

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Matriz Polimérica Biocompatível Contendo Nanopartículas  
de Prata para Aplicação Como Base em Esmalte de Unha**

Biocompatible Polymeric Matrix Containing Silver Nanoparticles for Application as a  
Base on Nail Polish

**Aislana Cole de Paula**

**Tese de Doutorado em Química**

**Vitória  
2024**

## **Aislana Cole de Paula**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do Título de Doutora em Química

**Área de Concentração:** Química

**Linha de Pesquisa:** Físico-Química de Soluções e Polímeros.

Orientadora: Profa. Dra. Priscilla Paiva Luz

Coorientador: Prof. Dr. Eloi Alves da Silva Filho

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

---

P324m PAULA, AISLANA COLE DE, 1987-  
Matriz Polimérica Biocompatível Contendo Nanopartículas de Prata para Aplicação Como Base em Esmalte de Unha / AISLANA COLE DE PAULA. - 2024.  
167 p. : il.

Orientadora: Priscilla Paiva Luz.  
Coorientador: Eloi Alves da Silva Filho.  
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Polímeros. 2. Nanopartículas. 3. Cosméticos. I. Luz, Priscilla Paiva. II. Silva Filho, Eloi Alves da. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. IV. Título.

CDU: 54

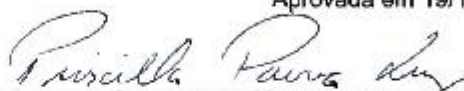
---

**Matriz Polimérica Biocompatível Contendo Nanopartículas de Prata para  
Aplicação Como Base em Esmalte de Unha**

**Aislana Cole de Paula**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do Grau de Doutor(a) em Química.

Aprovada em 19/12/2024 por:



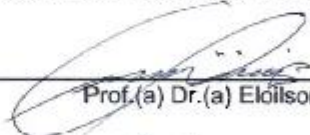
Prof.(a) Dr.(a) Rosicilla Paiva Luz  
Orientador(a)  
UFES



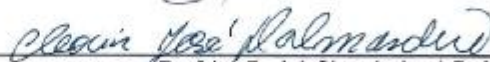
Prof.(a) Dr.(a) Eloi Alves da Silva Filho  
Coorientador(a)  
UFES




Prof.(a) Dr.(a) Felipe Augusto Moro Loureiro  
UFRJ



Prof.(a) Dr.(a) Elóiilson Domingos  
IFES



Prof.(a) Dr.(a) Cleocir José Dalmaschio  
UFES



Prof.(a) Dr.(a) Marta Albuquerque Machado  
UFES

Universidade Federal do Espírito Santo  
Vitória, dezembro de 2024

Porque dele, e por ele, e para ele são  
todas as coisas; glória, pois, a ele  
eternamente. Amém! Romanos 11:36.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, Senhor da minha vida, por toda a sabedoria, conhecimento e discernimento concedidos para enfrentar os obstáculos desta jornada — que não foram poucos.

Ao meu marido, Vinícius, pelo companheirismo, amor e dedicação; pelo suporte incondicional, incentivo e paciência nos inúmeros momentos de estresse e, acima de tudo, por ser minha melhor companhia em todos os momentos. Ao meu amor de quatro patas, Mendel, por me preencher de carinho e não sair do meu lado, nem mesmo durante as madrugadas de estudo.

Aos meus familiares, pelo apoio constante às minhas escolhas e pela compreensão diante das ausências ao longo deste período, em especial aos meus pais e à minha sogra por me guardarem em oração.

À minha orientadora, professora Priscilla, pela oportunidade de ser sua aluna e por aceitar o desafio de orientar um trabalho em uma nova linha de pesquisa. Sou profundamente grata pelos ensinamentos, pelas conversas, pela compreensão e pela constante disponibilidade. Ao meu coorientador, professor Eloi, pela atenção, pela prontidão em ajudar, pelo incentivo e pelas palavras de otimismo nos momentos difíceis.

Aos meus amigos do Laboratório de Físico-Química: Fabrício, Carolini, Rayanne, Thaís e Vadilson, pela ajuda no trabalho, pelas conversas e pelos momentos de descontração. Esta etapa foi mais leve graças ao companheirismo de vocês.

À Caroline Batistin, pelo apoio e pela companhia. Ao professor Álvaro, pela generosidade em sempre ceder nitrogênio líquido quando necessário. Ao Alex, da secretaria do PRPPG, pelo auxílio constante desde o mestrado. Ao professor Reginaldo (Belô) e ao Messias, por estarem sempre dispostos a ajudar.

Ao Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Petróleos (LabPetro/UFES) pelas análises realizadas. Ao Laboratório Multiusuário

de Instrumentação (LabMInst), em especial ao Guto e ao Emanuel. Ao Laboratório de Polímeros (LabPol) e ao Laboratório de Raios X (LDX).

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos e Carbonosos (LMC) — UFES, Departamento de Física, em especial ao professor Jair e ao Daniel. Ao Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR) — UFES, Campus Maruípe, em especial ao Flávio e ao Tadeu. Ao Laboratório de Triagem Biológica de Produtos Naturais — UFES, Campus Maruípe, em especial à Jéssica.

Ao Luiz Roberto e à Isabella Marini Vargas, do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da empresa Sayerlack, pelo fornecimento da solução de nitrocelulose utilizada neste trabalho.

Ao professor Marco Conegundes (UFES, Campus Maruípe), ao professor Kildare Rocha de Miranda e à tecnóloga Adélia Belém, da Unidade de Microscopia Avançada (UMA), CENABIO — Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ/UFES), pela oportunidade e pelo apoio. À CAPES, pelo suporte financeiro durante o doutorado.

Por fim, registro meus sinceros agradecimentos aos membros da banca examinadora: professora Dra. Marta Albuquerque Machado, professor Dr. Cleocir José Dalmaschio, professor Dr. Eloilson Domingos e Dr. Felipe Augusto Moro Loureiro, por aceitarem participar deste momento tão importante e por todas as valiosas contribuições.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química da resina TSFR, elaborada utilizando o software ChemSketch® (acesso livre).....	23
Figura 2. Estrutura química do plastificante DBP, elaborada utilizando o software ChemSketch® (acesso livre).....	24
Figura 3. Estrutura química do plastificante TPP, elaborada utilizando o software ChemSketch® (acesso livre).....	25
Figura 4. Estrutura química do tolueno, elaborada utilizando o software ChemSketch® (acesso livre).....	26
Figura 5. Estrutura química do MMA, elaborada utilizando o software ChemSketch® (acesso livre).....	31
Figura 6. Estrutura química do HEMA, elaborada utilizando o software ChemSketch® (acesso livre).....	31
Figura 7 - Representação da estrutura química da queratina, destacando a cisteína com a ligação dissulfeto em azul (–S–S–). .....	38
Figura 8. Representação dos segmentos de cadeias das fases amorfa e cristalina de um polímero semicristalino.....	42
Figura 9. Estrutura química da celobiose, unidade de repetição da celulose.....	43
Figura 10. Estruturas químicas da NC com diferentes graus de nitração: mononitrada (A), dinitrada (B) e trinitrada (C). .....	44
Figura 11. Esquema geral da nitração da celulose utilizando HNO <sub>3</sub> e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . .....	45
Figura 12. Esquema de degradação de uma NC trinitrada. ....	47
Figura 13. Estrutura química da unidade de repetição da PCL, elaborada utilizando o software ChemSketch® (acesso livre). .....	48
Figura 14. Estrutura química da unidade de repetição do PEG, elaborada utilizando o software ChemSketch® (acesso livre). .....	50
Figura 15. Representação gráfica das relaxações que ocorrem na fase amorfa: T <sub>γ</sub> , T <sub>β</sub> e T <sub>α</sub> (T <sub>g</sub> ), representadas pelas curvas de E', E'' e Tan δ. ....	55
Figura 16. Representação genérica do comportamento da T <sub>g</sub> de polímeros individuais e da miscibilidade entre esses polímeros por DSC. ....	56
Figura 17. Representação genérica do comportamento da T <sub>g</sub> na miscibilidade dos polímeros P1 e P2 por DMA para misturas miscíveis (A), parcialmente miscíveis (B) e imiscíveis (C). .....	56

Figura 18. Micrografias obtidas por MEV de misturas imiscíveis (A-B) e misturas miscíveis (C-D).....	58
Figura 19. A) Representação esquemática da interface sólido/líquido/gás com as respectivas energias interfaciais e ângulo de contato entre as fases líquida e sólida. B) Representação do comportamento da gota para valores de ângulo de contato com molhabilidade total ( $\theta \approx 0^\circ$ ), molhabilidade parcial ( $\theta < 90^\circ$ ) e ausência de molhabilidade ( $\theta > 90^\circ$ ). .....	61
Figura 20. Cálice de Licurgo contendo NPs de ouro e prata: iluminado pela frente, exhibe coloração verde (esquerda); iluminado por trás, coloração vermelha (direita).....	63
Figura 21. Exemplos de redução e estabilização de AgNPs: A) estabilização eletrostática entre AgNP e os grupos acetila do AC; B) redução de íons $\text{Ag}^+$ pelos grupos $-\text{OH}$ da NC; e C) estabilização de AgNP pelos grupos $-\text{OH}$ do PEG. ....	66
Figura 22. Representação da perturbação da densidade eletrônica em uma nanoesfera de prata devido à interação com o campo elétrico da radiação incidente, resultando na formação de um dipolo induzido. ....	67
Figura 23. Representação das principais formatos sintetizados para NPs não esféricas de Ag.....	67
Figura 24. Tipos de SPR observados para espectros de extinção (preto), absorção (vermelho) e espalhamento (azul) de AgNPs com diferentes formatos: A) esfera, B) cubo, C) tetraedro e D) octaedro.....	69
Figura 25. Representação esquemática dos mecanismos bactericidas das AgNPs, incluindo danos ao DNA, desnaturação de proteínas, inativação enzimática, desestabilização ribossômica, ruptura de membrana e indução de estresse oxidativo. ....	74
Figura 26. Filme formado sobre o <i>pocket</i> , após a evaporação dos solventes.....	85
Figura 27. Porta-amostra vazado utilizado na análise de filmes por DRX.....	86
Figura 28. A) Bases 1A, 1B, 2A, 2B e C. B) Filmes formados pelas Bases 1A, 1B, 2A, 2B e Base C sobre o vidro. C) Amostra de NC seca. ....	88
Figura 29. Unhas postiças recobertas com as Bases 1A, 1B, 2A, 2B e Base C, imersas em tubos de ensaio contendo água destilada.....	89
Figura 30. Gotas das amostras Base 1A, Base 1B, Base 2A, Base 2B, Base C e água, com os respectivos ângulos de contato medidos sobre a superfície de acrílico, utilizada como substrato para simular unhas postiças. ....	91

Figura 31. Teste de citotoxicidade (MTT) para células L929 tratadas com as Bases 1A, 1B, 2A, 2B e Base C. Gráfico de concentração ( $\mu\text{g/mL}$ ) versus percentual de células viáveis. O controle de crescimento celular corresponde a 100% de viabilidade. ....	94
Figura 32. Espectros de FTIR das Bases 1A e 2B, com destaque para as bandas características dos polímeros NC e PCL, comparadas à Base C. ....	96
Figura 33. Espectros de FTIR das Bases 2A e 2B, com destaque para as bandas características dos polímeros NC, PCL e PEG300, comparadas à Base C. ....	96
Figura 34. Curvas TGA obtidas das amostras NC, PCL, PEG300, Bases 1A, 1B, 2A, 2B e Base C. ....	99
Figura 35. Curvas DTG das amostras: A) NC e Base C; B) Bases 1A, 1B, 2A, 2B, PCL e PEG300. ....	99
Figura 36. Curvas DTA apresentando: A) eventos exotérmicos das amostras NC, Base C, Base 1A, Base 1B, Base 2A e Base 2B; e B) eventos endotérmicos das amostras PCL e PEG300. ....	101
Figura 37. Curva de DSC da NC, com taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . ....	102
Figura 38. Curva de DSC da PCL, com taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . ....	103
Figura 39. Curva de DSC do PEG300, com taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . ....	103
Figura 40. Curva de $\text{Tan } \delta$ da NC obtida por DMA, adquirida a uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e frequência de 1 Hz. ....	105
Figura 41. Curva de $\text{Tan } \delta$ da PCL obtida por DMA, adquirida a uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e frequência de 1 Hz. ....	105
Figura 42. Curva de $\text{Tan } \delta$ do PEG300 obtida por DMA, adquirida a uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e frequência de 1 Hz. ....	106
Figura 43. Curvas de $\text{Tan } \delta$ das amostras Bases 1A, 1B, 2A, 2B e Base C obtidas por DMA, adquiridas a uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e frequência de 1 Hz. ....	107
Figura 44. Curvas de $E'$ das amostras Bases 1A, 1B, 2A, 2B e Base C obtidas por DMA, adquiridas a uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e frequência de 1 Hz. ....	108
Figura 45. Esquema ilustrativo da interação intermolecular entre NC, PCL e PEG300. ....	109
Figura 46. Padrões de difração de raios X da NC e PCL. ....	110
Figura 47. Padrões de difração de raios X das Bases 1A, 1B, 2A, 2B e Base C. ....	111
Figura 48. Micrografias obtidas por MEV da NC com magnificação de 2.500x (A, B, C e D) e 10.000x (E e F). Seção transversal (A, B, C e E) e seção superior (D e F). ....	112

Figura 49. Micrografias obtidas por MEV da Base C com magnificação de 2.500x (A, B e C) e 10.000x (D, E e F). Seção superior (A e F) e seção transversal (B, C, D e E).....	113
Figura 50. Micrografias obtidas por MEV da Base 1A com magnificação de 2.500x (A) e da Base 1B com magnificação de 2.500x (B), 5.000x (C) e 10.000x (D). Seção superior (A, B e D) e seção transversal (C).....	114
Figura 51. Micrografias obtidas por MEV da Base 2A com magnificação de 2.500x (A) e 10.000x (B) e da Base 1B com magnificação de 2.500x (C e D) e 10.000x (E e F). Seção transversa (A, C e E) e seção superior (B, D e F).....	115
Figura 52. Formulações preparadas com diferentes quantidades de PCL para a medida do IR.....	116
Figura 53. Comportamento linear do IR em função do aumento da quantidade de PCL nas formulações (0% a 36,11%).....	117
Figura 54. Colorações obtidas nas sínteses de AgNPs: A) Base + NaOH, B) NP-1B1, C) NP-1B2, D) NP-2B1 e E) NP-2B2.....	118
Figura 55. Espectros na região do UV-Vis das amostras: Base 1B, Base 2B, NP-1B1, NP-1B2, NP-2B1 e NP-2B2.....	119
Figura 56. Micrografias obtidas por MET da amostra NP-1B1 (20 nm e 150.000x).	121
Figura 57. Micrografias obtidas por MET da amostra NP-1B2 (20 nm e 150.000x).	121
Figura 58. Micrografias obtidas por MET da amostra NP-2B1 (20 nm e 150.000x).	122
Figura 59. Micrografias obtidas por MET da amostra NP-2B2 (20 nm e 150.000x).	122
Figura 60. Histogramas com a distribuição de comprimento das AgNPs sintetizadas: A) NP-1B1, B) NP-1B2, C) NP-2B1 e D) NP-2B2.....	123
Figura 61. Perfil de altura das amostras NP-1B1, NP-1B2, NP-2B1 e NP-2B2.....	125
Figura 62. Imagens topográficas das amostras: A) NP-1B1, B) NP-1B2, C) NP-2B1 e D) NP-2B2. As linhas brancas foram utilizadas para a obtenção do perfil de altura e dos cálculos de rugosidade.....	126
Figura 63. Espectros de FTIR da Base 1B e suas respectivas AgNPs: NP-1B1 e NP-1B2, e da Base 2B e suas respectivas AgNPs: NP-2B1 e NP-2B2.....	128
Figura 64. Espectros Raman das amostras A) Base 1B, NP-1B1 e NP-1B2; B) Base 2B, NP-2B1 e NP-2B2.....	130
Figura 65. A) Curvas TGA e DTA da Base 1B, NP-1B1 e NP-1B2; B) Curvas TGA e DTA da Base 2B, NP-2B1 e NP-2B2.....	132
Figura 66. Curvas DTG das AgNPs: NP-1B1, NP-1B2, NP-2B1 e NP-2B2.....	133

