSPINNING”. **Scopus**, 2022. Disponível em: <<https://www.scopus.ez2.periodicos.capes.gov.br/term/analyzer.uri?sid=6cccae8e4b10bef7af4068ef31b8779d&origin=resultslist&src=s&s=TITLE-ABS-KEY%28Electrospinning%29&sort=plff&sdt=b&sot=b&sl=30&count=48314&analyzeResults=Analyze+results&txGid=c2a76aa051f550583086605b31c64e6f>>. Acesso em: 29 de abril de 2022.

ATHAYDE, H. F. O. S. **Efeitos anti-inflamatórios, antitumoral e analgésico e de nano partículas de ouro e antibacteriano de nanopartículas de prata**. UFRN. Natal, p. 162. 2019. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/28469>>

BAJI, A. et al. Electrospinning of polymer nanofibres: Effects on oriented morphology, structure and tensile properties. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 5, p. 703-718, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.01.010>>.

BAYDA, S. et al. The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical-Physical Applications to Nanomedicine. **Molecules**, v. 25, n. 112, p. 1-15, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/molecules25010112>>.

BELMONTE, G. K. **Modificação superficial de polímeros fotoinduzida por radiação UV, VUV e EUV**. UFRS. Porto Alegre, Pg. 127. 2015. Disponível em:<<http://hdl.handle.net/10183/131721>>.

BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: A Fascinating Fiber Fabrication Technique. **Biotechnology Advances**, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.01.004>>.

BOUFI, S. et al. Surface functionalisation of cellulose with noble metals nanoparticles through a selective nucleation. **Carbohydrate Polymers**, Lisboa, 1 Jul 2011. 1586– 1594. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.067>>.

BREATHE. **Espectrofotômetro**, 2012. Acessado dia 13/12/2021. Disponível em: <<https://breathebrdotcom.wordpress.com/2012/04/23/o-que-e-espectrofotometro-para-que-serve/>>.

BRUM, S. S. et al. **Síntese de acetato de celulose a partir da palha de feijão utilizando N-bromossuccinimida (NBS) como catalisador**. Polímeros, vol. 22,

n. 5, p. 447-452, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0104-1428201200>>.

CAIXETA, V. S. **Desenvolvimento de membranas poliméricas para aplicação na indústria de alimentos**. 2019. 32 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Uberlândia - Patos de Minas, 2019. Disponível em: <<https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/26802>>.

CANEAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2^a. ed. São Paulo: ArtLiber, 2002.

CASSALES, A. R. et al. Caracterização morfológica por MEV de fibras de línter de algodão. **8º Congresso Brasileiro de Algodão & I Cotton Expo 2011**, São Paulo, SP – 2011, pág. 1872-1876.

CASTANHEIRA, R. G. **Nanopartículas bioadesivas para administração intramamária: desenvolvimento, caracterização físico-química, cinética de liberação e avaliação biológica ex vivo**. UFOP. Ouro Preto, p. 156. 2012. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/2163>>.

CATTO, A. L.; STEFANI, B. V.; RIBEIRO, V. F.; CAMPOMANES SANTANA, R. M. Influence of Coupling Agent in Compatibility of Post-consumer HDPE in Thermoplastic Composites Reinforced with Eucalyptus Fiber. **MATERIALS RESEARCH-IBERO-AMERICAN JOURNAL OF MATERIALS**, v. 17, n. 1, p. 203–209, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S1516-14392014005000036>>.

CAVALIERE, P.; SADEGHI, B.; SHABANI, A. Carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites produced by spark plasma sintering. **JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE**, v. 52, n. 14, p. 8618–8629, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10853-017-1086-6>>.

CEBRIAN, A. V. S. **Membranas biopoliméricas funcionalizadas com nanofibras de poliestireno reciclado obtidas por solution blow spinning**. Universidade Estadual Paulista (Unesp), 2019. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/215257>>.

CERQUEIRA, E. F.; BAPTISTA, C. A. R. P.; MULINARI, D. R. Procedia Engineering Mechanical behaviour of polypropylene reinforced sugarcane bagasse fibers composites. **Composites**, v. 00, p. 1–6, 2011. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2011.04.339>>. .

CHEN, M. et al. Bacterial Cellulose Supported Gold Nanoparticles with Excellent Catalytic Properties. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 11 Set 2015. 21717–21726. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsami.5b07150>>.

