

Molhabilidade de Não Tecido Eletrofiado Contendo Nanopartículas de Prata para Uso em Filtros

Yoshio M. N. Shimada, Daniele C. Silva; Gabriel C. Bustamante, Ângela A. Vieira, Erika P. Gonçalves & Lucia Vieira

Sabe-se que hospitais podem ser ambientes endêmicos onde a coinfeção por vírus e bactérias pode ocorrer. O uso de novos materiais e métodos de processamento para fabricar filtros ou máscaras ocorrem devido à sua ampla aplicação. Para este estudo, um sistema de eletrofição foi usado para fabricar não tecidos baseados em fibras de poliacrilonitrila (PAN), com e sem a adição de nanopartículas de prata (Ag). Após a produção, as amostras receberam um tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio, a fim de reduzir o efeito eletrostático. Os materiais foram avaliados em termos de molhabilidade pela medição de ângulo de contato. Para a análise da morfologia das fibras, foram usadas microscopia eletrônica de varredura e transmissão. Os testes de molhabilidade mostraram que o PAN+Ag possui características hidrofóbicas, de acordo com as recomendações para filtros de proteção pessoal sendo capaz de reter gotículas e aerossóis.

Palavras-chave: *filtros; eletrofição; molhabilidade; ângulo de contato.*

Nowadays, it is known that hospitals can be endemic environments where coinfection by viruses and bacteria can occur. The use of new materials and processing methods to manufacture filters or masks is due to their wide application. For this study, an electrospinning system was used to manufacture nonwovens based on polyacrylonitrile fibers (PAN), with and without the addition of silver nanoparticles (Ag). After production, the samples received a heat treatment in a nitrogen atmosphere to reduce the electrostatic effect. The materials were evaluated in terms of wettability by measuring the contact angle. Scanning and transmission electron microscopy were used to analyze fiber morphology. The wettability tests showed that PAN+Ag has hydrophobic characteristics, in accordance with the recommendations for personal protection filters, being able to retain droplets and aerosols.

Keywords: *filters; electrospinning; wettability; contact angle.*

Introdução

O uso de filtros de ar, especialmente em ambientes fechados como ônibus, metrô, trens e aviões, continua sendo uma forma de reduzir a contaminação vira.¹ most personal protective equipments (PPE Máscaras de proteção e a manutenção de cuidados básicos de higiene são necessários, mesmo após o relaxamento das medidas de isolamento enquanto o risco de contaminação persistir.²(TB O *Staphylococcus aureus* é a bactéria Gram-positiva comum em ambientes hospitalares e são comumente encontradas nas narinas em humanos e podem entrar no sistema circulatório através de uma ruptura epitelial. A Osteomielite é um tipo de infecção cruzada e proveniente de contaminação de dispositivos médicos pelo *S. aureus*, podendo causar infecções crônicas de feridas, endocardite e periodontite.³

Os respiradores possuem filtros eficientes para reduzir a exposição respiratória de profissionais a contaminantes químicos ou biológicos encontrados no ambiente de trabalho. Inúmeros tipos de respiradores estão disponíveis, de acordo com o risco e a atividade. Respiradores descartáveis são de curta duração, com uma peça semifacial filtrante. Respiradores reutilizáveis com filtros substituíveis especiais geralmente são mais duráveis e de baixa manutenção.² (TB Conforme descrito pelos Centros de Controle e Prevenção de Doenças (CDC), máscaras protetoras não profissionais podem ser feitas à mão, com tecidos de algodão, e podem ser usadas para cobrir o nariz e a boca em espaços públicos e ambientes fechados.⁴ Máscaras cirúrgicas feitas de material não tecido, disponíveis para uso médico, devem ter uma camada filtrante que garanta sua eficácia na filtragem de microrganismos e retenção de gotículas. No Brasil, tais máscaras devem ser testadas e aprovadas de acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 15052:2004).⁵ Estudos têm mostrado que o uso adequado de máscaras de proteção pode ajudar a prevenir a transmissão de doenças respiratórias por partículas liberadas durante tosses e espirros. Embora máscaras que não estejam em conformidade com as regulamentações,

ou que sejam fabricadas à mão, não sejam tão eficazes quanto máscaras cirúrgicas ou respiradores N95. Elas podem capturar partículas e vírus transportados pelo ar, reduzindo conseqüentemente o risco de contaminação de pessoas próximas.²