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais componentes utilizados nos esmaltes de unha ao longo dos anos, divididos em: solventes, formadores de filme, resinas, plastificantes e outros .....	20
Tabela 2. Sistemas de aplicação da NC: binário, ternário e quaternário. ....	22
Tabela 3. Valores do grau de substituição (GS) e da porcentagem de nitrogênio das NCs mononitrada, dinitrada e trinitrada.....	47
Tabela 4. Estudos sobre a miscibilidade entre polímero-polímero e polímero-plastificante com base na $T_g$ . ....	57
Tabela 5. Dados obtidos por diferentes autores em variadas condições experimentais para a síntese de AgNPs.....	72
Tabela 6. Quantidades em massa (g) de NC, PCL e PEG300, bem como quantidades em volume (mL) de acetato de etila, acetato de n-butila, diacetona álcool e isopropanol utilizadas nas formulações das Bases 1A, 1B, 2A e 2B. ....	80
Tabela 7. Proporções de polímero/ $Ag^+$ (m/m) e quantidades de NaOH e $AgNO_3$ utilizadas nas sínteses das nanopartículas NP-1B1, NP-1B2, NP-2B1 e NP-2B2. ...	83
Tabela 8. Valores das massas (g) das unhas recobertas com as Bases 1A, 1B, 2B e Base C antes da imersão em água (dia 0) e após cinco dias (dia 5), incluindo a porcentagem final da massa remanescente e o respectivo desvio padrão (n=3).....	90
Tabela 9. Dados obtidos a partir de medições de molhabilidade (tensão superficial ( $Y_{lv}$ ), ângulo de contato ( $\theta_y$ ), volume da gota, superfície da gota e superfície de contato) para as amostras: Bases 1A, 1B, 2A, 2B, Base C, água e DIM sobre a superfície acrílica. ....	92
Tabela 10. Valores de SFE das amostras: Bases 1A, 1B, 2A, 2B, Base C, PEG300 e água sobre acrílico. ....	93
Tabela 11. Viabilidade celular das Bases 1A, 1B, 2A, 2B e Base C nas concentrações de 100, 200, 400, 800, 1.600 e 3.200 $\mu g/mL$ .....	94
Tabela 12. Principais bandas de absorção (em $cm^{-1}$ ) identificadas para NC, PCL, PEG300, Bases 1A, 1B, 2A, 2B e Base C.....	98
Tabela 13. Valores obtidos a partir dos picos de máxima taxa para perda de massa e transição térmica, conforme registrado nas curvas DTG e DTA para NC, PCL, PEG300, Bases 1A, 1B, 2A, 2B e Base C.....	101

Tabela 14. Valores de IR para as 10 formulações em função da porcentagem de PCL (0% a 36,11%).....	116
Tabela 15. Parâmetros de rugosidade: $S_a$ (rugosidade da altura média aritmética), $S_q$ (rugosidade quadrática média), $S_{sk}$ (assimetria), $S_{ku}$ (curtose) e $S_y$ (rugosidade da altura pico a pico) das amostras NP-1B1, NP-1B2, NP-2B1 e NP-2B2.....	126
Tabela 16 – Valores obtidos a partir dos picos máximos de degradação registrados nas curvas DTG e DTA das amostras Base 1B, NP-1B1, NP-1B2, Base 2B, NP-2B1 e NP-2B2.....	131

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AA – Copolímero de ácido adípico/neopentil glicol/anidrido trimelítico
- a.C. – Antes de Cristo
- AC – Acetato de celulose
- AFM – Microscopia de força atômica (*atomic force microscopy*)
- AgNP – Nanopartícula de prata
- AH – Ácido húmico
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- ATBC – Acetil tributil citrato
- BBP – Benzil butil ftalato (*benzyl butyl phthalate*)
- COVs – Compostos orgânicos voláteis
- DAC – Dermatite alérgica de contato
- DBP – Dibutilftalato (*dibutyl phthalate*)
- d.C. – Depois de Cristo
- DEP – Dietilftalato (*diethyl phthalate*)
- DEHP – Di(2-etilhexil)ftalato (*di(2-ethylhexyl)phthalate*)
- DIM – Diiodometano
- DMA – Análise dinâmico-mecânica (*dynamic mechanical analysis*)
- DMEM – *Dulbecco's Modified Eagle's Medium*
- DMP – Dimetilftalato (*dimethyl phthalate*)
- DPP – Difenil fosfato (*diphenyl phosphate*)
- DSC – Calorimetria exploratória diferencial (*differential scanning calorimetry*)
- DRX – Difractometria de raios X
- DTA – Análise térmica diferencial (*differential thermal analysis*)
- DTG – Primeira derivada da curva TGA
- EG – Etileno glicol
- EMA – Metacrilato de etila (*ethyl methacrylate*)
- FDA – *Food and Drug Administration*
- FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier transform infrared spectroscopy*)
- GS – Grau de substituição
- HEMA – 2-hidroxietil metacrilato

HPC – Hidroxipropilcelulose

HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência (*high performance liquid chromatography*)

HPMC – Hidroxipropilmetilcelulose

IR – Índice de refração

L929 – Células de Fibroblastos

MMA – Metacrilato de metila

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

NC – Nitrocelulose

NP – Nanopartícula

OWRK – *Owens, Wendt, Rabel e Kaelble*

PA – Copolímero de anidrido ftálico/anidrido trimelítico/glicol

PCL – Poli( $\epsilon$ -caprolactona)

P.E. – Ponto de ebulição

PEG – Polietileno glicol

PEO – Óxido de polietileno (*polyethylene oxide*)

PHBH – Poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi hexanoato)

PLA – Ácido polilático (*polylactic acid*)

PMMA – Polimetilmetacrilato

PVA – Álcool polivinílico (*polyvinyl alcohol*)

PVC – policloreto de vinila (*polyvinyl chloride*)

PVP – Polivinilpirrolidona

SCCS – Comitê Científico para Segurança do Consumidor (*Scientific Committee on Consumer Safety*)

SFE – Energia livre de superfície (*surface free energy*)

SNC – Sistema nervoso central

SPR – Ressonância de plasmons de superfície (*surface plasmon resonance*)

TGA – Análise termogravimétrica (*thermogravimetric analysis*)

TPP – Trifenil fosfato (*triphenyl phosphate*)

TSFR – Resina de tolueno-sulfonamida formaldeído (*toluene sulfonamide-formaldehyde resin*)

UV – Ultravioleta

UV-Vis – Ultravioleta-Visível

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\text{HNO}_3$  – Ácido nítrico

$\text{H}_2\text{SO}_4$  – Ácido Sulfúrico

$\theta_Y$  – Ângulo de contato

$2\theta$  – Ângulo de espalhamento de raios X

$S_{sk}$  – Assimetria (parâmetro de rugosidade para AFM)

$S_{ku}$  – Curtose (parâmetro de rugosidade para AFM)

$\delta$  – Deformação de ligação (FTIR)

$\nu$  – Frequência de estiramento (FTIR)

$\text{NaOH}$  – Hidróxido de sódio

$\text{NO}_2^+$  – Íon nitrônio

$\mu\text{m}$  – Micrômetro

$E'$  – Módulo de armazenamento (DMA)

$E''$  – Módulo de perda (DMA)

$\text{nm}$  – Nanômetro

$\text{AgNO}_3$  – Nitrato de prata

$\text{cm}^{-1}$  – Número de onda

$S_a$  – Rugosidade da altura média aritmética (parâmetro de rugosidade para AFM)

$S_y$  – Rugosidade da altura pico-pico (parâmetro de rugosidade para AFM)

$S_q$  – Rugosidade quadrática média (parâmetro de rugosidade para AFM)

$\text{Tan } \delta$  – Tangente de perda (DMA)

$T_c$  – Temperatura de cristalização

$T_m$  – Temperatura de fusão

$T_\alpha$  – Transição alfa (DMA)

$T_\beta$  – Transição beta (DMA)

$T_\gamma$  – Transição gama (DMA)

$T_g$  – Transição vítrea

## RESUMO

A nitrocelulose desempenhou um papel fundamental no desenvolvimento dos esmaltes de unha desde a década de 1920, consolidando-se como polímero formador de filme. Devido à sua elevada temperatura de transição vítrea, tornou-se necessário o uso de resinas e plastificantes para melhorar a maleabilidade e a adesão do filme. Desde a década de 1940, entretanto, tais aditivos vêm sendo associados a efeitos tóxicos e sensibilizantes, impulsionando a busca por alternativas mais seguras e sustentáveis, um desafio que persiste em 2024. Este estudo propôs a substituição desses aditivos por poli( $\epsilon$ -caprolactona) e polietilenoglicol, polímeros biocompatíveis e biodegradáveis com potencial plastificante, cuja aplicação conjunta com a nitrocelulose ainda não havia sido explorada. A poli( $\epsilon$ -caprolactona) também foi investigada como resina termoplástica, em virtude de sua capacidade de formar filme em associação à nitrocelulose. Foram elaboradas quatro formulações experimentais de bases transparentes (Bases 1A, 1B, 2A e 2B), comparadas a uma amostra de nitrocelulose pura e a uma base hipoalergênica comercial (Base C). As formulações foram avaliadas quanto à resistência à água, molhabilidade e citotoxicidade, apresentando desempenho comparável ou superior à Base C, com destaque para os ensaios de biocompatibilidade, nos quais exibiram menores índices de citotoxicidade. A interação e a miscibilidade entre os polímeros foram confirmadas por análise mecânico-dinâmica, que demonstrou redução significativa da temperatura de transição vítrea, variando de 30,5 °C a 40,0 °C, em comparação à nitrocelulose pura (107,5 °C) e à Base C (34,0 °C), evidenciando o efeito plastificante da poli( $\epsilon$ -caprolactona) e do polietilenoglicol. A miscibilidade também foi corroborada por difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e análise do índice de refração. Visando o potencial terapêutico dos esmaltes como veículos para liberação de substâncias ativas, nanopartículas de prata foram sintetizadas *in situ* nas Bases 1B e 2B, selecionadas em função dos melhores resultados obtidos nos ensaios preliminares. A formação das nanopartículas foi confirmada pela alteração da coloração das soluções, que adquiriram tonalidades amareladas, e pela presença de bandas de absorção características na região de 444–448 nm, detectadas por espectroscopia UV-Vis. A análise por microscopia eletrônica de transmissão revelou nanopartículas predominantemente esféricas, com tamanhos entre 5 e 50 nm. Os resultados demonstraram o potencial do uso combinado de poli( $\epsilon$ -caprolactona) e polietilenoglicol como alternativas seguras e eficazes aos plastificantes e resinas tradicionais em esmaltes de unha, contribuindo para o desenvolvimento de formulações menos tóxicas, com propriedades funcionais aprimoradas e perspectivas promissoras para aplicações terapêuticas inovadoras no tratamento de afecções ungueais.

**Palavras-chave:** Nitrocelulose. Poli( $\epsilon$ -caprolactona). Polietileno glicol. Esmalte de Unha. Nanopartículas de Prata.

## ABSTRACT

Nitrocellulose has played a fundamental role in the development of nail polishes since the 1920s, establishing itself as a film-forming polymer. However, due to its high glass transition temperature, the use of resins and plasticizers became necessary to improve the flexibility and adhesion of the film. Since the 1940s, these additives have been associated with toxic and sensitizing effects, driving the search for safer and more sustainable alternatives, a challenge that remains in 2024. This study proposed the replacement of these additives with poly( $\epsilon$ -caprolactone) and polyethylene glycol, biocompatible and biodegradable polymers with plasticizing potential, whose combined application with nitrocellulose had not yet been explored. Poly( $\epsilon$ -caprolactone) was also investigated as a thermoplastic resin, given its ability to form films in association with nitrocellulose. Four experimental formulations of transparent nail polish bases (Bases 1A, 1B, 2A, and 2B), were developed and compared to a sample of pure nitrocellulose and to a commercial hypoallergenic base (Base C). The formulations were evaluated for water resistance, wettability, and cytotoxicity, showing comparable or superior performance to Base C, particularly in biocompatibility assays, where lower cytotoxicity indices were observed. The interaction and miscibility between the polymers were confirmed by dynamic mechanical analysis, which demonstrated a significant reduction in glass transition temperature, ranging from 30.5 °C to 40.0 °C, compared to pure nitrocellulose (107.5 °C) and Base C (34.0 °C), evidencing the plasticizing effect of poly( $\epsilon$ -caprolactone) and polyethylene glycol. Miscibility was also corroborated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and refractive index analysis. Considering the therapeutic potential of nail polishes as delivery vehicles for active substances, silver nanoparticles were synthesized *in situ* in Bases 1B and 2B, selected based on the best results obtained in the preliminary assays. Nanoparticles formation was confirmed by the color change of the solutions, which acquired yellowish tones, and by the presence of characteristic absorption bands in the 444–448 nm region, detected by UV-Vis spectroscopy. Transmission electron microscopy revealed predominantly spherical nanoparticles with sizes ranging from 5 to 50 nm. The results demonstrate the potential of combining poly( $\epsilon$ -caprolactone) and polyethylene glycol as safe and effective alternatives to traditional plasticizers and resins in nail polish formulations, contributing to the development of less toxic products with improved functional properties and promising prospects for innovative therapeutic applications in the treatment of nail disorders.

**Keyword:** Nitrocellulose. Poly( $\epsilon$ -caprolactone). Polyethylene glycol. Nail polish. Silver Nanoparticles.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	17
1.1. Motivação:.....	17
Consumo de cosméticos no Brasil e a presença de componentes tóxicos nos esmaltes de unha .....	17
1.2. Revisão Bibliográfica .....	18
1.2.1. Histórico do esmalte de unha .....	18
1.2.2. Composição do esmalte de unha .....	19
1.2.3. Esmaltes de unha e a presença de componentes tóxicos .....	22
1.2.4. Esmaltes de unha “ <i>toxic-free</i> ” .....	26
1.2.5. Esmaltes tradicionais versus esmaltes à base de met(acrilatos)..	30
1.2.6. Exposição respiratória e descarte dos esmaltes de unha em geral	33
1.2.7. Principais legislações regulamentadoras de cosméticos .....	35
1.2.8. Esmaltes de unha tradicionais além da estética .....	36
1.2.9. Polímeros .....	40
1.2.9.1. Celulose e nitrocelulose (NC) .....	43
1.2.9.2. Poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) .....	48
1.2.9.3. Polietileno glicol (PEG) .....	49
1.2.9.4. Miscibilidade entre polímeros.....	50
1.2.9.5. Molhabilidade pelo ângulo de contato.....	60
1.2.10. Nanopartículas de prata (AgNPs) .....	62
1.2.10.1. Aplicação de AgNPs como fungicida e bactericida.....	73
1.2.10.2. AgNPs em esmaltes de unha .....	76
2. OBJETIVOS .....	78
2.1. Objetivo geral.....	78
2.2. Objetivos específicos .....	78
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	79

3.1.	Reagentes.....	79
3.2.	Formulação das bases para esmalte .....	79
3.3.	Testes nas bases de esmalte.....	80
3.4.	Síntese de nanopartículas de prata (AgNPs).....	82
3.5.	Caracterização .....	83
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	88
4.1.	Parte A: resultados e discussão das bases.....	88
4.1.1.	Testes nas bases de esmalte .....	89
4.1.1.1.	Resistência à água .....	89
4.1.1.2.	Ângulo de contato .....	91
4.1.1.3.	Citotoxicidade <i>in vitro</i> – MTT.....	93
4.1.2.	Espectroscopia de FTIR.....	95
4.1.3.	Análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) .....	98
4.1.4.	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	101
4.1.5.	Análise dinâmico-mecânica (DMA) .....	104
4.1.6.	Difração de raios X (DRX).....	109
4.1.7.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	111
4.1.8.	Índice de refração (IR) .....	115
4.2.	Parte B: resultados e discussão das AgNPs .....	117
4.2.1.	Espectroscopia no UV-Vis.....	118
4.2.2.	Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	120
4.2.3.	Microscopia de força atômica (AFM) .....	125
4.2.4.	FTIR.....	128
4.2.5.	Raman .....	129
4.2.6.	Análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) ....	131
5.	CONCLUSÃO .....	134
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	136

ANEXO A .....	161
ANEXO B .....	164

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Motivação:

### **Consumo de cosméticos no Brasil e a presença de componentes tóxicos nos esmaltes de unha**

Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosmético (ABIHPEC), a indústria cosmética é um dos setores mais relevantes da economia mundial e se mantém em constante ascensão. Em 2023, o Brasil recuperou a posição de terceiro maior mercado consumidor de cosméticos, após permanecer em quarto lugar desde 2014. Atualmente, o país fica atrás apenas dos Estados Unidos e da China, com faturamento total de R\$ 173,4 bilhões em 2024, segundo dados da Euromonitor Internacional. No segmento de esmaltes de unha, o Brasil ocupa a segunda posição mundial, com faturamento de R\$ 1,7 bilhão em 2020. O mercado de cuidados com as unhas é altamente competitivo e inovador. Nem mesmo a pandemia de Covid-19 reduziu seu crescimento; ao contrário, estimulou a prática do autocuidado, com mais pessoas adquirindo o hábito de pintar as próprias unhas em casa.<sup>1-3</sup>

Os esmaltes de unha existem desde a década de 1920. Há mais de 80 anos se reconhece que esses cosméticos contêm componentes tóxicos e alergênicos.<sup>4</sup> Os primeiros ingredientes prejudiciais identificados ficaram conhecidos como “trio tóxico”: resina de tolueno-sulfonamida formaldeído (TSFR, do inglês *toluene sulfonamide formaldehyde resin*), dibutilftalato (DBP, do inglês *dibutylphthalate*) e tolueno.<sup>2,4-6</sup> Com o passar dos anos, a indústria cosmética buscou alternativas mais seguras e desenvolveu os esmaltes “3-free” (ou “*toxic free*”), livres do trio tóxico e classificados como hipoalergênicos. A questão, porém, está longe de ser resolvida. Muitos esmaltes disponíveis no mercado ainda contêm substâncias potencialmente nocivas. Soma-se a isso a rotulagem inadequada desses cosméticos, que expõe consumidores sensíveis a reações adversas por falta de informação sobre a presença de alérgenos nas formulações.<sup>5-8</sup>

O uso dos esmaltes não se limita à estética. Estudos apontam aplicações terapêuticas, como o tratamento de doenças fúngicas,<sup>9-14</sup> a incorporação de cálcio e silício para fortalecimento das unhas<sup>15</sup> e até como proteção contra radiação ultravioleta em pacientes submetidos à quimioterapia.<sup>16</sup> Essa versatilidade demonstra o potencial do esmalte como veículo para diferentes finalidades. Nesse contexto, o desenvolvimento de uma base de esmalte composta por polímeros biocompatíveis e biodegradáveis ganha relevância, reduzindo riscos à saúde e impactos ambientais.

