

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Hellen Cristina Torrano Firmino

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE ANTIMICROBIANA DE
NANOPARTÍCULAS DE CÉRIA SUPOSTADAS EM FIBRAS
SUBMICROMÉTRICAS DE SÍLICA E DE DIÓXIDO DE TITÂNIO**

Campina Grande – PB

2018

Hellen Cristina Torrano Firmino

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE ANTIMICROBIANA DE
NANOPARTÍCULAS DE CÉRIA SUPOSTADAS EM FIBRAS
SUBMICROMÉTRICAS DE SÍLICA E DE DIÓXIDO DE TITÂNIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Orientador: Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

F525s Firmino, Hellen Cristina Torrano.
 Síntese, caracterização e atividade antimicrobiana de nanopartículas de céria suportadas em fibras submicrométricas de sílica e de dióxido de titânio / Hellen Cristina Torrano Firmino. – Campina Grande, 2018.
 78 f. : il. color.

 Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.
 "Orientação: Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes".
 Referências.

 1. Cerâmica. 2. Fibras de Sílica Céria. 3. Fibras de Dióxido de Titânio Céria. 4. Atividade Fungicida. I. Menezes, Romualdo Rodrigues. II. Título.

CDU 666.3 (043)

VITAE DO CANDIDATO

- Engenheira de Materiais pela UFPB (2016).

HELLEN CRISTINA TORRANO FIRMINO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE ANTIMICROBIANA DE
NANOPARTÍCULAS DE CÉRIA SUPORTADAS EM FIBRAS
SUBMICROMÉTRICAS DE SÍLICA E DE DIÓXIDO DE TITÂNIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

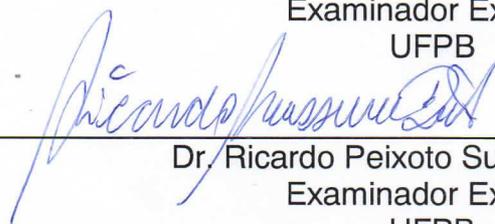
Aprovado em: 20/02/2018



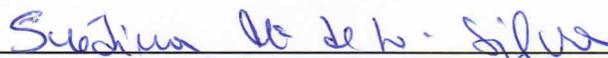
Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
Orientador
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Daniel Araújo de Macedo
Examinador Externo
UFPB



Dr. Ricardo Peixoto Suassuna Dutra
Examinador Externo
UFPB



Dr.ª Suédina Maria de Lima Silva
Examinadora Interna
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG

Aos meus pais João e Valéria e meu irmão William pelo amor, carinho e apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por abrir portas e janelas quando parecia que havia somente paredes. Por ser minha fortaleza e meu tudo.

Aos meus pais João e Valeria e meu irmão William pela compreensão, ensinamentos, suporte e amor incondicional. Enfim por serem minha base e sempre estar ao meu lado.

Ao Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes pela orientação, dedicação, paciência e inúmeros ensinamentos que me fizeram crescer profissionalmente.

Ao meu namorado e melhor amigo Emanuel pelo amor, carinho, compreensão, parceria e companheirismo no laboratório e na vida.

A Mariaugusta pelas inúmeras análises, incentivo, otimismo, ensinamentos e amizade.

A Adillys pelos ensinamentos e ajuda na metodologia.

A Roberta pelas análises biológicas, ensinamentos e disponibilidade.

A Juliana pelas análises de difração de raios X.

A todos os amigos do laboratório de tecnologia dos materiais especialmente Eudes, Kleberton, Mykaell, Raquel e Rosiane pela amizade e apoio no laboratório.

Aos meus amigos de graduação Bárbara, Jéssica, Mário, Rennah, Sloany e Thayse pela amizade durante todos esses anos.

A CAPES pelo financiamento da pesquisa e concessão da bolsa.

A todos os professores, técnicos, amigos e colegas que apoiaram de alguma forma a realização desse trabalho, especialmente os do Laboratório de Tecnologia de Materiais, meu muito obrigada.

RESUMO

O objetivo desse trabalho foi a produção de fibras submicrométricas de sílica e dióxido de titânio contendo nanopartículas de céria para aplicação como agente antifúngico. As fibras de ambas as matrizes foram produzidas pela técnica de fiação solution blow spinning (SBS) e submetidas a tratamentos térmicos com programação diferentes. Após a preparação, as fibras foram caracterizadas por termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX). Foram feitas análises para avaliação da atividade antimicrobiana das fibras, através do teste do disco de difusão e do ensaio de biofilme, utilizando os fungos *C. albicans*, *C. glabrata* e *C. krusei*. Os resultados de TG e DTA indicaram que possivelmente houve eventos térmicos relacionados a formação de grupos silanol para as fibras de matriz SiO₂ e da fase anatase para as fibras de TiO₂. Nas fibras em que cloreto de cério foi adicionado foram identificados eventos térmicos relacionados à formação de CeO₂. Através da difração de raios X foi possível constatar a presença de sílica na fase amorfa e da fase cristalina anatase nas fibras de matriz SiO₂ e TiO₂, respectivamente. Para as fibras de SiO₂, em que houve a adição de céria, foi detectado apenas a fase cristalina CeO₂. Para as fibras de TiO₂ incorporadas com 10 vol.% céria foram detectados as fases cristalinas anatase e CeO₂, enquanto que as fibras incorporadas com 20 e 30 vol.% mostraram-se amorfas. Apenas a fase cristalina CeO₂ foi identificada para as fibras de TiO₂ incorporadas com 50 vol.% de céria. Todas as fibras obtiveram fibras com partículas em escala nanométrica. As fibras de matriz TiO₂ apresentaram diâmetros em escala submicrométrica e nanométrica, exibindo diâmetro médio na faixa entre 99 e 345 nm. Enquanto que as fibras de SiO₂ apresentaram diâmetros submicrométricos, exibindo diâmetro médio na faixa entre 391 e 657 nm. Das fibras submicrométricas de matriz SiO₂, apenas as fibras com 50 vol.% de CeO₂ apresentaram atividade antimicrobiana contra o fungo *C. albicans*. Para as fibras de matriz TiO₂, o melhor comportamento antimicrobiano foi obtido para as fibras com 50 vol.% de CeO₂, calcinada a 600 °C, contra o fungo *C. glabrata*.

Palavras chaves: Fibras de sílica céria, fibras de dióxido de titânio céria, atividade fungicida, SBS.

ABSTRACT

The purpose of this work was the production of submicrometric fibers of silica and titanium dioxide containing ceria nanoparticles for application as an antifungal agent. The fibers of both matrices were made for solution blow spinning (SBS) and submitted to different programming heat treatments. After preparation, the fibers were characterized by thermogravimetry (TG), differential thermal analysis (DTA), scanning electron microscopy (SEM), and X-ray diffraction (XRD). Analyses were carried out to evaluate the fibers antimicrobial activity, by the diffusion disc test and the biofilm assay, using *C. albicans*, *C. glabrata* and *C. krusei* fungi. Results of TG and DTA indicated that there were possibly thermal events related to the formation of silanol groups for the SiO₂ matrix fibers and the anatase phase for the TiO₂ fibers. In the fibers wherein cerium chloride was added, thermal events related to CeO₂ formation were identified. By X-ray diffraction it was possible to verify the presence of silica in the amorphous phase and the anatase crystalline phase in the SiO₂ and TiO₂ matrix fibers, respectively. For the SiO₂ fibers, in which there was addition of ceria, only CeO₂ crystalline phase was detected. For the TiO₂ fibers incorporated with 10 vol% ceria, anatase and CeO₂ crystalline phases were detected, whereas the fibers incorporated with 20 and 30 vol% were amorphous. Only the CeO₂ crystalline phase was identified for the TiO₂ fibers incorporated with 50 vol% ceria. All the fibers obtained fibers with particles in nanoscale scale. The TiO₂ matrix fibers presented diameters in submicron and nanometric scale, exhibiting mean diameter in the range between 99 and 345 nm. While SiO₂ fibers presented submicron diameters, exhibiting mean diameter in the range between 391 and 657 nm. Among the submicron SiO₂ matrix fibers, only the fibers with 50 vol% of CeO₂ showed antimicrobial activity against *C. albicans* fungus. For the TiO₂ matrix fibers, the best antimicrobial behavior was obtained for fibers with 50 vol% CeO₂, calcined at 600 °C, against *C. glabrata* fungus.

Keywords: Silica-ceria fibers, titanium dioxide-ceria fibers, fungicidal activity, SBS

PUBLICAÇÕES

Firmino, H. C. T., Nascimento, E. P., Neves, G. A., Menezes, R. R. (2018) 'Atividade antimicrobiana de nanopartículas de óxido de cério', **Revista Eletrônica de Materiais e Processos (REMAP)**.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estruturas cristalinas dos principais óxidos de cério. (a) Estrutura cúbica do tipo fluorita do CeO_2 . (b) Estrutura hexagonal do Ce_2O_3 (Skorodumova <i>et al.</i> , 2001).	20
Figura 2 – Mecanismo autodegenerativo da nanocéria (Das <i>et al.</i> , 2007).	21
Figura 3 – Esquema do aparelho utilizado para processar fibras por SBS. (1) Reservatório do gás, (2) bomba de injeção, (3) matriz de fiação, (4) distância de trabalho e (5) coletor (Medeiros <i>et al.</i> , 2009).....	27
Figura 4 – Bicos concêntricos utilizados no SBS (Oliveira <i>et al.</i> , 2012).	28
Figura 5 - Fluxograma do procedimento experimental.....	31
Figura 6 – Aparato utilizado para fiação a quente das soluções que foi adicionado TEOS, onde (1) representa o cilindro de gás, (2) monômetro, (3) bomba de ejeção, (4) bico de fiação, (5) forno tubular, (6) coletor, (7) caixa com lâmpada e (8) capela de fiação Fonte: autor.	35
Figura 7 – Aparato utilizado para fiação a frio das soluções que foi adicionado TTIP, onde (1) representa o cilindro de gás, (2) monômetro, (3) bomba de ejeção, (4) bico de fiação, (5) cone direcionador de fibras, (6) coletor e (7) capela de fiação Fonte: autor.	36
Figura 8 – Análise térmica das fibras de matriz SiO_2 , (a) análise termogravimétrica e (b) análise térmica diferencial.....	40
Figura 9 – Análise térmica das fibras de matriz TiO_2 , (a) análise termogravimétrica e (b) análise térmica diferencial.....	41
Figura 10 – Microscopia de MEV das fibras a verde (a) Si, (b) SiCe 30, (c) SiCe 50, (d) Ti, (e) TiCe 10, (f) TiCe 20, (g) TiCe 30 e (h) TiCe 50.	43
Figura 11 – Gráfico de distribuição de diâmetro das fibras a verde (a) Si, (b) SiCe 30, (c) SiCe 50, (d) Ti, (e) TiCe 10, (f) TiCe 20, (g) TiCe 30 e (h) TiCe 50.....	45
Figura 12 – Micrografia de MEV das fibras calcinadas (a) Si, (b) SiCe 30, (c) SiCe 50, (d) Ti, (e) TiCe 10, (f) TiCe 20, (g) TiCe 30, (h) TiCe 50 550 e (i) TiCe 50 600. ...	47
Figura 13 – Gráfico de distribuição de diâmetro das fibras calcinadas (a) Si, (b) SiCe 30, (c) SiCe 50, (d) Ti, (e) TiCe 10, (f) TiCe 20, (g) TiCe 30, (h) TiCe 50 550 e (i) TiCe 50 600.....	49
Figura 14 – Difratoograma de raios X das fibras (a) Si, (b) SiCe 30 e (c) SiCe 50.....	50

Figura 15 – Difratoograma de raios X das fibras (a) Ti, (b) TiCe 10, (c) TiCe 20, (d) TiCe 30, (e) TiCe 50 calcinada a 550 °C e (f) TiCe 50 calcinada a 600 °C onde os picos identificados com TA são referentes a fase anatase do TiO ₂ e com C referentes a fase CeO ₂	52
Figura 16 – Teste de disco difusão das fibras (a) SiCe 30 e (b) SiCe 50 contra o fungo <i>C. albicans</i> , (c) SiCe 30 e (d) SiCe 50 contra <i>C. glabrata</i> e (e) SiCe 30 e (f) SiCe 50 contra <i>C. krusei</i>	54
Figura 17 – Micrografia de MEV das pastilhas TiCe 20 (a) a verde e (b) calcinada..	55
Figura 18 – Teste de biofilme das fibras de matriz TiO ₂ contra (a) <i>C. albicans</i> , (b) <i>C. glabrata</i> e (c) <i>C. krusei</i>	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tamanho de cristalito das fibras com adição de céria para ambas as matrizes.....	53
---	----

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1. Nanomateriais	15
2.2. Atividade Antimicrobiana.....	16
2.3. Materiais com atividade antimicrobiana	18
2.3.1. Céria	19
2.4. Materiais utilizados como suporte	24
2.5. Técnicas utilizadas para fiação de nanofibras.....	25
2.5.1. Solution blow spinning (SBS)	27
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.1. Materiais	31
3.2. Metodologia.....	32
3.2.1. Preparação das soluções	33
3.2.2. Produção das fibras submicrométricas.....	34
3.2.3. Tratamento térmico das fibras submicrométricas	36
3.2.4. Caracterização.....	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
4.1. Caracterização das fibras obtidas	40
4.2. Análise de ação antimicrobiana	53
4.2.1. Matriz sílica	53
4.2.2. Matriz dióxido de titânio	55
5. CONCLUSÕES	58
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	59
REFERÊNCIAS.....	60

1. INTRODUÇÃO

Materiais em escala nanométrica chamam a atenção devido as suas propriedades físico-químicas únicas (Fayaz *et al.*, 2010) com potencial para ser aplicado nas mais diversas áreas, tais como, biomedicina, biologia e farmácia. Os nanomateriais podem ser utilizados como agentes bacteriano e fungicida, uma vez que, a resistência aos medicamentos de tratamento atuais é uma preocupação na prática clínica, além de ser interessante o uso de medicamentos que sejam tóxicos a diversos microrganismos (Theuretzbacher, 2013). Materiais como a prata, cobre e o cério são conhecidos pelas suas atividades antimicrobianas, tendo diversos estudos desses em escala nanométrica (Dutkiewicz e Fallowfield, 1998; Pang *et al.*, 2009; Lu *et al.*, 2012; Gopinathan *et al.*, 2015; Shanmugan *et al.*, 2015; Magdalane *et al.*, 2016; Maqbool, 2017).

Nesse sentido, pesquisas no século passado mostraram que íons de terras raras, como o cério, possuem boas propriedades para serem usados como agentes bactericida (Burkes e McCleskey, 1947), fungicida (Babenko *et al.*, 2012), anti-inflamatório (Hirst *et al.*, 2009) e anti tumoral (Wason *et al.*, 2013; Khan *et al.*, 2017). A primeira e segunda características devem-se, possivelmente, a capacidade que o íon cério tem de dissociar-se na membrana externa de células (Aimei *et al.*, 2010), com efeito tóxico através de forte estresse oxidativo provocado pelo íon Ce^{4+} (Zeyons *et al.*, 2009; Rogers *et al.*, 2010). Enquanto que as demais características deve-se ao cério ser um limpador de radicais livres (Das *et al.*, 2007).

No entanto, o uso direto de nanopartículas pode gerar problemas de toxicidade ou diminuição da atividade antimicrobiana pelo aumento da sua agregação. Assim, normalmente são utilizados outros materiais para suportar as nanopartículas (Dhanalekshmi e Meena, 2014), como por exemplo, SiO_2 (Oh *et al.*, 2006) e TiO_2 (Muñoz-Batista *et al.*, 2014; Kasinathan *et al.*, 2016). A sílica (He *et al.*, 2013; Voicu *et al.*, 2013; Ma *et al.*, 2016) e o dióxido de titânio (He *et al.*, 2013; Voicu *et al.*, 2013; Ma *et al.*, 2016) possuem superfície biocompatível e não são tóxicos ao ser humano. Neste contexto, materiais em escala nanométrica a base de sílica e de dióxido de titânio, particularmente nanopartículas, nanofilmes e partículas submicrométricas, têm sido utilizados como suporte para nanopartículas com propriedades antimicrobianas (Oh *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2012; Dhanalekshmi e

Meena, 2014; Muñoz-Batista *et al.*, 2014; Shanmugan *et al.*, 2015; Gagnon *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2017).

Entretanto, esses suportes apresentam uma série de desvantagens e/ou dificuldades para processamento e/ou aplicações. Dentre elas pode-se destacar: a facilidade de aglomeração das nanopartículas e, por vezes, das partículas submicrométricas, diminuindo a área específica do sistema e conseqüentemente a ação antimicrobiana das nanopartículas do agente ativo; a dificuldade de aplicações desses materiais sem perda de atividade, mantendo o caráter nanométrico, e sem evitar a dispersão, lixiviação ou diluição do agente ativo no sistema, frente a facilidade que materiais pulverulentos possuem de se dispersar em contato com fluidos.

Neste contexto, tem-se as nanofibras de óxidos cerâmicos, que surgiram na última década como uma grande alternativa aos sistemas nanoparticulados pulverulentos para aplicações em diversas áreas tecnológicas que requerem elevada área específica. Esses materiais não apresentam problemas severos de aglomeração e retêm a elevada área específica intrínseca dos materiais nanoestruturados. Ademais, podem ser processados, manipulados e aplicados com maior facilidade que pós nanoestruturados. Deste modo, vislumbra um enorme potencial científico, de inovação e tecnológico para o desenvolvimento de sistemas suportados em nanofibras de óxidos cerâmicos visando aplicações antimicrobianas.

Nesse sentido, não foram encontrados trabalhos de fibras submicrométricas de sílica e dióxido de titânio com nanopartículas de céria visando à atividade fungicida através do método de fiação por sopro em solução. Dessa forma o objetivo desse trabalho foi à produção de fibras submicrométricas de sílica e dióxido de titânio contendo nanopartículas de céria para aplicação como agente antifúngico. Para isso buscar-se-á produzir nanopartículas de céria suportadas em fibras submicrométricas de sílica e titânia através de fiação por sopro em solução; definir a influência da céria na produção das fibras; o teor ótimo de céria na atividade antimicrobiana e qual sistema é mais eficiente para fins antimicrobiano.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Nanomateriais

Nanomateriais são definidos como quaisquer material que apresente alguma de suas dimensões em uma escala entre 1 e 100 nm (Borm *et al.*, 2006). Estes são de grande interesse da comunidade científica, em virtude das suas propriedades únicas, que não são exibidas pelo mesmo material em escala maior (Gato *et al.*, 2017). A redução das dimensões dos materiais para a escala nanométrica altera as propriedades físico-químicas em comparação com o mesmo material em escala micrométrica (Peters *et al.*, 2016). Levando conseqüentemente a uma alteração da capacidade de liberação de íons, aumento da reatividade da superfície e da relação superfície/massa. Assim os fenômenos superficiais passam a ter uma significância não observada no mesmo material em escala maior (Peters *et al.*, 2016). Os nanomateriais apresentam diversas aplicações (Park *et al.*, 2016), quer seja natural ou sintético (Buzea *et al.*, 2007), orgânico ou inorgânico, possuindo, ou não, propriedades diferentes dos seus respectivos materiais em tamanho micrométrico (Laconte *et al.*, 2005; Wu *et al.*, 2008).

Os nanomateriais podem estar na forma de nanopartículas, nanofibras, nanotubos ou nanofilmes (Borm *et al.*, 2006). Nanopartícula é considerada um subconjunto dos nanomateriais e deve estar em escala nanométrica (Borm *et al.*, 2006). As nanofibras e nanotubos são considerados uma sub classe das nanopartículas, duas de suas dimensões deveram ser menores que 100 nm, enquanto a terceira deve ser maior (Borm *et al.*, 2006). Já os nanofilmes apresentam apenas uma de suas dimensões com tamanho inferior a 100nm e as outras duas dimensões maiores. Mesmo que esses estejam aglomerados e sua dimensão seja maior que 100 nm, o material continuará sendo chamado de nanomaterial, uma vez que o aglomerado pode ser destruído através de forças mecânicas ou com seu respectivo solvente, porém suas propriedades de interesse quando aglomerado podem ser reduzidas em comparação com o material nanométrico não aglomerado pela redução da área superficial.

O segmento tecnológico que envolve a fabricação, caracterização e manipulação de materiais que estejam em escala nanométrica é a nanotecnologia, tendo se tornado a nova fronteira da tecnologia de materiais. É uma área que requer o conhecimento e interligação com as mais diversas áreas do conhecimento tais

como: física, química, biologia, ciências da computação e engenharias (Huczko, 2000). E pode ser agrupada, de forma geral, em procedimentos voltados para a síntese, para a caracterização e para a aplicação dos nanomateriais.

Deste modo, uma etapa fundamental para a evolução da nanotecnologia é a fabricação e síntese, dos nanomateriais com morfologia, tamanho, composição química e estrutura cristalina controlados (Gopinathan *et al.*, 2015), uma vez que, estas características definem suas propriedades e, portanto suas aplicações. Assim, o controle da síntese e o desenvolvimento de novas rotas de produção desses materiais têm atraído grande atenção (Honig e Spalek, 1998; Geng *et al.*, 2006; Liu *et al.*, 2013) e estimulado o aumento dos estudos e pesquisas nesse setor tecnológico nos últimos anos, de modo a ampliar as aplicações e o desempenho desses materiais.

Os nanomateriais são aplicados, atualmente, em diversas áreas tecnológicas (Kong *et al.*, 2011; Gato *et al.*, 2017), tais como indústria de alimentos, agricultura primária (Chaudhry *et al.*, 2008; Kah *et al.*, 2013), indústria têxtil, materiais de embalagem, revestimentos anti-infecciosos (Kumar *et al.*, 2008) eletrônica, materiais, biomedicina e biomateriais (Gato *et al.*, 2017).

Devido o seu tamanho diminuto, comparável com sistemas biológicos, e propriedades físico-químicas diferenciadas os nanomateriais possuem diversas aplicações nas clínicas biomédicas (Sahoo *et al.*, 2007). Dentre essas aplicações tem-se o uso em sistemas que visam ter função antimicrobiana, evitando proliferação de bactérias e fungos ou agindo de forma a eliminar os microorganismos em determinado meio.

2.2. Atividade Antimicrobiana

Os microrganismos estão espalhados em todas as partes, alguns podem ser prejudiciais ao ser humano, causando uma série de possíveis doenças (Theuretzbacher, 2013). Agentes com atividade antimicrobiana e a contaminação por microrganismos são problemas críticos para diversas aplicações, tais como, na indústria têxtil, desinfecção de água, em embalagens destinadas ao setor alimentício (Dhanalekshmi e Meena, 2014), dispositivos médicos e superfícies de objetos pessoais e públicos (Harris e Richards, 2006; Davis *et al.*, 2012). Dessa forma faz-se necessário o uso de agentes antimicrobianos cada vez mais eficazes (Pant *et al.*, 2011; Veerapandian e Yun, 2011), que controlem ou evitem a transmissão de

infecções das mais diversas fontes aos seres humanos e que sejam minimamente nocivos ao meio ambiente e ao ser humano.

Nesse sentido a resistência de bactérias a antibióticos e bactericidas tem aumentado nos últimos anos devido ao desenvolvimento de estirpes resistentes (Sondi e Salopek-Sondi, 2004). Ademais, alguns agentes antimicrobianos são extremamente irritantes e tóxicos e há interesse em encontrar maneiras de formular novos tipos de materiais biocidas seguros e com boa relação custo-benefício. Como por exemplo, compostos orgânicos usados na desinfecção possuem diversas desvantagens, nas quais destaca-se elevada toxicidade ao corpo humano.

Dessa forma o interesse na desinfecção através de inorgânicos, tal como nanopartículas de óxidos metálicos (Hajipour *et al.*, 2012), tem aumentado significativamente nas últimas décadas. Agentes antibacterianos inorgânicos são superiores aos orgânicos em termos de durabilidade, resistência ao calor, toxicidade, seletividade e diversas outras características (Li *et al.*, 2000). Em adição a preparação de partículas de fármaco nanométricas uniformes com requisitos específicos em termos de tamanho, forma e propriedades físicas e químicas são de grande interesse na formulação de novos produtos farmacêuticos (Forestier *et al.*, 1992; Brigger *et al.*, 2002; Hans e Lowman, 2002; Merisko-Liversidge *et al.*, 2003).

Estudos anteriores demonstraram que formulações antimicrobianas na forma de nanopartículas poderiam ser utilizadas como materiais bactericidas eficazes (Fresta *et al.*, 1995; Hamouda *et al.*, 1999). Foi demonstrado que nanopartículas de óxidos metálicos altamente reativas exibem excelente ação biocida contra bactérias Gram-positivas e Gram-negativas (Stoimenov *et al.*, 2002). Assim, a preparação, caracterização, modificação superficial e funcionalização de partículas inorgânicas nanométricas abre a possibilidade de formulação de uma nova geração de materiais bactericidas (Sondi e Salopek-Sondi, 2004).