Dentro desse contexto, o estudo da molhabilidade é necessário para entender os mecanismos de retenção de partículas liberadas pela boca e nariz, como explicado na literatura.⁴ Quando uma gotícula é depositada em uma superfície, ela produz uma curvatura com ângulo de contato que diminui quando a aumenta a molhabilidade da superfície.⁶ De acordo com ângulo de contato os materiais podem ser subdivididos em hidrofóbicos, altos valores de ângulo de contato, e hidrofílicos, baixos valores de ângulo de contato.⁶ A molhabilidade está relacionada às propriedades da superfície, à energia livre superficial, à tensão superficial e ao ângulo de contato. As interações de molhabilidade de materiais são um processo fundamental que governam a deposição, propagação e evaporação de gotículas transportadas pelo ar.⁷

A eletrofiação é uma técnica versátil que permite a produção de fibras ultrafinas. Esse processo é amplamente utilizado em diferentes campos, como medicina regenerativa, entrega de medicamentos e tecnologias de membranas.¹ most personal protective equipments (PPE O termo “eletrofiação” começou a ser utilizado a partir dos anos 90, a origem da técnica de fabricação de nano ou microfibras através da aplicação de força eletrostática remonta ao século XIX.⁸ O fenômeno foi observado por Rayleigh e foi e confirmado por meio de experimentos conduzidos por *Cooley* e *Morton*, os quais descreveram um método para aplicar altas voltagens visando à produção de fios finos. Em um estágio posterior, *Zeleny* desenvolveu um modelo matemático para explicar o comportamento das soluções quando submetidas a um campo elétrico externo. Durante a eletrofiação, um campo elétrico é aplicado à solução polimérica, resultando na formação de um cone na ponta da agulha da seringa. Esse fenômeno foi observado por *Taylor*, contribuiu com modelagens matemáticas que abordavam o processo de

distorção e alongamento da gota de solução precursora formada na ponta de uma agulha ou capilar, adotando uma configuração característica de um cone, conhecido atualmente por Cone de *Taylor*. Esse formato ocorre devido à presença de forças eletrostáticas.⁹ Conforme a voltagem aumenta, uma gota é liberada da agulha e começa a se estender devido à repulsão elétrica das cargas semelhantes. A evaporação do solvente no ar converte a gota em um jato contínuo que forma fibras finas. Um substrato coletor, geralmente colocado a uma distância fixa da agulha, é utilizado para coletar as fibras e formar um material não tecido. As fibras resultantes da eletrofiação possuem um diâmetro que varia de micro a nanômetros, e suas propriedades podem ser ajustadas através da seleção de materiais e parâmetros do processo.¹ O uso de nanopartículas de prata (AgNPs) é interessante para a obtenção de propriedades antimicrobianas nas fibras, o que é relevante para a fabricação de máscaras cirúrgicas.¹⁰

As nanopartículas de prata têm propriedades antimicrobianas e bactericidas bem conhecidas, o que as torna uma opção atraente para a introdução em tecidos para uso médico.¹¹ As AgNPs exercem atividade antimicrobiana através da liberação de íons de prata, que podem adentrar as membranas celulares de microrganismos. Uma vez dentro da célula, os íons de prata podem danificar o DNA bacteriano, inibir a replicação do DNA e interferir nos processos metabólicos, levando à morte celular.¹⁰ Devido a essa atividade antimicrobiana, as AgNPs têm sido incorporadas em diversos materiais, como hidrogéis, polímeros, cerâmicas e têxteis.¹⁰ A incorporação de AgNPs em máscaras cirúrgicas pode aumentar sua eficácia em termos de redução da disseminação bacteriana e viral, como foi visto em máscaras N95 com AgNPs incorporadas.^{12,13} No entanto, é importante considerar a toxicidade das nanopartículas de prata para garantir a segurança dos produtos destinados ao uso humano. Assim, a liberação controlada de íons de prata é um fator crucial para evitar problemas de toxicidade, como discutido em outra revisão.¹⁴