## **1.2. Revisão Bibliográfica**

### **1.2.1. Histórico do esmalte de unha**

A prática de colorir e adornar as unhas remonta à antiguidade, com as primeiras evidências datando de 5.000 a.C. Na China, no Egito e na Índia, os povos utilizavam folhas de *hena* para tingir as unhas em tons marrom-avermelhados.<sup>17,18</sup> Por volta de 4.000 a.C., escavações arqueológicas na Babilônia revelaram conjuntos de manicure em tumbas reais, incluindo tesouras e cortadores de unha em ouro maciço.<sup>17</sup> Já em 3.000 a.C., os chineses desenvolviam misturas à base de goma-arábica, cera de abelha, clara de ovo, gelatina e pétala de flores para aplicar nas unhas. Mais do que uma questão estética, o cuidado com as unhas simbolizava status social.<sup>17,18</sup>

No Egito, por exemplo, a realeza exibia unhas em tons vibrantes de vermelho, enquanto o povo comum utilizava cores mais discretas. Rainhas como Nefertiti (cerca de 1.300 a.C.) e Cleópatra (cerca de 50 a.C.) eram conhecidas por suas unhas impecavelmente pintadas, cada qual com sua tonalidade preferida: Nefertiti mantinha unhas vermelho-rubi e Cleópatra usava tons ferrugem.<sup>17</sup> Durante a Idade Média (séculos X a XV), o pudor da época restringia cores fortes nas unhas. A pintura era associada à vaidade, e a preferência era mantê-las curtas e naturais, apenas hidratadas com óleos e cremes.<sup>19</sup> Ao longo da história, a prática de colorir as unhas refletiu a cultura, a posição social e as crenças de cada povo.

O desenvolvimento dos esmaltes modernos ocorreu apenas em 1920, impulsionado pelo avanço das indústrias automotivas e pela descoberta da nitrocelulose (NC) como polímero formador de filme. Durante a Primeira Guerra Mundial (1914–1918), diferentes fontes de NC foram exploradas para a fabricação de explosivos. Com o tempo, verificou-se que a NC era solúvel em solventes orgânicos, formando uma solução transparente chamada "laca". Essa descoberta revolucionou a indústria de tintas automotivas, e devido à secagem rápida e durabilidade, a laca de NC rapidamente substituiu as tintas à base de óleo e contribuiu para a criação do esmalte de unha moderno.<sup>18-20</sup>

Em 1930, Charles Revson incorporou pigmentos à laca transparente, originando o primeiro esmalte colorido. O sucesso foi tão grande que, em 1932, foi fundada a Revlon Cosméticos, uma das maiores empresas do setor até hoje.<sup>18-21</sup> A adaptação da NC para a indústria cosmética marcou o início de uma nova era no mercado de beleza, consolidando o esmalte de unha como um dos produtos mais populares e consumidos globalmente.

### **1.2.2. Composição do esmalte de unha**

A base do esmalte de unha (sem qualquer componente para conferir cor ou efeito), mesmo após décadas de evolução, mantém os mesmos grupos de componentes utilizados inicialmente: solventes (~70%), polímeros formadores de filme (~15%), resinas termoplásticas (~7%) e plastificantes (7%). Nos esmaltes coloridos, adicionam-se pigmentos (<1%) e agentes de suspensão ( $\leq 1\%$ ).<sup>16,18,21-23</sup> A Tabela 1 apresenta os principais componentes utilizados na base dos esmaltes ao longo do tempo, excluindo pigmentos e agentes de suspensão.

**Tabela 1.** Principais componentes utilizados nos esmaltes de unha ao longo dos anos, divididos em: solventes, formadores de filme, resinas, plastificantes e outros.

<b>Solventes</b>	Acetato de etila, acetato de butila, acetato de propila, álcool etílico, álcool butílico, álcool isopropílico, diacetona álcool (4-Hidroxi-4-metil-2-pentanona), tolueno, xileno, benzeno e heptano.
<b>Formadores de Filme</b>	NC, metacrilatos, butirato de polivinila, acetato de celulose, etilcelulose, acetato propionato de celulose, acetato butirato de celulose, copolímero de acrilato/estireno.
<b>Resinas</b>	TSFR, tosilamida/resina epóxi, aril-sulfonamida-formaldeído, resinas aril-sulfonamida-epóxi, resina de 4-metilbenzeno sulfonamida, resinas alquídicas, resinas de poliéster, resinas de poliuretano, poliamidas, copolímeros de acrilato/metacrilato, copolímero de acrilato/estireno, anidrido ftálico/anidrido trimelítico/copolímero de glicol, copolímero de ácido adípico/neopentil glicol/anidrido trimelítico, copolímero de anidrido ftálico/glicerina/decanoato de glicidila, polivinil butiral, diisobutirato de trimetil pentanil e isobutirato de acetato de sacarose.
<b>Plastificantes</b>	Cânfora, DBP, dioctil ftalato, trifenil fosfato, fosfato de tricresil, acetil tributil citrato, dibenzoato de trimetil pentanodiila, diisobutirato de trimetil pentanila, etil tosilamida, adipato de diisobutil, glicerol, carbonato de glicerol e dibenzoato de dipropilenoglicol.
<b>Outros</b>	Benzofenonas 1 e 3, octocrileno, drometrisol trisiloxano, pantotenato de cálcio, pantenol, borosilicato de cálcio e sódio, ácido cítrico, biotina, tocoferol, gluconato ferroso, sílica, dimeticona, tetraisostearato de pentaeritritila, acetato de tocoferil, cisteína, pantotenato de cálcio e dimetil oxobenzo dioxasilano.

A NC permanece como o principal formador de filme na maioria dos esmaltes, apesar de não ser mais utilizada em pinturas automotivas.<sup>2,20</sup> A formação do filme depende principalmente da evaporação dos solventes em que a NC está dissolvida. Essa mistura desempenha papel crucial, conferindo homogeneidade, viscosidade adequada, nivelamento do filme e controle da velocidade de secagem. A combinação de solventes com diferentes pontos de ebulição (P.E.) garante a formação de um filme uniforme, resistente e livre de imperfeições, como bolhas.<sup>2,20,21</sup>

Para formar uma camada homogênea de polímero sobre a unha, o esmalte precisa secar de forma equilibrada. Os solventes são classificados conforme seu P.E., em: solventes de secagem rápida (ou leves), solventes de secagem intermediária (ou médios) e solventes de secagem lenta (ou pesados). Além disso, podem ser categorizados pela função na formulação, principalmente quanto à capacidade de dissolver a NC: solventes ativos (verdadeiros), co-solventes e diluentes (não solventes).<sup>20,24-26</sup>

Classificação dos solventes quanto ao P.E.:

- **Solventes de secagem rápida (P.E. <100 °C):** reduzem a viscosidade e aceleram a secagem inicial, por exemplo, acetato de etila (77 °C);
- **Solventes de secagem intermediária (100 °C < P.E. <140 °C):** favorecem o alastramento e nivelamento do esmalte, por exemplo, acetato de n-butila (126,5 °C);
- **Solventes de secagem lenta (P.E. >140 °C):** aumentam a aderência antes da secagem completa, por exemplo, diacetona álcool (167,9 °C).<sup>2,20,24-26</sup>

Classificação dos solventes quanto à função:

- **Solventes ativos:** são considerados solventes verdadeiros por dissolverem a NC, formando soluções homogêneas. Os mais utilizados são acetato de etila, acetato de n-butila e diacetona álcool;<sup>2,20,23-26</sup>
- **Co-solventes:** apresentam ação limitada sobre a solubilidade da NC, mas atuam em sinergia com os solventes ativos; o álcool isopropílico (82,5 °C) é o mais comum;<sup>20,24,25</sup>
- **Diluentes:** não dissolvem a NC, auxiliam na formação do filme e reduzem custos; os hidrocarbonetos aromáticos, como o tolueno (110,6 °C), foram amplamente utilizados.<sup>2,20,24,25</sup>

A NC não é usada isoladamente, pois o filme resultante é rígido, quebradiço e pouco aderente às unhas. Para alcançar flexibilidade e boa adesão, a NC é combinada em sistemas binários, ternários ou quaternários, conforme a Tabela 2.<sup>20,21,24</sup>

**Tabela 2.** Sistemas de aplicação da NC: binário, ternário e quaternário.

<b>Sistema</b>	<b>Componentes</b>
Binário	NC + plastificante
Ternário	NC + plastificante + resina
Quaternário	NC + plastificante + resina A + resina B

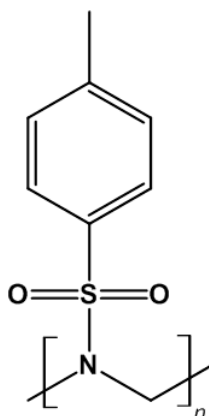
Sistemas ternários e quaternários são os mais comuns na formulação de esmaltes de unha, combinando NC com plastificantes para conferir flexibilidade e resinas termoplásticas para melhorar aderência.<sup>18,20,21,24</sup> O principal desafio do setor é o uso de plastificantes e resinas considerados tóxicos ou sensibilizantes.<sup>21,27</sup>

### 1.2.3. Esmaltes de unha e a presença de componentes tóxicos

Cosméticos para unhas estão frequentemente associados ao desenvolvimento de dermatite alérgica de contato (DAC), manifestando-se por reações cutâneas nas unhas ou em outras áreas do corpo, podendo apresentar sintomas semelhantes a doenças sistêmicas.<sup>22,28,29</sup> Em 1997, Sainio alertava que esmaltes continham componentes tóxicos e alergênicos, um problema conhecido há mais de 50 anos.<sup>27</sup> Inicialmente, esses componentes foram denominados “trio tóxico”, associados à presença de TSRF, DBP e tolueno. Ao longo do tempo, outras substâncias foram identificadas como potencialmente tóxicas e sensibilizantes.

#### Resina de tolueno-sulfonamida formaldeído (TSFR)

A resina TSFR (Figura 1) é um exemplo clássico de substância presente nos esmaltes, associada a reações alérgicas. Obtida pela condensação entre p-tolueno-sulfonamida e formaldeído,<sup>30</sup> a resina foi introduzida nos esmaltes no final da década de 1930, consolidando-se como a resina termoplástica de primeira escolha durante muitos anos. Em 1940, os primeiros casos de DAC relacionados ao seu uso foram identificados. Durante décadas, a TSFR se manteve como o alérgeno mais investigado, estando incluída nos principais testes padrão de dermatologia.<sup>27,31-33</sup>



**Figura 1.** Estrutura química da resina TSFR, elaborada utilizando o software ChemSketch® (acesso livre).

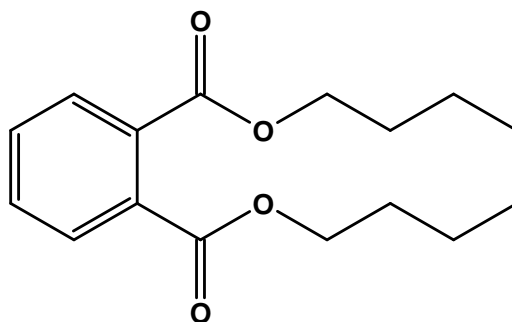
A segurança da TSFR foi questionada devido ao formaldeído residual, classificado como cancerígeno. Isso levou ao declínio do uso desde a década de 1990.<sup>5,6</sup> Em resposta às crescentes preocupações com a saúde dos consumidores, em 2015, o Comitê Científico para a Segurança do Consumidor da União Europeia (SCCS, do inglês *Scientific Committee on Consumer Safety*) estabeleceu limites mais rigorosos para a concentração de formaldeído em produtos para unhas, reduzindo-a de 5% para 2,2% em endurecedores, visando diminuir casos de alergias.<sup>34</sup> O formaldeído é o ingrediente ativo nas bases fortalecedoras de unhas e pode desencadear DAC em indivíduos sensibilizados, mesmo em concentrações tão baixas quanto 0,006%.<sup>22,28</sup>

A busca por alternativas seguras permanece um desafio. Resinas como poliéster, epóxi, acrílicas e acetato butirato de celulose foram exploradas para substituir a TSFR, mas estudos indicam que ainda apresentam alto potencial alergênico.<sup>16,22,35,36</sup> A TSFR foi proibida em produtos cosméticos na Europa em 2022, exceto para conservantes que liberam formaldeído gradualmente. É obrigatório indicar a presença de formaldeído quando a concentração ultrapassa 0,05%. O SCCS reconhece que concentrações inferiores a 0,05% podem sensibilizar alguns indivíduos e propõe reduzir o limite para 0,001% para maior proteção.<sup>37</sup>

### **Dibutilftalato (DBP)**

No início dos anos 2000, o DBP (Figura 2) foi inserido nas formulações como plastificante devido à sua excelente interação com a NC. Um estudo mostrou que,

mesmo após 40 anos de armazenamento, um filme de NC com DBP mantinha a mesma quantidade inicial do plastificante, evidenciando sua estabilidade na matriz polimérica.<sup>38</sup> O DBP foi o plastificante mais utilizado na indústria de esmaltes de unha. Estudos em animais identificaram toxicidade para os sistemas reprodutivo e de desenvolvimento.<sup>4,5,39</sup> Em 2001, o Relatório Nacional sobre Exposição Humana a Produtos Químicos Ambientais registrou níveis elevados de ftalatos excretados por mulheres em idade reprodutiva. No entanto, os ftalatos presentes em cosméticos não foram considerados prejudiciais à saúde, pela falta de evidências científicas. A FDA (*Food and Drug Administration*) considerou mínimo os riscos reprodutivos associados à exposição aos ftalatos.<sup>40</sup>



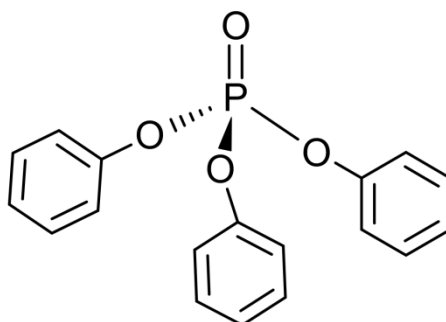
**Figura 2.** Estrutura química do plastificante DBP, elaborada utilizando o software ChemSketch® (acesso livre).