CHENG, H.-H.; CHEN, F.; YU, J.; GUO, Z.-X. Gold-nanoparticle-decorated thermoplastic polyurethane electrospun fibers prepared through a chitosan linkage for catalytic applications. **JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE**, v. 134, n. 1, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/app.44336>>.

CLARIVATE ANALYTICS. Polymer Science. **Web of Science**, 2020. Disponível em: <<http://apps- webofknowledge.ez2.periodicos.capes.gov.br/Search.do?prod>>

uct=WOS&SID=5FNEX6xGnYqUULdk9eu&search_mode=GeneralSearch&prID=094a532b-2ca1-4972-8870-041fb50f8a08>. Acesso em: 30 jul. 2020.

CLARO, F. C.; MAGALHÃES, W. L. E. **Síntese de nanopartículas de prata em filmes de nanocelulose**. UFPN. Paraná, p. 4. 2017.

COLLINS, G. et al. Charge generation, charge transport, and residual charge in the electrospinning of polymers: A review of issues and complications. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 111, n. 4, p. 719-724, fev 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3682464>>.

CORINALDESI, V.; NARDINOCCHI, A. Mechanical characterization of Engineered Cement-based Composites prepared with hybrid fibres and expansive agent. **COMPOSITES PART B-ENGINEERING**, v. 98, p. 389–396, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.05.051>>.

COSTA, G. F. et al. Eletrofiação de Polímeros em Solução. **Polímeros**, São Carlos, v. 22, n. 2, p. 8, Maio 2012. ISSN 0104-1428. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282012005000026>>.

COSTA, L. A. T. **Membranas catiônicas hidrocarbônicas compósito base PVA para aplicação em célula a combustível**. Universidade Federal Fluminense, Dissertação (Mestrado), Volta Redonda, Rio de Janeiro, 2019.

DREYER, J. P. **Eletrofiação do poli(óxido de etileno) e acetato de celulose e a influência da incorporação de aromatizantes no processo de eletrofiação**. UFSC. Florianópolis, p. 109. 2015. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/159642>>.

DODERO, A. et al. Composite Poly(vinyl alcohol)-Based Nanofibers Embedding Differently-Shaped Gold Nanoparticles: Preparation and Characterization. **Polymers** **2021**, 13, 1604. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/polym13101604>>.

DORNAS, G. P. **PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MANTAS DE NANOFIBRAS DE POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) (PVOH) COM PRÓPOLIS OBTIDAS POR ELETROFIAÇÃO**. CEFET-MG. Belo Horizonte, p. 62. 2018.

ENGELBREKT, C. et al. Complexity of Gold Nanoparticle Formation Disclosed by Dynamics Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, 9 Mai 2013. 11818–11828. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp401883h>>.

FARIAS, T. L. S. **Eletrofiação de blenda de poli (E-caprolactona) e acetato de celulose contendo ácido gálico**. CEULM/ULBRA. Manaus, p. 49. 2018.

FARIAS, T. L. S. **Desenvolvimento e caracterização de membranas de Poli (ε - caprolactona) eletrofiadas e modificadas com heparina e ácidos graxos essenciais para aplicação biomédica**. UFAM. Manaus, p. 63. 2021. Disponível em: <<https://tede.ufam.edu.br/handle/tede/8134>>.

FERREIRA, H. S; RANGEL, M. C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, Vol. 32, No. 7, 1860-1870, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000700033>>.

FERREIRA, V. B. Nanotecnologia e sua importância no contexto brasileiro. In: **E-science e políticas públicas para ciência, tecnologia e inovação no Brasil**.

Salvador: EDUFBA, 2018, pp. 97- 106. Disponível em: <<https://doi.org/10.7476/9788523218652.0007>>.

FLÓIS, V. F. **Propriedades físico-química de membranas de ECOVIO® eletrofiadas e incorporadas por ultrassom com liga de índio/selênio.** UNIOESTE. Toledo, pg. 85. 2019. Disponível em: <<https://tede.unioeste.br/handle/tede/4564>>.

FREITAS, R. R.M. **Estudo das propriedades dinâmico mecânicas e de biodegradação de acetatos de celulose com diferentes graus de substituição.** UFSCar. Sorocaba, pg 80. 2016. Disponível em: <<https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/8749>>.