Ademais, nanomateriais tais como prata (Kim e Park, 2008; Akhavan e Ghaderi, 2009), cobre (Kim e Park, 2008), zinco (Karunakaran *et al.*, 2010; Nath *et al.*, 2016) e cério (Zeyons *et al.*, 2009; Wang, S. *et al.*, 2016; Magdalane, C Maria *et al.*, 2017) têm sido pesquisados intensamente em razão das suas propriedades antimicrobianas, para aumentar o espectro antimicrobiano (Theuretzbacher, 2013). Este é um interesse generalizado entre vários pesquisadores para estabelecer um material antimicrobiano de largo espectro, que tenha eficiência não apenas para

uma ou outra cepa de bactéria, mas sim, para várias cepas e também para fungos (Pant *et al.*, 2011; Veerapandian e Yun, 2011).

2.3. Materiais com atividade antimicrobiana

Alguns materiais como a prata (Guangjian *et al.*, 2012), o cobre (Akhavan e Ghaderi, 2010) e o zinco (Li *et al.*, 2008) são conhecidos pelas suas atividades antimicrobianas. A prata, em comparação com os demais materiais, possui um espectro antimicrobiano maior, ou seja, combate de forma eficaz uma maior quantidade de bactérias e fungos (Sondi e Salopek-Sondi, 2004; Guangjian *et al.*, 2012), sendo altamente tóxica para os microrganismos (Slawson *et al.*, 1992; Zhao e Stevens, 1998), mostrando fortes efeitos biocidas em até 16 espécies de bactérias, incluindo *E. coli* (Spadaro *et al.*, 1974).

Assim, a prata, como componente antibacteriano, tem sido utilizada na formulação de compósitos de resina dentária (Yoshida *et al.*, 1999; Herrera *et al.*, 2000), em revestimentos de dispositivos médicos (Schierholz *et al.*, 1998; Hillyer e Albrecht, 2001) e diferentes tipos de fibras têxteis (Durán *et al.*, 2007). Porém o uso da prata é dificultado em virtude do seu alto custo (Lok *et al.*, 2007).

O cobre, por vezes, é utilizado como um agente para purificação de água e inativação de alguns microrganismos e bactérias (Dutkiewicz e Fallowfield, 1998; Pang *et al.*, 2009). A atividade bactericida de nanopartículas e nanoestruturas de cobre e óxido de cobre não são extensivamente estudadas, provavelmente devido à oxidação rápida das nanopartículas de cobre metálico em exposição ao ar (Akhavan, 2008) e a instabilidade física e química dos óxidos de cobre formados à temperatura abaixo de 200 ° C, principalmente se Cu^{2+} é formado (Apen *et al.*, 1998).

O óxido de zinco possui propriedade bactericida (Li *et al.*, 2008), porém essa é baixa quando comparada com a prata, em virtude da dissolução do íon Zn^{2+} (Cai *et al.*, 2012). As pesquisas realizadas são na maioria com o íon zinco Zn^{2+} ou óxido de zinco combinado com outros materiais tais como o cério e zircônia, para potencializar a propriedade antimicrobiana, seja como material dopante (Cai *et al.*, 2012) ou como nanocompósito (Zhang *et al.*, 2007; Guangjian *et al.*, 2012).

Com estes fatores limitando o uso da prata, do cobre e do zinco, torna-se imprescindível à pesquisa e o desenvolvimento de novos agentes antimicrobianos. Nesse sentido, os elementos de terras raras podem ser uma alternativa ao uso da prata. Devido ao amplo espectro antimicrobiano, alta segurança, efeito sinérgico

com outros agentes (Aimei *et al.*, 2010) e baixa toxicidade (Aimei *et al.*, 2012). Dentre esses elementos, o mais utilizado e estudado é o cério. Porém com o uso direto de nanopartículas de Ce, tal como ocorre com a Ag (Tejamaya *et al.*, 2012), Cu e Zn, pode gerar problemas de toxicidade ou uma diminuição da atividade antimicrobiana pelo aumento da agregação dessas nanopartículas (Cao *et al.*, 2010). Nesse sentido, normalmente são utilizados outros materiais para suportar as nanopartículas (Dhanalekshmi e Meena, 2014), tais como Al_2O_3 (Chang *et al.*, 2007), SiO_2 (Oh *et al.*, 2006) e TiO_2 (Akhavan, 2009), em virtude das suas propriedades físicas e químicas estáveis e por serem não tóxicos ao ser humano.

Assim, várias pesquisas (Zhang *et al.*, 2007; Fateixa *et al.*, 2009; Ma *et al.*, 2011; Hassan *et al.*, 2012; He *et al.*, 2013; Dhanalekshmi e Meena, 2014; Wang, Y. *et al.*, 2016) vêm utilizando nanopartículas para fins antimicrobianos, notadamente partículas de Ag, mas aderidas a um suporte, substrato (arcabouço) constituído por um material estável, de forma a aumentar a imobilização e diminuir a agregação das partículas nanométricas.

2.3.1. Céria

Nos últimos anos o dióxido de cério tem despertado interesse na área biológica (Unnithan *et al.*, 2014), observando-se que materiais com céria incorporada possuem atividade antimicrobiana (Lin *et al.*, 2007; Cai *et al.*, 2012), em virtude da sua capacidade única de alternar entre os estados de oxidação III (Ce_2O_3 ou Ce^{3+}) e IV (CeO_2 ou Ce^{4+}) (Karakoti *et al.*, 2007). Dessa forma para melhor entendimento, essa seção foi dividida em duas subseções são elas estrutura e atividade antimicrobiana.

- Estrutura

O CeO_2 possui estrutura cristalina do tipo fluorita (Figura 1a) e apresenta quatro íons cério e oito íons oxigênio por célula unitária, de forma que cada cátion Ce^{4+} está coordenado a oito ânions O^{2-} e cada ânion O^{2-} está coordenado a quatro cátions Ce^{4+} vizinhos (Skorodumova *et al.*, 2001; Schwarz, 2006; Sun *et al.*, 2012; Magdalane *et al.*, 2016). O sesquióxido Ce_2O_3 possui estrutura cristalina hexagonal (Figura 1b) com dois íons cério e três íons oxigênio por célula unitária e razão c/a igual a 1,55 (Skorodumova *et al.*, 2001).

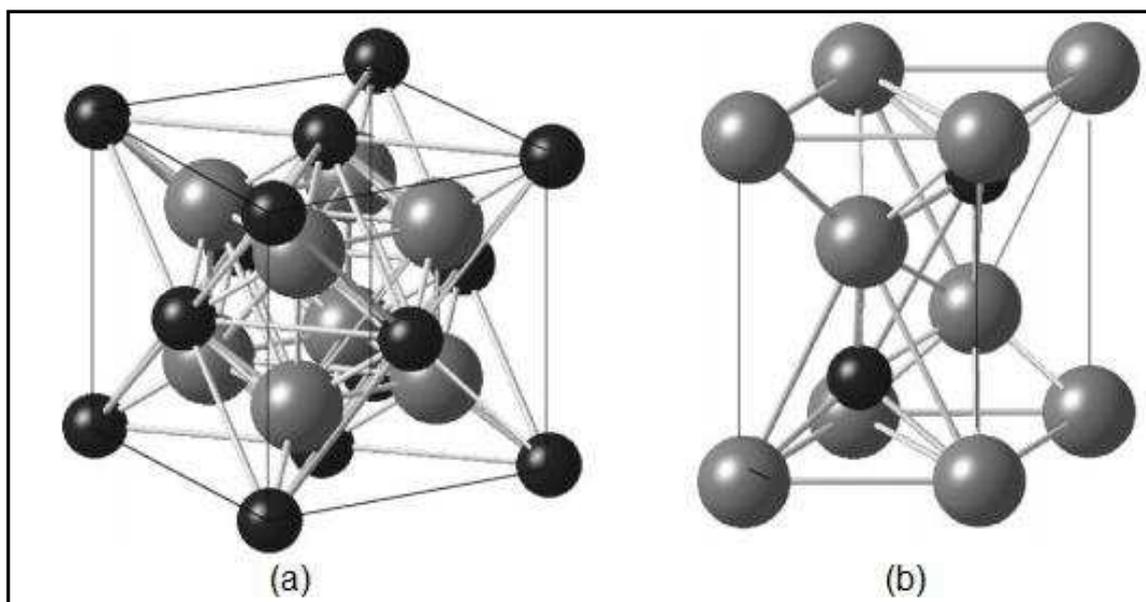


Figura 1 – Estruturas cristalinas dos principais óxidos de cério. (a) Estrutura cúbica do tipo fluorita do CeO_2 . (b) Estrutura hexagonal do Ce_2O_3 (Skorodumova *et al.*, 2001).

A alternância entre os estados de oxidação Ce^{4+} (estrutura fluorita) para Ce^{3+} (estrutura hexagonal) ocorre em atmosfera redutora ou a partir da redução do CeO_2 em temperaturas elevadas (Engelhard *et al.*, 2004; Mochizuki e Fujishiro, 2009). Uma vez que em atmosferas redutoras (pobres em oxigênio) e temperaturas elevadas (≥ 800 °C), CeO_2 libera oxigênio (formação de vacâncias de oxigênio) e parcialmente se converte em Ce_2O_3 (Calvache-Muñoz *et al.*, 2017). Com a formação de vacâncias de oxigênio, ocorre um aumento da fração de Ce^{3+} na estrutura do cério de forma a manter a eletroneutralidade (Sun *et al.*, 2012), formando o estado de valência III. Portanto essa variação no estado de oxidação ocorre a partir da variação do teor de oxigênio criando defeitos de superfície que são principalmente lacunas de oxigênio superficiais (Celardo *et al.*, 2011; Unnithan *et al.*, 2014) que estabilizam o estado de oxidação III (Campbell e Peden, 2005; Patil *et al.*, 2006).

A quantidade de defeitos na superfície do óxido de cério esta diretamente relacionada com a quantidade de íons Ce^{3+} e vacâncias de oxigênio (Fronzi *et al.*, 2009), tendo sido demonstrado que na superfície do cério os defeitos de oxigênio são vizinhos apenas aos íons Ce^{3+} agrupados em clusters na camada sub-superficial, sendo os íons Ce^{4+} adjacentes a esses aglomerados (Esch *et al.*, 2005). Por conseguinte, quando na forma de nanopartícula, dado o aumento na relação superfície / volume, a concentração de ions Ce^{3+} aumenta, conduzindo a uma

reatividade melhorada para as nanopartículas de óxido de cério (Celardo *et al.*, 2011).

- Atividade Antimicrobiana

A atividade antimicrobiana da céria nanoestruturada deve-se a sua capacidade de entrar (Goh *et al.*, 2014) e/ou interagir com a membrana da bactéria. Embora ele não seja claramente entendido (Magdalane *et al.*, 2016), atualmente são aceitos dois mecanismos, de ação, que requerem, ambos, contato direto e próximo entre a membrana e a céria.

O primeiro é o estresse oxidativo na oxidação do Ce^{3+} para Ce^{4+} (Das *et al.*, 2007; Zeyons *et al.*, 2009), ocorre pela alternância entre os estados de oxidação III e IV (Karakoti *et al.*, 2007). Quanto menor a relação $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ das partículas de nanocéria maior a atividade mimética de catalase e, portanto maior as propriedades anticancerígenas e antibacterianas (Gupta *et al.*, 2016; Alpaslan *et al.*, 2017). Foi sugerida a possibilidade de um mecanismo autodegenerativo para explicar a atividade antimicrobiana pelo estresse oxidativo para a nanocéria tratada com peróxido de hidrogênio, com uma oscilação contínua entre os estados Ce^{4+} para Ce^{3+} ($\text{Ce}^{3+} - \text{Ce}^{4+} - \text{Ce}^{3+}$) e uma meia vida pseudoinfinita (Das *et al.*, 2007), Figura 2.

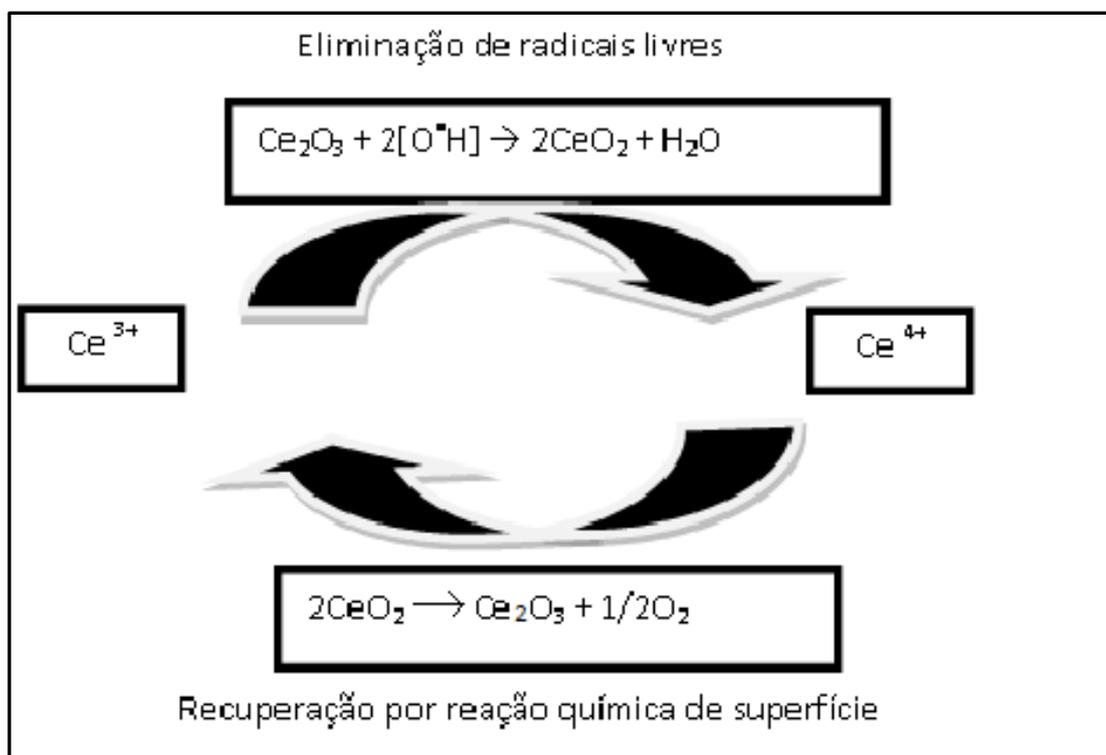


Figura 2 – Mecanismo autodegenerativo da nanocéria (Das *et al.*, 2007).

A toxicidade da nanocéria pelo estresse oxidativo pode ser explicada em parte pela oxidação de lipídios da membrana ou compostos proteicos ou a captura de elétrons de processos metabólicos da célula bacteriana (Zeyons *et al.*, 2009). Stoimenov *et al.* (2002) e Sondi e Salopek-Sondi (2004) explicam que para ocorrer atividade antibacteriana em nanomateriais é necessário que esses estejam carregados positivamente e a célula bacteriana carregada negativamente ocorrendo à atração eletrostática. Esse tipo de interação induz a geração de espécies de oxigênio reativo (ROS), inibe o crescimento bacteriano, o que também leva a morte da célula (Basith *et al.*, 2014).

Para Magdalane *et al.* (2016) e Magdalane, C Maria *et al.* (2017) um provável mecanismo de interação entre a nanocéria e bactérias pode envolver:

i) Liberação dos cátions Ce^{4+} do material (após a oxidação) que penetra nas células e interage com a parte negativa das bactérias, levando a morte do micróbio devido à força de atração e através da geração de ROS, inibe o crescimento da bactéria.

ii) Exposição dos nanomateriais a luz com energia maior que a do intervalo entre bandas, os elétrons da banda de valência são promovidos para a banda de condução, criando um buraco eletrônico na banda de valência. Os elétrons da banda de condução e os buracos são bons redutores e oxidantes respectivamente. O elétron pode reagir com a molécula de oxigênio para produzir ânions superóxido $\bullet O^2$, através de um processo de redução (Lee *et al.*, 2013). O ânion se combina à molécula de água livre e forma espécies de oxigênio ativo e peróxido de hidrogênio (Arumugam *et al.*, 2015), que destroem a membrana celular. O buraco eletrônico na banda de valência pode se ligar aos elétrons de água e/ou íons hidroxílicos, gerando radicais hidroxila ($\bullet OH$) através de um processo de oxidação. O peróxido de hidrogênio é um poderoso agente oxidante, levando a morte celular bacteriana, enquanto os radicais hidroxílicos e o superóxido ficam impossibilitados de penetrar na membrana celular, permanecendo em contato direto com a superfície externa das bactérias, levando, conseqüentemente, a danos graves às proteínas, lipídios e DNA.

No segundo mecanismo a céria atua dificultando o transporte de nutrientes através da membrana da bactéria o que resulta principalmente da interação direta de nanopartículas com a membrana celular externa, mas a origem dessa toxicidade não

é bem conhecida (Zeyons *et al.*, 2009). Pode estar ligado à adsorção em locais específicos, como transportadores e/ou poros, interferindo assim com o transporte de nutrientes (Zeyons *et al.*, 2009). Segundo Kannan e Sundrarajan (2014) a toxicidade do CeO₂ provavelmente deve-se a inativação de proteínas celulares e desativação de enzimas após a penetração, gerando peróxido de hidrogênio e levando conseqüentemente a morte celular.

Gopinathan *et al.* (2015) explica que os nanomateriais, como por exemplo a céria, liberam íons que reagem com o grupo –SH das proteínas presentes na superfície da bactéria, essas proteínas se projetam através da membrana, permitindo o transporte de nutrientes. Os nanomateriais inativam essas proteínas, diminuindo a permeabilidade da membrana, causando a morte celular (Dumas *et al.*, 2009). Estes podem ainda desativar enzimas celulares e DNA, coordenar grupos de doação de elétrons, causando uma abertura na parede celular levando a uma maior permeabilidade e finalmente, morte celular (Gopinathan *et al.*, 2015).

Quando as nanopartículas penetraram no interior das células microbianas, o CeO₂ perturba o equilíbrio entre processos de oxidação e antioxidação e causam respostas do oxigênio (formação de $\bullet O_2^-$, $\bullet O_2^{2-}$) (Hao e Chen, 2012; Wang, S. *et al.*, 2016). A alta produção de ROS supera a capacidade de defesa dos organismos ao longo do tempo, resultando na inativação de algumas enzimas, oxidação de proteínas, danos ao DNA e outras biomoléculas essenciais. A liberação de LDH (lactato desidrogenase - enzima que participa do processo de transformação de glicose em energia) aumenta com a elevação da quantidade de nanopartículas, indicando a produção de ROS, que resulta na destruição da integridade da citomembrana. Esse dano resulta no vazamento de substâncias intracelulares, o que poderia afetar a morfologia e as funções fisiológicas das células microbianas (Wang, S. *et al.*, 2016).

A partir os trabalhos apresentados nesta seção, acredita-se que os dois mecanismos que explicam a atividade antimicrobiana da nanocéria se completam, e conseqüentemente, provavelmente, existe apenas um mecanismo de atuação que é o estresse oxidativo, isto é a produção de ROS que interage com a membrana da célula provocando uma série de distúrbios na estrutura celular, resultando na morte do microorganismo.

Existem vários estudos mostrando o efeito tóxico do cério em sistemas bacterianos (Burkes e McCleskey, 1947; Hugh e Leifson, 1953; Fox *et al.*, 1978; Hirst

et al., 2009; Zeyons *et al.*, 2009; Aimei *et al.*, 2010; Celardo *et al.*, 2011; Aimei *et al.*, 2012; Babenko *et al.*, 2012; Kannan e Sundrarajan, 2014; Abbas *et al.*, 2016; Maqbool *et al.*, 2016; Alpaslan *et al.*, 2017), onde foi demonstrada sua atividade bactericida tanto para bactéria gram-positiva como para bactérias gram negativa e fungos embora a maior parte dos trabalhos sejam com número limitado de microrganismos (Karunakaran *et al.*, 2010; Guangjian *et al.*, 2012; Krishnamoorthy *et al.*, 2014; Lu *et al.*, 2014; Akondi *et al.*, 2016; Magdalane *et al.*, 2016; Nath *et al.*, 2016; Magdalane, C Maria *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2017). Há trabalhos do cério com outros materiais como TiO_2 (nanocompósito) (Muñoz-Batista *et al.*, 2014), fosfato de zircônia α (Guangjian *et al.*, 2012), biovidro (Goh *et al.*, 2014), óxido de cobre e zinco (Gopinathan *et al.*, 2015), CdO (Magdalane *et al.*, 2016) e Y_2O_3 (Magdalane, C Maria *et al.*, 2017) que demonstram sua atividade antibacteriana. Sendo necessários, portanto, trabalhos que demonstrem a atividade antimicrobiana do óxido de cério combinado com diferentes materiais, obtidos por diferentes métodos de síntese e com diferentes microrganismos, principalmente fungos.

2.4. Materiais utilizados como suporte

O uso direto de nanopartículas pode gerar problemas de toxicidade e ou diminuição da atividade antimicrobiana devido a sua agregação, nesse sentido são utilizados, normalmente, outros materiais como suporte, que podem estar na forma de filme, tubo ou fibra. Dessa forma, esse material pode possuir atividade antimicrobiana, e agir em conjunto com a nanopartícula que possui atividade antimicrobiana aumentando os sítios ativos. Ou pode não apresentar atividade antimicrobiana, exibindo inércia química quando em conjunto com a nanopartícula.

Diversos materiais são pesquisados para utilização como suporte, tais como, dióxido de titânio e dióxido de silício (sílica). A sílica não exibe atividade antimicrobiana em ambiente fisiológico (He *et al.*, 2013; Akondi *et al.*, 2016). Enquanto o dióxido de titânio (Hassan *et al.*, 2012; Wang, Y. *et al.*, 2016) apresentam tal propriedade.

A sílica possui dezessete estruturas cristalinas, ou seja, 17 polimorfos. A sílica possui como principais características estabilidade física e química (Ma *et al.*, 2011), ser hidrofílica, bioinerte, biocompatível (Balaure *et al.*, 2016), atóxica (Voicu *et al.*, 2013) e possuir elevada área específica (Balaure *et al.*, 2016), com estabilidade física e química em ambiente biológico (Voicu *et al.*, 2013). Em virtude dessas

propriedades o dióxido de silício pode ser utilizado como agente antimicrobiano em conjunto com materiais que possuam tal propriedade (He *et al.*, 2013). Existem várias pesquisas que investigam a sílica como material antimicrobiano suportado em vários materiais (Oh *et al.*, 2006; Vamvakaki *et al.*, 2008; Yamaguchi *et al.*, 2008; Ma *et al.*, 2011; Nischala *et al.*, 2011; Angelova *et al.*, 2012; Yang *et al.*, 2012; Dhanalekshmi e Meena, 2014; Akondi *et al.*, 2016; Ma *et al.*, 2016).

O dióxido de titânio possui três polimorfos são eles anatase (sistema cristalino tetragonal) rutilo (sistema cristalino tetragonal) e brookite (sistema cristalino ortorrômbico) (Cromer e Herrington, 1955; Baur, 1961). O TiO_2 tem atraído a atenção para atividade antimicrobiana, em virtude, da biocompatibilidade, baixo custo, disponibilidade, não toxicidade e propriedades óticas (Yang *et al.*, 2004; Mellott *et al.*, 2006; Malato *et al.*, 2009; Venkatasubramanian e Sundaraj, 2014). A propriedade antimicrobiana ocorre em virtude da propriedade fotocatalítica do TiO_2 , esta é bem conhecida (Montazer *et al.*, 2011). E como ocorre com o dióxido de cério, ocorre através de espécies reativas de oxigênio (ROS) (Li *et al.*, 2008; Foster *et al.*, 2011; Montazer *et al.*, 2011). Porém o dióxido de titânio não pode ser usado de forma isolada, pois a atividade fotocatalítica exibida é apenas na faixa de radiação UV, sendo portanto baixa, uma vez que, a recombinação elétron buraco é muito alta (Linsebigler *et al.*, 1995). Dessa forma existem diversos trabalhos do dióxido de titânio com diversos materiais seja formando materiais compósitos e/ou através da dopagem (Nino-Martinez *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2010; Montazer *et al.*, 2011; Chen *et al.*, 2012; Archana *et al.*, 2013; Muñoz-Batista *et al.*, 2014; Gagnon *et al.*, 2016; Kasinathan *et al.*, 2016; Wang, Y. *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2017; Dhanasekar *et al.*, 2018).