Estudos crônicos em animais confirmaram que ésteres de ftalato, como o DBP, causam toxicidade reprodutiva e de desenvolvimento, levando a monitoramento do seu uso em cosméticos pela FDA. Dados sobre efeitos em humanos são escassos e controversos, dividindo opiniões: alguns especialistas consideram seguro nas concentrações atualmente utilizadas, outros defendem a eliminação, apontando potenciais riscos à saúde. O uso de DBP foi proibido na União Europeia em 2004 e em alguns estados dos EUA devido ao potencial risco reprodutivo, carcinogenicidade e alterações na função tireoidiana.<sup>5,6,41</sup>

Além do DBP, a Agência de Proteção Ambiental da Califórnia (EPA, do inglês *Environmental Protection Agency*) definiu outros ftalatos como "poluentes prioritários de monitoramento", incluindo o dimetilftalato (DMP, do inglês *dimethyl phthalate*), dietilftalato (DEP, do inglês *diethyl phthalate*), benzilbutilftalato (BBP, do inglês *benzyl butyl phthalate*) e di(2-etilhexil)ftalato (DEHP, do inglês *di(2-ethylhexyl)phthalate*). A

presença de DEP nos esmaltes é outra questão preocupante, e seu uso também foi proibido em cosméticos na União Europeia em 2004. O DEP pode provocar efeitos adversos na saúde reprodutiva e causar distúrbios metabólicos. Considerado um possível carcinogênico humano, o DEP é mais eficientemente absorvido por ingestão ou inalação do que por contato dérmico, devido às suas características químicas.<sup>5,39</sup>

Para substituir o DBP, o plastificante em ascensão foi o trifenil fosfato (TPP, do inglês *triphenyl phosphate*), representado na Figura 3. No entanto, estudos indicam que o TPP pode atuar como um desregulador endócrino, interferindo na função tireoidiana.<sup>5,41-43</sup> Além disso, a exposição ao TPP tem sido associada à toxicidade reprodutiva, com potencial para reduzir a fertilidade masculina. Embora os dados sobre a toxicidade do TPP em humanos sejam limitados, o plastificante foi incluído na atual lista de desreguladores endócrinos do *The Endocrine Disruption Exchange*, devido ao seu potencial risco à saúde humana.<sup>7,44</sup>

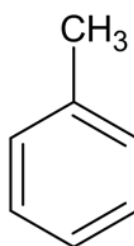


**Figura 3.** Estrutura química do plastificante TPP, elaborada utilizando o software ChemSketch® (acesso livre).

Após a absorção, o TPP é rapidamente metabolizado em difenil fosfato (DPP, do inglês *diphenyl phosphate*), seu principal metabólito, e excretado na urina.<sup>7,44</sup> O DPP é conhecido por causar distúrbios hormonais, além de apresentar potencial carcinogênico e neurotóxico. Estudos em mulheres demonstraram um aumento significativo nos níveis urinários de DPP após a aplicação de esmaltes contendo TPP. Dez horas após a aplicação, todos os voluntários apresentaram um aumento de sete vezes nas concentrações de DPP, que atingiram seu pico entre 20 e 48 horas após o uso do esmalte.<sup>45</sup>

## Tolueno

O tolueno (Figura 4) era amplamente utilizado como diluente nas formulações de esmaltes, atuando na regulação da taxa de evaporação e da viscosidade do produto, mas sofreu declínio desde a década de 1990, quando o *California Air Resources Board* impôs restrições ao seu uso. As restrições ocorreram em virtude dos efeitos adversos à saúde associados ao tolueno, incluindo a toxicidade aos sistemas nervoso central (SNC), reprodutivo, cardiovascular e respiratório, além de seu potencial carcinogênico e teratogênico.<sup>4,21,34,46</sup>



**Figura 4.** Estrutura química do tolueno, elaborada utilizando o software ChemSketch® (acesso livre).

### 1.2.4. Esmaltes de unha “*toxic-free*”

A partir de 2006, a indústria de cosméticos passou a comercializar esmaltes rotulados como “*3-free*”, indicando a ausência de formaldeído e/ou TSFR, DBP e tolueno.<sup>5,6</sup> Essa nova geração de esmaltes chegou às prateleiras como formulações “hipoalergênicas” e rapidamente ganhou popularidade. No entanto, a substituição do chamado “trio tóxico” não garantiu a completa ausência de substâncias com potencial tóxico ou alergênico. Ao longo dos anos, outros componentes utilizados nos esmaltes, como acrilatos, metacrilatos, resinas de poliéster, resinas epóxi, anidrido ftálico/anidrido trimelítico/copolímero de glicol (PA), copolímero de ácido adípico/neopentil glicol/anidrido trimelítico (AA), benzofenonas, cânfora (primeiro plastificante usado nos esmaltes), entre outros, foram identificados como potenciais sensibilizantes ou tóxicos.<sup>5,29,35,36,47,48</sup> As benzofenonas, comumente utilizadas como filtros ultravioleta (UV), são conhecidas por causar reações alérgicas, sendo um fator relevante a ser considerado na escolha do esmalte.<sup>16</sup>

Atualmente existem diversas variações para os rótulos dos esmaltes classificados como “n-free”, variando de 3-free até 16-free. Para as formulações com rótulos acima de 3-free, outros componentes estão ausentes, como cânfora, demais ftalatos, acetona, etil tosilamida, parabenos, xileno, TPP, resina epóxi, ingredientes de origem animal, bisfenol A, glúten, soja, gordura, entre outros. A verdade é que a rotulagem “n-free” se tornou uma estratégia de marketing. A inclusão de substâncias como glúten, soja e gordura em rótulos 'n-free' é questionável, uma vez que esses componentes não são tipicamente encontrados em formulações de esmaltes. A ausência de padronização dificulta a comparação entre produtos e a escolha de opções mais seguras pelos consumidores, pois um rótulo 5-free da marca “X” nem sempre se refere à exclusão dos mesmos componentes que um rótulo 5-free da marca “Y”.<sup>2,5,6</sup>

A inexistência de um procedimento de autorização prévia para comercialização de esmaltes por parte de órgãos reguladores impacta diretamente sua segurança. A principal questão em relação à composição desses produtos está na rotulagem inadequada. Estudos demonstram discrepância entre a lista de ingredientes informada nos rótulos e a composição real das formulações. A popularização de componentes tóxicos resultou em sua omissão nos rótulos, prejudicando o consumidor, que nem sempre consegue evitar a exposição a alérgenos, evidenciando que os rótulos de esmaltes nem sempre são confiáveis.<sup>5-7,32,49</sup>

Mendelsohn *et al.* (2016) investigaram os níveis de TPP em 10 esmaltes e quantificaram o plastificante em 8 amostras, sendo que em 2 delas o TPP não constava na lista de ingredientes. Esse resultado sugere que a porcentagem de esmaltes contendo TPP seja ainda maior, uma vez que os rótulos não informam todos os componentes.<sup>7</sup> Zhou *et al.* (2016) examinaram a presença de tolueno em 29 esmaltes e o componente foi detectado em 26 amostras.<sup>46</sup> No Brasil, Lazzarini *et al.* (2017) analisaram 25 marcas de esmaltes hipoalergênicos, nacionais e estrangeiras, e identificaram a presença de substâncias prejudiciais em 15 delas, incluindo resina epóxi (13 amostras), TSFR (11 amostras), formaldeído (2 amostras) e tolueno (1 amostra).<sup>32</sup>

Young *et al.* (2018) conduziram um estudo envolvendo esmaltes rotulados

como hipoalergênicos. Foram analisadas 40 amostras de 12 marcas distintas, e o TPP foi detectado em 25 delas, embora em 12 o TPP não estivesse listado no rótulo. O DEP foi identificado em 3 amostras que afirmavam ser isentas de ftalatos.<sup>5</sup> Voller *et al.* (2019) analisaram 29 esmaltes rotulados como isentos de formaldeído (3-free ou mais), mas detectaram o componente em quatro amostras.<sup>6</sup> Menezes *et al.* (2019) analisaram 57 amostras de esmaltes, incluindo marcas nacionais e internacionais, com rótulos 3-free, 4-free, 5-free e toxic-free, e encontraram resina TSFR e formaldeído em 52 amostras, ftalatos em 23, cânfora em 2, xileno em 8, benzofenona-1 em 9 e benzofenona-3 em 3 amostras.<sup>8</sup>

Tokumura *et al.* (2019) examinaram a concentração de plastificantes em 45 esmaltes adquiridos entre 2013 e 2018, identificando cânfora, TPP e DBP em 3, 3 e 1 amostras, respectivamente.<sup>42</sup> Lim *et al.* (2019) investigaram a presença de ftalatos em cosméticos coreanos, encontrando o DBP em 27 das 31 amostras de esmaltes analisadas.<sup>49</sup> No estudo de Heaton *et al.* (2019), o formaldeído só não foi detectado em 1 amostra, enquanto em 5 delas a concentração estava acima do limite de exposição recomendado.<sup>50</sup> Dural (2020) investigou a presença de 5 ftalatos em diferentes cosméticos, incluindo 18 amostras de esmaltes. O DMP foi identificado em 15 amostras, o DBP em 9, o BBP em 10, o DEP em 16 e o DEHP em 7 amostras de esmaltes.<sup>40</sup>

Tang *et al.* (2021) confirmaram a presença de DEP, DBP e TPP em 27% das marcas de esmaltes analisadas.<sup>41</sup> De acordo com Estill *et al.* (2021), em 2020 o TPP foi identificado em metade dos 1.500 esmaltes relatados no banco de dados de cosméticos do Grupo de Trabalho Ambiental. Em seu estudo, o TPP foi analisado por cromatografia líquida de ultraeficiência acoplada à espectrometria de massas (UPLC-MS) e estava presente em 8 dos 11 esmaltes analisados, sendo que em 3 amostras a concentração do plastificante era  $\geq 1\%$  em peso.<sup>43</sup> De acordo com dados enviados ao Departamento de controle de substâncias tóxicas da EPA, em 2021, o TPP foi detectado em mais de 1.100 cosméticos para unhas, variando entre 1-5%.<sup>51</sup>

Essa constante identificação de novas substâncias prejudiciais evidencia a complexidade da formulação de esmaltes e a dificuldade em garantir produtos completamente seguros. A substituição do “trio tóxico” levanta a preocupação de que

um produto químico prejudicial tenha sido substituído por outro igualmente nocivo, evidenciando o longo intervalo entre a identificação desses componentes até a implementação de suas restrições.<sup>5</sup> A seguir estão listados os principais agentes considerados tóxicos, alergênicos ou sensibilizantes que ainda podem estar presentes nos esmaltes de unha:

- **Tóxicos:** tolueno, xileno, formaldeído, cânfora, ftalatos (DBP, DEP, DEHP, BBP, entre outros) e TPP;<sup>5,6,41,44</sup>
- **Alergênicos ou sensibilizantes:** TSFR, formaldeído, cânfora, resinas epóxi, resinas de poliéster, resinas à base de acrilatos e metacrilatos, acetato butirato de celulose, PA, AA, benzofenonas e goma-laca.<sup>5,6,22,29,32,35</sup>

A substituição inicial de componentes como TSFR e DBP representou um desafio para a indústria cosmética, uma vez que ambos funcionavam muito bem com a NC. Cem anos se passaram e é improvável que a NC seja substituída, pois ainda se mantém presente na maioria das formulações de esmaltes até hoje,<sup>2,16,20,23,36,52</sup> além de ser considerada segura, segundo o *Cosmetic Ingredient Review Expert Panel*.<sup>34,53</sup> Em 1994, a NC foi relatada como um potencial sensibilizador, mas entre 1977 e 1983 apenas 1 caso de alergia ao polímero foi registrado em um total de 13.126 pacientes testados.<sup>54</sup>

De acordo com Fiume (2016), dados obtidos pela FDA em 2013 mostraram que, dentre 568 formulações de produtos para unhas analisadas, incluindo bases e esmaltes, 516 apresentaram quantidades significativas de NC. Em 410 dessas formulações, a quantidade de NC variava entre 13 e 22% da composição total. O autor também afirmou que a NC não causou efeitos tóxicos, carcinogênicos ou mutagênicos quando testada em animais, assim como não foi observada nenhuma irritação ou sensibilização quando testada em humanos, confirmando sua segurança em produtos cosméticos.<sup>55</sup>

Couteau, Papis & Coiffard (2016) identificaram a presença de NC em 65 marcas de esmaltes analisadas.<sup>16</sup> Young *et al.* (2018) examinaram 55 esmaltes classificados entre *3-free* até *13-free* e apenas uma amostra não continha NC como ingrediente.<sup>5</sup> Jimenez *et al.* (2021) também identificaram NC em 12 amostras de esmaltes de três marcas diferentes.<sup>23</sup> Dessa forma, é improvável que a NC seja

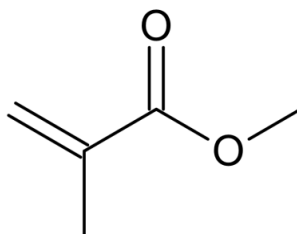
substituída como resina formadora de filme primário, devido ao seu baixo custo, ampla disponibilidade da matéria-prima e fontes renováveis (algodão e madeira).<sup>20,21</sup>

### 1.2.5. Esmaltes tradicionais versus esmaltes à base de met(acrilatos)

Além dos esmaltes tradicionais mencionados anteriormente, a indústria cosmética oferece uma variedade de produtos para unhas à base de acrilatos e metacrilatos, conhecidos como (met)acrilatos. Entre eles, destacam-se as unhas de gel, as unhas de acrílico e os esmaltes de gel, também chamados de esmaltes de longa duração. Os polímeros de (met)acrilato são formados por meio da polimerização de ésteres de acrílico (acrilato) e ácido metacrílico (metacrilato), cuja polimerização pode ocorrer de forma espontânea, na presença de moléculas catalisadoras, ou ser induzida por radiação UV ou por diodo emissor de luz (LED, do inglês *light emitting diode*).<sup>22,29,48,56-61</sup>

Os cosméticos para unhas à base de (met)acrilatos tornaram-se populares devido à sua elevada durabilidade em comparação aos esmaltes tradicionais. Enquanto os esmaltes tradicionais apresentam resistência limitada, geralmente inferior a sete dias, os esmaltes em gel podem permanecer intactos por até 15 dias. Já as unhas de gel e de acrílico oferecem durabilidade ainda maior, podendo manter-se em boas condições por mais de 30 dias sem a necessidade de retoques.<sup>29,48,62</sup>

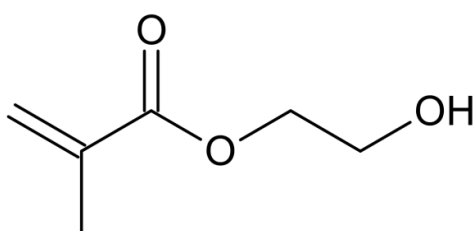
Embora, à primeira vista, os esmaltes à base de met(acrilatos) possam parecer a escolha ideal em relação aos esmaltes tradicionais, devido à ausência de alguns componentes considerados tóxicos e/ou sensibilizantes e à maior durabilidade, seu uso não é isento de riscos. Estudos demonstram que os (met)acrilatos são sensibilizadores potentes, podendo desencadear reações alérgicas. Além disso, seu uso prolongado tem sido associado a danos na estrutura das unhas, incluindo alteração do pH e enfraquecimento da lâmina ungueal.<sup>48,56,59-61,65-67</sup> O metacrilato de metila (MMA), representado na Figura 5, foi um dos primeiros monômeros amplamente utilizados na formulação desse tipo de produto para as unhas.



**Figura 5.** Estrutura química do MMA, elaborada utilizando o software ChemSketch® (acesso livre).

No entanto, devido ao seu potencial sensibilizante, sua aplicação foi gradativamente restringida. O MMA é conhecido por desencadear reações alérgicas severas, incluindo neuropatia e perda permanente das unhas, o que levou à sua proibição em 32 estados dos Estados Unidos e na União Europeia. Desde 1970, a FDA recomenda que o MMA não seja utilizado em sua forma líquida pura e, em 2003, seu uso em preparações cosméticas também foi proibido no Canadá.<sup>34,48,64</sup>

Para substituir o MMA, outros monômeros de metacrilato foram selecionados por serem considerados mais seguros. Contudo, a sensibilização associada a esses compostos continua amplamente documentada. Dentre eles, o hidroxietil metacrilato (HEMA), representado na Figura 6, foi apontado como o metacrilato mais frequentemente associado a reações alérgicas em testes de DAC, sendo considerado um marcador eficaz na triagem de sensibilizações a outros (met)acrilatos.<sup>48,56,59-61,65-67</sup>



**Figura 6.** Estrutura química do HEMA, elaborada utilizando o software ChemSketch® (acesso livre).

O aumento de casos de DAC associados ao uso de cosméticos para unhas à base de (met)acrilatos tem se tornado uma preocupação crescente. A sensibilização a esses compostos pode comprometer futuras intervenções médicas, aumentando o riscos de reações cruzadas, especialmente em pacientes expostos a produtos que contêm (met)acrilatos em diversas áreas. Esses monômeros estão presentes na medicina e odontologia, sendo utilizados em colas cirúrgicas, aparelhos auditivos,

sensores de glicose, curativos, próteses ortopédicas, lentes de contato, próteses dentárias, dentaduras, obturações, entre outros.<sup>57,59,60,64,65</sup>

A aplicação de esmaltes à base de (met)acrilatos exige uma etapa preparatória de lixamento da superfície ungueal para remover a oleosidade e promover melhor adesão do produto. O lixamento, frequentemente realizado com fresadoras, provoca desgaste na lâmina ungueal, podendo levar a danos estruturais. Relatos de afinamento e fragilidade das unhas após o uso desses cosméticos são comuns. Além disso, a remoção dos esmaltes em gel geralmente envolve o uso prolongado de acetona. O procedimento consiste em imergir as unhas no solvente por 10 a 20 minutos, com as pontas dos dedos envolvidas em papel alumínio para facilitar a remoção completa do esmalte. O uso prolongado da acetona compromete a integridade da lâmina ungueal, contribuindo para seu ressecamento e fragilização.<sup>29,60,62,70-73</sup>

Os impactos do uso de esmaltes em gel na saúde das unhas têm sido amplamente investigados. Chen *et al.* (2012) confirmaram a redução da espessura da lâmina ungueal após a aplicação desse tipo de esmalte, utilizando microscopia confocal reflexiva (MCR) e ultrassom. Ambas as técnicas evidenciaram o afinamento da unha, com redução de 20% medida por ultrassom e redução de quase 50% observada por microscopia.<sup>70</sup>

Além das alterações estruturais, mudanças no pH da unha também foram relatadas. Batory, Namiecinski & Rotsztejn (2018) avaliaram o pH das unhas em diferentes condições: sem esmalte, com esmalte tradicional, esmalte de gel, unhas de gel e unhas acrílicas. As unhas sem esmalte apresentaram pH médio de  $5,0 \pm 0,5$ , enquanto as unhas com esmalte tradicional registraram pH de 5,8. No entanto, as unhas com esmalte de gel, unhas de gel e unhas acrílicas apresentaram valores de pH significativamente mais elevados (6,77; 6,78 e 6,13, respectivamente). Estudos indicam que um pH ácido é essencial para manter o equilíbrio do microbioma da pele, enquanto valores superiores a 6,0 podem favorecer o desenvolvimento de infecções e aumentar a vulnerabilidade a danos na estrutura ungueal. Nesse contexto, o pH de 5,8 observado em unhas com esmalte tradicional se aproxima mais do pH natural da lâmina ungueal, contribuindo para a manutenção de sua integridade.<sup>71</sup>

Borowczyk & Głowacki (2021) identificaram alterações bioquímicas nas unhas submetidas ao uso contínuo de esmaltes em gel e unhas em gel, com foco na concentração de aminoácidos sulfurados essenciais para a integridade da lâmina ungueal, como cisteína e metionina. Após seis meses de uso desse tipo de manicure, os níveis médios desses aminoácidos reduziram em 22,1% e 36,5%, respectivamente. A diminuição desses componentes compromete as ligações dissulfeto, fundamentais para a resistência da unha, aumentando sua fragilidade. O estudo também constatou afinamento progressivo das unhas, com redução da espessura de  $0,50 \pm 0,12$  mm para  $0,46 \pm 0,12$ , efeito atribuído tanto ao lixamento necessário para a aplicação quanto ao processo de remoção do produto.<sup>72</sup>

Tanto os esmaltes tradicionais quanto os esmaltes à base de met(acrilatos) apresentam riscos potenciais, especialmente quanto à sensibilização. Embora os esmaltes tradicionais não sejam diretamente responsáveis por danos estruturais à lâmina ungueal, sua composição ainda pode conter substâncias tóxicas e alergênicas que comprometem a segurança do usuário. Diante disso, torna-se essencial o desenvolvimento de novas formulações biocompatíveis e biodegradáveis, visando não apenas minimizar os impactos à saúde, mas também promover maior sustentabilidade na indústria cosmética.