GARCIA, V. D. **Síntese, caracterização e estabilização de nanopartículas de prata para aplicações bactericidas em têxteis.** UNICamp. Campinas, p. 89. 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.5151/ENEMP2015-TC-699>>.

GHIGGI, F. F. **Tratamento de água para consumo doméstico com membranas de ultrafiltração.** Monografia (Graduação). 39 p. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Engenharia Química, Porto Alegre, 2011. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/38383>>.

GONÇALVES, I.S. **Membranas filtrantes de nanofibras produzidas pelo processo de *Electrospinning*.** Universidade Federal do Rio Grande, FURG. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Alimentos, Rio Grande/RS – 2018. Disponível em: <<http://repositorio.furg.br/handle/1/8422>>.

GUO, R.; JIAO, T.; XING, R.; et al. Hierarchical AuNPs-Loaded Fe₃O₄/Polymers Nanocomposites Constructed by Electrospinning with Enhanced and Magnetically Recyclable Catalytic Capacities. **NANOMATERIALS**, v. 7, n. 10, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/nano7100317>>.

HAMMAMI, I., et al. Gold nanoparticles: Synthesis properties and applications. **Journal of King Saud University – Science** **33** (7), Aug 2021 101560. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jksus.2021.10156>>.

HARADA, N. S. **Desenvolvimento de membranas compósitas de poliuretano pelo processo de eletrofição.** POLI-USP. São Paulo, p. 97. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.11606/D.3.2014.tde-30122014-113017>>.

HE, H. et al. Fabrication of single-crystalline gold nanowires on cellulose nanofibers. **Journal of Colloid and Interface Science**, Nov 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.11.093>>.

HE, H. et al. Growth of gold nanoparticles on cellulose nanofibers. **Cellulose**, Vitória, 10 Abril 2020. 5041-5054. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10570-020-03142-5>>.

JASWAL, R. et al. Fabrication of 3D Electrospun Polycaprolactone Sponge Incorporated with Pt@AuNPs for Biomedical Applications. **American Scientific Publishers**, v. 20, p. 3989–3993, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1166/jnn.2020.17563>>.

JATOI, A. W. et al. Cellulose acetate/multi-wall carbon nanotube/Ag nanofiber composite for antibacterial applications. **Materials Science & Engineering C**, 20 jan. 2020. 9. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110679>>.

JUNG, D.; MINAMI, I.; PATEL, S.; et al. Incorporation of functionalized gold nanoparticles into nanofibers for enhanced attachment and differentiation of mammalian cells. **JOURNAL OF NANOBIO TECHNOLOGY**, v. 10, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1186/1477-3155-10-23>>.

KALWAR, K.; SHEN, M. Electrospun cellulose acetate nanofibers and Au@AgNPs for antimicrobial activity - A mini review. **Nanotechnol DE GRUYTER**, v. 2019, n. 8, p. 246-257, Set 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1515/ntrev-2019-0023>>.

KHOSHNEVISAN, K. et al. Cellulose acetate electrospun nanofibers for drug delivery systems: Applications and recent advances. **Carbohydrate Polymers**, Irã, 18 jun 2018. 131-141. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.06.072>>.

KRONAWITT, J.; DULLE, M.; SCHMALZ, H.; AGARWAL, S.; GREINER, A. Poly(p-xylylene) Nanotubes Decorated with Nonagglomerated Gold Nanoparticles for the Alcoholysis of Dimethylphenylsilane. **ACS APPLIED NANO MATERIALS**, v. 3, n. 3, p. 2766–2773, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00103>>.

KULKARNI, A.; BAMBOLE, V. A.; MAHANWAR, P. A. Electrospinning of Polymers, Their Modeling and Applications. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 49, n. 5, p. 427-441, Abril 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/03602550903414019>>.

LISBOA, L. A.; COSTA, L. P. **Síntese de nanopartículas de prata e ouro em diferentes formas e tamanhos e avaliação de atividade bactericida**. Unit. Tiradentes, p. 4. 2016. (ISSN: 1807-2518).

LIU, H. et al. Spontaneous chemical functionalization via coordination of Au single atoms on monolayer MoS₂. **Science Advances**, 2020. (49) Disponível em: <<https://doi.org/10.1126/sciadv.abc9308>>.