2.5. Técnicas utilizadas para fiação de nanofibras

Fibras cerâmicas podem ser produzidas de forma direta ou indireta (Schawaller *et al.*, 2012). Quando a produção da fibra ocorre por algum método de fiação envolvendo precursores cerâmicos esta é denominada forma direta, dentre as várias técnicas destacam-se melt spinning (fiação por fundido), solution spinning (fiação por solução), melt blowing (fiação por sopro de fundido) entre outros (Schawaller *et al.*, 2012). Enquanto que na produção indireta a fibra é produzida pelo revestimento das fibras de outros materiais, como por exemplo, na técnica de Deposição Química de Vapor (CVD) (Farias *et al.*, 2015).

A maioria das micro e nanofibras cerâmicas são produzidas por electrospinning ou eletrofiação. A primeira publicação de nanofibras cerâmicas ocorreu em 2002, com a sintetização de fibras de borato de alumínio, após calcinação à 1400 °C, o diâmetro médio das nanofibras foi de 550 nm (Dai *et al.*, 2002). A partir de 2002, vários trabalhos relacionados à produção de fibras cerâmicas através da técnica eletrofiação foram produzidos (Zhang *et al.*, 2007; Hassan *et al.*, 2012; Oriero *et al.*, 2015) com diversos materiais cerâmicos e morfologias diferentes como, por exemplo, fibra sólida contínua (Xiang *et al.*, 2012), “scaffolds” (Dai e Shivkumar, 2007) e “core-shell” (Mccann *et al.*, 2005; Eick e Youngblood, 2009).

A principal vantagem da eletrofiação é a sua simplicidade, versatilidade (Li *et al.*, 2002) e produção de fibras com alta razão de aspecto, ou seja, fibras de comprimento na escala de centímetros e diâmetro variando entre nanômetros e micrometros (Sigmund *et al.*, 2006). Apesar dessas vantagens, existe a necessidade de altas voltagens durante o processamento, tornando-a perigosa para o operador, possui limitações no que tange a disponibilidade de solventes apropriados para a técnica (requer solventes com elevada constante dielétrica), além da sua baixa taxa de produção, tornando-a inviável para produção em larga escala (Medeiros *et al.*, 2009).

Diante dessas desvantagens, é clara a necessidade de novas técnicas para a produção de nanofibras cerâmicas. Para substituir a eletrofiação, alguns grupos de pesquisa, vem desenvolvendo técnicas para produção de fibras cerâmicas baseadas em forças aerodinâmicas em substituição às forças eletrostáticas – eletrofiação. Estas técnicas são “air jet spinning” (AJS) (Abdal-Hay *et al.*, 2013) e solution blow spinning (SBS) (Medeiros *et al.*, 2009; Da Costa Farias *et al.*, 2015), com obtenção de resultados promissores na produção de fibras cerâmicas nanométricas e submicrométricas (Farias *et al.*, 2015).

A técnica SBS foi consolidada, recentemente, como uma técnica para produção de fibras (Medeiros *et al.*, 2009; Da Costa Farias *et al.*, 2015) que oferece diversas vantagens, dentre as quais destacam-se: baixo custo, simplicidade e maior taxa de produção de fibras (Costa *et al.*, 2016).

2.5.1. Solution blow spinning (SBS)

A técnica solution blow spinning (SBS) ou fiação por sopro em solução foi criada por Medeiros et al., (2009). Esta usa princípios de várias outras técnicas, como eletrofiação e melt blowing. O mecanismo da SBS é semelhante à eletrofiação, diferenciando pela substituição do potencial elétrico pela diferença de pressão, isto é, substituição da força elétrica pela força aerodinâmica. Pelo não uso de altas voltagens a técnica SBS tem menor consumo de energia elétrica e é mais segura para o operador que a eletrofiação, além de ser uma técnica inovadora para produção de micro e nanofibras com alta produtividade (Medeiros *et al.*, 2009) e simples quando comparada com a eletrofiação.

Em geral, para a formação de nanofibras cerâmicas é utilizado uma solução com os precursores da cerâmica a ser obtida e um polímero para ajustar as propriedades reológicas, o polímero adicionado será retirado após tratamento térmico. A Figura 3 ilustra a técnica SBS que consiste, basicamente por uma fonte de gás pressurizado, um regulador de pressão, uma bomba de injeção, uma matriz de fiação com bicos concêntricos e um coletor (Medeiros *et al.*, 2009).

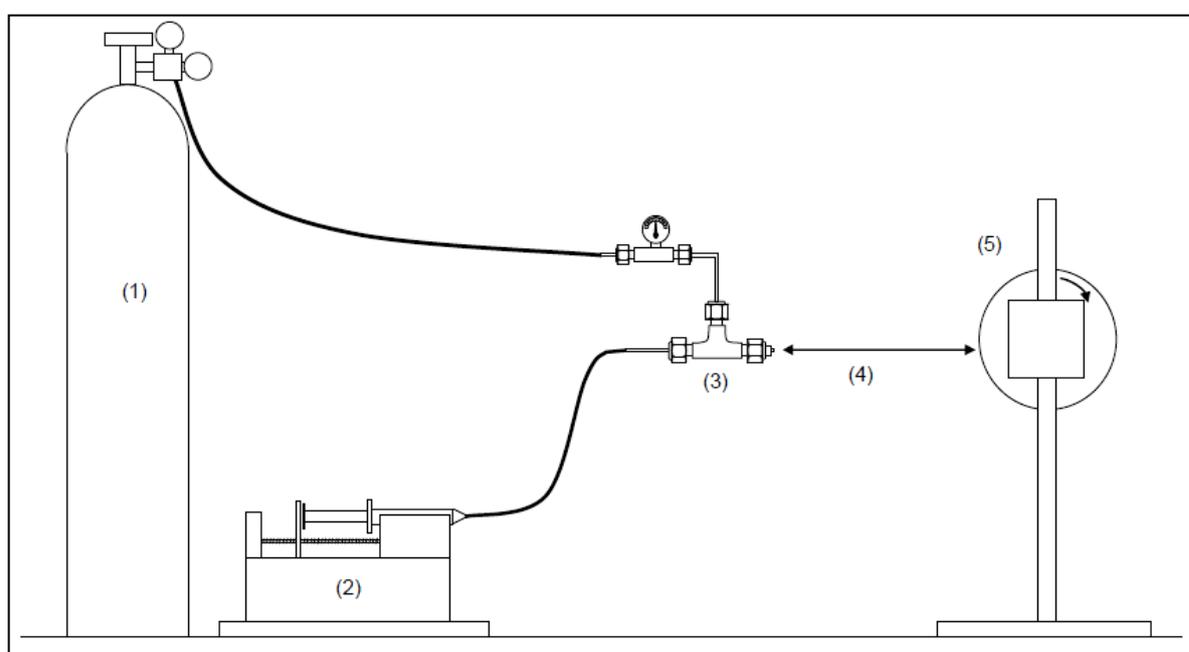


Figura 3 – Esquema do aparelho utilizado para processar fibras por SBS. (1) Reservatório do gás, (2) bomba de injeção, (3) matriz de fiação, (4) distância de trabalho e (5) coletor (Medeiros *et al.*, 2009).

A matriz de fiação com bicos concêntricos, Figura 4, é constituída por duas agulhas, denominadas externa e interna, concêntricas onde são injetados simultaneamente ar sob alta pressão e a solução (precursores cerâmicos e o polímero). Para o processamento de fibras, a solução é colocada numa seringa e bombeada até a ponta do bico interno à uma taxa de ejeção pré-determinada e constante. Simultaneamente, a ponta do bico entra em contato com a solução, quando o fluxo de gás pressurizado atravessa o bico externo, pressionando e arrastando a solução de modo a formar na ponta algo semelhante ao cone de Taylor da eletrofiação, intitulado jato de formação das fibras.

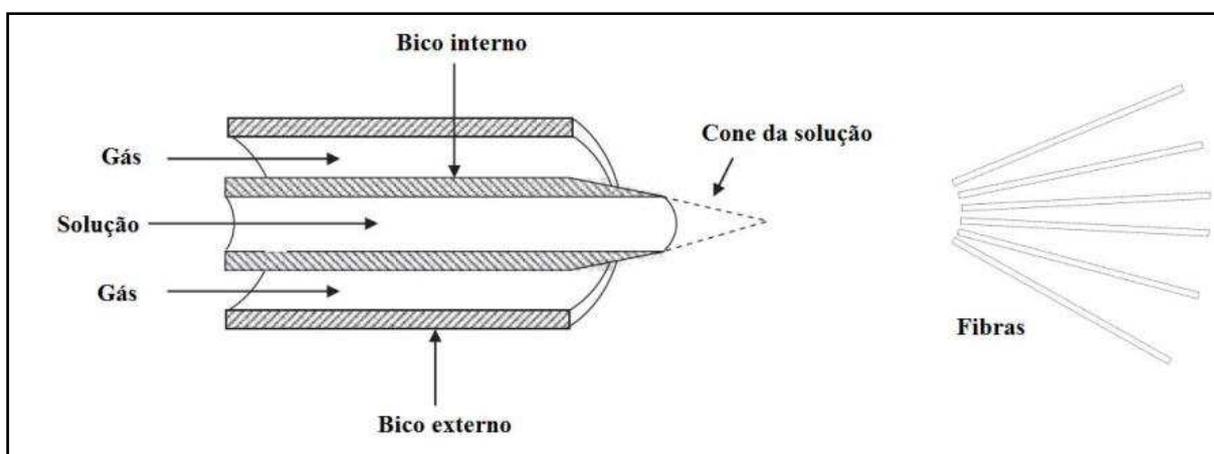


Figura 4 – Bicos concêntricos utilizados no SBS (Oliveira *et al.*, 2012).

Quando o fluxo de ar sai do bico externo ocorre uma queda de pressão repentina que é convertida em energia cinética, segundo o princípio de Bernoulli (Medeiros *et al.*, 2009), isto é, há um aumento da energia do fluxo e da velocidade do gás. A queda de pressão no centro do jato cria uma força motriz que promove o estiramento da solução e a sua aceleração (Bilbao-Sainz *et al.*, 2014; Da Silva Parize *et al.*, 2016). O gás de alta pressão é responsável também por deformar a solução que contém o polímero, após a saída do bico, em uma forma cônica (Da Silva Parize *et al.*, 2016). Quando a tensão superficial é superada por essas forças, fluxos de solução de polímero são direcionados ao coletor (Da Silva Parize *et al.*, 2016). Durante o percurso da saída do bico, ou cone de Taylor, até o coletor ocorre evaporação do solvente e a formação das fibras que são depositadas no coletor (Medeiros *et al.*, 2009).

A técnica SBS pode ser utilizada para produzir fibras submicrométricas e nanométricas de diversos polímeros, como por exemplo, poli (metil metacrilato), poliestireno, poli (ácido láctico) (Medeiros *et al.*, 2009), poli (vinil pirrolidona) (Zhang *et al.*, 2009), poli(acrilonitrila) (Sinha-Ray *et al.*, 2010) e poli (álcool vinílico) (Santos *et al.*, 2016). Existem poucos estudos referentes à produção de fibras cerâmicas submicrométricas e nanométricas pelo método SBS. Dentre os quais se destacam fibras submicrométricas e nanométricas de alumina (Li *et al.*, 2015), mulita (Farias *et al.*, 2015), óxido de zinco (Costa *et al.*, 2016), ítria – bário – óxido de cobre (Rotta *et al.*, 2016) e dióxido de titânio (Costa *et al.*, 2016; Santos *et al.*, 2018). Conforme pode ser observado não foram encontrados trabalhos em periódicos científico de submicro e nano fibras de $\text{SiO}_2/\text{CeO}_2$ e $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$ produzidas pelo método SBS, porém foram encontrados trabalhos em que foram produzidos fibras de TiO_2 .

Costa *et al.* (2016) produziram fibras submicrométricas de dióxido de titânio utilizando o polímero poli (vinil pirrolidona) com razão polímero solvente 10 (peso/volume), calcinadas a temperaturas 600 °C e 700 °C através da técnica de fiação SBS. As fibras submetidas ao tratamento térmico com temperatura de 600 °C obtiveram diâmetro médio 594 nm (variando entre 273 e 1141 nm) e estrutura cristalina composta pelas fases anatase e rutilo, enquanto as fibras submetidas a temperatura de 700 °C obtiveram diâmetro médio de 441 nm (com variação entre 185 e 996 nm) e polimorfo rutilo.

Santos *et al.* (2018) produziram nanofibras de TiO_2 pelo método SBS, foi utilizado o polímero PVP com razão peso/volume de 7,2%, as fibras foram submetidas a tratamento térmico com temperatura de 500 °C, taxa de aquecimento de 5 °C/min e patamar de 2 horas. As fibras antes da calcinação apresentavam-se com diâmetro médio 704 ± 134 nm e após o tratamento térmico as fibras obtiveram redução de diâmetro em torno de 50% com valor médio 270 ± 55 nm e fase anatase.

Alguns parâmetros influenciam na formação e morfologia das nanofibras resultantes da técnica SBS, tais como (Medeiros *et al.*, 2009; Oliveira *et al.*, 2012):

- parâmetros relacionados à solução: concentração da solução, volatilidade do solvente e reologia;
- parâmetros operacionais: taxa de ejeção, pressão e densidade do gás, distância de trabalho e distância de protrusão;
- parâmetros ambientais: umidade relativa do ar e temperatura ambiente.

Fatores como o aquecimento ou não das fibras ainda no coletor e os parâmetros do tratamento térmico como temperatura, taxa de aquecimento e tempo de permanência para retirada dos compostos orgânicos (isto é a retirada total do polímero) podem interferir na formação da(s) fase(s) desejada(s) e na morfologia das fibras. No entanto por vezes, para retirada eficiente do solvente é necessário aplicação de temperatura no bico de fiação e/ou entre o bico de fiação e o coletor. Influenciando igualmente na morfologia das fibras resultantes, sendo fatores decisivos na formação ou não das fibras.

Existem poucos trabalhos publicados em periódicos científicos reportando a influência das variáveis de processamento de nanofibras pelo processo SBS na formação e morfologia de nanofibras cerâmicas. Dessa forma, são necessários mais estudos para o entendimento das variáveis de processamento dessa técnica quando aplicada a produção de nanofibras cerâmicas e nanocompósitos cerâmicos fibrosos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nessa seção estão descritos os materiais e a metodologia utilizados neste trabalho. A Figura 5 ilustra o fluxograma do procedimento experimental, envolvendo as etapas para a produção e caracterização dos sistemas nanofibras cerâmicas/céria e a avaliação de seu comportamento antimicrobiano.

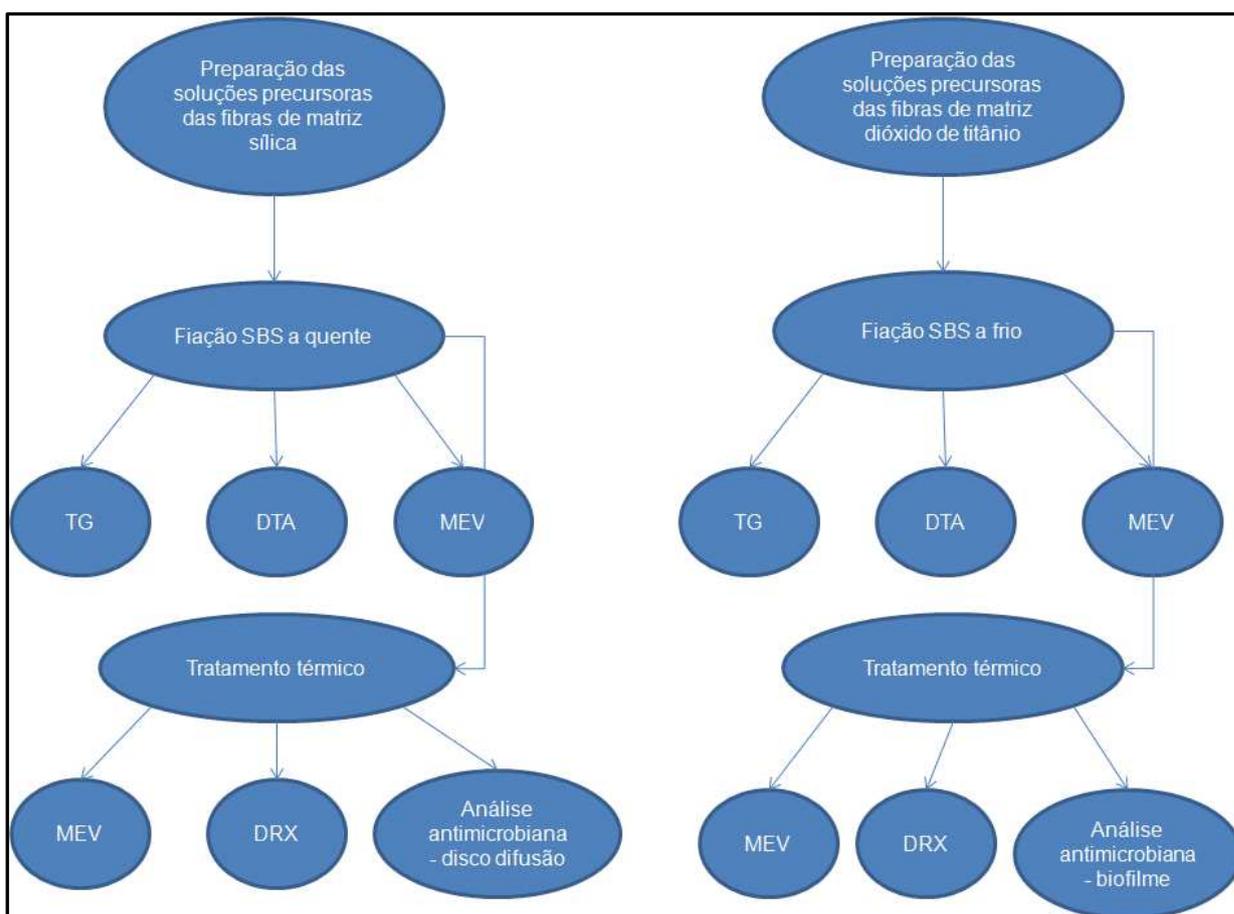


Figura 5 - Fluxograma do procedimento experimental.

3.1. Materiais

Para o desenvolvimento desta pesquisa foram utilizados o polímero, os solventes e os precursores cerâmicos descritos a seguir:

- tetraetilortosilicato (TEOS), com fórmula química $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Sigma Aldrich Chemistry, com pureza de 98% — foi utilizado como precursor do dióxido de silício por se converter facilmente em sílica na presença de água;

- isopropóxido de titânio (TTIP), com fórmula química $C_{12}H_{28}O_4Ti$ e pureza 99%, Sigma Aldrich Chemistry — o TTIP é o precursor do dióxido de titânio e uma das principais fontes de TiO_2 utilizada em pesquisas científicas;

- cloreto de cério heptahidratado ($CeCl_3 \cdot 7H_2O$), Vetec Química PA, é um sal com pureza de 99% — foi utilizado como precursor na síntese do dióxido de cério, que contém os íons Ce^{3+} e Ce^{4+} ;

- poli (vinil pirrolidona) ou PVP, cuja estrutura química básica é $[C_6H_9NO]_n$ com massa molar média $1.3 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$, Sigma Aldrich Chemistry — foi o polímero escolhido como polímero auxiliar de fiação por apresentar capacidade de fiação (Ren *et al.*, 2014);

- álcool etílico P.A. absoluto, da marca Synth, com pureza 99,5%, com fórmula química CH_3CH_2OH , um solvente prótico polar, de baixa toxicidade ao ser humano e ao meio ambiente — foi utilizado para dissolução do PVP e dos precursores cerâmicos.

- água destilada (fórmula química H_2O) é um solvente prótico polar e não tóxico — foi escolhido como solvente por promover a hidrólise do TEOS (Karmakar *et al.*, 1991) permitindo a adição do cloreto de cério e do PVP sem precipitação.

- dimetil carbonato ou DMC, cuja fórmula química é $C_3H_6O_3$ é um solvente aprótico polar não tóxico — foi utilizado devido a sua baixa pressão de vapor, quando comparado com os demais solventes, e conseqüentemente sua evaporação lenta permitindo a compactação das fibras de forma facilitada quando comparado com a sua não utilização.

- dimetilformamida ou DMF, Nuclear, e pureza 99,8%, é um solvente aprótico polar, cuja fórmula química é C_3H_7NO — foi utilizado por permitir a solubilização da solução com cloreto de cério e PVP.

- ácido acético, VWR Prolabo Chemicals, é um ácido orgânico, com fórmula química $C_2H_4O_2$, considerado um solvente polar prótico — foi utilizado por promover a hidrólise do TEOS (Karmakar *et al.*, 1991) e TTIP.

3.2. Metodologia

A obtenção de nanofibras cerâmica pela técnica de SBS foi dividida em três etapas:

- preparação das soluções de fiação, contendo precursores cerâmicos, polímero e os solventes;
- produção das nanofibras a partir do aparato de SBS;
- tratamento térmico das nanofibras para a remoção dos compostos orgânicos e a formação das fases desejadas;

3.2.1. Preparação das soluções

A solução precursora da fibra de sílica foi sintetizada da seguinte forma: foram preparadas duas soluções: na primeira foram adicionados água destilada, TEOS e ácido acético com proporção em volume 3:1:1 respectivamente, esta permaneceu sob agitação constante por 2 horas; na segunda solução foram adicionados álcool etílico absoluto e água destilada na proporção (em volume) 6:1 depois foi dissolvido o PVP com razão polímero solvente (massa/volume) igual a 8,57%, esta permaneceu sob agitação constante até a completa dissolução do polímero. Em seguida, a primeira solução foi gotejada na segunda solução, permanecendo sob agitação constante por uma hora. As soluções que deram origem as fibras SiO_2/Ce foram preparadas da mesma forma que a solução que deu origem as fibras SiO_2 , diferenciando pela adição de cloreto de cério, na proporção 30 e 50 % em volume final das fibras calcinadas, na segunda solução.

A solução precursora que deu origem as fibras de dióxido de titânio foi preparada da seguinte forma: foram adicionados etanol, DMC e TTIP com proporção em volume 1:1:0,8 respectivamente. O ácido acético foi adicionado a solução através da razão TTIP/ácido acético (em volume) igual a 8. Estes permaneceram sob agitação constante durante uma hora. Em seguida, foi adicionado PVP com razão polímero solvente (massa/volume) igual a 5,6%. A solução permaneceu sob agitação constante durante vinte minutos. As soluções que deram origem as fibras $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$, na proporção 10, 20, 30 e 50% de CeO_2 , em volume, final das fibras calcinadas, foram sintetizadas da seguinte forma: foram adicionados etanol e TTIP com proporção em volume 1:0,33 respectivamente e ácido acético com razão TTIP/ácido acético (em volume) igual a 8. Estes permaneceram sob agitação constante por uma hora. Por fim foram adicionados cloreto de cério (10, 20, 30 e 50% em volume), DMF com proporção etanol/DMF (em volume) de 2:1 e PVP com razão

polímero/solvente (massa/volume) igual a 5,6%. A solução permaneceu sob agitação constante por vinte minutos para dissolução dos reagentes.

3.2.2. Produção das fibras submicrométricas

As soluções previamente preparadas foram submetidas à fiação utilizando o processo de fiação por sopro em solução. As soluções que levaram TEOS foram produzidas pela técnica de fiação SBS nomeada a quente, uma vez que, o caminho entre o bico de fiação e o coletor passa por dentro de um forno tubular aquecido. A Figura 6 ilustra o aparato de fiação a quente utilizado o qual é constituído por (1) uma fonte de gás comprimido, representado por um cilindro de gás, (2) regulador de pressão, (3) bomba de injeção, (4) bico de fiação, (5), forno tubular (com função de secar as fibras e direcioná-las ao coletor), (6) coletor, (7) caixa com lâmpada para secagem das fibras e (8) capela para evitar contato com as fibras. As condições experimentais utilizadas nessa parte do estudo foram: taxa de injeção de $6,2 \text{ mL h}^{-1}$, pressão do gás (ar comprimido) 30 psi e temperatura do forno de fiação de $300 \text{ }^\circ\text{C}$. A distância de trabalho (distância entre a ponta do bico e o coletor) e a de protrusão (distância entre os bicos interno e o externo) foram fixadas em 50 cm e 15 mm, respectivamente.