#### **1.2.6. Exposição respiratória e descarte dos esmaltes de unha em geral**

A exposição a componentes nocivos presentes nos esmaltes de unha não se restringe ao contato direto com as unhas ou a pele, mas também pode ocorrer por meio da inalação de vapores tóxicos, representando um risco significativo para profissionais da área, como manicures e pedicures. Esses profissionais estão frequentemente expostos a uma variedade de produtos químicos, incluindo compostos orgânicos voláteis (COVs) presentes na formulação tanto dos esmaltes tradicionais quanto dos esmaltes à base de (met)acrilatos, incluindo acetona, tolueno, acetato de etila, acetato de butila, álcool isopropílico, MMA, HEMA, ftalatos, TPP e formaldeído.<sup>43,50,74,75</sup>

A inalação prolongada desses compostos pode causar variados efeitos adversos à saúde, incluindo irritação da pele, olhos e vias respiratórias, além de

sintomas neurológicos, como tontura e dor de cabeça, decorrentes da depressão do SNC. Estudos também associam a exposição crônica a danos nos sistemas respiratório e reprodutivo, bem como a prejuízos hepáticos e renais. Além disso, alguns desses COVs estão relacionados a um risco aumentado de desenvolvimento de câncer, o que torna essencial a adoção de medidas preventivas, como ventilação adequada nos ambientes de trabalho e uso de equipamentos de proteção individual (EPIs).<sup>43,50,74,75</sup>

A quantidade limitada de pesquisas sobre a presença desses compostos no ambiente ocupacional torna a questão ainda mais preocupante. Um exemplo relevante é o estudo de Young *et al.* (2018), que demonstrou a persistência do DEP em ambientes internos por anos, mesmo em condições de ventilação adequada e após a remoção da fonte primária de emissão. Esse achado sugere que, para trabalhadores de salões de beleza, a inalação pode representar uma via de exposição mais significativa ao DEP do que o contato dérmico.<sup>5</sup> Além disso, a presença de substâncias proibidas ou restritas permanece um problema recorrente. Em um estudo conduzido por Zhong, Batterman & Milando (2019), o MMA foi detectado em 15 dos 17 salões analisados (88%), apesar de seu uso ser amplamente restrito. As concentrações encontradas atingiram até 36.000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , valor mais de 50 vezes superior ao limite de referência para exposição crônica por inalação, estabelecido em 700  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .<sup>75</sup>

Outro ponto crucial refere-se ao descarte inadequado desses produtos. Ainda existe uma lacuna significativa no conhecimento acerca da toxicidade dos componentes dos cosméticos para unhas e de seus impactos ambientais. As formas mais comuns de descarte incluem o envio para aterros sanitários junto ao lixo comum e o despejo direto na pia, o que pode resultar na contaminação dos corpos hídricos por meio do esgoto.<sup>76,77</sup> Apesar do uso generalizado dos esmaltes em escala global, os dados sobre a quantidade de substâncias químicas liberadas no ambiente permanecem escassos. O estudo de Felzenszwalb *et al.* (2019) simulou o descarte inadequado desses produtos e avaliou seus efeitos tóxicos em embriões de peixe-zebra. Os extratos lixiviados e solubilizados de esmaltes induziram toxicidade aguda, evidenciando os riscos que esses resíduos representam para o ecossistema aquático.<sup>76</sup>

Diante desse cenário, torna-se essencial o desenvolvimento de estratégias que mitiguem os impactos ambientais e ocupacionais dos esmaltes, incluindo regulamentações mais rigorosas, incentivo à adoção de formulações menos tóxicas e implementação de práticas adequadas para o descarte desses produtos.

### **1.2.7. Principais legislações regulamentadoras de cosméticos**

Para alinhar as regulamentações de cosméticos e ampliar a proteção ao consumidor, foi criado o *International Cooperation on Cosmetics Regulation (ICCR)*, que reúne Estados Unidos, União Europeia, Brasil, Japão e Canadá. A legislação europeia sobre produtos cosméticos é considerada a mais completa e serve como referência para outros países.<sup>78</sup> A Comissão da União Europeia estabeleceu o Regulamento de Cosméticos (CE) n.º 1223/2009, que determina que os esmaltes e demais cosméticos devem ser considerados seguros antes da comercialização. A responsabilidade pela avaliação de risco recai sobre a própria indústria, que deve assegurar a rotulagem correta, apresentando a lista de ingredientes em ordem decrescente de concentração (UE, 2009).<sup>79</sup> Além disso, as empresas precisam monitorar efeitos adversos e outras reclamações por meio de um sistema de cosmetovigilância.<sup>78</sup>

Nos Estados Unidos, a FDA regulamenta os cosméticos pelo *Federal Food, Drug and Cosmetic Act*. Embora haja restrições quanto ao uso de componentes com reconhecidos efeitos adversos, não há exigência de testes prévios de segurança ou de aprovação dos cosméticos antes da comercialização, exceto no caso de corantes e pigmentos. Assim, a autorregulação pela indústria desempenha papel central. Apesar de ser responsável pela regulamentação, a FDA não possui autoridade legal para retirar do mercado produtos que representem riscos à saúde.<sup>5,34,40,78</sup>

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) regulamenta o uso de substâncias químicas em cosméticos por meio de resoluções que definem os limites máximos permitidos em formulações. Cabe às indústrias seguir tais diretrizes ou substituir os componentes por alternativas menos prejudiciais.<sup>80-82</sup> Os esmaltes são classificados pela ANVISA como produtos de Grau 1, ou seja, produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes com propriedades básicas, cuja

comprovação de segurança não é exigida inicialmente, não havendo obrigatoriedade de informações detalhadas quanto ao modo de uso e restrições. Esses produtos não podem conter substâncias listadas na Lista Restritiva ou na Lista Negativa.<sup>83-85</sup> No entanto, o chamado “trio tóxico” (formaldeído, associado à TSFR, DBP e tolueno), é permitido pela ANVISA. A concentração máxima permitida no produto final é de 5% para formaldeído, 15% para DBP e 25% para tolueno.<sup>80-82</sup>

No Japão, a regulamentação não exige pré-aprovação de cosméticos antes da comercialização, cabendo aos fabricantes garantir a segurança dos produtos. Cada cosmético deve ser notificado antes da fabricação ou importação, permitindo sua identificação. O Canadá adota uma abordagem semelhante: não há pré-aprovação, mas é obrigatória a notificação para garantir rastreabilidade em casos de complicações. Ressalta-se que a notificação não implica aprovação pelo *Health Canada*. Desde 2011, o programa *Canada Consumer Product Safety* (CCPSA) supervisiona a regulamentação, estabelecendo que “*ninguém deve vender nenhum cosmético que contenha qualquer substância que possa causar danos à saúde do usuário quando o cosmético for usado*”.<sup>78</sup>

Apesar da existência de regulamentações, a escassez de estudos científicos robustos sobre a segurança dos componentes presentes em esmaltes representa um desafio significativo. Grande parte das informações disponíveis sobre reações adversas provém de relatos de casos isolados, o que limita a avaliação precisa dos riscos envolvidos e a implementação de medidas de preventivas adequadas.<sup>34,48,59,67</sup>

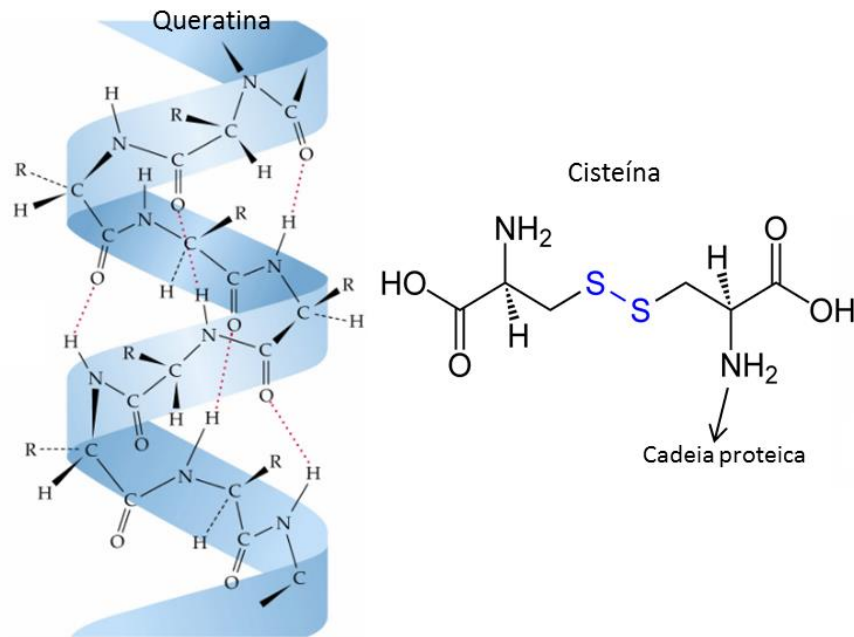
### **1.2.8. Esmaltes de unha tradicionais além da estética**

Por trás do apelo estético, os esmaltes de unha têm se mostrado promissores como veículos para a administração tópica de substâncias terapêuticas, visando à promoção da saúde ungueal. Essa nova aplicação explora a capacidade da lâmina ungueal de absorver fármacos, auxiliando no tratamento de diferentes condições, como fragilidade ungueal, micoses e infecções bacterianas.<sup>12,15,16,71</sup> A onicomicose, uma infecção fúngica que acomete aproximadamente 19% da população mundial, representa um desafio significativo para a saúde, sendo responsável por 50% das doenças ungueais.<sup>10-14,86</sup> O tratamento convencional baseia-se na administração de

antifúngicos orais, que apresentam limitações, como a necessidade de uso prolongado, ocorrência de efeitos colaterais sistêmicos e potencial risco de interações medicamentosas.<sup>86-88</sup> Já as formulações tópicas convencionais, como géis e cremes, são facilmente removidas pela lavagem, o que compromete sua eficácia terapêutica.<sup>86,89</sup>

A principal vantagem dos esmaltes de unha está na sua resistência mecânica e hidrofobicidade, características que tornam viável sua aplicação como matriz polimérica para a liberação de fármacos. Esse sistema possibilita a formação de um reservatório do medicamento sobre a unha infectada, permitindo uma liberação gradual e controlada.<sup>86,88-90</sup> Dessa forma, os esmaltes podem evitar as limitações das formulações tópicas convencionais e os riscos associados à administração sistêmica. No entanto, a estrutura queratinizada da lâmina ungueal constitui uma barreira natural à penetração de agentes químicos, limitando a eficácia do esmalte no tratamento.<sup>10,86,87,91</sup>

A queratina é uma proteína fibrosa constituída por 15 aminoácidos, dentre os quais a cisteína é o mais abundante. O grupo tiol ( $-SH$ ) presente na cisteína possibilita a formação de ligações dissulfeto ( $-S-S-$ ) covalentes entre cadeias polipeptídicas adjacentes, conferindo rigidez estrutural, elevada resistência mecânica e baixa permeabilidade à unha. A Figura 7 apresenta a estrutura da cisteína e da queratina. Essa elevada reticulação da matriz proteica da lâmina ungueal dificulta a difusão de moléculas hidrossolúveis e lipofílicas. Para que o medicamento atinja a dose terapêutica necessária e a infecção seja tratada de maneira eficaz, é fundamental superar essa barreira. Estratégias como o uso de intensificadores de permeação são frequentemente empregadas. Esses agentes atuam rompendo as ligações dissulfeto da queratina, facilitando a difusão do princípio ativo até o local da infecção.<sup>10,86,87,91,92</sup>



**Figura 7** - Representação da estrutura química da queratina, destacando a cisteína com a ligação dissulfeto em azul (-S-S-).

**Fonte:** Adaptada de Wang *et al.* (2016).<sup>92</sup>

Os esmaltes de unha contendo medicamentos representam uma abordagem inovadora para o tratamento da onicomicose. O primeiro produto comercializado foi o *Loceryl*®, lançado em 1992, cuja formulação contém Eudragit RL 100 como polímero formador de filme, amorolfina a 5% como princípio ativo, além de triacetato de glicerol, acetato de butila, acetato de etila e etanol. Em 1999, a FDA aprovou o *Penlac*®, que utiliza o poli(metil vinil éter/ácido maleico) butil monoéster como base polimérica e 8% de ciclopirox como agente antifúngico, além de acetato de etila e álcool isopropílico.<sup>93,94</sup> Uma revisão realizada por Akhtar, Sharma & Pathak (2016) concluiu que as formulações antifúngicas baseadas em esmaltes são estáveis e promissoras para o tratamento da onicomicose.<sup>86</sup> Šveikauskaitė & Briedis (2017) analisaram a influência de polímeros formadores de filme na liberação do cloridrato de naftifina e observaram que uma matriz contendo 15% de Eudragit RL100 permitiu a liberação de 98,5% do fármaco em seis horas.<sup>90</sup>

Outros estudos exploraram estratégias para aprimorar a permeabilidade do fármaco através da placa ungueal. Shah & Jobanputra (2017) desenvolveram um esmalte incorporando lipossomas de cloridrato de terbinafina, demonstrando que essa abordagem aumentou significativamente a penetração do medicamento e sua eficiência terapêutica.<sup>9</sup> Elezovic *et al.* (2020) formularam um esmalte à base de

Eudragit RS 100 e fluconazol, avaliando a influência de diferentes plastificantes (DBP, polietileno glicol 400 g·mol<sup>-1</sup> (PEG400) e propileno glicol) na permeabilidade do fármaco, destacando a importância da escolha dos excipientes na otimização da formulação.<sup>89</sup>

Pandit *et al.* (2020) desenvolveram um esmalte transparente contendo nitrocelulose, etilcelulose, acetato de etila, DBP, acetona e ácido salicílico como intensificador de permeação, além de extrato de *Cissus quadrangularis* como agente antifúngico. O esmalte demonstrou eficácia contra *Candida albicans* (*C. albicans*), sendo uma alternativa promissora para o tratamento da onicomicose.<sup>10</sup> Da mesma forma, Machado *et al.* (2021) incorporaram um derivado de quinolina ao esmalte tradicional, obtendo resultados positivos no combate a infecções ungueais.<sup>11</sup>

Souza *et al.* (2021) exploraram a incorporação de Anfotericina B em um esmalte transparente, visando aumentar a biodisponibilidade local do antifúngico. O estudo mostrou que 90% do conteúdo de Anfotericina B foi liberado em três horas, garantindo ação contra diversas cepas de *Candida spp.*<sup>12</sup> Vito *et al.* (2022) investigaram a eficácia de uma formulação de esmalte enriquecida com sete óleos essenciais com atividade antimicrobiana, utilizando um esmalte comercial “16-free” da Sally Hansen como base. Os resultados indicaram efeito preventivo e terapêutico contra doenças fúngicas.<sup>13</sup>

Além da ação antifúngica, o esmalte também foi estudado para fornecer elementos essenciais às unhas de pacientes diabéticos, com o objetivo de melhorar os danos causados pela doença. Um estudo confirmou que a aplicação tópica foi eficaz na entrega de cálcio e silício, auxiliando no fortalecimento das unhas.<sup>15</sup> Um estudo conduzido por Couteau, Papis & Coiffard (2016) investigou o efeito fotoprotetor de esmaltes em pacientes oncológicos submetidos à quimioterapia. O tratamento com quimioterápicos muitas vezes resulta em efeitos colaterais nas unhas<sup>16</sup> e muitos departamentos de oncologia recomendam a aplicação de uma a duas camadas de esmalte durante o período de tratamento e por cinco a seis semanas após o término da terapia. A pesquisa avaliou 59 esmaltes quanto à proteção UV e revelou que alguns apresentaram fator de proteção solar (FPS) superior a 500, oferecendo uma barreira eficaz contra a radiação, sendo os tons marrom e preto os mais eficazes. No entanto, não foi possível prever o efeito

fotoprotetor com base exclusivamente na coloração do esmalte.<sup>16,36</sup>

Os estudos mencionados evidenciam que os esmaltes possuem um potencial de aplicação que vai além do embelezamento tradicional. Os avanços na formulação desse produto indicam que ele pode desempenhar um papel essencial não apenas na estética, mas também na promoção da saúde e no cuidado das unhas, expandindo significativamente sua funcionalidade no mercado cosmético.