MARGALHO, D. E. **Obtenção e caracterização do compósito de Poliestireno de Alto Impacto (HIPS) reforçado com resíduos do endocarpo de tucumã (Astrocaryum aculeatum)**. 42 p. Monografia. Universidade Federal do Amazonas, UFAM. Departamento de Engenharia de Materiais. Manaus, 2018.

MEDEIROS, E. S. et al. Solution Blow Spinning: A New Method to Produce Micro- and Nanofibers from Polymer Solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, p. 2322-2330, Abril 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/app.30275>>.

MELO, A. D. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TITANATO DE SÓDIO DOPADO COM LÍTIO PARA ELETRÓLITOS DE ESTADO SÓLIDO**. 85 p. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Amazonas, UFAM. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Manaus, 2019. Disponível em: <<https://tede.ufam.edu.br/handle/tede/7343>>.

MOÇO, S. S. S. **Impregnação de fibras de celulose com nanopartículas de prata, óxido de zinco e óxido de cobre para aplicações anti-bacterianas**.

FCT-UNL. Lisboa, p. 92. 2013. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10362/10872>>.

MORALES, A. R.; DA CRUZ, C. V. M.; PERES, L.; ITO, E. N. PEAD/PEBDL Composites - Evaluation of the Exfoliation of Organophilic Clay Using the Nielsen Model and of the Mechanical, Optical and Permeability Properties. **POLIMEROS-CIENCIA E TECNOLOGIA**, v. 20, n. 1, p. 39–45, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0104-14282010005000004>>.

NJOKI, P. N. et al. Size Correlation of Optical and Spectroscopic Properties for Gold Nanoparticles. **American Chemical Society**, New York, v. 111, n. 40, p. 14664-14669, Set 2007. Disponível em: <<https://doi.org/doi.10.1021/jp074902z>>.

PAULA, M. M. S. et al. Gold nanoparticles and/or N -acetylcysteine mediate carrageenan-induced inflammation and oxidative stress in a concentration-dependent manner. **Journal of Biomedical Materials Research**. Part A, v. 103, p. 3323-3330, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/doi.10.1002/jbm.a.35469>>.

PEREIRA, A. F. **Deposição de nanopartículas metálicas em sílica visando à produção de sensores ópticos**. 2016. 72f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

PEREIRA, F. V. et al. Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis. **Química Nova**, Belo Horizonte, v. 37, n. 7, p. 11, Setembro 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140141>>.

PINTO, R. J. B. **Nanocompósitos de celulose e metais (Au e Ag)**. Universidade de Aveiro. Aveiro, p. 84. 2008.

PINTO, R. J. B. **Compósitos de polímeros naturais e nanopartículas**. Universidade de Aveiro. Aveiro, p. 209. 2012.

PULS, J.; WILSON, S. A.; HOLTER, D. Degradation of Cellulose Acetate-Based Materials: A Review. **J Polym Environ**, Germany, v. 19, n. 2011, p. 152-165, nov 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10924-010-0258-0>>.

RAHMAN, S. Size and Concentration Analysis of Gold Nanoparticles with Ultraviolet-Visible Spectroscopy. **Undergraduate Journal of Mathematical Modeling: One + Two**: Vol. 7: Iss. 1, Article 2, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5038/2326-3652.7.1.4872>>.

RENEKER, D. H.; YARIN, A. L. Electrospinning jets and polymer nanofibers. **Polymer**, v. 49, p. 2387e2425, Nov 2008. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.02.002>>.

RIBEIRO, E. A. **Síntese, caracterização e aplicação de membranas de acetato de celulose a partir da reciclagem da palha de milho em processo de ultracentrifugação**. UFU. Uberlândia, MG. p. 79, 2013. Disponível em: <<https://repositorio-dev.ufu.br/handle/123456789/17389>>.

RIBEIRO, E. A. et al. Efeito do teor de glicerol no transporte de vapor d'água através de filmes de triacetato de celulose. **Química Nova**, Vol. 44, No. 1, 28-34, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170662>>.

SALAZAR, M. J. C. **Desenvolvimento de nanopartículas de quitosana-gelatina e quitosana-colagênio visando a liberação de fármacos**. USP. São Paulo, p. 114. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.11606/D.75.2015.tde-22052015-092217>>.

SEGALA, K. et al. Silver nanoparticles incorporated into nanostructured biopolymer membranes produced by electrospinning: a study of antimicrobial activity. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, São Paulo, v. 51, n. 4, p. 12, Dezembro 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S1984-82502015000400017>>.