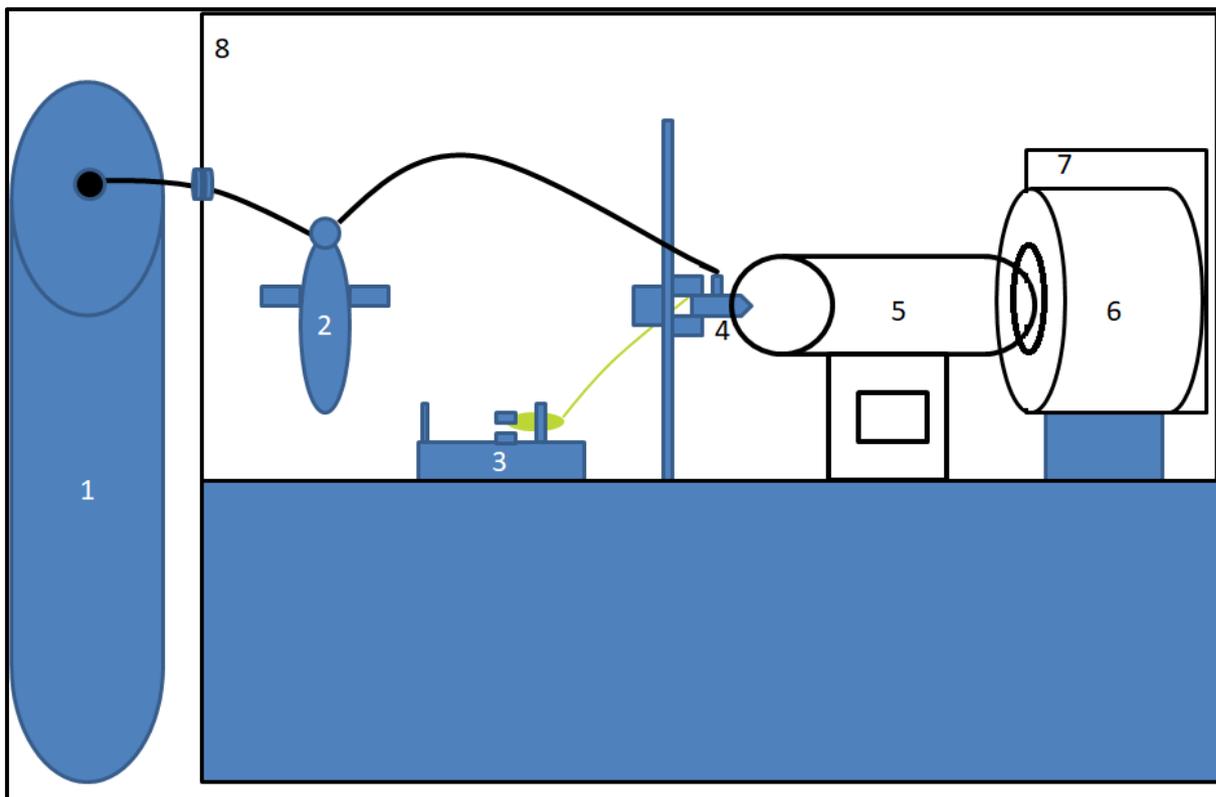


Figura 6 – Aparato utilizado para fiação a quente das soluções que foi adicionado TEOS, onde (1) representa o cilindro de gás, (2) monômetro, (3) bomba de ejeção, (4) bico de fiação, (5) forno tubular, (6) coletor, (7) caixa com lâmpada e (8) capela de fiação Fonte: autor.

A Figura 7 ilustra de forma esquemática o aparato utilizado para produção das fibras das soluções que foram adicionados TTIP. O método de fiação foi o SBS, porém diferentemente da metodologia do SBS a quente, toda a fiação foi realizada a temperatura ambiente e por isso foi nomeada SBS a frio. Estes são semelhantes, diferenciando pela ausência do forno e da caixa com lâmpada. Para direcionar as fibras entre o bico de fiação e o coletor foi colocado um cone conforme indicado na Figura 7 (objeto número 5). As condições experimentais utilizadas nessa parte do estudo foram: taxa de injeção de $6,0 \text{ mL h}^{-1}$ e pressão do gás (ar comprimido) 20 psi. A distância de trabalho e de protrusão foram fixadas em 24 cm e 15 mm respectivamente.

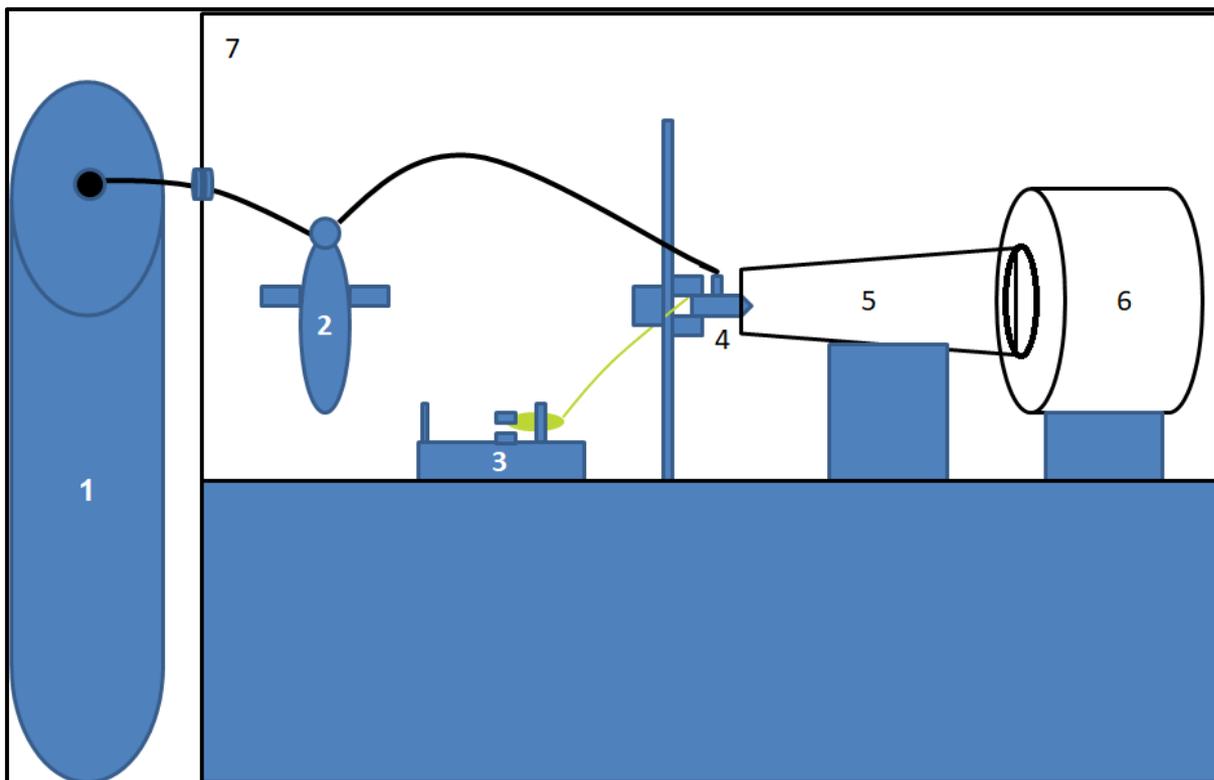


Figura 7 – Aparato utilizado para fiação a frio das soluções que foi adicionado TTIP, onde (1) representa o cilindro de gás, (2) monômetro, (3) bomba de ejeção, (4) bico de fiação, (5) cone direcionador de fibras, (6) coletor e (7) capela de fiação Fonte: autor.

Após obtenção das fibras verdes, de ambas as matrizes, estas foram caracterizadas por análise térmica (termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA)) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.2.3. Tratamento térmico das fibras submicrométricas

Em seguida as nanofibras foram submetidas ao processo de queima para remoção dos compostos orgânicos e formação das fases desejadas, utilizando-se um forno tipo mufla. As nanofibras de ambas as matrizes passaram por uma única etapa de queima. As fibras de matriz SiO_2 (com 0, 30 e 50% em volume de céria foram nomeadas neste trabalho por Si, SiCe 30 e SiCe 50 respectivamente) foram submetidas a uma taxa de aquecimento lenta $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, para evitar a sua destruição, devido eliminação de compostos orgânicos durante a decomposição térmica do PVP. A temperatura de queima foi de $600\text{ }^\circ\text{C}$ e patamar de uma hora. As nanofibras de matriz TiO_2 foram submetidas a um tratamento térmico diferente, taxa de aquecimento de $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, temperatura de calcinação de $550\text{ }^\circ\text{C}$ e patamar de duas horas. A nanofibra de matriz TiO_2 com 50 % em volume de CeO_2 foi submetida a

duas temperaturas de calcinação, 550 °C e 600 °C, a fim de avaliar como a temperatura influencia na fase final do material e esta na atividade antimicrobiana do sistema produzido. Onde as fibras com 0, 10, 20, 30 e 50% em vol de CeO₂ foram nomeados neste trabalho por Si, SiCe 10, SiCe 20, SiCe 30 e SiCe 50 (as fibras SiCe 50 calcinada a 550 °C foi nomeada por SiCe 50 550 e a calcinada a 600 por SiCe 50 600 respectivamente) respectivamente. Após queima as fibras foram submetidas à caracterização através das técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, disco difusão (apenas para as nanofibras de matriz SiO₂) e biofilme (essa caracterização foi realizada apenas para as fibras submicrométricas de matriz TiO₂).

3.2.4. Caracterização

✓ Análise térmica

A análise termogravimetria (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) foram realizadas simultaneamente em um equipamento TA-60H da Shimadzu sob atmosfera de ar (50 mL/min), em uma panela aberta de platina, a uma taxa de aquecimento de acordo com o tratamento térmico adotado para cada matriz e temperatura de 600°C.

✓ Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada no equipamento SHIMADZU, modelo SSX-550 e TESCAN, modelo VEGA 3. As amostras foram recobertas com ouro, com o auxílio de um metalizador por cerca de 4 minutos. Os diâmetros das fibras foram medidos através de um software analisador de imagens (Image J, National Institutes of Health, USA). Para cada amostra o diâmetro médio e sua distribuição foram determinados a partir da análise de no mínimo 100 fibras aleatórias.

✓ Difração de raios X

A difração de raios X foi realizada em um equipamento de difração de raios X da marca SHIMADZU, modelo XRD-6000. A radiação utilizada foi Cu K α (40kV/30mA) e modo de operação de tempo fixo; com tempo de permanência de 0,60 segundos, varredura de 10° a 80° e passo de 0,02°. A interpretação foi efetuada por comparação com padrões JCPDS, do International Centre for Diffraction (anteriormente conhecido como Joint Committee on Powder Diffraction

Standards). O tamanho de cristalito foi estimado com base na equação Scherrer (Patterson, 1939) (Eq. 1).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Onde D é o tamanho do cristalito; K é o fator de forma ($K = 0,94$); λ é o comprimento de onda dos raios X incidentes; β é a largura intermediária do pico de maior intensidade; e θ é o ângulo de Bragg do pico (hkl).

✓ Disco difusão

O teste de disco difusão é um método simples e confiável para analisar atividade antimicrobiana fornecendo resultados qualitativos. O princípio básico consiste na difusão de um agente antimicrobiano na superfície Agar através de um disco com esse agente pré-existente. A difusão do antimicrobiano no Agar depende de alguns fatores tais como com as propriedades de difusão, solubilidade e peso molecular dos compostos por exemplo.

Dessa forma, foram preparados quatro corpos de prova da fibra calcinada em formato de disco de 5 mm de diâmetro em molde metálico, apenas para as fibras de matriz SiO₂ como método alternativo ao teste do biofilme, uma vez que os discos produzidos para o teste de biofilme sofriam fratura, não permitindo a extração dos resultados. O teste disco difusão foi realizado através de três fungos. São eles: *C. albicans*, *C. glabrata* e *C. krusei*. Foram cultivadas colônias de cada microrganismo em meio de cultura Sabouraud Caldo por 48 horas a temperatura 37 °C. Em placa de petri foram preparados meio de cultura Sabouraud Agar, para atestar a esterilidade dos sistemas, com tempo do teste de esterilidade de 48 horas. Após o teste de esterilidade foi realizada a inoculação de 500 µL dos microrganismos nas placas contendo ágar de forma individualizada e, após secagem, foi realizado o posicionamento da amostra sobre o ágar inoculado. Após 48 horas de cultivo foi realizada a leitura do halo de difusão.

✓ Biofilme

Para realização do teste de biofilme foram preparados corpos de prova em molde metálico na forma de disco de 10 mm, logo após a fiação. O teste de biofilme foi realizado através dos mesmos três fungos do teste de disco difusão. Foram cultivadas colônias de cada microrganismo em meio de cultura Sabouraud Caldo por 48 horas a temperatura 37 °C. Após 48h de cultivo, foi preparada a padronização

dos inóculos na escala 0.5 de Mc Farland (10^6 UFC/ml). Dados: λ 560 nm/ Absorbância entre 0.08-0.10. Em tubo de criogenia, foi posicionado o corpo de prova e adicionados 900 μ L de meio de cultura Sabouraud Caldo + 100 μ L do inóculo padrão (concentração final de 105 UFC/ml). Após incubação por 48 horas, foi realizada a homogeneização e remoção de alíquota de 100 μ L do meio de cultura para verificação do crescimento fúngico no meio e seu cultivo em placa de petri com meio de cultura Sabouraud ágar. Por fim foi realizada a incubação por 24 horas e leitura visual.

A unidade formadora de colônia (UFC) por mL foi calculada através da fórmula (Eq. 2):

$$\text{UFC}/_{\text{mL}} = \frac{\text{número de colônias} \times 10^n}{q} \quad (2)$$

onde n é o número absoluto da diluição (1, 2, 3 ou 4) e q equivale à quantidade, em mL, pipetada para cada diluição durante a semeadura das placas 0,01mL

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização das fibras obtidas

A Figura 8 apresenta as curvas de análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA) das fibras de matriz de dióxido de silício. Para a fibra com 0 % de CeO_2 houveram três perdas de massa, no entanto, quando adicionado céria houve duas perdas de massa. A primeira perda, observada em todas as fibras, ocorreu da temperatura ambiente até em torno de $150\text{ }^\circ\text{C}$, com valor que variou de 15 a 22%, associada a um pico endotérmico. Este evento pode ser atribuído à eliminação da umidade e evaporação dos solventes, isto é a perda do etanol, água e ácido acético (Santos *et al.*, 2018).

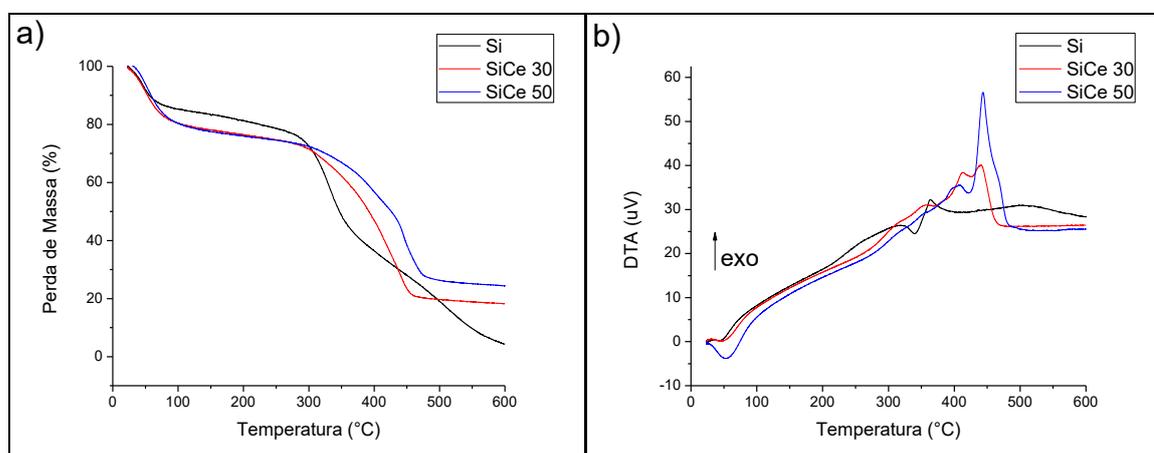


Figura 8 – Análise térmica das fibras de matriz SiO_2 , (a) análise termogravimétrica e (b) análise térmica diferencial.

Para a fibra Si o segundo evento térmico ocorreu de 290 a $420\text{ }^\circ\text{C}$ com perda de massa em torno de 47% em massa, associada a dois picos, um endo e outro exotérmico que podem ser atribuídos à degradação/decomposição do PVP (Nuansing *et al.*, 2006; Shi *et al.*, 2009; Ravichandran *et al.*, 2014; Santos *et al.*, 2018), pico endotérmico e decomposição e oxidação de resíduos orgânicos (Izutsu *et al.*, 1997), pico exotérmico. O terceiro evento térmico resultou em uma banda exotérmica, observando-se uma perda de massa de, aproximadamente, 20%, ocorrendo entre as temperaturas 470 e $600\text{ }^\circ\text{C}$. Esta banda pode ser atribuída a condensação (ou formação) de grupos silanol (Izutsu *et al.*, 1997; Vetrivel e Pandurangan, 2005; Zhao *et al.*, 2008; Shi *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2011).

Para as fibras SiCe 30 e SiCe 50 observa-se um retardo na segunda perda de massa, que foi de 60 e 53 % respectivamente, acompanhada por três picos, dois exotérmicos e um endotérmico, entre 380 a 500 °C. Estes eventos térmicos podem ser atribuídos à degradação/decomposição térmica do PVP (Nuansing *et al.*, 2006; Shi *et al.*, 2009; Ravichandran *et al.*, 2014; Santos *et al.*, 2018), oxidação de resíduos orgânicos (Izutsu *et al.*, 1997), transformação do cloreto de cério em dióxido de cério (Zhou *et al.*, 2017) e condensação de grupo silanol (Izutsu *et al.*, 1997; Vetrivel e Pandurangan, 2005; Zhao *et al.*, 2008; Shi *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2011).

A Figura 9 apresenta as curvas de análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA) das fibras de matriz de dióxido de titânio. Para a fibra sem céria e com 50 % em volume de CeO₂ percebem-se três perdas de massa, as demais amostras obtiveram duas perdas de massa. A primeira perda de massa para as fibras de matriz TiO₂ ocorreram da temperatura ambiente até em torno de 150 °C com perda de massa variando de 25 a 30%. Todos acompanhados por um pico endotérmico. Este evento pode ser atribuído à eliminação da umidade e evaporação dos solventes, isto é a perda do etanol, DMC (para a fibra Ti), ácido acético (Santos *et al.*, 2018) e DMF (para as fibras TiCe 10, TiCe 20, TiCe 30 e TiCe 50) (Kawasaki *et al.*, 2009).

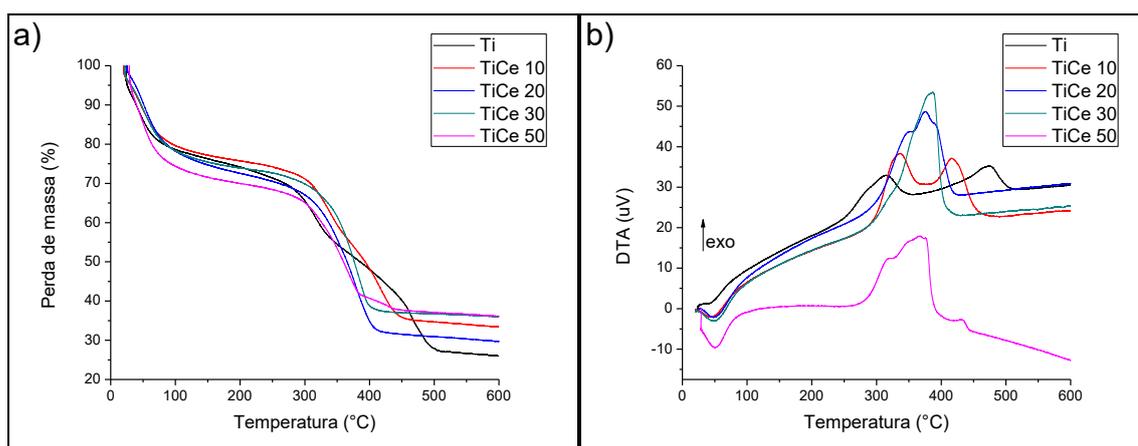


Figura 9 – Análise térmica das fibras de matriz TiO₂, (a) análise termogravimétrica e (b) análise térmica diferencial.

Para as fibras Ti a segunda perda de massa foi de 25 % em massa, seguida de um pico exotérmico, ocorrendo entre as temperaturas 225 a 365 °C. Podendo ser atribuída à degradação térmica do PVP (Nuansing *et al.*, 2006; Shi *et al.*, 2009;

Ravichandran *et al.*, 2014; Santos *et al.*, 2018). A terceira perda de massa foi de 25 % em massa, acompanhada por um pico exotérmico, ocorrendo entre as temperaturas 380 a 530 °C. Este evento pode ser atribuído à formação da fase cristalina anatase (Nuansing *et al.*, 2006; Santos *et al.*, 2018).

Para as fibras TiCe 10, TiCe 20 e TiCe 30 a segunda perda de massa variou entre 38 e 45 % em massa com variação de temperatura entre 250 a 460 °C. As fibras TiCe 10 e TiCe 20 apresentam dois picos exotérmicos e a TiCe 30 um pico exotérmico. Este evento térmico no gráfico pode ser atribuído a três eventos ocorridos de tal forma que o equipamento não conseguiu distingui-las, são elas: degradação/oxidação do PVP (Nuansing *et al.*, 2006; Shi *et al.*, 2009; Ravichandran *et al.*, 2014; Santos *et al.*, 2018), formação da fase cristalina anatase (Nuansing *et al.*, 2006; Santos *et al.*, 2018) e da fase CeO₂ (Zhou *et al.*, 2017).

Para a fibra TiCe 50 a segunda perda de massa de 40 %, ocorreu entre as temperaturas 250 a 400 °C acompanhadas por dois picos exotérmicos. A terceira perda de massa de 3 % ocorreu entre as temperaturas 400 a 460 °C acompanhada por um pico exotérmico. Ambas as perdas de massa ocorreram próximas, seus eventos não podem, portanto, ser distinguidos, dessa forma estes são atribuídos a degradação térmica do PVP (Nuansing *et al.*, 2006; Shi *et al.*, 2009; Ravichandran *et al.*, 2014; Santos *et al.*, 2018) e formação das fases anatase (Nuansing *et al.*, 2006; Santos *et al.*, 2018) e CeO₂ (Zhou *et al.*, 2017).

A Figura 10 apresenta as micrografias de MEV das fibras a verde de matriz SiO₂ e TiO₂. Observa-se que todas as fibras apresentam-se aderidas umas as outras, este comportamento deve-se provavelmente a evaporação incompleta dos solventes, mantendo as fibras aderidas umas as outras (Santos *et al.*, 2018), principalmente as fibras SiCe 30, SiCe 50 e TiCe 50 (ver Figura 10 b, c e h). A partir das Figura 10 b e c é perceptível o maior diâmetro e engrossamento em algumas regiões das fibras SiCe 30 e SiCe 50, as demais composições (ver Figura 10 a, d, e, f, g e h) apresentaram-se finas e uniformes quando comparadas as fibras SiCe 30 e SiCe 50.