Conforme discutido no item 1.2.1, a NC é o polímero responsável pelo desenvolvimento dos esmaltes tradicionais. A indústria cosmética emprega uma ampla variedade de polímeros, que desempenham funções essenciais, como formação de filme, espessamento e umectação. Diante disso, o estudo aprofundado das propriedades desses materiais torna-se fundamental para qualquer modificação na composição dos esmaltes de unha.

### 1.2.9. Polímeros

Por definição, polímeros são macromoléculas constituídas por unidades repetitivas de baixa massa molecular, ligadas por meio de ligações covalentes. A unidade fundamental para síntese do polímero é o monômero. Dependendo de sua composição, os polímeros podem ser classificados em homopolímeros, quando formados por uma única unidade repetitiva, ou copolímeros, quando constituídos por duas ou mais unidades repetitivas distintas. De acordo com suas propriedades e aplicações, os polímeros podem ser divididos em **plásticos**, **elastômeros** (ou borrachas) e **fibras**. Quanto à origem, podem ser naturais ou sintéticos. Exemplos de polímeros naturais incluem a celulose, o amido, a queratina, a goma-laca e a seda, enquanto exemplos de polímeros sintéticos incluem a NC, a policaprolactona (PCL) e o polietileno glicol (PEG).<sup>95-97</sup>

Os **plásticos** são caracterizados pela capacidade de se tornarem fluidos quando submetidos ao calor e à pressão, permitindo seu processamento por moldagem. Existem dois tipos de plásticos:

- **Termoplásticos:** também conhecidos como plásticos flexíveis, podem ser moldados e remoldados diversas vezes, pois tornam-se fluidos quando

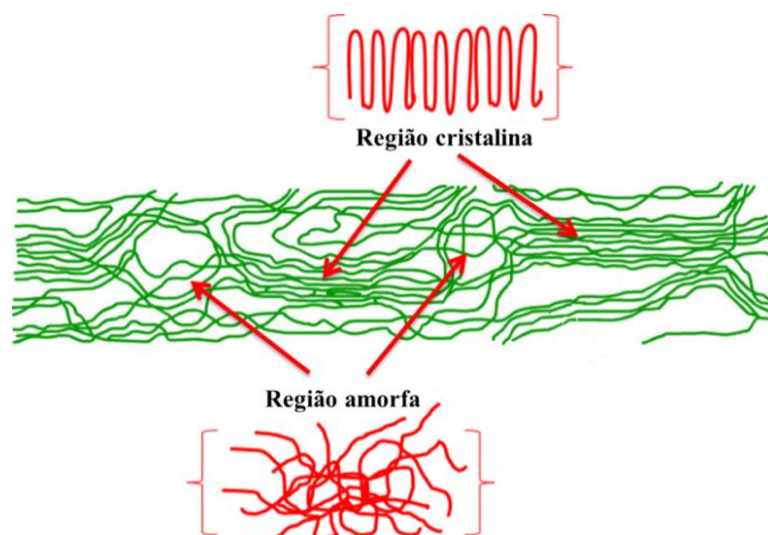
aquecidos. São polímeros fusíveis, solúveis e recicláveis. Exemplos comuns incluem o polietileno (PE), o polipropileno (PP) e a PCL.

- **Termorrígidos ou termofixos:** são plásticos rígidos que amolecem apenas uma vez com o aquecimento e, em seguida, passam por um processo de cura, no qual ocorre uma transformação química irreversível caracterizada pela formação de ligações cruzadas (reticulações). Após a cura, os termorrígidos assumem sua forma definitiva e não podem mais ser moldados. Novos aquecimentos não alteram seu estado físico, sendo, portanto, infusíveis, insolúveis e não recicláveis. Exemplos incluem a resina epóxi e a baquelite.<sup>95-97</sup>

Os **elastômeros**, também conhecidos como **borrachas**, são polímeros com elevada elasticidade, capazes de sofrer grandes deformações sem se romperem, alongando-se ao menos duas vezes em relação ao seu comprimento original e retornando rapidamente à forma inicial após a remoção da carga. Esse comportamento é atribuído à presença de cadeias poliméricas altamente flexíveis. Um exemplo clássico de elastômero natural é o látex, extraído da seringueira.<sup>95-97</sup>

As **fibras**, por sua vez, são polímeros que apresentam elevada razão comprimento/espessura, sendo compostas predominantemente por macromoléculas lineares dispostas longitudinalmente. Essa organização estrutural confere às fibras alta resistência mecânica, rigidez acentuada e boa estabilidade térmica. Um exemplo típico é a celulose.<sup>95-97</sup>

As propriedades dos polímeros são fortemente influenciadas por sua estrutura molecular e pelo arranjo de suas cadeias. Essas cadeias podem se organizar de forma desordenada e enovelada ao acaso, originando uma estrutura amorfa, ou se disporem de maneira regular e ordenada, formando regiões cristalinas. Dessa forma, os polímeros podem ser classificados como totalmente amorfos ou semicristalinos,<sup>96</sup> como ilustrado na Figura 8.



**Figura 8.** Representação dos segmentos de cadeias das fases amorfa e cristalina de um polímero semicristalino.

**Fonte:** Adaptada de Canevarolo (2006).<sup>96</sup>

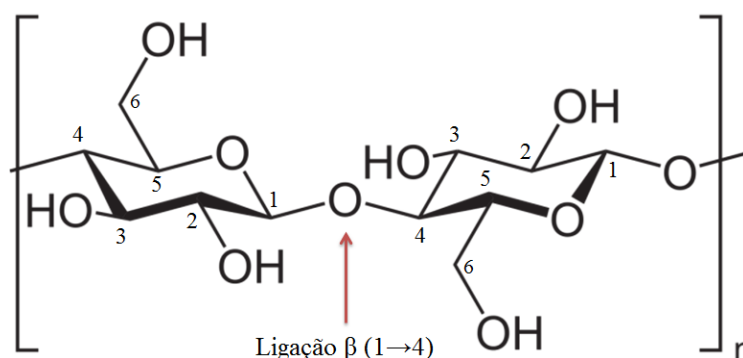
Devido ao fato de a fase amorfa ser formada por segmentos de cadeias poliméricas desordenados, que não cristalizam, ela não apresenta temperatura de fusão ( $T_m$ , do inglês *melting temperature*), mas sim temperatura de transição vítrea ( $T_g$ , do inglês *glass transition temperature*). A  $T_g$  é considerada uma das propriedades mais importantes dos materiais poliméricos, em virtude do comportamento marcadamente distinto que os polímeros apresentam acima e abaixo dessa temperatura. No estado vítreo, ou seja, abaixo da  $T_g$ , o polímero é rígido e quebradiço, semelhante ao vidro, pois os segmentos de suas cadeias encontram-se “congelados” em posições fixas. Assim, a  $T_g$  caracteriza a faixa de transição em que o polímero deixa de apresentar comportamento vítreo e passa a ser flexível, atingindo o estado elastomérico. O processo de transição associado à  $T_g$  fornece ao polímero energia interna suficiente para que as cadeias realizem movimentos translacionais e rotacionais, permitindo mudanças conformacionais significativas.<sup>96-98</sup>

Por outro lado, a fase cristalina é caracterizada por cadeias dispostas de forma ordenada, regular e repetitiva. Quanto maior a cristalinidade de um polímero, maiores serão suas propriedades de rigidez, estabilidade dimensional, resistência química, opacidade, além dos valores de  $T_m$  e  $T_g$ . Isso ocorre em razão da maior força coesiva proporcionada pelas interações intermoleculares mais eficazes entre as cadeias densamente empacotadas na fase cristalina. Em contrapartida,

propriedades como resistência ao impacto, alongação na ruptura e transparência óptica tendem a ser reduzidas, uma vez que estão mais associadas à fração amorfa do material polimérico.<sup>96-98</sup>

### 1.2.9.1. Celulose e nitrocelulose (NC)

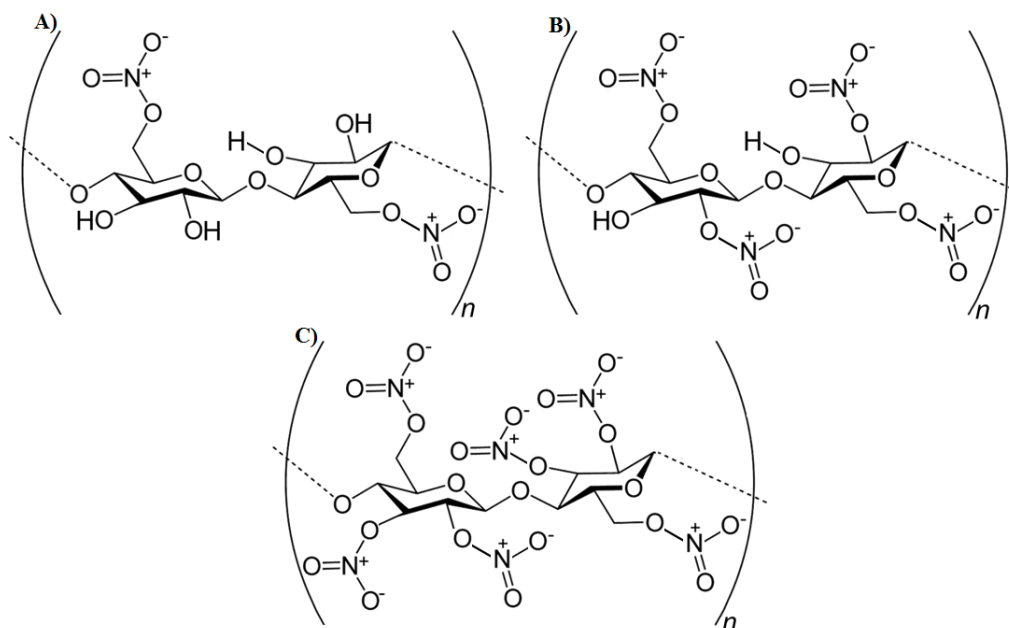
A celulose, matéria-prima fundamental para a produção da NC, é o biopolímero mais abundante e versátil encontrado na natureza, facilmente extraído das paredes celulares vegetais. Ela pertence à classe dos polissacarídeos naturais, nos quais as unidades repetitivas são formadas por carboidratos simples (açúcares). A celulose é apresentada estrutura linear, é um polímero semicristalino de elevada massa molecular, altamente higroscópico e insolúvel tanto em água quanto em solventes orgânicos. Sua unidade repetitiva é denominada celobiose, formada pela junção de duas moléculas de glicose ligadas por ligações glicosídicas  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) entre os átomos de carbono nas posições 1 e 4,<sup>99-101</sup> conforme ilustrado na Figura 9.



**Figura 9.** Estrutura química da celobiose, unidade de repetição da celulose.

**Fonte:** Adaptada de Cheung (2011).<sup>99</sup>

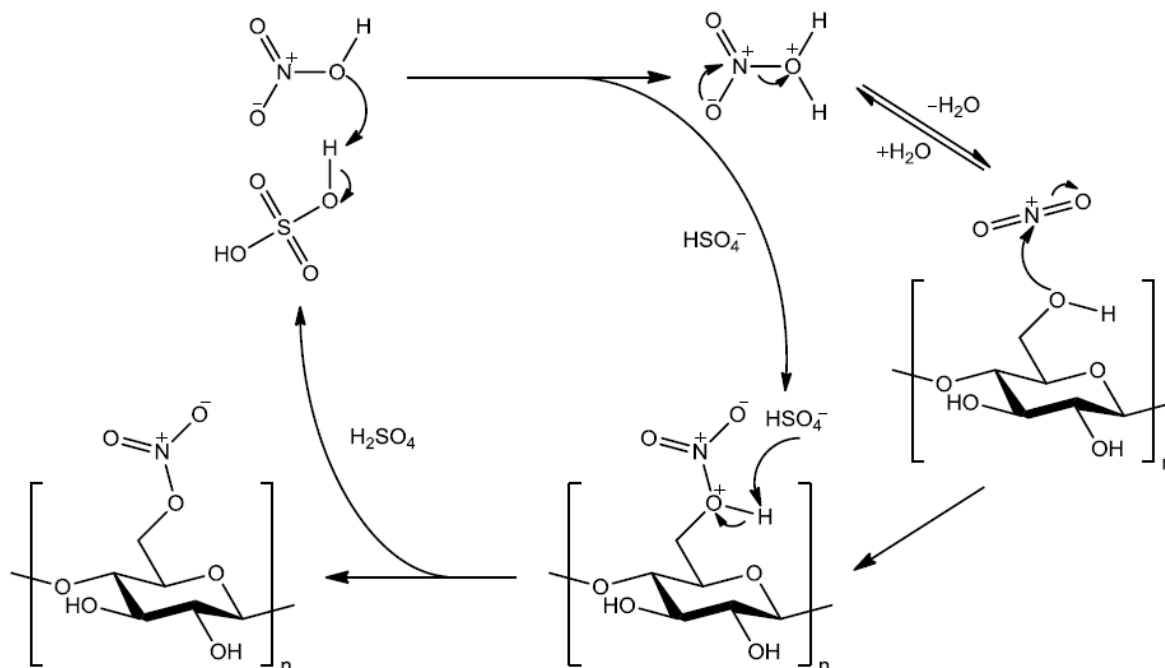
Cada molécula de glicose contém três grupos hidroxilas ( $-\text{OH}$ ), passíveis de reação de esterificação: um álcool primário na posição C6 e dois álcoois secundários nas posições C2 e C3. A substituição de um, dois, ou três hidrogênios desses grupos  $-\text{OH}$  por grupos nitro ( $-\text{NO}_2$ ) resulta em NC mononitrada, dinitrada ou trinitrada, respectivamente, gerando polímeros com diferentes graus de substituição (GS),<sup>99-101</sup> como representado na Figura 10.



**Figura 10.** Estruturas químicas da NC com diferentes graus de nitração: mononitrada (A), dinitrada (B) e trinitrada (C).

**Fonte:** Adaptada de Cheung (2011).<sup>99</sup>

A NC é obtida por meio da nitração da celulose proveniente da madeira ou do algodão, sendo o primeiro derivado de celulose sintetizado em laboratório.<sup>100</sup> sua síntese foi inicialmente descrita por Braconnot, em 1832, quando preparou um sólido inflamável a partir do tratamento da celulose bruta (polpa da madeira) com ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) concentrado (85% v/v), obtendo uma substância heterogênea denominada xiloidina, com teor de nitrogênio entre 4 e 5%, mas sem valor comercial. Posteriormente, em 1846, Schönbein sintetizou acidentalmente fibras de algodão altamente nitradas, contendo aproximadamente 13,9% de nitrogênio, ao reagir algodão com uma mistura de HNO<sub>3</sub> e ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) em diferentes proporções, originando o material conhecido como *guncotton*. De forma geral, a obtenção da NC ocorre por meio de uma reação de esterificação com uma mistura sulfonídrica de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub>,<sup>99-101</sup> conforme esquematizado na Figura 11.