SANGWAN, S; SETH, R. Synthesis, Characterization and Stability of Gold Nanoparticles (AuNPs) in Different Buffer Systems. **Journal of Cluster Science**, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10876-020-01956-8>>.

SHAN, M. et al. In Situ Synthesis of Au Nanoparticles on Viscose Cellulose Sponges for Antibacterial Activities. **Polymers**, v. 11, n. 12841, p. 11, 1 Ago 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/polym11081281>>.

SILL, T. J.; RECUM, H. A. Electrospinning: Applications In Drug Delivery And Tissue Engineering. **Biomaterials**. Elsevier, v. 29, n. 13, p. 1989-2006, maio 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.01.011>>.

SILVA, A. A. **Desenvolvimento de nanofibras de PVDF/PPy obtidas por eletrofição para aplicação em sensores de gases**. Dissertação de Mestrado (Ciências e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente-SP, 2020. Disponível em: <<https://repositorio.unesp.br/handle/11449/202718>>.

SILVA, C. F. et al. Eletrofição aplicada ao desenvolvimento de nanofibras adsorventes visando o aprimoramento de técnicas de (micro)extração em fase sólida. **Química Nova**, Vol. 44, No. 9, 1137-1150, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170757>>.

SILVA, Í. O. **Síntese e imobilização de nanopartículas de ouro em fibras regeneradas via exaustão para potencial aplicação biomédica**. UFRN. Natal, p. 95. 2015. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/19685>>.

SILVA, Í. O. **Nanoestrutura plasmônica de ouro e sua aplicação em nanobiotecnologia têxtil: avaliação antimicrobiana e de citotoxicidade**. UFRN. Natal, p. 160. 2017. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/23314>>.

SILVA, J. L. P. C. C. **Desenvolvimento de membranas de acetato de celulose contendo nanopartículas de prata/alumínio**. UMinho. Minho, p. 115. 2015. Disponível em: <<https://hdl.handle.net/1822/65222>>.

Silva, V. P. R. et al. Polímeros com condutividade iônica: desafios fundamentais e potencial tecnológico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 15, nº 4, p. 249-

255, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282005000400008>>.

SILVEIRA, J. V. W. **Produção e caracterização de fibras eletrofiadas de acetato de celulose com propriedades funcionais obtidas pela incorporação de lignina e óleo essencial de citronela**. UNICamp. Campinas, p. 132. 2014. Disponível em: <<https://hdl.handle.net/20.500.12733/1624161>>.

SOUSA, O. L. **Membranas de gelatina/quitosana com nanopartículas de prata para regeneração tecidual**. 102 p. Tese (Doutorado) - Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.11606/T.18.2019.tde-11012019-102421>>.

TRINDADE, R. S. **Caracterização de membranas poliméricas aplicadas ao processo de microfiltração**. 74 p. Monografia (Graduação) – Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/25808>>.

TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. **P. S. WILLIAMS**, New Jersey, p. 55-75, May 1951. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/DF9511100055>>.

VIEIRA, E. D. O. **Eletrofição de blenda de acetato de celulose e spiropyran para identificação de cianeto em acetonitrila**. UFSC. Florianópolis, p. 43. 2016.

ZHANG, K. et al. Preparation and characterization of tree-like cellulose nanofiber membranes via the electrospinning method. **Carbohydrate Polymers**, Tianjin, v. 183, n. 2018, p. 62-69, Nov 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.11.032>>.

ZHANG, Q.; WANG, Y.; ZHANG, W.; et al. In situ assembly of well-dispersed Ag nanoparticles on the surface of polylactic acid-Au@polydopamine nanofibers for antimicrobial applications. **COLLOIDS AND SURFACES B-BIINTERFACES**, v. 184, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.110506>>.

ZHU, H.; DU, M.; ZHANG, M.; et al. Probing the unexpected behavior of AuNPs migrating through nanofibers: a new strategy for the fabrication of carbon nanofiber-noble metal nanocrystal hybrid nanostructures. **JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A**, v. 2, n. 30, p. 11728–11741, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C4TA01624F>>.

ZHU, H.; DU, M.; ZOU, M.; et al. Facile and green synthesis of well-dispersed Au nanoparticles in PAN nanofibers by tea polyphenols. **JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY**, v. 22, n. 18, p. 9301–9307, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C2JM16569D>>.