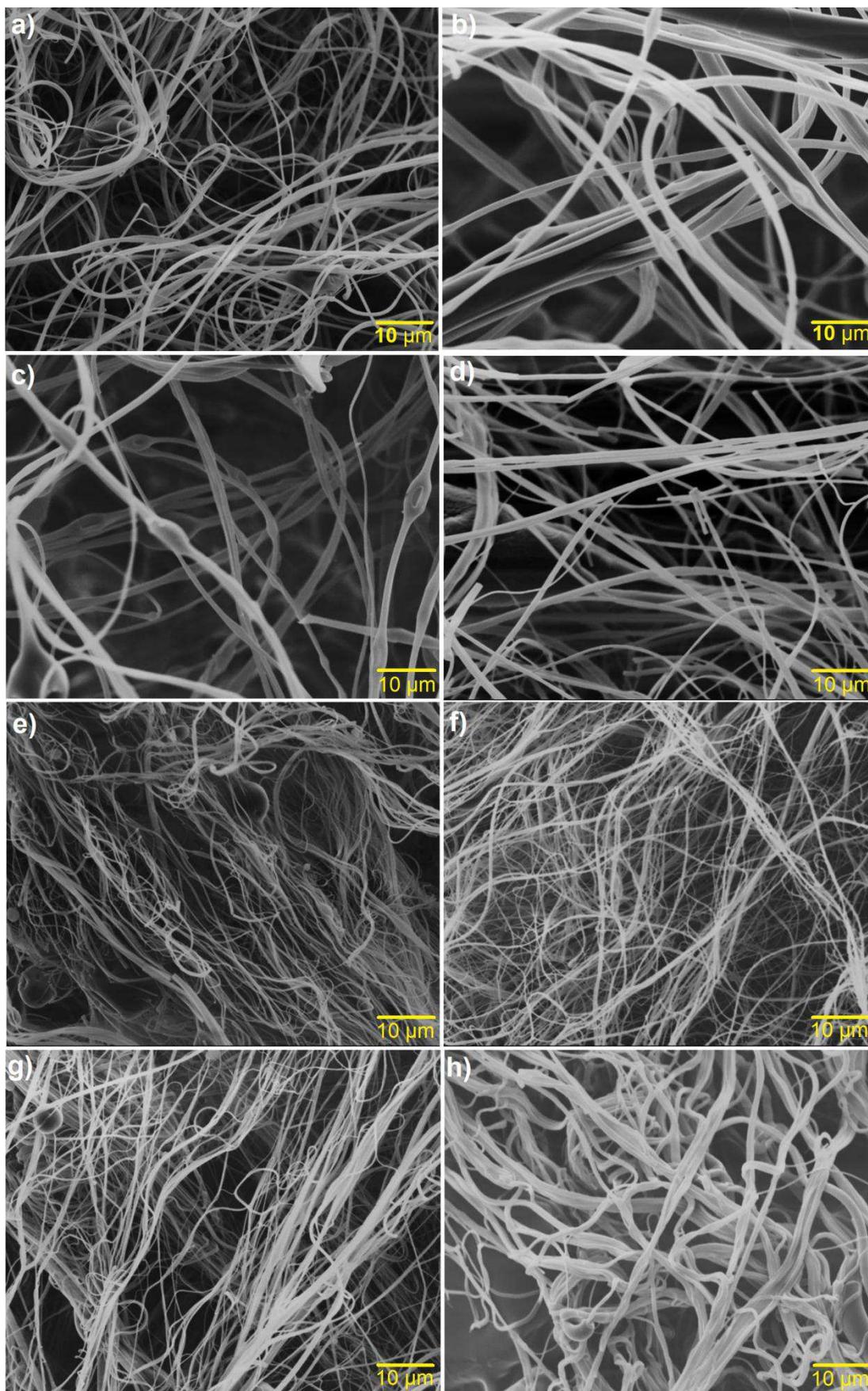


Figura 10 – Microscopia de MEV das fibras a verde (a) Si, (b) SiCe 30, (c) SiCe 50, (d) Ti, (e) TiCe 10, (f) TiCe 20, (g) TiCe 30 e (h) TiCe 50.

Esse comportamento pode estar relacionado a uma série de variáveis do sistema de fiação, não podendo ser atribuída a uma única variável. Provavelmente a morfologia das fibras de matriz SiO_2 pode ser atribuída principalmente à concentração polimérica na solução e a pressão do gás baixas para esse sistema de fiação (Oliveira *et al.*, 2012; Da Silva Parize *et al.*, 2016). Uma vez que uma baixa razão polímero solvente leva a instabilidade do cone de fiação e a fibras heterogêneas, porém o diâmetro da fibra é diretamente proporcional à razão polímero solvente e inversamente proporcional à pressão do gás de arraste. Dessa forma, uma solução para esse problema seria o aumento da pressão do gás de fiação e da concentração polimérica até torná-las ideais ao sistema de fiação.

A Figura 11 apresenta a distribuição de diâmetro das fibras e o diâmetro médio com o respectivo desvio padrão das fibras obtidas por ambas às matrizes, onde pode ser observado que as fibras produzidas a partir do TTIP são de fato mais finas. Destacando a fibra TiCe 20 (ver Figura 11 f), que apresenta menor dispersão (ou seja, menor desvio padrão) (ver Figura 11 d - h) nos resultados quando comparado com as fibras anterior. Tal comportamento pode ser explicado em virtude da baixa razão polímero solvente utilizado, apesar da baixa pressão de fiação empregada, percebe-se que essa pode ser considerada otimizada para esse sistema de fiação.

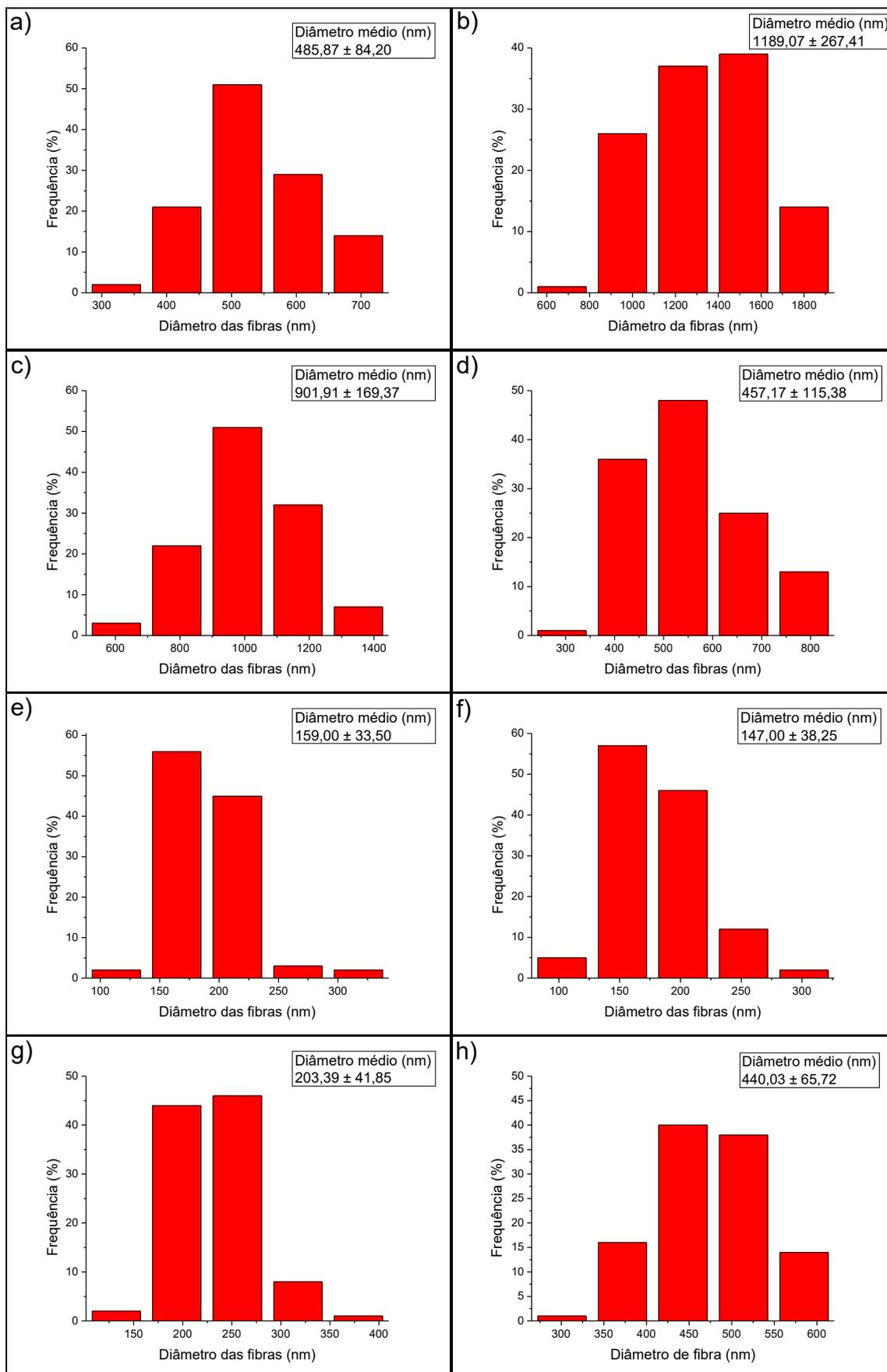


Figura 11 – Gráfico de distribuição de diâmetro das fibras a verde (a) Si, (b) SiCe 30, (c) SiCe 50, (d) Ti, (e) TiCe 10, (f) TiCe 20, (g) TiCe 30 e (h) TiCe 50.

A Figura 12 apresenta as micrografias de MEV das fibras após o tratamento térmico para ambas as matrizes. De forma geral as fibras calcinadas obtiveram uma diminuição no diâmetro quando comparadas com as fibras a verde (ver Figura 10 e Figura 12). Conforme foi observado na análise térmica, durante o tratamento térmico (ver Figura 8 e Figura 9) ocorre uma série de reações químicas que culminam na redução de massa das fibras e, portanto, levam a redução do diâmetro e geralmente maior homogeneidade. As fibras de matriz TiO_2 (ver Figura 12 d, e, f, g, h e i) apresentaram-se aglomeradas em certos pontos, porém aparentemente mais finas que as fibras de matriz SiO_2 (ver Figura 12 a, b e c) o que era esperado, uma vez que havia pronunciada diferença de diâmetro antes do tratamento térmico. A Figura 13 exibe a distribuição de diâmetro das fibras calcinadas por ambas as matrizes bem como o diâmetro médio e desvio padrão. As fibras TiCe 10, TiCe 20 e TiCe 30 (ver Figura 13 e, f e g) possuem diâmetros abaixo de 100 nm, as fibras TiCe 20 obtiveram menor diâmetro médio com 99,24 nm, sendo todas as três consideradas nanofibras, justificando a aglomeração em alguns pontos em virtude do baixo diâmetro.

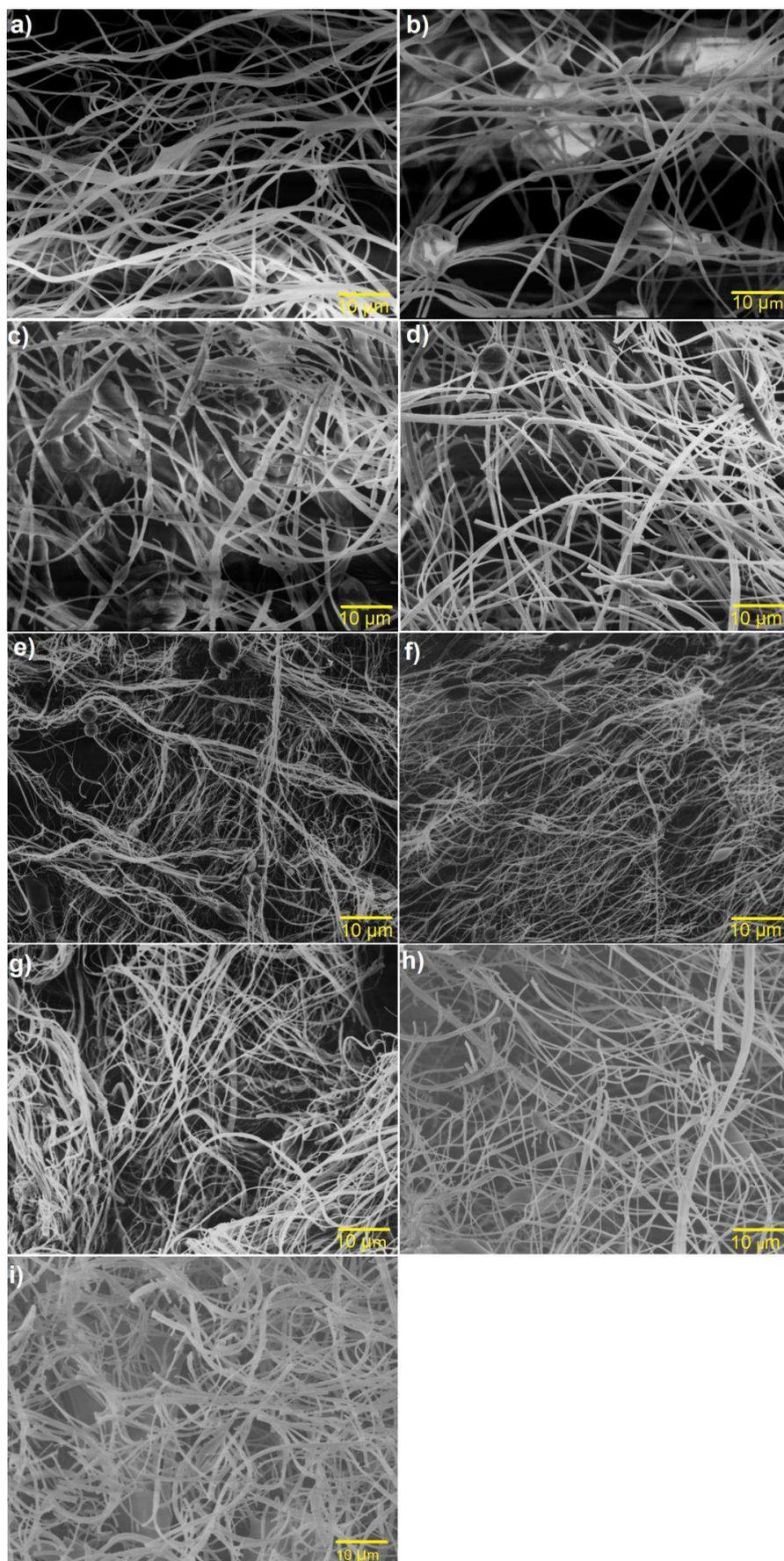
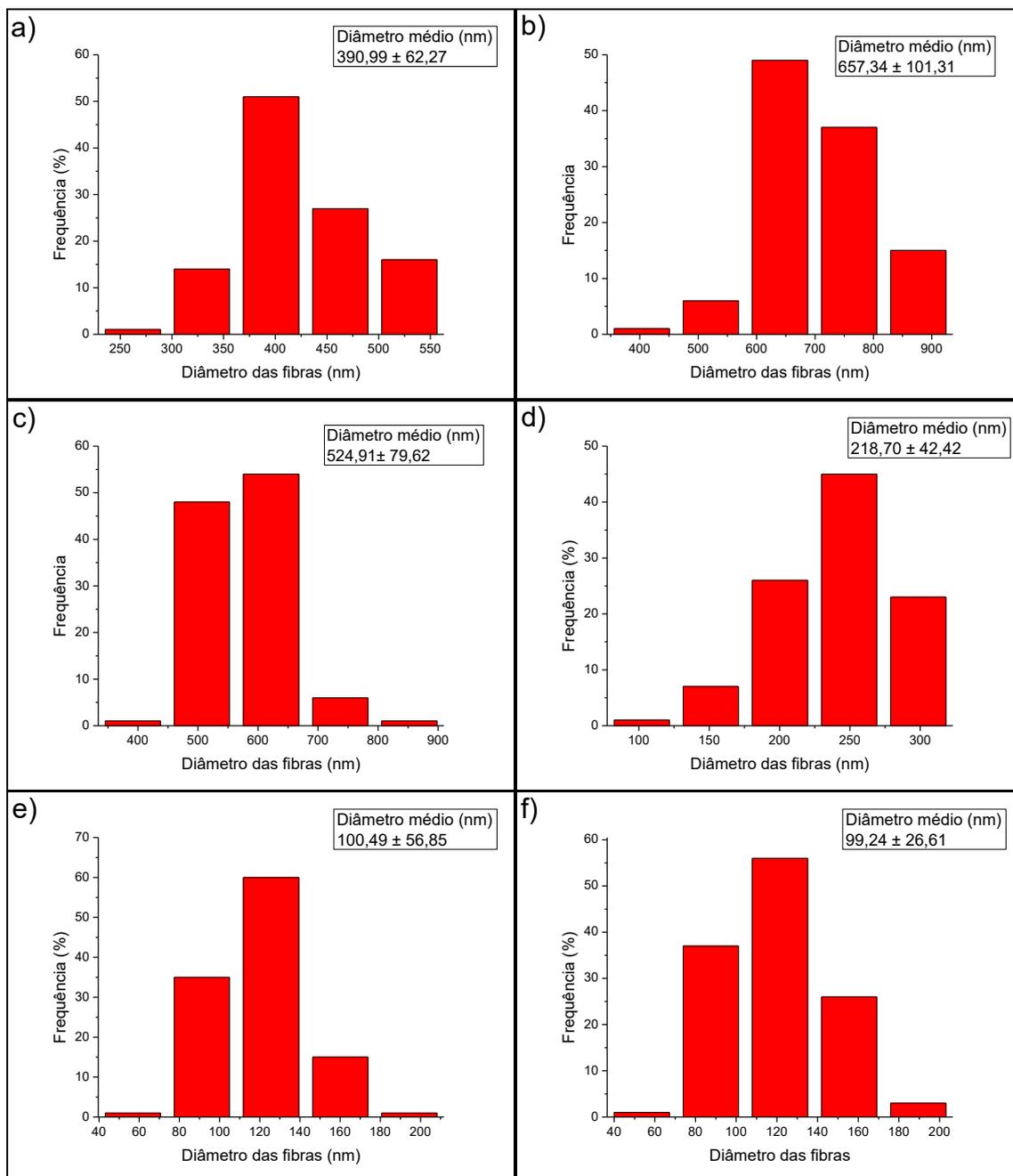


Figura 12 – Micrografia de MEV das fibras calcinadas (a) Si, (b) SiCe 30, (c) SiCe 50, (d) Ti, (e) TiCe 10, (f) TiCe 20, (g) TiCe 30, (h) TiCe 50 550 e (i) TiCe 50 600.



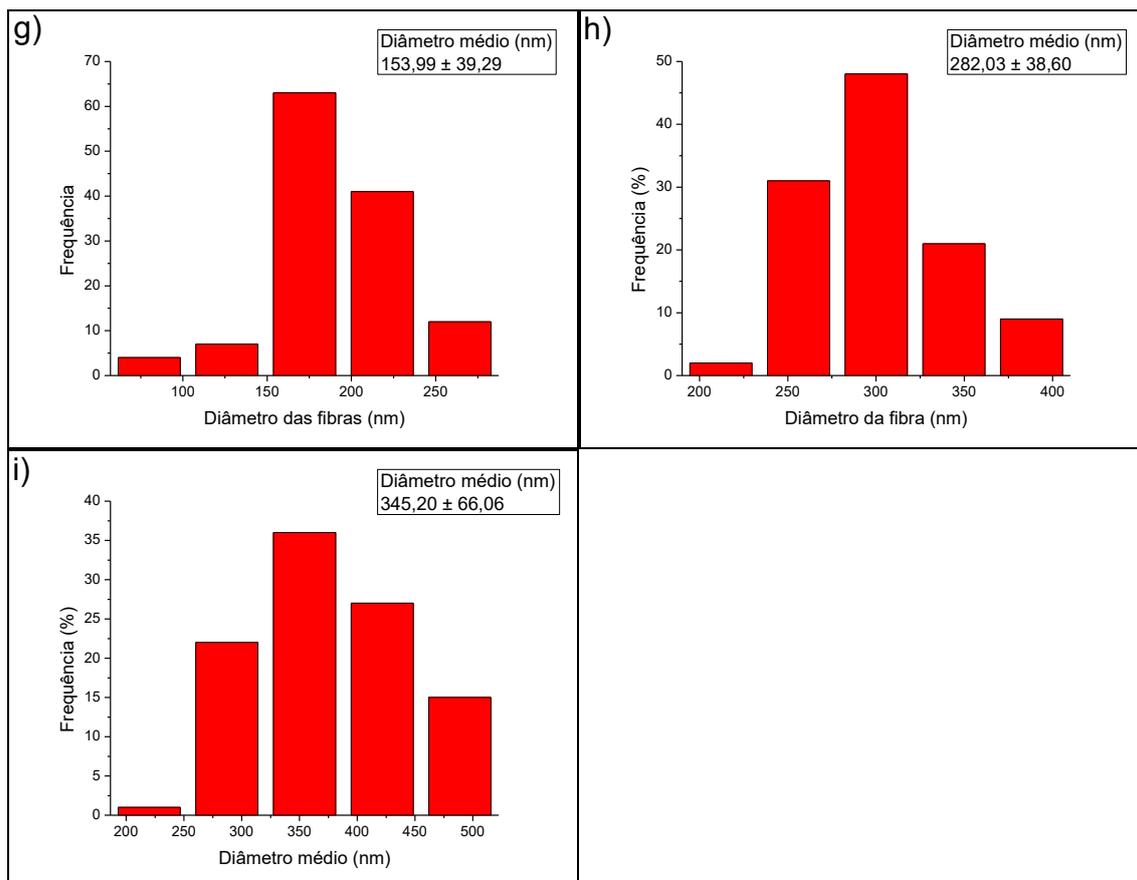


Figura 13 – Gráfico de distribuição de diâmetro das fibras calcinadas (a) Si, (b) SiCe 30, (c) SiCe 50, (d) Ti, (e) TiCe 10, (f) TiCe 20, (g) TiCe 30, (h) TiCe 50 550 e (i) TiCe 50 600.

A Figura 14 apresenta os difratogramas de difração de raios X para as fibras de matriz SiO_2 . A Figura 14 a expõem o difratograma da fibra Si, característica da sílica amorfa com a banda centrada em $2\theta \sim 22^\circ$ (Izutsu *et al.*, 1997; Choi *et al.*, 2003; Joo, 2006; Ma *et al.*, 2011; He *et al.*, 2013; Ma *et al.*, 2016). As demais fibras de sílica apresentam padrão de difração do CeO_2 de estrutura fluorita (JCPDS No 43-1002), os picos de difração e seus respectivos planos estão identificados nas Figura 14 b e c. Não houve deslocamento pronunciado de pico com o aumento de dióxido de cério (ver Figura 14 b e c), porém percebe-se picos maiores e mais definidos no difratograma da fibra SiCe 50 (ver Figura 14 c) quando comparada com a SiCe 30 (ver Figura 14 b).

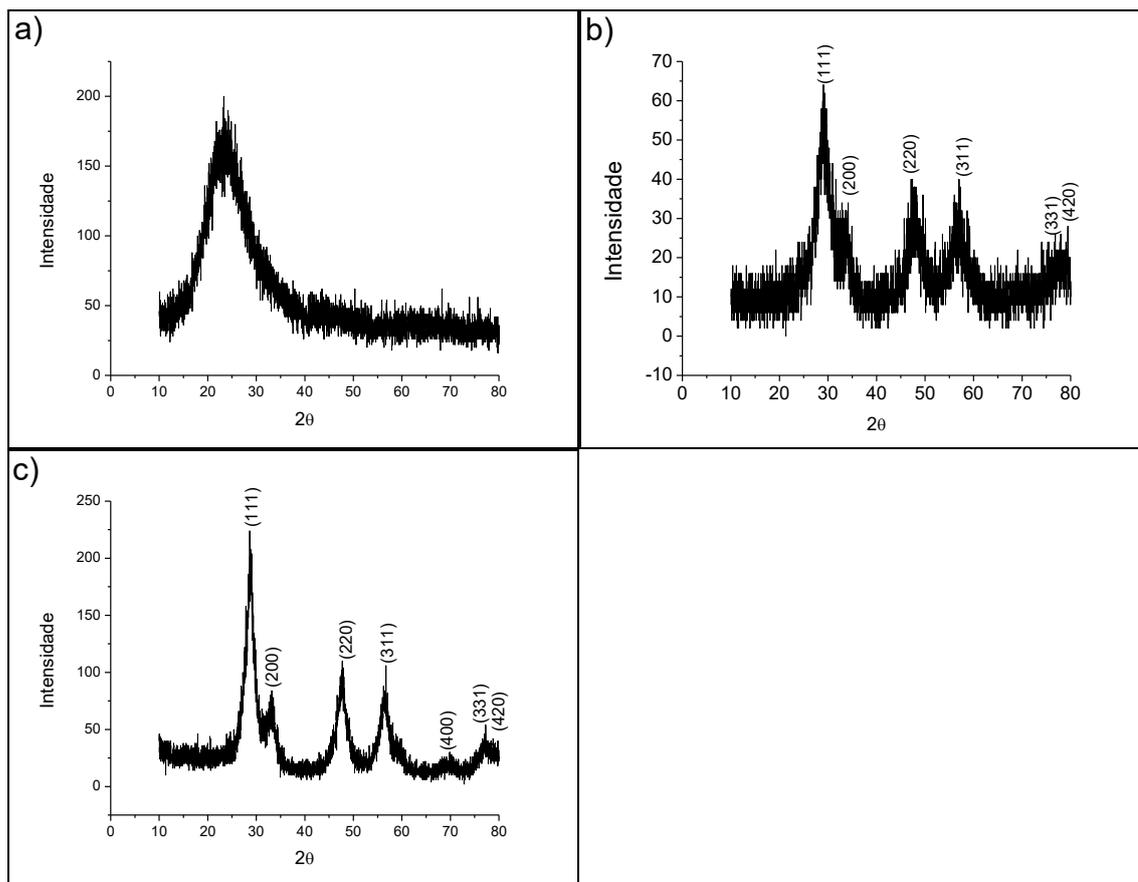


Figura 14 – Difratoograma de raios X das fibras (a) Si, (b) SiCe 30 e (c) SiCe 50.