Materiais e Métodos

A solução para produção não tecido foi preparada utilizando uma proporção de 6% do soluto PAN (poliacrilonitrila, $(C_3H_3N)_n$, QuinLab, Jacarei, SP, Brasil). Para isso, foi utilizado 3,54 mg de PAN que foram misturados com 5 mL de solvente DMF (N,N-dimetilformamida, $(CH_3)_2NCH_2$, Sigma-Aldrich-, São Paulo, SP, Brasil). A mistura foi aquecida durante 1,5 h em placa de aquecimento a 40°C, sob agitação. Após esse período, a mistura foi armazenada em frasco de vidro âmbar, rotulado e refrigerado a 4°C por 12 horas. O procedimento foi baseado na técnica descrita por Ramakrishna et al.¹² Posteriormente, uma massa de 0,025 g de nanopartículas de Ag foi adicionada à solução base, seguida de ultrassom por 40 min. A solução estava pronta para ser usada no processo de eletrofiação. A solução foi transferida para uma seringa e bombeada a uma taxa de 2 mL/h, com distância de 110 mm entre a ponta da agulha e a placa receptora de fibra. A tensão utilizada foi de 12 kV e diâmetro de seringa de 9,9mm. Após a conclusão do processo de eletrofiação, as fibras foram retiradas e aquecidas em forno (modelo 18000, EDGCON, SolidSteel, São Paulo, Brasil) a 235 °C, utilizando rampa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio.

Numa segunda etapa de aquecimento para oxidar a amostra para torná-la menos eletrostática, essa foi aquecida a 950°C a uma taxa de 5°C/min. As amostras foram cortadas em discos de 5 mm de diâmetro e acondicionadas em sacos estéreis e herméticos para evitar contato com a atmosfera ambiente até a realização dos testes.

O sistema de eletrofiação foi usado para produzir amostras de não tecido baseado em fibras de poliacrilonitrila (PAN), com e sem a adição de nanopartículas de prata (Ag). Para concluir, as amostras foram submetidas a tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio para reduzir o efeito eletrostático. O sistema é composto por uma bomba de seringa ReoTerm, São Paulo Brasil, agulha, fonte de alta potência (15KV) METTLER TOLEDO, São Paulo, Brasil, coletor e desumidificador, Thermomatic, São Paulo, Brasil, conforme mostra a Figura 1.

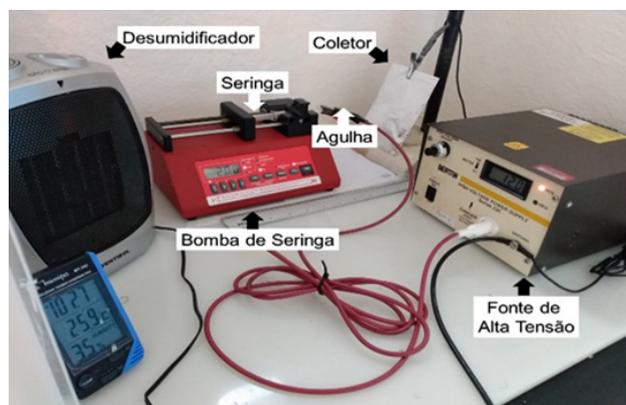


Figura 1. Sistema para o preparo de eletrofição.

O procedimento de ajuste para o processo de eletrofição está apresentado na Figura 2 a seguir, e é iniciado com a preparação das amostras e atribuição de parâmetros.



Figura 2. Procedimento de eletrofição.