**Figura 11.** Esquema geral da nitração da celulose utilizando  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Fonte: Cheung (2011).<sup>99</sup>

Na presença de um ácido mais forte, o  $\text{HNO}_3$  é prontamente protonado, liberando uma molécula de água e formando o íon nitrônio ( $\text{NO}_2^+$ ), que atua como agente nitrante, sendo altamente suscetível ao ataque nucleofílico. O  $\text{NO}_2^+$  reage com os grupos  $-\text{OH}$  localizados nos carbonos C2, C3 e C6 da celulose por substituição eletrofílica. A nitração de cada grupo  $-\text{OH}$  gera uma molécula de água como produto secundário, sendo necessário um agente desidratante para deslocar o equilíbrio da reação. Nesse processo, o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  exerce dupla função: liga-se à água formada e promove o intumescimento da celulose, aumentando o espaçamento intermolecular entre as cadeias e favorecendo a penetração do reagente.<sup>99,102</sup>

Após a reação de nitração, o produto é transferido para uma centrífuga, onde a maior parte da mistura sulfonídrica é removida. O produto centrifugado é então submetido a sucessivas lavagens até a completa eliminação dos resíduos ácidos e posteriormente estabilizado por fervura em autoclave. O processo segue com a desidratação por centrifugação, sendo a água residual substituída por uma solução de 25–30% de etanol e isopropanol em um procedimento denominado umectação. Esse tratamento torna a NC estável e segura para manuseio e transporte.<sup>24,100,102-104</sup>

A NC é um sólido branco que apresenta diversas características vantajosas,

tais como disponibilidade da matéria-prima, facilidade de processamento, insolubilidade em água, ampla solubilidade em solventes orgânicos, rápida eliminação do solvente após aplicação, baixo custo, ausência de odor, compatibilidade com diferentes polímeros e, adicionalmente, é considerada atóxica.<sup>55,105,106</sup> Sua fórmula química pode ser representada por  $[C_{12}H_{14}O_4(OH)_{6-x}(ONO_2)_x]_n$ , onde x corresponde ao número de grupos –OH substituídos por grupos nitrato (–ONO<sub>2</sub>). A taxa de reação varia conforme a posição da hidroxila, sendo a substituição na hidroxila primária do carbono C6 cerca de três vezes mais rápida do que nas hidroxilas secundárias dos carbonos C2 e C3. Esse comportamento ocorre devido ao menor impedimento estérico no C6, resultando em um estado de energia livre mais baixo.<sup>99,101,103,105</sup>

Ao longo dos anos, diferentes tipos de NC têm sido estudados e aplicados em diversas áreas, incluindo indústrias de tintas e revestimentos, além de usos bélicos e civis. A principal característica determinante para a aplicação comercial da NC é o seu teor de nitrogênio ou grau de substituição (GS). O GS corresponde ao número médio de grupos –OH substituídos por grupos –ONO<sub>2</sub> em cada unidade de glicose e pode ser calculado pela Equação 1.<sup>101</sup>

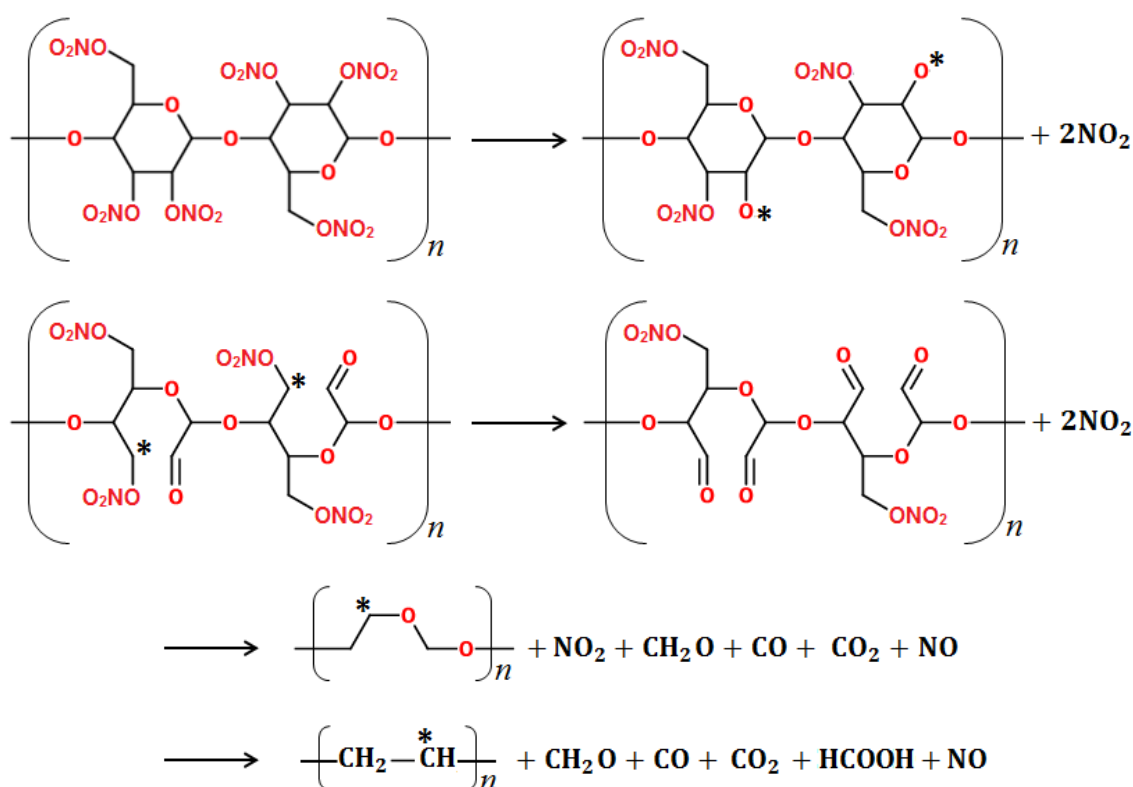
$$GS = \frac{3,6 \times \text{nitrogen content [\%]}}{31,13 - \text{nitrogen content [\%]}} \quad (\text{Eq. 1})$$

Tanto as propriedades físicas quanto as aplicações da NC dependem diretamente do teor de nitrogênio presente em sua estrutura. Para NC com teor de nitrogênio inferior a 12,5% (variando entre 10,8% e 12,3%), o polímero é amplamente utilizado como matéria-prima em tintas de impressão, lacas, vernizes, esmaltes de unha e adesivos, devido à sua boa solubilidade em solventes orgânicos, como acetatos e cetonas. À medida que o teor de nitrogênio aumenta, a solubilidade do polímero diminui. NC altamente nitrada (>12,5% de nitrogênio) é empregada na fabricação de propelentes e materiais explosivos, sendo, portanto, classificada como NC de grau explosivo.<sup>100,101,107,108</sup> Os valores de GS e da porcentagem de nitrogênio para a NC mononitrada, dinitrada e trinitrada estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Valores do grau de substituição (GS) e da porcentagem de nitrogênio das NCs mononitrada, dinitrada e trinitrada.

NC	GS	% de Nitrogênio
Mononitrada	1	6,76
Dinitrada	2	11,11
Trinitrada	3	14,15

Quanto maior o teor de nitrogênio na NC, maior será a quantidade de oxigênio presente em sua estrutura, o que aumenta seu potencial para combustão espontânea. A ignição espontânea da NC está associada ao acúmulo de calor durante a degradação do dióxido de nitrogênio, proveniente da quebra da ligação O–NO<sub>2</sub>. A cisão dessas ligações gera radicais livres, responsáveis pela ruptura do anel da celulose, levando à formação de compostos como grupos aldeídos, CO, CO<sub>2</sub>, NO e NO<sub>2</sub>, conforme ilustrado no esquema da Figura 12 de uma NC trinitrada.<sup>103,104,109</sup>



**Figura 12.** Esquema de degradação de uma NC trinitrada.

**Fonte:** Adaptado de Wei *et al.* (2018)<sup>103</sup> e Jin *et al.* (2015).<sup>109</sup>

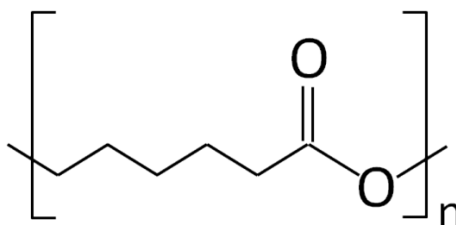
A NC utilizada na produção de filmes e vernizes passa por uma modificação física denominada plastificação, na qual plastificantes são incorporados para alterar

suas propriedades físicas. Os plastificantes atuam modificando as forças de Van der Waals entre as cadeias poliméricas, substituindo interações polímero-polímero por interações polímero-plastificante. Esse processo aumenta a mobilidade das cadeias, resultando na redução da  $T_g$  do material. Para que sejam eficazes, os plastificantes devem possuir baixa volatilidade, garantindo sua permanência na matriz polimérica ao longo da vida útil do produto. Essa característica é particularmente relevante em aplicações como esmaltes de unha, em que a retenção do plastificante é essencial para manter a flexibilidade do filme após a evaporação dos solventes. Além disso, a compatibilidade entre plastificante e polímero é crucial para assegurar o desempenho adequado da formulação.<sup>102,106,108</sup>

Nesse contexto, polímeros flexíveis com baixa  $T_g$ , como a PCL e o PEG, podem ser combinados com outros polímeros, como a NC, para reduzir a  $T_g$  da mistura e aprimorar suas características de flexibilidade e processabilidade.<sup>38,110,111</sup>

### 1.2.9.2. Poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL)

A PCL é um poliéster alifático linear semicristalino, composto por unidades repetitivas de hexanoato, Figura 13. Trata-se de um polímero altamente hidrofóbico, não tóxico, biocompatível, biodegradável e bioabsorvível, capaz de ser degradado tanto no organismo humano quanto em ambientes bióticos, por meio da hidrólise de suas ligações éster alifáticas. O polímero é aprovado pela FDA e destaca-se por sua boa estabilidade térmica e resistência mecânica.<sup>112-114</sup>



**Figura 13.** Estrutura química da unidade de repetição da PCL, elaborada utilizando o software ChemSketch® (acesso livre).

As propriedades da PCL a tornam altamente desejável para diversas aplicações, incluindo engenharia de tecidos (especialmente na fabricação de *scaffolds*, estruturas tridimensionais que servem de suporte para o crescimento e

regeneração de tecidos), curativos, sistemas de liberação controlada de fármacos e embalagens alimentícias.<sup>112-122</sup> Uma das principais características da PCL é seu baixo valor de  $T_g$ , extremamente inferior à temperatura ambiente, variando entre -50 °C e -72 °C.<sup>38,114,123-126</sup> Além disso, a PCL apresenta alta miscibilidade com uma ampla gama de polímeros, incluindo derivados de celulose, como a NC. Isso a torna uma alternativa viável em formulações de blendas poliméricas, com o objetivo de reduzir a fragilidade dos polímeros quando utilizados isoladamente.<sup>111,124,127</sup>

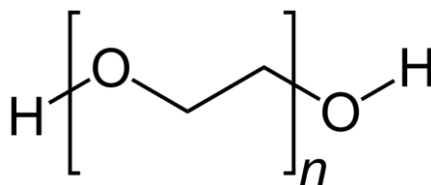
Diversos estudos demonstram a versatilidade e as vantagens da PCL em diferentes contextos. Abdelrazek *et al.* (2016) prepararam blendas de PCL e polimetilmetacrilato (PMMA), mostrando que a adição de PCL aumentou a estabilidade térmica das blendas.<sup>128</sup> Salmoria *et al.* (2017) utilizaram a PCL como vículo para a liberação controlada de ibuprofeno, evidenciando que a PCL retardou a liberação do fármaco, enquanto outros polímeros liberam o medicamento rapidamente.<sup>118</sup> Em outro estudo, Ivorra-Martinez *et al.* (2020) combinaram PCL com poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxihexanoato) (PHBH) para superar a fragilidade intrínseca do PHBH, melhorando a tenacidade e outras propriedades dúcteis do material. Amostras contendo 40% em peso de PCL apresentaram resistência ao impacto duas vezes maior que a do PHBH puro.<sup>129</sup>

Lin, Ni & Pang (2020) misturaram PCL com glucomanano konjac (KGM) para aplicação em embalagens alimentícias, obtendo boas propriedades mecânicas e excelente estabilidade térmica.<sup>120</sup> Pantic *et al.* (2024) investigaram *scaffolds* de PCL e quitosana como biomateriais na engenharia de tecidos, indicando seu potencial para cicatrização óssea, implantes ou dispositivos médicos de liberação controlada de medicamentos.<sup>130</sup>

### **1.2.9.3. Polietileno glicol (PEG)**

O PEG, ou polióxido de etileno (PEO), é um poliéter termoplástico de cadeia linear formado por unidades de óxido de etileno, com terminações em grupos hidroxila (Figura 14). O PEG é solúvel em água e em diversos solventes orgânicos, biocompatível, aprovado pela FDA e amplamente utilizado em aplicações como

lentes de contato, cosméticos, alimentos, tratamento de efluentes e como agente solubilizante de fármacos.<sup>131-133</sup>



**Figura 14.** Estrutura química da unidade de repetição do PEG, elaborada utilizando o software ChemSketch® (acesso livre).

O polímero apresenta ampla faixa de massas molares, o que influencia seu estado físico à temperatura ambiente: entre 200–800 g·mol<sup>-1</sup>, o PEG é líquido viscoso; entre 1.000–2.000 g·mol<sup>-1</sup>, semissólido; e acima de 2.000 g·mol<sup>-1</sup>, sólido.<sup>38,134-136</sup> Uma característica marcante do PEG é sua baixa T<sub>g</sub>, que varia de -98 °C a -17 °C, dependendo da massa molar. Essa propriedade, aliada à sua alta reatividade e capacidade de formar ligações de hidrogênio, faz do PEG um excelente plastificante, conferindo flexibilidade a diversos materiais.<sup>131-139</sup>

Vários estudos evidenciam a eficácia do PEG como plastificante e modificador de propriedades térmicas. Feng *et al.* (2017) modificaram a lignina com PEG-2.000 para melhorar suas propriedades termoplásticas, observando redução na T<sub>g</sub> da lignina de 164 °C para 123 °C com proporção de 2:1 (lignina/PEG).<sup>137</sup> Majumder *et al.* (2020) relataram redução significativa na T<sub>g</sub> do acetato de celulose (AC) com incorporação de PEG-200.<sup>138</sup>

Xia *et al.* (2021) demonstraram que a adição de 10% de PEG-800 em blendas de betume reduziu a T<sub>g</sub> de 59 °C para 42,4 °C.<sup>136</sup> Wang *et al.* (2021) produziram nanofibras de ácido polilático (PLA) com nanotubos de carbono, incorporando PEG-8.000, reduzindo a T<sub>g</sub> inicial de 63 °C para 50,5 °C e aumentando a ductibilidade das nanofibras.<sup>132</sup> Hu *et al.* (2022) incorporaram PEG-1.000 em resina epóxi, reduzindo a T<sub>g</sub> de 102 °C para 65 °C com 15% de PEG-1.000, melhorando as propriedades da matriz polimérica.<sup>131</sup>

#### 1.2.9.4. Miscibilidade entre polímeros

A solubilização de um polímero é um processo físico reversível no qual as cadeias poliméricas se dispersam em um solvente, formando uma solução homogênea. Esse processo ocorre em duas etapas principais. Na primeira, forma-se um gel, no qual as primeiras moléculas do solvente penetram entre as cadeias, causando inchamento. Na segunda etapa, ocorre a difusão de maior quantidade de solvente na massa polimérica, promovendo a desintegração do gel e a formação de uma solução homogênea, chamada solução verdadeira. Nesse estágio, o polímero adota uma conformação enovelada, considerada a estrutura mais estável. Para que essas etapas ocorram, é necessário que as estruturas químicas do polímero e do solvente sejam semelhantes, de modo que as interações polímero-solvente sejam mais fortes do que as interações entre as cadeias poliméricas.<sup>95,96</sup>

A solubilização entre polímeros, como em blendas poliméricas, pode ser compreendida de forma análoga à dissolução de um soluto em um solvente. O polímero em menor proporção é geralmente denominado soluto, enquanto o polímero predominante funciona como solvente. Blendas poliméricas são materiais obtidos pela mistura física de dois ou mais polímeros, visando produzir um material com propriedades superiores às dos polímeros isolados. A miscibilidade entre os componentes é crítica: uma blenda miscível não apresenta separação de fases.<sup>95-97</sup>

A miscibilidade entre polímero-solvente ou polímero-polímero depende das interações moleculares, e seu critério termodinâmico está baseado na energia livre de Gibbs da mistura ( $\Delta G_m$ ). Para que dois ou mais componentes sejam mutuamente solúveis, a termodinâmica exige que a energia livre de Gibbs seja negativa,<sup>95-97</sup> conforme a Equação 2:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde  $\Delta H_m$  e  $\Delta S_m$  representam a variação da entalpia e da entropia da mistura, respectivamente, e  $T$  é a temperatura absoluta. O termo  $T\Delta S_m$  é sempre positivo, pois há aumento da entropia da mistura. Para ocorrer a solubilização,  $\Delta H_m$  deve ser o menor possível;  $\Delta H_m < 0$  requer interações intermoleculares específicas, como ligações de hidrogênio ou interações dipolo-dipolo fortes.<sup>95-97</sup>

A miscibilidade entre polímeros é frequentemente avaliada pela determinação

da  $T_g$  das misturas, obtida por técnicas como Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC, do inglês *differential scanning calorimetry*), Análise Térmica Diferencial (DTA, do inglês *differential thermal analysis*) e Análise Dinâmico-Mecânica (DMA, do inglês *dynamic mechanical analysis*).<sup>95-98,140-142</sup> Vale destacar que os valores de  $T_g$  medidos por DSC/DTA podem diferir daqueles obtidos por DMA. Tanto o DSC quanto a DTA permitem identificar a  $T_g$  pela variação da capacidade calorífica ( $\Delta C_p$ ) da amostra, manifestando-se como um deslocamento da linha de base em formato de “s” no termograma. A capacidade calorífica ( $C$ ) é definida como a razão entre a quantidade de calor fornecido ( $Q$ ) e a variação de temperatura ( $\Delta T$ ),<sup>95,97</sup> conforme a Equação 3:

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad (\text{Eq. 3})$$

O DSC, adicionalmente, fornece informações quantitativas relacionadas às mudanças entálpicas do polímero. Já o DMA mede a  $T_g$  por meio da resposta viscoelástica do material, ou seja, pela variação das propriedades mecânicas em função da temperatura. Em razão disso, admite-se uma diferença aceitável de até 20 °C entre os valores de  $T_g$  obtidos por DSC/DTA e por DMA, sendo que os valores medidos por DMA geralmente aparecem em temperaturas mais elevadas.<sup>95-98,140,141</sup>