A Figura 15 apresenta o difratograma de raios X das fibras com matriz de TiO_2 . A Figura 15 a mostra o padrão de difração das fibras Ti, onde todos os picos são característicos da fase anatase de estrutura cristalina tetragonal (JCPDS No 84-1285) e foram identificados por TA no gráfico, seguido pelo respectivo plano cristalino. O difratograma da fibra TiCe 10 está representado na Figura 15 b, nessa amostra foram identificados picos característicos da fase anatase de estrutura cristalina tetragonal (JCPDS No 84-1285) e CeO_2 de estrutura fluorita (JCPDS No 43-1002) representados por TA e C no gráfico, respectivamente, seguidas pelos planos cristalinos correspondentes.

Os difratogramas das fibras TiCe 20 e TiCe 30 estão representados nas Figura 15 c e d respectivamente, estes são correspondentes a um material amorfo, porém percebe-se uma banda que pode ser associada ao plano (101) da fase anatase (JCPDS No 84-1285) e aos planos (111) e (200) do CeO_2 (JCPDS No 43-1002) representados por TA e C no gráfico, respectivamente. Os difratogramas das fibras TiCe 50 calcinadas a 550 e 600 °C estão representados nas Figura 15 e e f respectivamente. Estas possuem estrutura cristalina do CeO_2 de estrutura fluorita

(JCPDS No 43-1002), onde todos os picos estão representados pela letra C (no gráfico) e o plano cristalino correspondente. A fibra TiCe 50 calcinada a 600 °C apresentou picos mais definidos que a fibra calcinada a 550 °C. Conforme pode ser concluído pela discussão de difração de raios X da matriz TiO₂ a adição de CeO₂ possivelmente diminui a cristalinidade da fase anatase do TiO₂ (a partir de 10 % em volume de CeO₂) tornando mais evidente a fase CeO₂ a partir da análise de DRX (nas fibras TiCe 50), passando por uma fase amorfa (nas fibras TiCe 20 e TiCe 30). Porém segundo Zhang *et al.* (2014) a adição de CeO₂ na estrutura cristalina da fase anatase pode diminuir os picos da fase anatase tornando essa fase ausente no difratograma de raios X. Esse comportamento pode indicar que os cristalitos são pequenos de tal forma que não são detectados pelo equipamento.

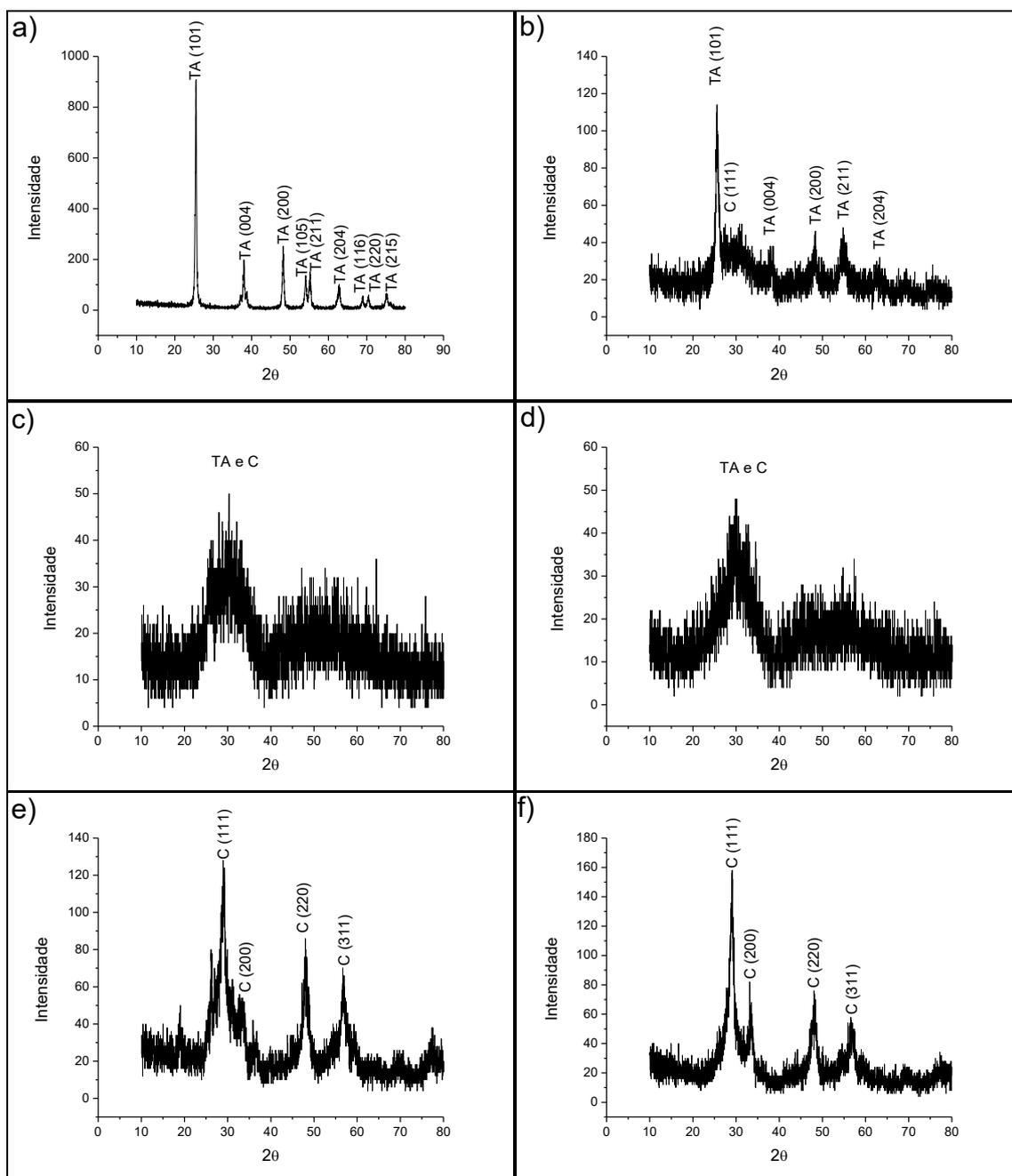


Figura 15 – Difratoograma de raios X das fibras (a) Ti, (b) TiCe 10, (c) TiCe 20, (d) TiCe 30, (e) TiCe 50 calcinada a 550 °C e (f) TiCe 50 calcinada a 600 °C onde os picos identificados com TA são referentes a fase anatase do TiO_2 e com C referentes a fase CeO_2 .

O tamanho de cristalito foi calculado, utilizando a equação Scherrer, para todas as fibras com adição de CeO_2 , foram escolhidos os três picos de maior intensidade de cada difratograma. A Tabela 1 apresenta o tamanho de cristalito para todas as fibras cristalinas. As fibras submicrométricas de matriz SiO_2 obteram aumento do tamanho de cristalito com aumento do teor de CeO_2 apresentando resultado semelhante a literatura (Strunk *et al.*, 2011). Para as fibras de matriz TiO_2

houve diminuição do tamanho de cristalito com a adição de CeO_2 , para a mesma temperatura de calcinação este resultado esta em concordância com a literatura (Shi *et al.*, 2013). Com aumento da temperatura de calcinação para as fibras TiCe 50 550 e TiCe 50 600 houve aumento no tamanho de cristalito, uma vez que o aumento da temperatura do tratamento térmico leva consequentemente ao aumento dos cristalitos. Dessa forma pode ser inferido com base nos resultados de DRX e cálculo do tamanho de cristalito que, possivelmente, as fibras submicrométricas de ambas as matrizes com adição de CeO_2 , independente da fase resultante, possuem partículas nanométricas de céria.

Tabela 1 - Tamanho de cristalito das fibras com adição de céria para ambas as matrizes.

Fibra	Tamanho de cristalito (nm)
SiCe 30	2,63
SiCe 50	4,08
TiCe 10	8,37
TiCe 50 550	4,65
TiCe 50 600	5,3

4.2. Análise de ação antimicrobiana

4.2.1. Matriz sílica

A Figura 16 apresenta os resultados do teste do disco de difusão. Este teste foi realizado apenas para as fibras de matriz SiO_2 como um teste alternativo ao biofilme, uma vez que, os discos para o teste de biofilme para essa matriz sofriam fratura durante o ensaio, não sendo permitido extrair resultados.

Apenas a fibra SiCe 50 apresentou propriedade fungicida para a espécie *C. albicans* (ver Figura 16 b). A atividade antimicrobiana da SiCe 50 frente ao fungo *C. albicans* provavelmente ocorreu através do mecanismo do estresse oxidativo (explicado na seção 2.3.1 tópico atividade antimicrobiana). Para os demais fungos frente à SiCe 50 e todos os fungos expostos a fibra SiCe 30 não foi observado halo de inibição (ver Figura 16 a, c, d, e e f). A baixa atividade fungicida pode ser explicada pelo diâmetro elevado das fibras (ver Figura 12 b e c), que consequentemente diminuí a área específica deixando os materiais menos reativos (Kuang *et al.*, 2011; Krishnamoorthy *et al.*, 2014; Gopinathan *et al.*, 2015; Magdalane, C. M. *et al.*, 2017) e pela matriz SiO_2 possivelmente escoar e molhar as

partículas de CeO_2 , não deixando-as expostas, e portanto diminuindo a propriedade fungicida das fibras.

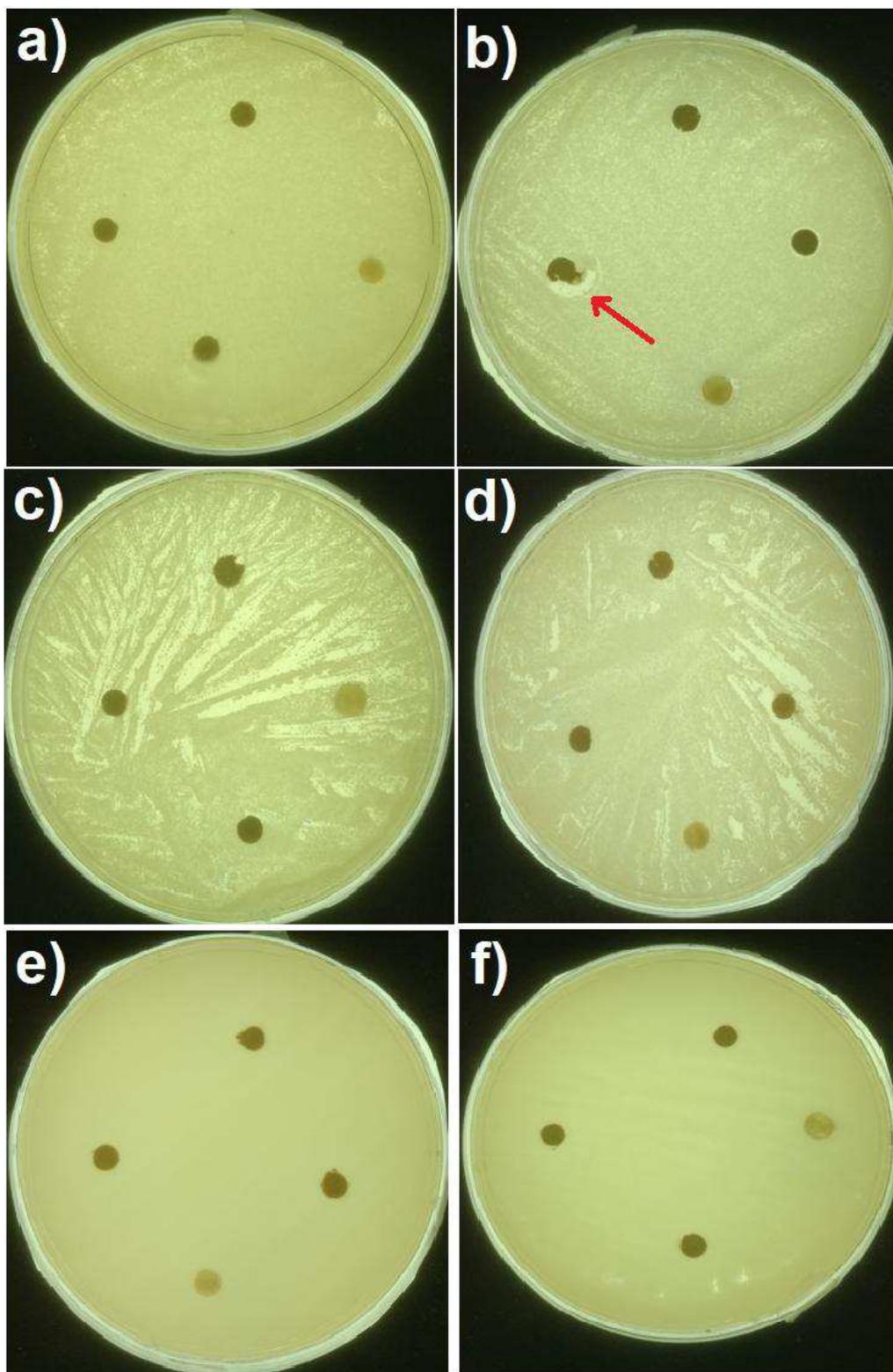


Figura 16 – Teste de disco difusão das fibras (a) SiCe 30 e (b) SiCe 50 contra o fungo *C. albicans*, (c) SiCe 30 e (d) SiCe 50 contra *C. glabrata* e (e) SiCe 30 e (f) SiCe 50 contra *C. krusei*.

4.2.2. Matriz dióxido de titânio

O teste de biofilme foi utilizado para mensurar a formação de biofilme através da contagem de viabilidade do microrganismo em placa de Petri. Como pode ser observado na microscopia de MEV na Figura 17 a prensagem não destruiu a estrutura fibrilar das pastilhas como esta apresentado na microscopia de MEV (Figura 17) para as fibras TiCe 20 antes (ver Figura 17 a) e após a calcinação (ver Figura 18 b), evidenciando que o teste foi realizado em fibras na forma de disco. A Figura 18 indica a viabilidade de colônias para as amostras de matriz TiO₂, isto é a viabilidade de cada fungo (unidade formadora de colônia UFC) em 1 ml de diluição.

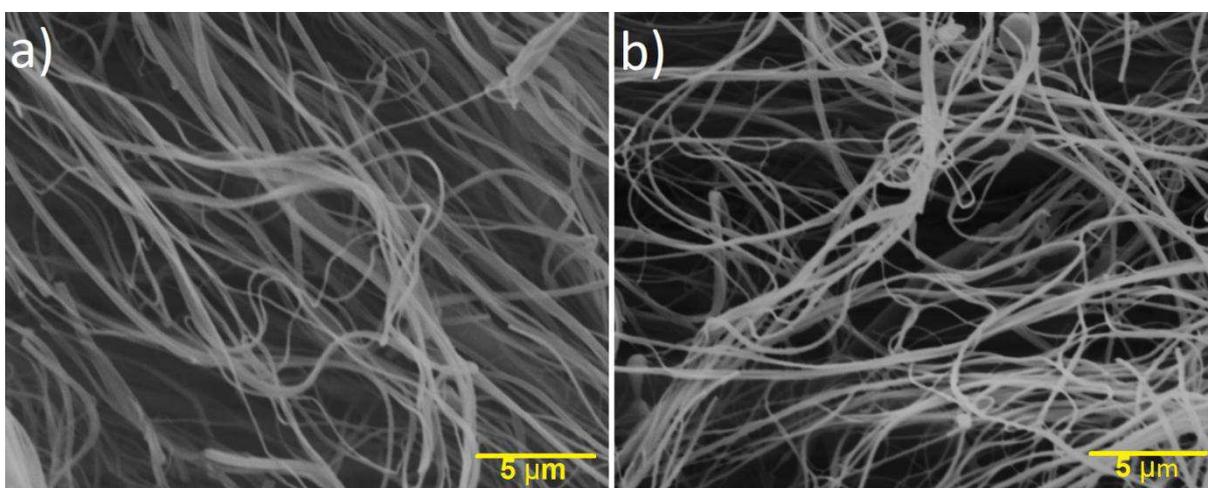


Figura 17 – Micrografia de MEV das pastilhas TiCe 20 (a) a verde e (b) calcinada.

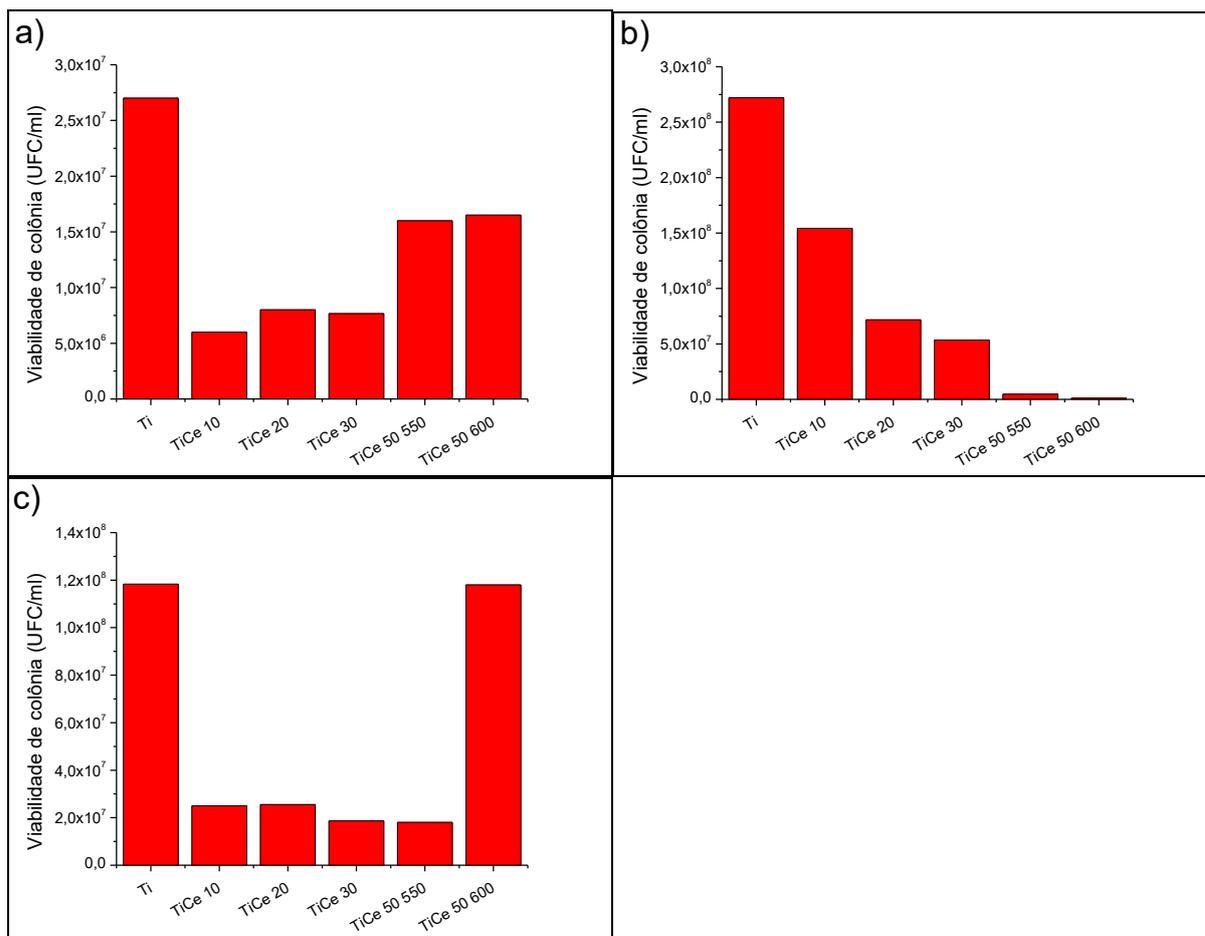


Figura 18 – Teste de biofilme das fibras de matriz TiO_2 contra (a) *C. albicans*, (b) *C. glabrata* e (c) *C. krusei*.

As nanofibras expostas ao fungo *C. glabrata*, Figura 18 b, obtiveram aumento da resposta fungicida com o aumento no teor de CeO_2 e maior temperatura de calcinação, destacando a alta atividade fungicida (ou baixo valor de UFC/ml) da nanofibra TiCe 50 600 em relação as demais amostras.

Os microrganismos *C. albicans* e *C. krusei* obtiveram comportamentos diferentes frente as fibras. O microrganismo *C. albicans* (ver Figura 18 a, e *C. krusei* (ver Figura 18 c) foram mais sensíveis as nanofibras TiCe 10 e TiCe 50 550 respectivamente. Não houve relação entre a toxicidade das nanofibras com a quantidade de CeO_2 e nem com a temperatura de calcinação.

Dessa forma, a partir dos resultados do teste de biofilme, pode-se inferir que a espécie *C. albicans* foi mais sensível as fases cristalinas anatase e CeO_2 ; as espécies *C. glabrata* e *C. krusei* são mais sensíveis a fase cristalina CeO_2 . Onde o diâmetro elevado da fibra TiCe 50 600 foi possivelmente decisivo para a sua baixa atividade fungicida contra a espécie *C. krusei*, uma vez que a estrutura cristalina das

fibras TiCe 50 550 e TiCe 50 600 são parecidos. Enquanto que para a espécie *C. glabrata* tal diferença não foi relevante e a fibra TiCe 50 600 obteve excelente atividade antimicrobiana quando comparado com os demais resultados.

Conforme foi explicado na seção 2.3.1 (atividade antimicrobiana) a interação sinérgica do dióxido de cério e dióxido de titânio ou apenas a interação da céria com a célula do microrganismo possivelmente ocorre através do mecanismo estresse oxidativo, a alta produção de ROS ocasiona inativação de algumas enzimas, oxidação de proteínas, danos ao DNA e outras biomoléculas essenciais levando consequentemente a morte microbiana. Segundo Babenko *et al.* (2012) possivelmente o CeO₂ interage com os componentes da parede celular (ou seja do emaranhado de hifas) do fungo causando efeitos irreversíveis através do bloqueio da atividade enzimática causando morte celular.

As diferenças no comportamento de cada fibra frente aos diferentes microrganismos podem ter duas explicações. A primeira é em relação ao diâmetro da fibra, quanto menor o diâmetro maior a área superficial e consequentemente maior a atividade antimicrobiana do material (Kuang *et al.*, 2011; Krishnamoorthy *et al.*, 2014; Gopinathan *et al.*, 2015; Magdalane, C. M. *et al.*, 2017). A segunda é com base nas diferenças fenotípicas de cada cepa, diferenças essas que os distingue uns dos outros, que podem ser, por exemplo, quanto a fermentação, metabolismo, perfil enzimático e bioquímico (Antony *et al.*, 2009; Spolidorio *et al.*, 2010).

5. CONCLUSÕES

Foram obtidas com sucesso e alta taxa de produção fibras submicrométricas de SiO_2 e TiO_2 contendo CeO_2 através do método de fiação por sopro em solução. As fibras de matriz SiO_2 com 0% em volume de CeO_2 obtiveram apenas a fase amorfa da sílica, com a adição de CeO_2 houve a formação da fase cristalina céria de estrutura cristalina fluorita. As fibras de matriz TiO_2 com 0% em volume de CeO_2 apresentaram estrutura cristalina anatase. Com adição de 10% em volume de céria houve a formação das fases cristalinas céria e anatase, com 20 e 30% a formação de fase amorfa. Enquanto que para 50% de CeO_2 apenas a fase cristalina CeO_2 foi encontrada, com maior cristalinidade para a temperatura de maior calcinação. Todas as fibras apresentaram partículas de céria em escala nanométrica suportadas em fibras submicrométricas. Foram encontrados eventos térmicos correspondentes a formação das fases cristalinas citadas acima, bem como a degradação do polímero PVP. As fibras de matriz TiO_2 com 10, 20 e 30% em volume de CeO_2 obtiveram diâmetro em escala nanométrica. Enquanto as demais fibras, de ambas as matrizes, obtiveram diâmetro em escala submicrométrica

O microrganismo *C. glabrata* foi mais sensível a fibra submicrométrica com 50% em volume de CeO_2 calcinada a 600 °C (obtendo maior atividade antimicrobiana quando comparada com as demais fibras frente aos demais fungos). Os fungos *C. albicans* e *C. krusei* foram mais sensíveis as fibras com 10 e 50% em volume de CeO_2 respectivamente, ambas calcinadas a 550 °C.