As amostras foram avaliadas quanto à morfologia e a molhabilidade. A morfologia foi avaliada via microscopia eletrônica de varredura e transmissão. A molhabilidade via medição de ângulo de contato e energia de superfície. A relação entre a variação do ângulo de contato e a tensão interfacial é descrita pela equação de Young-Laplace.¹⁶ Essa equação relaciona a diferença de pressão entre dois lados de uma interface curva líquido-gás com a tensão

interfacial e a curvatura da interface. A variação do ângulo de contato é um aspecto da curvatura da interface, também da porosidade do substrato.¹⁷ A equação de Young-Laplace é dada por: $\Delta P = \frac{2\gamma}{R}$ Onde: ΔP é a diferença de pressão através da interface curva, γ é a tensão interfacial entre o líquido e o gás, R é o raio de curvatura da interface.

A variação do ângulo de contato ($\Delta\theta$) ocorre quando um líquido entra em contato com uma superfície sólida curvada. Esse ângulo de contato é a medida da inclinação da interface líquido-sólido na posição de equilíbrio. À medida que a curvatura da superfície muda, o ângulo de contato também pode mudar. Isso afeta a curvatura da interface líquido-gás e, por sua vez, a pressão do líquido na interface. Portanto, a variação do ângulo de contato influencia a diferença de pressão através da interface, que é diretamente proporcional à tensão interfacial.¹⁷

Resultados e Discussão

A Figura 4 contém 2 fotografias e 5 micrografias das amostras de PAN eletrofiadas e oxidadas usadas para as medições do ângulo de contato. A Figura 4 (a)-(b) mostra micrografias eletrônicas de varredura das fibras PAN puras, em diferentes ampliações. A Figura 4 (c)-(d) mostra micrografias SEM das fibras PAN+Ag, com diâmetro médio abaixo de 1 μm . As fibras analisadas são homogêneas, com morfologia lisa e sem grumos ou pérolas na fibra. A Figura 4 (e) contém uma micrografia eletrônica de transmissão das fibras PAN+Ag, onde a análise EDX confirmou a presença de nanopartículas Ag decorando as fibras de PAN. A presença de nanopartículas é bem evidenciada pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão conforme mostrado previamente.¹⁴ As nanopartículas de prata são consolidadas como agentes bactericidas em vários artigos na literatura.^{1,10,18,19}

A medição do ângulo de contato foi utilizada para avaliar a molhabilidade do material, um ângulo de contato menor indica maior molhabilidade. A Figura 4 contém três fotografias de uma gota de água no substrato não tecido da amostra PAN+Ag. Pode-se observar que o

ângulo de contato diminuiu entre as Figuras 4 (a) e 4 (c), refletindo a redução da hidrofobicidade e aumento da molhabilidade. O teste foi realizado durante 5 minutos entre a gota fotografada na Figura 4(a) e a Figura 4(c). Pode ser observado que a impermeabilidade foi mantida após 5 de teste. A análise foi repetida três vezes e a média foi mantida.

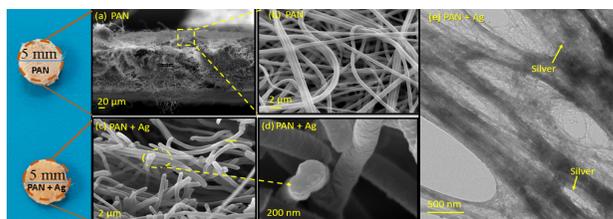


Figura 3. Fotografias e micrografias eletrônicas de varredura das amostras de PAN oxidada (ab) e PAN+Ag oxidada (cd). (e) Micrografia eletrônica de transmissão da amostra oxidada de PAN+Ag.

Para a interpretação das imagens, foi utilizado o software do goniômetro *Krüss* DSA 10, gerando uma Tabela com os resultados do ângulo de contato e da tensão interfacial (IFT, dados em mN/m). A Tabela 1 mostra os resultados para uma amostra PAN+Ag, onde pode ser observada a variação do ângulo de contato com a tensão interfacial. O ângulo de contato é uma importante técnica para avaliar a permeabilidade de líquidos em função da molhabilidade.²⁰ A hidrofobicidade considerada em ângulo superior a 90 graus.^{21,22} Assim, os tecidos produzidos com prata passam a ser hidrofílicos após 5 minutos.

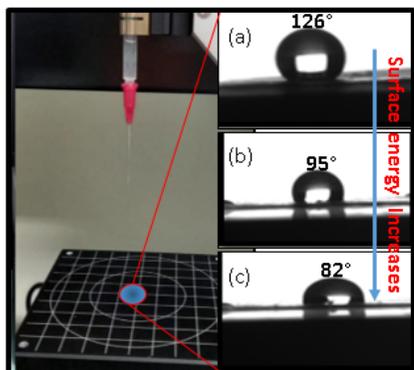


Figura 4. Fotografias gota de água no substrato não tecido da amostra PAN+Ag

Tabela 1. Ângulo de contato e tensão interfacial do PAN+Ag oxidado, obtidos por meio de goniômetro.

Samples	[°]	IFT (mN/m)
1	126.50	10.37
2	95.50	32.69
3	82.00	57.79
Average	101.33	33.61
Standart Deviation	16.78	16.11

Conclusão

O material PAN+Ag contém características de baixa molhabilidade desejáveis para uso como filtro em máscaras de proteção pessoal. A incorporação de nanopartículas de prata em materiais para máscaras cirúrgicas pode contribuir para a redução da disseminação bacteriana, proporcionando uma ferramenta adicional para combater a propagação de infecções.

Referências

- CHEN, P.; YANG, Z.; MAI, Z.; HUANG, Z.; BIAN, Y.; WU, S.; DONG, X.; FU, X.; KO, F.; ZHANG, S.; et al. Electrospun nanofibrous membrane with antibacterial and antiviral properties decorated with Myoporium bontioides extract and silver-doped carbon nitride nanoparticles for medical masks application. *Separation and Purification Technology* **2022**, 298, 121565.
- KUWAHARA, M.; TAKAHASHI, C.; NISHIMURA, S.; SHINKAI, T.; NOMA, M.; SUNAKAWA, T.; SHIMIZU, M.; HIRATA, J.I. N95 masks worn to protect against COVID-19 prevented tuberculosis exposure in healthcare workers. *Annals of Medicine and Surgery* **2022**, 76, 103515.
- BORGES, A.; FERREIRA, C.; SAAVEDRA, M.J.; SIMÕES, M. Antibacterial Activity and Mode of Action of Ferulic and Gallic Acids Against Pathogenic Bacteria. *Microbial Drug Resistance* **2013**, 19, 256–265.
- MCGEE, P.; JENSEN, P.A.; LAMBERT, L.A.; IADEMARCO, M.F.; RIDZON, R.; MCGEE, P. Morbidity and Mortality Weekly Report Guidelines for Preventing the Transmission of Mycobacterium tuberculosis in Health-Care Settings, **2005**; 2005; Vol. 54; ISBN 4046398604.
- ABNT Abnt Nbr 15052. Associação Brasileira de Normas Técnicas **2004**, 19.