Dessa forma, foram produzidas com êxito nanopartículas de céria suportadas em fibras submicrométricas e nanométricas de sílica e titânia pelo método de fiação por sopro em solução para aplicação antimicrobiana com resultado promissor contra o microrganismo *C. glabrata*.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As sugestões para trabalhos futuros são as seguintes:

- Produzir pela técnica SBS, nanofibras de matriz TiO_2 com 10, 20, 30, 40 e 50% em volume de CeO_2 e submetê-las aos seguintes programas de calcinação: temperatura de calcinação de 600 °C, taxa de aquecimento 3 e 5 °C/min e patamar de 2, 3 e 4 horas;
- Avaliar a atividade antimicrobiana das fibras após a incidência de luz UV e com maior espectro de fungos.
- Produzir pela técnica SBS, nanofibras de matriz ZnO com 10, 20, 30, 40 e 50% em volume de CeO_2 .

REFERÊNCIAS

ABBAS, F.; IQBAL, J.; JAN, T.; BADSHAH, N.; MANSOOR, Q.; ISMAIL, M. Structural, morphological, Raman, optical, magnetic, and antibacterial characteristics of CeO₂ nanostructures. **International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials**, v. 23, n. 1, p. 102-108, 2016.

ABDAL-HAY, A.; SHEIKH, F. A.; LIM, J. K. Air jet spinning of hydroxyapatite/poly (lactic acid) hybrid nanocomposite membrane mats for bone tissue engineering. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 102, p. 635-643, 2013.

AIMEI, C.; QINGSHAN, S.; JIN, F.; OUYANG, Y.; YIBEN, C.; SHAOZAO, T. Dissociation of outer membrane for Escherichia coli cell caused by cerium nitrate. **Journal of Rare Earths**, v. 28, n. 2, p. 312-315, 2010.

AIMEI, C.; QINGSHAN, S.; OUYANG, Y.; YIBEN, C. Effect of Ce³⁺ on membrane permeability of Escherichia coli cell. **Journal of Rare Earths**, v. 30, n. 9, p. 947-951, 2012.

AKHAVAN, O. Chemical durability of metallic copper nanoparticles in silica thin films synthesized by sol-gel. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 41, n. 23, p. 235-407, 2008.

_____. Lasting antibacterial activities of Ag-TiO₂/Ag/a-TiO₂ nanocomposite thin film photocatalysts under solar light irradiation. **Journal of colloid and interface science**, v. 336, n. 1, p. 117-124, 2009.

AKHAVAN, O.; GHADERI, E. Enhancement of antibacterial properties of Ag nanorods by electric field. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 10, n. 1, p. 015-003, 2009.

AKHAVAN, O.; GHADERI, E. Cu and CuO nanoparticles immobilized by silica thin films as antibacterial materials and photocatalysts. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 1, p. 219-223, 2010.

AKONDI, A. M.; KANTAM, M. L.; TRIVEDI, R.; BHARATAM, J.; VEMULAPALLI, S. P. B.; BHARGAVA, S. K.; BUDDANA, S. K.; PRAKASHAM, R. S. Ce/SiO₂ composite as an efficient catalyst for the multicomponent one-pot synthesis of substituted pyrazolones in aqueous media and their antimicrobial activities. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 411, p. 325-336, 2016.

ALPASLAN, E.; GEILICH, B. M.; YAZICI, H.; WEBSTER, T. J. pH-Controlled Cerium Oxide Nanoparticle Inhibition of Both Gram-Positive and Gram-Negative Bacteria Growth. **Scientific Reports**, v. 7, 2017.

ANGELOVA, T.; RANGELOVA, N.; YURYEV, R.; GEORGIEVA, N.; MÜLLER, R. Antibacterial activity of SiO₂/hydroxypropyl cellulose hybrid materials containing silver nanoparticles. **Materials Science and Engineering: C**, v. 32, n. 5, p. 1241-1246, 2012.

ANTONY, G.; SARALAYA, V.; BHAT, K. G.; SHENOY, M. S.; SHIVANANDA, P. Effect of phenotypic switching on expression of virulence factors by *Candida albicans* causing candidiasis in diabetic patients. **Revista iberoamericana de micología**, v. 26, n. 3, p. 202-205, 2009.

APEN, E.; ROGERS, B.; SELLERS, J. A. X-ray photoelectron spectroscopy characterization of the oxidation of electroplated and sputter deposited copper surfaces. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 16, n. 3, p. 1227-1232, 1998.

ARCHANA, D.; SINGH, B. K.; DUTTA, J.; DUTTA, P. In vivo evaluation of chitosan–PVP–titanium dioxide nanocomposite as wound dressing material. **Carbohydrate polymers**, v. 95, n. 1, p. 530-539, 2013.

ARUMUGAM, A.; KARTHIKEYAN, C.; HAMEED, A. S. H.; GOPINATH, K.; GOWRI, S.; KARTHIKA, V. Synthesis of cerium oxide nanoparticles using *Gloriosa superba* L. leaf extract and their structural, optical and antibacterial properties. **Materials Science and Engineering: C**, v. 49, p. 408-415, 2015.

BABENKO, L.; ZHOLOBAK, N.; SHCHERBAKOV, A.; VOYCHUK, S.; LAZARENKO, L.; SPIVAK, M. Y. Antibacterial activity of cerium colloids against opportunistic microorganisms in vitro. **Мікробіологічний журнал**, n. 74, № 3, p. 54-62, 2012.

BALAURE, P. C.; POPA, R. A.; GRUMEZESCU, A. M.; VOICU, G.; RĂDULESCU, M.; MOGOANTĂ, L.; BĂLȘEANU, T.-A.; MOGOȘANU, G. D.; CHIFIRIUC, M. C.; BLEOTU, C. Biocompatible hybrid silica nanobiocomposites for the efficient delivery of anti-staphylococcal drugs. **International journal of pharmaceutics**, v. 510, n. 2, p. 532-542, 2016.

BASITH, N. M.; VIJAYA, J. J.; KENNEDY, L. J.; BOUOUDINA, M.; JENEFAR, S.; KAVIYARASAN, V. Co-doped ZnO nanoparticles: structural, morphological, optical, magnetic and antibacterial studies. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 30, n. 11, p. 1108-1117, 2014.

BAUR, W. H. Atomabstände und bindungswinkel im brookit, TiO₂. **Acta Crystallographica**, v. 14, n. 3, p. 214-216, 1961.

BILBAO-SAINZ, C.; CHIOU, B.-S.; VALENZUELA-MEDINA, D.; DU, W.-X.; GREGORSKI, K. S.; WILLIAMS, T. G.; WOOD, D. F.; GLENN, G. M.; ORTS, W. J. Solution blow spun poly (lactic acid)/hydroxypropyl methylcellulose nanofibers with antimicrobial properties. **European Polymer Journal**, v. 54, p. 1-10, 2014.

BORM, P. J.; ROBBINS, D.; HAUBOLD, S.; KUHNBUSCH, T.; FISSAN, H.; DONALDSON, K.; SCHINS, R.; STONE, V.; KREYLING, W.; LADEMANN, J. The potential risks of nanomaterials: a review carried out for ECETOC. **Particle and fibre toxicology**, v. 3, n. 1, p. 11, 2006.

BRIGGER, I.; DUBERNET, C.; COUVREUR, P. Nanoparticles in cancer therapy and diagnosis. **Advanced drug delivery reviews**, v. 54, n. 5, p. 631-651, 2002.

BURKES, S.; MCCLESKEY, C. The bacteriostatic activity of cerium, lanthanum, and thallium. **Journal of bacteriology**, v. 54, n. 4, p. 417, 1947.

BUZEA, C.; PACHECO, I. I.; ROBBIE, K. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. **Biointerphases**, v. 2, n. 4, p. MR17-MR71, 2007.

CAI, X.; DAI, G.-J.; TAN, S.-Z.; OUYANG, Y.; OUYANG, Y.-S.; SHI, Q.-S. Synergistic antibacterial zinc ions and cerium ions loaded α -zirconium phosphate. **Materials letters**, v. 67, n. 1, p. 199-201, 2012.

CALVACHE-MUÑOZ, J.; PRADO, F. A.; RODRÍGUEZ-PÁEZ, J. E. Cerium Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Tentative Mechanism of Particle Formation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 2017.

CAMPBELL, C. T.; PEDEN, C. H. Oxygen vacancies and catalysis on ceria surfaces. **Science**, v. 309, n. 5735, p. 713-714, 2005.

CAO, S.; CHEN, J.; HU, J. The fabrication and progress of core-shell composite materials. **Australian journal of chemistry**, v. 62, n. 12, p. 1561-1576, 2010.

CELARDO, I.; TRAVERSA, E.; GHIBELLI, L. Cerium oxide nanoparticles: a promise for applications in therapy. **J Exp Ther Oncol**, v. 9, n. 1, p. 47-51, 2011.

CHANG, Q.; YAN, L.; CHEN, M.; HE, H.; QU, J. Bactericidal mechanism of Ag/Al₂O₃ against Escherichia coli. **Langmuir**, v. 23, n. 22, p. 11197-11199, 2007.

CHAUDHRY, Q.; SCOTTER, M.; BLACKBURN, J.; ROSS, B.; BOXALL, A.; CASTLE, L.; AITKEN, R.; WATKINS, R. Applications and implications of nanotechnologies for the food sector. **Food additives and contaminants**, v. 25, n. 3, p. 241-258, 2008.

CHEN, S.; GUO, Y.; CHEN, S.; YU, H.; GE, Z.; ZHANG, X.; ZHANG, P.; TANG, J. Facile preparation and synergistic antibacterial effect of three-component Cu/TiO₂/CS nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 18, p. 9092-9099, 2012.

CHOI, S.-S.; LEE, S. G.; IM, S. S.; KIM, S. H.; JOO, Y. L. Silica nanofibers from electrospinning/sol-gel process. **Journal of Materials Science Letters**, v. 22, n. 12, p. 891-893, 2003.

COSTA, D. L.; LEITE, R. S.; NEVES, G. A.; DE LIMA SANTANA, L. N.; MEDEIROS, E. S.; MENEZES, R. R. Synthesis of TiO₂ and ZnO nano and submicrometric fibers by solution blow spinning. **Materials letters**, v. 183, p. 109-113, 2016.

CROMER, D. T.; HERRINGTON, K. The structures of anatase and rutile. **Journal of the American Chemical Society**, v. 77, n. 18, p. 4708-4709, 1955.

DA COSTA FARIAS, R. M.; MENEZES, R. R.; OLIVEIRA, J. E.; DE MEDEIROS, E. S. Production of submicrometric fibers of mullite by solution blow spinning (SBS). **Materials letters**, v. 149, p. 47-49, 2015.

DA SILVA PARIZE, D. D.; FOSCHINI, M. M.; DE OLIVEIRA, J. E.; KLAMCZYNSKI, A. P.; GLENN, G. M.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Solution blow spinning: parameters optimization and effects on the properties of nanofibers from poly (lactic acid)/dimethyl carbonate solutions. **Journal of materials science**, v. 51, n. 9, p. 4627-4638, 2016.

DAI, H.; GONG, J.; KIM, H.; LEE, D. A novel method for preparing ultra-fine alumina-borate oxide fibres via an electrospinning technique. **Nanotechnology**, v. 13, n. 5, p. 674, 2002.

DAI, X.; SHIVKUMAR, S. Electrospinning of hydroxyapatite fibrous mats. **Materials letters**, v. 61, n. 13, p. 2735-2738, 2007.

DAS, M.; PATIL, S.; BHARGAVA, N.; KANG, J.-F.; RIEDEL, L. M.; SEAL, S.; HICKMAN, J. J. Auto-catalytic ceria nanoparticles offer neuroprotection to adult rat spinal cord neurons. **Biomaterials**, v. 28, n. 10, p. 1918-1925, 2007.

DAVIS, M. F.; IVERSON, S. A.; BARON, P.; VASSE, A.; SILBERGELD, E. K.; LAUTENBACH, E.; MORRIS, D. O. Household transmission of meticillin-resistant *Staphylococcus aureus* and other staphylococci. **The Lancet infectious diseases**, v. 12, n. 9, p. 703-716, 2012.

DHANALEKSHMI, K.; MEENA, K. Comparison of antibacterial activities of Ag@ TiO₂ and Ag@ SiO₂ core-shell nanoparticles. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 128, p. 887-890, 2014.

DHANASEKAR, M.; JENEFER, V.; NAMBIAR, R. B.; BABU, S. G.; SELVAM, S. P.; NEPPOLIAN, B.; BHAT, S. V. Ambient light antimicrobial activity of reduced graphene oxide supported metal doped TiO₂ nanoparticles and their PVA based polymer nanocomposite films. **Materials Research Bulletin**, v. 97, p. 238-243, 2018.

DUMAS, E.-M.; OZENNE, V.; MIELKE, R. E.; NADEAU, J. L. Toxicity of CdTe quantum dots in bacterial strains. **IEEE transactions on nanobioscience**, v. 8, n. 1, p. 58-64, 2009.

DURÁN, N.; MARCATO, P. D.; DE SOUZA, G. I.; ALVES, O. L.; ESPOSITO, E. Antibacterial effect of silver nanoparticles produced by fungal process on textile fabrics and their effluent treatment. **Journal of biomedical nanotechnology**, v. 3, n. 2, p. 203-208, 2007.

DUTKIEWICZ, C.; FALLOWFIELD, H. Assessment of microbial involvement in the elevation of copper levels in drinking water. **Journal of applied microbiology**, v. 85, n. 3, p. 597-602, 1998.

EICK, B.; YOUNGBLOOD, J. SiC nanofibers by pyrolysis of electrospun preceramic polymers. **Journal of materials science**, v. 44, n. 1, p. 160-165, 2009.

ENGELHARD, M.; AZAD, S.; PEDEN, C. H.; THEVUTHASAN, S. X-ray photoelectron spectroscopy studies of oxidized and reduced CeO₂ (111) surfaces. **Surface Science Spectra**, v. 11, n. 1, p. 73-81, 2004.

ESCH, F.; FABRIS, S.; ZHOU, L.; MONTINI, T.; AFRICH, C.; FORNASIERO, P.; COMELLI, G.; ROSEI, R. Electron localization determines defect formation on ceria substrates. **Science**, v. 309, n. 5735, p. 752-755, 2005.

FARIAS, R.; MENEZES, R.; MEDEIROS, E.; OLIVEIRA, J. Fibras e nanofibras de mulita: Uma breve revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 10, n. 1, p. 1-11, 2015.

FATEIXA, S.; NEVES, M. C.; ALMEIDA, A.; OLIVEIRA, J.; TRINDADE, T. Anti-fungal activity of SiO₂/Ag₂S nanocomposites against *Aspergillus niger*. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 74, n. 1, p. 304-308, 2009.

FAYAZ, A. M.; BALAJI, K.; GIRILAL, M.; YADAV, R.; KALAICHELVAN, P. T.; VENKETESAN, R. Biogenic synthesis of silver nanoparticles and their synergistic effect with antibiotics: a study against gram-positive and gram-negative bacteria. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, v. 6, n. 1, p. 103-109, 2010.

FORESTIER, F.; GERRIER, P.; CHAUMANRD, C.; QUERO, A.-M.; COUVREUR, P.; LABARRE, C. Effect of nanoparticle-bound ampicillin on the survival of *Listeria monocytogenes* in mouse peritoneal macrophages. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, v. 30, n. 2, p. 173-179, 1992.

FOSTER, H. A.; DITTA, I. B.; VARGHESE, S.; STEELE, A. Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 90, n. 6, p. 1847-1868, 2011.

FOX, C. L.; MODAK, S. M.; STANFORD, J. W. Cerium sulphadiazine as a topical agent for burn wound infections: a comparison with silver sulphadiazine and zinc sulphadiazine. **Burns**, v. 4, n. 4, p. 233-239, 1978.

FRESTA, M.; PUGLISI, G.; GIAMMONA, G.; CAVALLARO, G.; MICALI, N.; FURNERI, P. M. Pefloxacin mesilate-and ofloxacin-loaded polyethylcyanoacrylate nanoparticles: Characterization of the colloidal drug carrier formulation. **Journal of pharmaceutical sciences**, v. 84, n. 7, p. 895-902, 1995.

FRONZI, M.; SOON, A.; DELLEY, B.; TRAVERSA, E.; STAMPFL, C. Stability and morphology of cerium oxide surfaces in an oxidizing environment: A first-principles investigation. **The Journal of Chemical Physics**, v. 131, n. 10, p. 104701, 2009.

GAGNON, J.; CLIFT, M. J.; VANHECKE, D.; WIDNERSSON, I.; ABRAM, S.-L.; PETRI-FINK, A.; CARUSO, R.; ROTHEN-RUTISHAUSER, B.; FROMM, K. M. Synthesis, characterization, antibacterial activity and cytotoxicity of hollow TiO₂-coated CeO₂ nanocontainers encapsulating silver nanoparticles for controlled silver release. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 4, n. 6, p. 1166-1174, 2016.

GATO, W. E.; HUNTER, D. A.; BYRD, I. C.; MAYS, C. A.; YAU, W.; WU, J. Assessment of the short-term toxicity of TiO₂ nanofiber in Sprague Dawley rats. **Environmental Toxicology**, 2017.

GENG, J.; LU, D.; ZHU, J.-J.; CHEN, H.-Y. Antimony (III)-doped PbWO₄ crystals with enhanced photoluminescence via a shape-controlled sonochemical route. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 28, p. 13777-13785, 2006.

GOH, Y.-F.; ALSHEMARY, A. Z.; AKRAM, M.; KADIR, M. R. A.; HUSSAIN, R. In-vitro characterization of antibacterial bioactive glass containing ceria. **Ceramics International**, v. 40, n. 1, p. 729-737, 2014.

GOPINATHAN, E.; VIRUTHAGIRI, G.; SHANMUGAM, N. Optical, surface analysis and antibacterial activity of ZnO–CuO doped cerium oxide nanoparticles. **Optik-International Journal for Light and Electron Optics**, v. 126, n. 24, p. 5830-5835, 2015.

GUANGJIAN, D.; AILI, Y.; XIANG, C.; QINGSHAN, S.; OUYANG, Y.; SHAOZAO, T. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of zinc and cerium co-doped α -zirconium phosphate. **Journal of Rare Earths**, v. 30, n. 8, p. 820-825, 2012.

GUPTA, A.; DAS, S.; NEAL, C. J.; SEAL, S. Controlling the surface chemistry of cerium oxide nanoparticles for biological applications. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 4, n. 19, p. 3195-3202, 2016.

HAJIPOUR, M. J.; FROMM, K. M.; ASHKARRAN, A. A.; DE ABERASTURI, D. J.; DE LARRAMENDI, I. R.; ROJO, T.; SERPOOSHAN, V.; PARAK, W. J.; MAHMOUDI, M. Antibacterial properties of nanoparticles. **Trends in biotechnology**, v. 30, n. 10, p. 499-511, 2012.

HAMOUDA, T.; HAYES, M. M.; CAO, Z.; TONDA, R.; JOHNSON, K.; WRIGHT, D. C.; BRISKER, J.; BAKER, J. R. A novel surfactant nanoemulsion with broad-spectrum sporicidal activity against *Bacillus* species. **Journal of Infectious Diseases**, v. 180, n. 6, p. 1939-1949, 1999.

HANS, M.; LOWMAN, A. Biodegradable nanoparticles for drug delivery and targeting. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 6, n. 4, p. 319-327, 2002.

HAO, L.; CHEN, L. Oxidative stress responses in different organs of carp (*Cyprinus carpio*) with exposure to ZnO nanoparticles. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 80, p. 103-110, 2012.

HARRIS, L. G.; RICHARDS, R. G. Staphylococci and implant surfaces: a review. **Injury**, v. 37, n. 2, p. S3-S14, 2006.

HASSAN, M. S.; AMNA, T.; AL-DEYAB, S. S.; KIM, H.-C.; OH, T.-H.; KHIL, M.-S. Toxicity of Ce₂O₃/TiO₂ composite nanofibers against *S. aureus* and *S. typhimurium*: A novel electrospun material for disinfection of food pathogens. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 415, p. 268-273, 2012.

HE, H.; WANG, J.; GAO, Q.; CHANG, M.; REN, Z.; ZHANG, X.; LI, X.; WENG, W.; HAN, G. Ag-silica composite nanotube with controlled wall structures for biomedical applications. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 111, p. 693-698, 2013.

HERRERA, M.; CARRION, P.; BACA, P.; LIEBANA, J.; CASTILLO, A. In vitro antibacterial activity of glass-ionomer cements. **Microbios**, v. 104, n. 409, p. 141-148, 2000.

HILLYER, J. F.; ALBRECHT, R. M. Gastrointestinal persorption and tissue distribution of differently sized colloidal gold nanoparticles. **Journal of pharmaceutical sciences**, v. 90, n. 12, p. 1927-1936, 2001.

HIRST, S. M.; KARAKOTI, A. S.; TYLER, R. D.; SRIRANGANATHAN, N.; SEAL, S.; REILLY, C. M. Anti-inflammatory Properties of Cerium Oxide Nanoparticles. **Small**, v. 5, n. 24, p. 2848-2856, 2009.

HONIG, J.; SPAŁEK, J. Electronic Properties of NiS_{2-x} Se_x Single Crystals: From Magnetic Mott– Hubbard Insulators to Normal Metals. **Chemistry of materials**, v. 10, n. 10, p. 2910-2929, 1998.

HUCZKO, A. Template-based synthesis of nanomaterials. **Applied Physics A**, v. 70, n. 4, p. 365-376, 2000.

HUGH, R.; LEIFSON, E. The taxonomic significance of fermentative versus oxidative metabolism of carbohydrates by various gram negative bacteria. **Journal of bacteriology**, v. 66, n. 1, p. 24-26, 1953.

IZUTSU, H.; MIZUKAMI, F.; SASHIDA, T.; MAEDA, K.; KIYOZUMI, Y.; AKIYAMA, Y. Effect of malic acid on structure of silicon alkoxide derived silica. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 212, n. 1, p. 40-48, 1997.

JOO, Y. L. Incorporation of vanadium oxide in silica nanofiber mats via electrospinning and sol-gel synthesis. **Journal of Nanomaterials**, v. 2006, n. 1, p. 14-14, 2006.

KAH, M.; BEULKE, S.; TIEDE, K.; HOFMANN, T. Nanopesticides: state of knowledge, environmental fate, and exposure modeling. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 16, p. 1823-1867, 2013.

KANNAN, S.; SUNDRARAJAN, M. A green approach for the synthesis of a cerium oxide nanoparticle: characterization and antibacterial activity. **International journal of nanoscience**, v. 13, n. 03, p. 1450018, 2014.

KARAKOTI, A.; KUCHIBHATLA, S. V.; BABU, K. S.; SEAL, S. Direct synthesis of nanoceria in aqueous polyhydroxyl solutions. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 46, p. 17232-17240, 2007.

KARMAKAR, B.; DE, G.; KUNDU, D.; GANGULI, D. Silica microspheres from the system tetraethyl orthosilicate-acetic acid-water. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 135, n. 1, p. 29-36, 1991.

KARUNAKARAN, C.; GOMATHISANKAR, P.; MANIKANDAN, G. Preparation and characterization of antimicrobial Ce-doped ZnO nanoparticles for photocatalytic detoxification of cyanide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 123, n. 2, p. 585-594, 2010.

KASINATHAN, K.; KENNEDY, J.; ELAYAPERUMAL, M.; HENINI, M.; MALIK, M. Photodegradation of organic pollutants RhB dye using UV simulated sunlight on ceria based TiO₂ nanomaterials for antibacterial applications. **Scientific Reports**, v. 6, 2016.

KAWASAKI, H.; YAMAMOTO, H.; FUJIMORI, H.; ARAKAWA, R.; IWASAKI, Y.; INADA, M. Stability of the DMF-protected Au nanoclusters: photochemical, dispersion, and thermal properties. **Langmuir**, v. 26, n. 8, p. 5926-5933, 2009.

KHAN, S.; ANSARI, A. A.; ROLFO, C.; COELHO, A.; ABDULLA, M.; AL-KHAYAL, K.; AHMAD, R. Evaluation of in vitro cytotoxicity, biocompatibility, and changes in the expression of apoptosis regulatory proteins induced by cerium oxide nanocrystals. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 18, n. 1, p. 364-373, 2017.

KIM, B.-J.; PARK, S.-J. Antibacterial behavior of transition-metals-decorated activated carbon fibers. **Journal of colloid and interface science**, v. 325, n. 1, p. 297-299, 2008.

KONG, W.; WANG, J.; XING, X.; JIN, C.; XIAO, X.; ZHAO, Y.; ZHANG, P.; ZANG, Q.; LI, Z. Screening for novel antibacterial agents based on the activities of compounds on metabolism of *Escherichia coli*: a microcalorimetric study. **Journal of hazardous materials**, v. 185, n. 1, p. 346-352, 2011.