6. DRUMMOND, C.; ISRAELACHVILI, J. Surface forces and wettability. *2002*, 33, 123–133.
7. KOTA, A.K.; KWON, G.; TUTEJA, A. The design and applications of superomniphobic surfaces. *NPG Asia Materials* **2014**, 6, 1–16.
8. AHMED, F.E.; LALIA, B.S.; HASHAIKEH, R. A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications. *Desalination* **2015**, 356, 15–30.
9. TAYLOR, G.; A, P.R.S.L. Disintegration of water drops in an electric field. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1964**, 280, 383–397.
10. BRUNA, T.; MALDONADO-BRAVO, F.; JARA, P.; CARO, N. Silver nanoparticles and their antibacterial applications. *International Journal of Molecular Sciences* **2021**, 22.
11. SOTIRIOU, G.A.; MEYER, A.; KNIJNENBURG, J.T.N.; PANKE, S.; Pratsinis, S.E. Quantifying the origin of released Ag⁺ ions from nanosilver. *Langmuir* **2012**, 28, 15929–15936.
12. MARCIANO, F.R.; BONETTI, L.F.; SANTOS, L.V.; DA-SILVA, N.S.; CORAT, E.J.; TRAVA-AIROLDI, V.J. Antibacterial activity of DLC and Ag–DLC films produced by PECVD technique. *Diamond and Related Materials* **2009**, 18, 1010–1014.
13. MCDERMOTT, P.F.; WHITE, D.G.; ZHAO, S.; SIMJEE, S.; WALKER, R.D. Antimicrobial Susceptibility Testing. *Preharvest and Postharvest Food Safety: Contemporary Issues and Future Directions* **2008**, 189–200.
14. RIBEIRO, A.R.; GEMINI-PIPERNI, S.; TRAVASSOS, R.; LEMGRUBER, L.; SILVA, R.C.; ROSSI, A.L.; FARINA, M.; ANSELME, K.; SHOKUH FAR, T.; SHAHBAZIAN-YASSAR, R.; et al. Trojan-Like Internalization of Anatase Titanium Dioxide Nanoparticles by Human Osteoblast Cells. *Scientific Reports* **2016**, 6, 1–11.
15. UNNIKRIISHNAN, K.P.; NAMPOORI, V.P.N.; RAMAKRISHNAN, V.; UMADEVI, M.; VALLABHAN, C.P.G. Nonlinear optical absorption in silver nanosol. **2003**, 36, 1242–1245.
16. PRANGE, H.D. LAPLACE’S law and the alveolus: A misconception of anatomy and a misapplication of physics. *American Journal of Physiology - Advances in Physiology Education* **2003**, 27, 34–40.
17. KRAINER, S.; HIRN, U. Contact angle measurement on porous substrates: Effect of liquid absorption and drop size. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2021**, 619, 126503.
18. SHOULTS-WILSON, W.A.; REINSCH, B.C.; TSYUSKO, O. V.; BERTSCH, P.M.; LOWRY, G. V.; Unrine, J.M. Effect of silver nanoparticle surface coating on bioaccumulation and reproductive toxicity in earthworms (*Eisenia fetida*). *Nanotoxicology* **2011**, 5, 432–444.
19. PÍSAŘÍK, P.; JELÍNEK, M.; REMSA, J.; MIKŠOVSKÝ, J.; ZEMEK, J.; JUREK, K.; KUBINOVÁ; LUKEŠ, J.; ŠEPITKA, J. Antibacterial, mechanical and surface properties of Ag–DLC films prepared by dual PLD for medical applications. *Materials Science and Engineering C* **2017**, 77, 955–962.
20. ZAVASTIN, D.; CRETESCU, I.; BEZDADEA, M.; BOURCEANU, M.; DRĂGAN, M.; LISA, G.; MANGALAGIU, I.; VASIĆ, V.; SAVIĆ, J. Preparation, characterization and applicability of cellulose acetate-polyurethane blend membrane in separation techniques. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, 370, 120–128.
21. Law, K.-Y. Definitions for Hydrophilicity, Hydrophobicity, and Superhydrophobicity: Getting the Basics Right. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, 5, 686–688.
22. FENG, X.; FENG, L.; JIN, M.; ZHAI, J.; JIANG, L.; ZHU, D. Reversible super-hydrophobicity to super-hydrophilicity transition of aligned ZnO nanorod films. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 62–3.

**Yoshio M. N. Shimada¹,
Daniele C. Silva¹, Gabriel
C. Bustamante², Ângela A.
Vieira¹, Erika P. Gonçalves² &
Lucia Vieira^{1*}**

¹Laboratório de Nanotecnologia e processos a plasma, Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento - IP&D, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos. Av. Shishima Hifumi, nº2911, CEP 12244-000, Brasil.

²Laboratório de Tecnologia em Híbridos e Compósitos, Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento - IP&D, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos. Av. Shishima Hifumi, nº2911, CEP 12244-000, Brasil.

*E-mail: lucia.vieira@univap.br