KRISHNAMOORTHY, K.; VEERAPANDIAN, M.; ZHANG, L.-H.; YUN, K.; KIM, S. J. Surface chemistry of cerium oxide nanocubes: Toxicity against pathogenic bacteria and their mechanistic study. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 3513-3517, 2014.

KUANG, Y.; HE, X.; ZHANG, Z.; LI, Y.; ZHANG, H.; MA, Y.; WU, Z.; CHAI, Z. Comparison study on the antibacterial activity of nano-or bulk-cerium oxide. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 11, n. 5, p. 4103-4108, 2011.

KUMAR, A.; VEMULA, P. K.; AJAYAN, P. M.; JOHN, G. Silver-nanoparticle-embedded antimicrobial paints based on vegetable oil. **Nature materials**, v. 7, n. 3, p. 236-241, 2008.

LACONTE, L.; NITIN, N.; BAO, G. Magnetic nanoparticle probes. **Materials Today**, v. 8, n. 5, p. 32-38, 2005.

LEE, S. S.; SONG, W.; CHO, M.; PUPPALA, H. L.; NGUYEN, P.; ZHU, H.; SEGATORI, L.; COLVIN, V. L. Antioxidant properties of cerium oxide nanocrystals as a function of nanocrystal diameter and surface coating. **ACS nano**, v. 7, n. 11, p. 9693-9703, 2013.

LI, L.; KANG, W.; ZHUANG, X.; SHI, J.; ZHAO, Y.; CHENG, B. A comparative study of alumina fibers prepared by electro-blown spinning (EBS) and solution blowing spinning (SBS). **Materials letters**, v. 160, p. 533-536, 2015.

LI, Q.-X.; TANG, H.-A.; LI, Y.-Z.; WANG, M.; WANG, L.-F.; XIA, C.-G. Synthesis, characterization, and antibacterial activity of novel Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), and Zn (II) complexes with vitamin K 3-thiosemicarbazone. **Journal of inorganic biochemistry**, v. 78, n. 2, p. 167-174, 2000.

LI, Q.; MAHENDRA, S.; LYON, D. Y.; BRUNET, L.; LIGA, M. V.; LI, D.; ALVAREZ, P. J. Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: potential applications and implications. **Water research**, v. 42, n. 18, p. 4591-4602, 2008.

LI, S.; YUE, X.; JING, Y.; BAI, S.; DAI, Z. Fabrication of zonal thiol-functionalized silica nanofibers for removal of heavy metal ions from wastewater. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 380, n. 1-3, p. 229-233, 2011.

LI, W. J.; LAURENCIN, C. T.; CATERSON, E. J.; TUAN, R. S.; KO, F. K. Electrospun nanofibrous structure: a novel scaffold for tissue engineering. **Journal of biomedical materials research**, v. 60, n. 4, p. 613-621, 2002.

LIN, Y.; YANG, Z.; CHENG, J. Preparation, characterization and antibacterial property of cerium substituted hydroxyapatite nanoparticles. **Journal of Rare Earths**, v. 25, n. 4, p. 452-456, 2007.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES JR, J. T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. **Chemical reviews**, v. 95, n. 3, p. 735-758, 1995.

LIU, X.; CHEN, C.; ZHAO, Y.; JIA, B. A review on the synthesis of manganese oxide nanomaterials and their applications on lithium-ion batteries. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, 2013.

LOK, C.-N.; HO, C.-M.; CHEN, R.; HE, Q.-Y.; YU, W.-Y.; SUN, H.; TAM, P. K.-H.; CHIU, J.-F.; CHE, C.-M. Silver nanoparticles: partial oxidation and antibacterial activities. **JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry**, v. 12, n. 4, p. 527-534, 2007.

LU, X.-W.; QIAN, J.-C.; FENG, C.; LI, X.-Z.; CHEN, Z.-G. Synthesis, characterization and antibacterial property of Ag/mesoporous CeO₂ nanocomposite material. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 22, n. 6, p. 1418-1422, 2012.

LU, Z.; MAO, C.; MENG, M.; LIU, S.; TIAN, Y.; YU, L.; SUN, B.; LI, C. M. Fabrication of CeO₂ nanoparticle-modified silk for UV protection and antibacterial applications. **Journal of colloid and interface science**, v. 435, p. 8-14, 2014.

MA, B.; HUANG, Y.; ZHU, C.; CHEN, C.; CHEN, X.; FAN, M.; SUN, D. Novel Cu@SiO₂/bacterial cellulose nanofibers: Preparation and excellent performance in antibacterial activity. **Materials Science and Engineering: C**, v. 62, p. 656-661, 2016.

MA, Z.; JI, H.; TAN, D.; TENG, Y.; DONG, G.; ZHOU, J.; QIU, J.; ZHANG, M. Silver nanoparticles decorated, flexible SiO₂ nanofibers with long-term antibacterial effect as reusable wound cover. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 387, n. 1, p. 57-64, 2011.

MAGDALANE, C. M.; KAVIYARASU, K.; VIJAYA, J. J.; JAYAKUMAR, C.; MAAZA, M.; JEYARAJ, B. Photocatalytic degradation effect of malachite green and catalytic hydrogenation by UV-illuminated CeO₂/CdO multilayered nanoplatelet arrays: Investigation of antifungal and antimicrobial activities. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 169, p. 110-123, 2017.

MAGDALANE, C. M.; KAVIYARASU, K.; VIJAYA, J. J.; SIDDHARDHA, B.; JEYARAJ, B. Photocatalytic activity of binary metal oxide nanocomposites of CeO₂/CdO nanospheres: investigation of optical and antimicrobial activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 163, p. 77-86, 2016.

MAGDALANE, C. M.; KAVIYARASU, K.; VIJAYA, J. J.; SIDDHARDHA, B.; JEYARAJ, B. Facile synthesis of heterostructured cerium oxide/yttrium oxide nanocomposite in UV light induced photocatalytic degradation and catalytic reduction: Synergistic effect of antimicrobial studies. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, 2017.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. **Catalysis today**, v. 147, n. 1, p. 1-59, 2009.

MAQBOOL, Q. Green-synthesised cerium oxide nanostructures (CeO₂-NS) show excellent biocompatibility for phyto-cultures as compared to silver nanostructures (Ag-NS). **RSC Advances**, v. 7, n. 89, p. 56575-56585, 2017.

MAQBOOL, Q.; NAZAR, M.; NAZ, S.; HUSSAIN, T.; JABEEN, N.; KAUSAR, R.; ANWAAR, S.; ABBAS, F.; JAN, T. Antimicrobial potential of green synthesized CeO₂ nanoparticles from *Olea europaea* leaf extract. **International journal of nanomedicine**, v. 11, p. 5015, 2016.

MCCANN, J. T.; LI, D.; XIA, Y. Electrospinning of nanofibers with core-sheath, hollow, or porous structures. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 7, p. 735-738, 2005.

MEDEIROS, E. S.; GLENN, G. M.; KLAMCZYNSKI, A. P.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H. Solution blow spinning: A new method to produce micro-and nanofibers from polymer solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, n. 4, p. 2322-2330, 2009.

MELLOTT, N.; DURUCAN, C.; PANTANO, C.; GUGLIELMI, M. Commercial and laboratory prepared titanium dioxide thin films for self-cleaning glasses: photocatalytic performance and chemical durability. **Thin Solid Films**, v. 502, n. 1, p. 112-120, 2006.

MERISKO-LIVERSIDGE, E.; LIVERSIDGE, G. G.; COOPER, E. R. Nanosizing: a formulation approach for poorly-water-soluble compounds. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 18, n. 2, p. 113-120, 2003.

MOCHIZUKI, S.; FUJISHIRO, F. The photoluminescence properties and reversible photoinduced spectral change of CeO₂ bulk, film and nanocrystals. **physica status solidi (b)**, v. 246, n. 10, p. 2320-2328, 2009.

MONTAZER, M.; BEHZADNIA, A.; PAKDEL, E.; RAHIMI, M. K.; MOGHADAM, M. B. Photo induced silver on nano titanium dioxide as an enhanced antimicrobial agent for wool. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 103, n. 3, p. 207-214, 2011.

MUÑOZ-BATISTA, M. J.; FERRER, M.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M.; KUBACKA, A. Abatement of organics and Escherichia coli using CeO₂-TiO₂ composite oxides: Ultraviolet and visible light performances. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 154, p. 350-359, 2014.

NATH, B.; CHALIHA, C.; KALITA, E.; KALITA, M. Synthesis and characterization of ZnO: CeO₂: nanocellulose: PANI bionanocomposite. A bimodal agent for arsenic adsorption and antibacterial action. **Carbohydrate polymers**, v. 148, p. 397-405, 2016.

NINO-MARTINEZ, N.; MARTINEZ-CASTANON, G.; ARAGON-PINA, A.; MARTINEZ-GUTIERREZ, F.; MARTINEZ-MENDOZA, J.; RUIZ, F. Characterization of silver nanoparticles synthesized on titanium dioxide fine particles. **Nanotechnology**, v. 19, n. 6, p. 065711, 2008.

NISCHALA, K.; RAO, T. N.; HEBALKAR, N. Silica-silver core-shell particles for antibacterial textile application. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 82, n. 1, p. 203-208, 2011.

NUANSING, W.; NINMUANG, S.; JARERNBOON, W.; MAENSIRI, S.; SERAPHIN, S. Structural characterization and morphology of electrospun TiO₂ nanofibers. **Materials Science and Engineering: B**, v. 131, n. 1-3, p. 147-155, 2006.

OH, S.-D.; LEE, S.; CHOI, S.-H.; LEE, I.-S.; LEE, Y.-M.; CHUN, J.-H.; PARK, H.-J. Synthesis of Ag and Ag-SiO₂ nanoparticles by γ -irradiation and their antibacterial and antifungal efficiency against Salmonella enterica serovar Typhimurium and Botrytis cinerea. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 275, n. 1, p. 228-233, 2006.

OLIVEIRA, J. E.; ZUCOLOTTO, V.; MATTOSO, L. H.; MEDEIROS, E. S. Multi-walled carbon nanotubes and poly (lactic acid) nanocomposite fibrous membranes prepared by solution blow spinning. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 12, n. 3, p. 2733-2741, 2012.

ORIERO, D. A.; GYAN, I. O.; BOLSHAW, B. W.; CHENG, I. F.; ASTON, D. E. Electrospun biocatalytic hybrid silica–PVA-tyrosinase fiber mats for electrochemical detection of phenols. **Microchemical Journal**, v. 118, p. 166-175, 2015.

PANG, Y.; PATTERSON, J.; APPLGATE, T. The influence of copper concentration and source on ileal microbiota. **Poultry science**, v. 88, n. 3, p. 586-592, 2009.

PANT, H. R.; PANDEYA, D. R.; NAM, K. T.; BAEK, W.-I.; HONG, S. T.; KIM, H. Y. Photocatalytic and antibacterial properties of a TiO₂/nylon-6 electrospun nanocomposite mat containing silver nanoparticles. **Journal of hazardous materials**, v. 189, n. 1, p. 465-471, 2011.

PARK, T. J.; LEE, K. G.; LEE, S. Y. Advances in microbial biosynthesis of metal nanoparticles. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 100, n. 2, p. 521-534, 2016.

PATIL, S.; SEAL, S.; GUO, Y.; SCHULTE, A.; NORWOOD, J. Role of trivalent La and Nd dopants in lattice distortion and oxygen vacancy generation in cerium oxide nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 24, p. 243-110, 2006.

PATTERSON, A. L. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. **Physical review**, v. 56, n. 10, p. 978, 1939.

PETERS, R. J.; BOUWMEESTER, H.; GOTTARDO, S.; AMENTA, V.; ARENA, M.; BRANDHOFF, P.; MARVIN, H. J.; MECH, A.; MONIZ, F. B.; PESUDO, L. Q. Nanomaterials for products and application in agriculture, feed and food. **Trends in Food Science & Technology**, v. 54, p. 155-164, 2016.

RAVICHANDRAN, R.; SUNDARAMURTHI, D.; GANDHI, S.; SETHURAMAN, S.; KRISHNAN, U. M. Bioinspired hybrid mesoporous silica–gelatin sandwich construct for bone tissue engineering. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 187, p. 53-62, 2014.

REN, L.; PASHAYI, K.; FARD, H. R.; KOTHA, S. P.; BORCA-TASCIUC, T.; OZISIK, R. Engineering the coefficient of thermal expansion and thermal conductivity of polymers filled with high aspect ratio silica nanofibers. **Composites Part B: Engineering**, v. 58, p. 228-234, 2014.

ROGERS, N. J.; FRANKLIN, N. M.; APTE, S. C.; BATLEY, G. E.; ANGEL, B. M.; LEAD, J. R.; BAALOUSHA, M. Physico-chemical behaviour and algal toxicity of nanoparticulate CeO₂ in freshwater. **Environmental Chemistry**, v. 7, n. 1, p. 50-60, 2010.

ROTTA, M.; ZADOROSNY, L.; CARVALHO, C.; MALMONGE, J.; MALMONGE, L.; ZADOROSNY, R. YBCO ceramic nanofibers obtained by the new technique of solution blow spinning. **Ceramics International**, v. 42, n. 14, p. 16230-16234, 2016.

SAHOO, S.; PARVEEN, S.; PANDA, J. The present and future of nanotechnology in human health care. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, v. 3, n. 1, p. 20-31, 2007.

SANTOS, A.; MOTA, M.; LEITE, R.; NEVES, G.; MEDEIROS, E.; MENEZES, R. Solution blow spun titania nanofibers from solutions of high inorganic/organic precursor ratio. **Ceramics International**, v. 44, n. 2, p. 1681-1689, 2018.

SANTOS, A. M.; MEDEIROS, E. L.; BLAKER, J. J.; MEDEIROS, E. S. Aqueous solution blow spinning of poly (vinyl alcohol) micro-and nanofibers. **Materials letters**, v. 176, p. 122-126, 2016.

SCHAWALLER, D.; CLAUß, B.; BUCHMEISER, M. R. Ceramic filament fibers—a review. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 297, n. 6, p. 502-522, 2012.

SCHIERHOLZ, J.; LUCAS, L.; RUMP, A.; PULVERER, G. Efficacy of silver-coated medical devices. **Journal of Hospital Infection**, v. 40, n. 4, p. 257-262, 1998.

SCHWARZ, K. Materials design of solid electrolytes. **PROCEEDINGS-NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES USA**, v. 103, n. 10, p. 3497, 2006.

SHANMUGAN, S.; RAMALINGAM, R. J.; MUTHARASU, D. Antibacterial activity and electrical properties of gold nanoparticle doped ceria-rice husk silica (Au/Ce-Silica) nanocomposites derived from biomass. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry**, v. 45, n. 2, p. 304-308, 2015.

SHI, W.; LU, W.; JIANG, L. The fabrication of photosensitive self-assembly Au nanoparticles embedded in silica nanofibers by electrospinning. **Journal of colloid and interface science**, v. 340, n. 2, p. 291-297, 2009.

SHI, Z.; ZHOU, M.; ZHENG, D.; LIU, H.; YAO, S. Preparation of Ce-doped TiO₂ Hollow Fibers and Their Photocatalytic Degradation Properties for Dye Compound. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 60, n. 9, p. 1156-1162, 2013.

SIGMUND, W.; YUH, J.; PARK, H.; MANEERATANA, V.; PYRGIOTAKIS, G.; DAGA, A.; TAYLOR, J.; NINO, J. C. Processing and structure relationships in electrospinning of ceramic fiber systems. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 2, p. 395-407, 2006.

SINHA-RAY, S.; YARIN, A. L.; POURDEYHIMI, B. The production of 100/400nm inner/outer diameter carbon tubes by solution blowing and carbonization of core-shell nanofibers. **Carbon**, v. 48, n. 12, p. 3575-3578, 2010.

SKORODUMOVA, N.; AHUJA, R.; SIMAK, S.; ABRİKOSOV, I.; JOHANSSON, B.; LUNDQVIST, B. Electronic, bonding, and optical properties of CeO₂ and Ce₂O₃ from first principles. **Physical Review B**, v. 64, n. 11, p. 115108, 2001.

SLAWSON, R. M.; VAN DYKE, M. I.; LEE, H.; TREVORS, J. T. Germanium and silver resistance, accumulation, and toxicity in microorganisms. **Plasmid**, v. 27, n. 1, p. 72-79, 1992.

SONDI, I.; SALOPEK-SONDI, B. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria. **Journal of colloid and interface science**, v. 275, n. 1, p. 177-182, 2004.

SPADARO, J.; BERGER, T.; BARRANCO, S.; CHAPIN, S.; BECKER, R. Antibacterial effects of silver electrodes with weak direct current. **Antimicrobial agents and chemotherapy**, v. 6, n. 5, p. 637-642, 1974.

SPOLIDORIO, D. M. P.; BORIOLLO, M. F. G.; ESTRELA, C.; SPOLIDORIO, L. C. Diferentes métodos fenotípicos para isolamento e identificação de espécies de Candida. **Revista Odontológica do Brasil Central**, v. 18, n. 45, 2010.

STOIMENOV, P. K.; KLINGER, R. L.; MARCHIN, G. L.; KLABUNDE, K. J. Metal oxide nanoparticles as bactericidal agents. **Langmuir**, v. 18, n. 17, p. 6679-6686, 2002.

STRUNK, J.; VINING, W. C.; BELL, A. T. Synthesis of different CeO₂ structures on mesoporous silica and characterization of their reduction properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 10, p. 4114-4126, 2011.

SUN, C.; LI, H.; CHEN, L. Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 9, p. 8475-8505, 2012.

TEJAMAYA, M.; RÖMER, I.; MERRIFIELD, R. C.; LEAD, J. R. Stability of citrate, PVP, and PEG coated silver nanoparticles in ecotoxicology media. **Environmental science & technology**, v. 46, n. 13, p. 7011-7017, 2012.

THEURETZBACHER, U. Global antibacterial resistance: the never-ending story. **Journal of Global Antimicrobial Resistance**, v. 1, n. 2, p. 63-69, 2013.

UNNITHAN, A. R.; SASIKALA, A. R. K.; SATHISHKUMAR, Y.; LEE, Y. S.; PARK, C. H.; KIM, C. S. Nanoceria doped electrospun antibacterial composite mats for potential biomedical applications. **Ceramics International**, v. 40, n. 8, p. 12003-12012, 2014.

VAMVAKAKI, V.; HATZIMARINAKI, M.; CHANIOTAKIS, N. Biomimetically Synthesized Silica– Carbon Nanofiber Architectures for the Development of Highly Stable Electrochemical Biosensor Systems. **Analytical chemistry**, v. 80, n. 15, p. 5970-5975, 2008.

VEERAPANDIAN, M.; YUN, K. Functionalization of biomolecules on nanoparticles: specialized for antibacterial applications. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 90, n. 5, p. 1655-1667, 2011.

VENKATASUBRAMANIAN, K.; SUNDARAJ, S. Antibacterial activity of Zinc Oxide and Ag doped Zinc Oxide Nanoparticles against E. coli. **Chem Sci Rev Lett**, v. 3, p. 40-44, 2014.

VETRIVEL, S.; PANDURANGAN, A. Co and Mn impregnated MCM-41: their applications to vapour phase oxidation of isopropylbenzene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 227, n. 1-2, p. 269-278, 2005.

VOICU, G.; GRUMEZESCU, V.; ANDRONESCU, E.; GRUMEZESCU, A. M.; FICAI, A.; FICAI, D.; GHITULICA, C. D.; GHEORGHE, I.; CHIFIRIUC, M. C. Caprolactam-silica network, a strong potentiator of the antimicrobial activity of kanamycin against Gram-positive and Gram-negative bacterial strains. **International journal of pharmaceuticals**, v. 446, n. 1, p. 63-69, 2013.

WANG, H.; WANG, Z.; HONG, H.; YIN, Y. Preparation of cerium-doped TiO₂ film on 304 stainless steel and its bactericidal effect in the presence of sulfate-reducing bacteria (SRB). **Materials Chemistry and Physics**, v. 124, n. 1, p. 791-794, 2010.

WANG, S.; GAO, M.; LI, Z.; SHE, Z.; WU, J.; ZHENG, D.; GUO, L.; ZHAO, Y.; GAO, F.; WANG, X. Performance evaluation, microbial enzymatic activity and microbial community of a sequencing batch reactor under long-term exposure to cerium dioxide nanoparticles. **Bioresource technology**, v. 220, p. 262-270, 2016.

WANG, Y.; WU, Y.; YANG, H.; WANG, M.; SHI, X.; WANG, C.; ZHANG, S. Effect of calcination temperature on the microstructure and antimicrobial activity of boron and cerium co-doped titania nanomaterials. **Materials Technology**, p. 1-9, 2017.

WANG, Y.; WU, Y.; YANG, H.; XUE, X.; LIU, Z. Doping TiO₂ with boron or/and cerium elements: Effects on photocatalytic antimicrobial activity. **Vacuum**, v. 131, p. 58-64, 2016.

WASON, M. S.; COLON, J.; DAS, S.; SEAL, S.; TURKSON, J.; ZHAO, J.; BAKER, C. H. Sensitization of pancreatic cancer cells to radiation by cerium oxide nanoparticle-induced ROS production. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, v. 9, n. 4, p. 558-569, 2013.

WU, W.; HE, Q.; JIANG, C. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies. **Nanoscale Research Letters**, v. 3, n. 11, p. 397, 2008.

XIANG, J.; ZHOU, G.; SHEN, X.; CHU, Y.; GUO, Y. Effect of Bi₂O₃ addition on structure and magnetic properties of Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ nanofibers. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 62, n. 2, p. 186-192, 2012.

YAMAGUCHI, T.; SAKAI, S.; KAWAKAMI, K. Application of silicate electrospun nanofibers for cell culture. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 48, n. 3, p. 350, 2008.

YANG, H.; LIU, Y.; SHEN, Q.; CHEN, L.; YOU, W.; WANG, X.; SHENG, J. Mesoporous silica microcapsule-supported Ag nanoparticles fabricated via nano-assembly and its antibacterial properties. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 45, p. 24132-24138, 2012.

YANG, H.; ZHU, S.; PAN, N. Studying the mechanisms of titanium dioxide as ultraviolet-blocking additive for films and fabrics by an improved scheme. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, n. 5, p. 3201-3210, 2004.

YOSHIDA, K.; TANAGAWA, M.; ATSUTA, M. Characterization and inhibitory effect of antibacterial dental resin composites incorporating silver-supported materials. **Journal of biomedical materials research**, v. 47, n. 4, p. 516-522, 1999.

ZEYONS, O.; THILL, A.; CHAUVAT, F.; MENGUY, N.; CASSIER-CHAUVAT, C.; ORÉAR, C.; DARASPE, J.; AUFFAN, M.; ROSE, J.; SPALLA, O. Direct and indirect CeO₂ nanoparticles toxicity for Escherichia coli and Synechocystis. **Nanotoxicology**, v. 3, n. 4, p. 284-295, 2009.

ZHANG, L.; KOPPERSTAD, P.; WEST, M.; HEDIN, N.; FONG, H. Generation of polymer ultrafine fibers through solution (air-) blowing. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, n. 6, p. 3479-3486, 2009.

ZHANG, R.; ZHONG, Q.; ZHAO, W.; YU, L.; QU, H. Promotional effect of fluorine on the selective catalytic reduction of NO with NH₃ over CeO₂-TiO₂ catalyst at low temperature. **Applied Surface Science**, v. 289, p. 237-244, 2014.

ZHANG, X.; SU, H.; ZHAO, Y.; TAN, T. Antimicrobial activities of hydrophilic polyurethane/titanium dioxide complex film under visible light irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 199, n. 2, p. 123-129, 2008.

ZHANG, Y.; LI, J.; LI, Q.; ZHU, L.; LIU, X.; ZHONG, X.; MENG, J.; CAO, X. Preparation of CeO₂-ZrO₂ ceramic fibers by electrospinning. **Journal of colloid and interface science**, v. 307, n. 2, p. 567-571, 2007.

ZHAO, G.; STEVENS, S. E. Multiple parameters for the comprehensive evaluation of the susceptibility of Escherichia coli to the silver ion. **Biometals**, v. 11, n. 1, p. 27-32, 1998.

ZHAO, Y.; WANG, H.; LU, X.; LI, X.; YANG, Y.; WANG, C. Fabrication of refining mesoporous silica nanofibers via electrospinning. **Materials letters**, v. 62, n. 1, p. 143-146, 2008.

ZHOU, C.; ZHU, D.; WANG, D. Synthesis and Characterization of Cerium Dioxide Nanoparticles Obtained by a Novel Soft Mechanochemical Method Combined with Sol-Gel Method. **Nano**, v. 12, n. 02, p. 1750020, 2017.