O comportamento mecânico dos materiais é caracterizado pela resposta à aplicação de tensão ( $\sigma$ ) ou deformação ( $\gamma$ ). Materiais de baixa massa molecular (não polimérico) podem ser descritos por dois modelos ideais: sólido elástico e líquido viscoso. O sólido elástico, ou sólido Hookeano, segue a lei de Hooke, estabelecendo relação linear entre tensão e deformação.<sup>95,98</sup> A equação fundamental que descreve esse comportamento é dada pela Equação 4:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde  $\sigma$  é a tensão aplicada,  $E$  é o módulo de elasticidade (ou módulo de Young) e  $\varepsilon$  é a deformação relativa. Em um material perfeitamente elástico, a deformação é diretamente proporcional à tensão aplicada e vice-versa. Esses materiais armazenam toda a energia sob forma de energia potencial e não apresentam escoamento. Além disso, a deformação sofrida por um sólido elástico é totalmente reversível, retornando à sua forma original após a remoção da força

externa. Por outro lado, o líquido viscoso, ou líquido Newtoniano, segue a lei de Newton, na qual a tensão aplicada está diretamente relacionada à taxa de cisalhamento por meio de uma propriedade intrínseca, a viscosidade.<sup>95,98</sup> A equação característica desse comportamento é apresentada na Equação 5:

$$\tau = \eta\gamma \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde  $\tau$  é a tensão de cisalhamento,  $\gamma$  é a taxa de cisalhamento e  $\eta$  é a viscosidade dinâmica. Diferentemente dos sólidos elásticos, os líquidos viscosos dissipam toda a energia mecânica aplicada na forma de calor, em um processo irreversível. Como resultado, esses materiais escoam quando submetidos a uma força externa e não retornam à configuração inicial após a remoção da tensão. Um material elástico, ao ser submetido à aplicação de uma tensão senoidal (Equação 6), respeitando seu limite de elasticidade linear, responderá imediatamente, sem atraso de tempo, através de uma deformação senoidal (Equação 7). Um exemplo clássico desse comportamento é a resposta de uma mola ideal, deformada dentro de seu limite elástico. Nesse caso, tensão e deformação estão em fase, ou seja, o ângulo de fase é nulo ( $\delta = 0^\circ$ ),<sup>95,98</sup> conforme:

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (\text{Eq. 6})$$

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (\text{Eq. 7})$$

Onde  $\sigma$  é a tensão,  $\gamma$  é a deformação,  $\sigma_0$  e  $\gamma_0$  são as amplitudes da tensão e da deformação, respectivamente;  $\omega$  é a frequência angular e  $t$  é o tempo. Por outro lado, um material viscoso, quando solicitado nas mesmas condições, apresentará uma resposta senoidal defasada em  $90^\circ$  ( $\delta = 90^\circ$ ) entre a tensão aplicada (Equação 8) e a deformação gerada (Equação 9).<sup>95,98</sup>

$$\sigma = \sigma_0 \text{cos}(\omega t) \quad (\text{Eq. 8})$$

$$\gamma = \gamma_0 \text{cos}(\omega t) \quad (\text{Eq. 9})$$

Materiais com comportamento puramente viscoso, como a água, são um exemplo extremo de total dissipação de energia na forma de calor, possuindo um amortecimento infinito. Já um material perfeitamente elástico não apresenta

qualquer dissipação de energia. Para materiais poliméricos, o comportamento é viscoelástico devido ao elevado comprimento das cadeias poliméricas. Os polímeros apresentam propriedades intermediárias entre um sólido elástico e um líquido viscoso, com ângulo de fase  $0^\circ < \delta < 90^\circ$ , resultando em dois módulos distintos: o módulo oriundo da componente da tensão que responde em fase com a deformação (módulo de armazenamento) e o módulo oriundo da componente da tensão que responde  $90^\circ$  fora de fase com a deformação (módulo de perda).<sup>95,98</sup>

O módulo de armazenamento ( $E'$ ) está relacionado à capacidade do material de armazenar energia durante a deformação, sendo uma medida reversível que representa a resposta elástica do material, conforme descrito na Equação 10. Já o módulo de perda ( $E''$ ) está relacionado à energia dissipada na forma de calor durante a deformação, sendo uma medida irreversível que representa a resposta viscosa,<sup>95,98,143</sup> conforme a Equação 11:

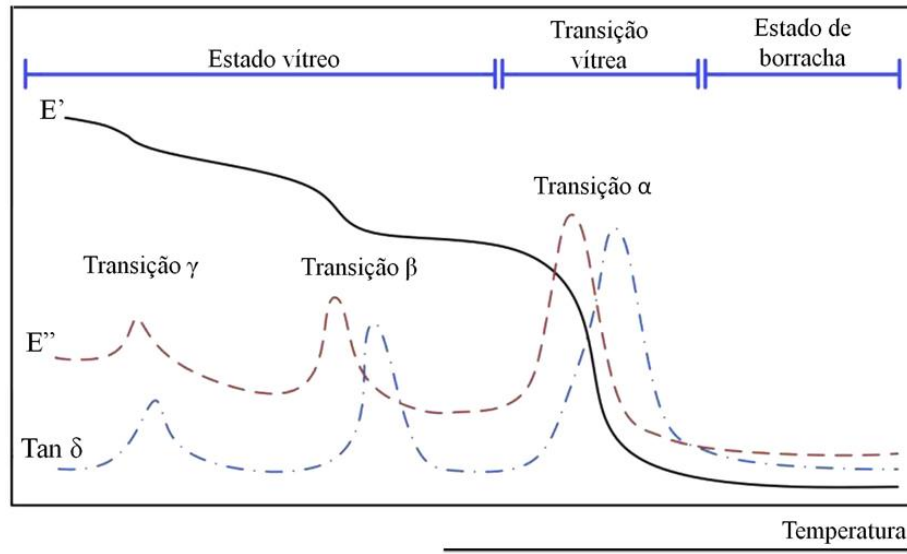
$$E' = (\sigma_0/\gamma_0)\cos\delta = E^*\cos\delta \quad (\text{Eq. 10})$$

$$E'' = (\sigma_0/\gamma_0)\sen\delta = E^*\sen\delta \quad (\text{Eq. 11})$$

Onde  $\sigma_0$  é a amplitude da tensão aplicada,  $\gamma_0$  é a amplitude da deformação e  $\delta$  é o ângulo de fase entre tensão e deformação. A razão entre os módulos de perda e armazenamento ( $E''/E'$ ) resulta em  $\tan \delta$ ,<sup>95,98,143,144</sup> definida na Equação 12, parâmetro denominado fator de perda ou *damping* (amortecimento mecânico):

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (\text{Eq. 12})$$

O  $\tan \delta$  expressa a eficiência do material em dissipar energia durante rearranjos moleculares, caracterizando a transição vítrea ( $T_g$ ). A  $T_g$  é identificada por uma mudança significativa nas propriedades mecânicas do polímero,<sup>95,98,143,144</sup> como demonstrado na Figura 15, onde são observadas as transições possíveis na fase amorfa.



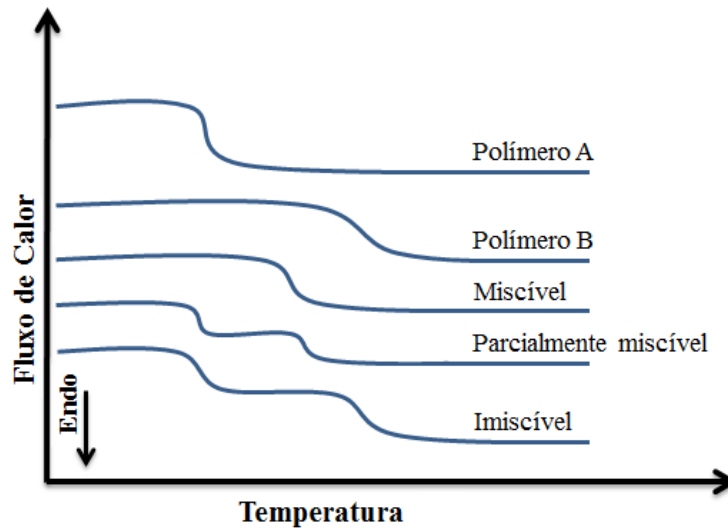
**Figura 15.** Representação gráfica das relaxações que ocorrem na fase amorfa:  $T_\gamma$ ,  $T_\beta$  e  $T_\alpha$  ( $T_g$ ), representadas pelas curvas de  $E'$ ,  $E''$  e  $\text{Tan } \delta$ .

**Fonte:** Adaptada de Feng & Guo (2016).<sup>144</sup>

A transição alfa ( $T_\alpha$ ) corresponde à  $T_g$ , enquanto as transições beta ( $T_\beta$ ) e gama ( $T_\gamma$ ) ocorrem abaixo da  $T_g$  e são denominadas transições sub- $T_g$ , uma vez que envolvem movimentos moleculares mais localizados. Isso ocorre porque, abaixo da  $T_g$ , a mobilidade das cadeias poliméricas é significativamente reduzida. Quando um polímero é aquecido a partir de temperaturas muito baixas, em que as moléculas estão fortemente comprimidas, as primeiras transições observadas estão relacionadas ao estado sólido. A  $T_\gamma$  está associada a movimentos de ligações localizados, como flexão, alongamento e movimentos das cadeias laterais. Em seguida, ocorre a  $T_\beta$ , à medida que a temperatura e o volume livre aumentam, permitindo que todas as cadeias laterais e grupos localizados disponham de espaço suficiente para se moverem. Após atingir a  $T_g$ , quando as cadeias da região amorfa começam a realizar movimentos de grande escala, o aquecimento contínuo conduz à  $T_m$ .<sup>98,141,143</sup>

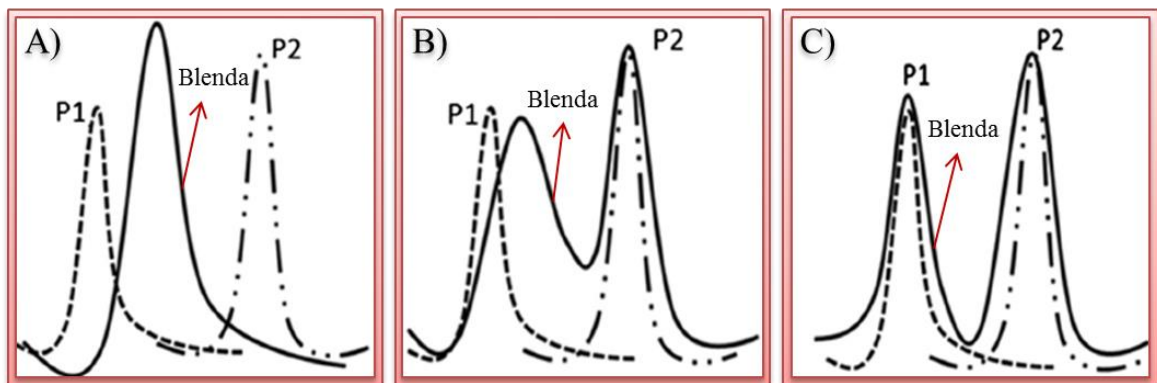
Uma mistura polimérica é considerada miscível quando apresenta um único valor de  $T_g$ , localizado entre os valores de  $T_g$  dos polímeros puros. Em misturas parcialmente miscíveis, observam-se dois ou mais valores de  $T_g$ , correspondentes às diferentes fases dos polímeros na mistura, sendo que um desses valores estará deslocado em relação à  $T_g$  dos polímeros isolados. Por outro lado, misturas imiscíveis apresentam os mesmos valores de  $T_g$  observados para os polímeros

puros, sem evidência de uma  $T_g$  única para a mistura.<sup>98,141,143</sup> As Figuras 16 e 17 ilustram as três curvas genéricas de  $T_g$  de misturas miscíveis, parcialmente miscíveis e imiscíveis, obtidas por DSC e DMA, respectivamente.



**Figura 16.** Representação genérica do comportamento da  $T_g$  de polímeros individuais e da miscibilidade entre esses polímeros por DSC.

**Fonte:** Adaptada de Canevarolo (2004).<sup>141</sup>



**Figura 17.** Representação genérica do comportamento da  $T_g$  na miscibilidade dos polímeros P1 e P2 por DMA para misturas miscíveis (A), parcialmente miscíveis (B) e imiscíveis (C).

**Fonte:** Adaptada de Jayanarayanan, Rasana & Mishra (2017).<sup>143</sup>

Na Tabela 4, são apresentados dados da literatura que investigaram a miscibilidade entre polímero-polímero ou polímero-plastificante por meio da análise da  $T_g$ , utilizando as técnicas de DMA e DSC.

**Tabela 4.** Estudos sobre a miscibilidade entre polímero-polímero e polímero-plastificante com base na  $T_g$ .

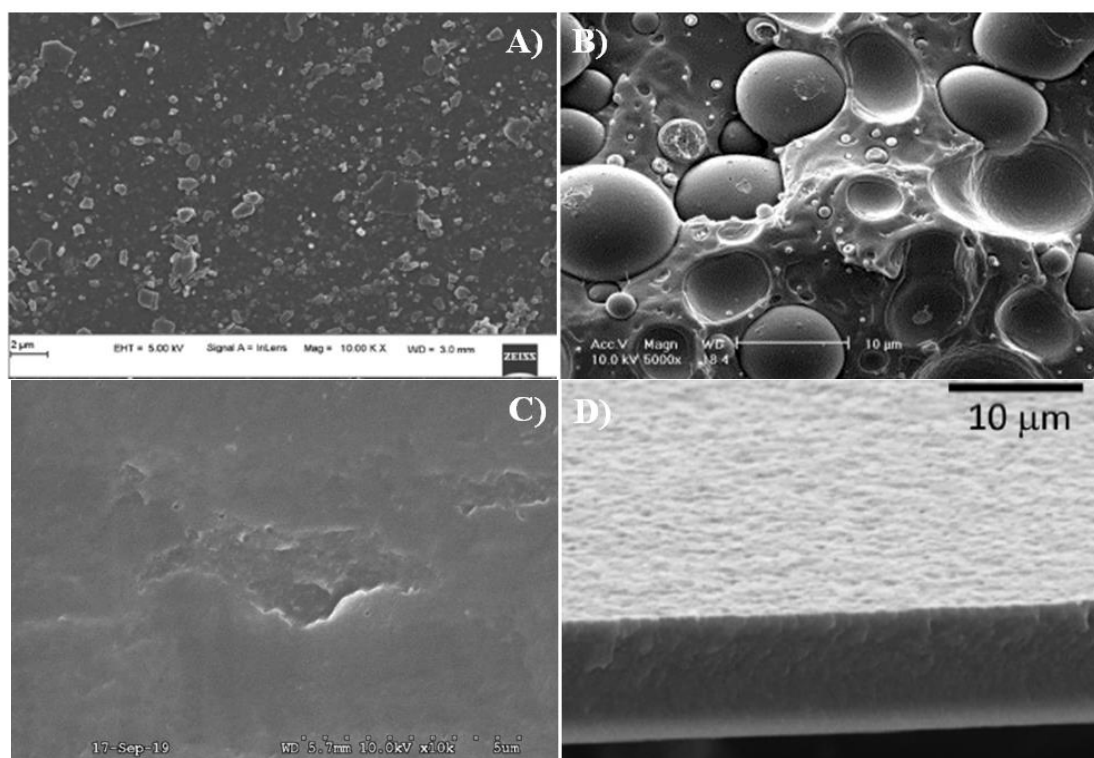
<b>Matriz</b>	<b>Técnica</b>	<b>Miscibilidade</b>	<b>Referência</b>
NC/PCL	DMA	Miscível	111
PCL/PLA	DMA	Imiscível	127
PCL/PHBH	DMA	Imiscível	129
PAN/NC	DSC	Imiscível	142
AC com DEP até 25%	DMA	Miscível	145
AC com DEP >25%	DMA	Imiscível	
PCL/poli (etileno azelato)/catequina	DSC	Miscível	146
PCL/polibenzoxazina	DMA	Imiscível	147
PLA/quitina/amido	DMA	Miscível	148
PA 6/PA 410	DMA	Miscível	149
PCL/PC	DMA	Miscível	150
Amido/quitosana/sorbitol	DMA	Miscível	151

PC = policarbonato; PA = poliamida.

Nem sempre é possível identificar o deslocamento da  $T_g$  utilizando DSC, enquanto a análise por DMA apresenta sensibilidade 10 a 100 vezes superior às análises realizadas por DSC. A análise por DMA é comumente empregada para medir a  $T_g$  e outras transições próximas à  $T_g$ , como transições secundárias e terciárias, não identificadas por outros métodos.<sup>98,140,143</sup>

A  $T_g$  é a forma mais utilizada para investigar a miscibilidade entre polímeros, no entanto, a miscibilidade também pode ser estudada por diferentes técnicas, como a análise da morfologia da mistura, utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), além de Difractometria de raios X (DRX) e Índice de Refração (IR).<sup>126-129,142,146,152-166</sup>

O estudo da miscibilidade com base na morfologia observada por MEV e MET tem sido amplamente reportado na literatura. A mistura será considerada miscível quando apresentar apenas uma fase, enquanto misturas imiscíveis resultarão em sistemas com separação de fases, como a presença de uma fase dispersa esférica. As micrografias das Figuras 18A-B ilustram misturas imiscíveis,<sup>157,158</sup> enquanto as Figuras 18C-D representam misturas miscíveis, ambas obtidas por MEV.<sup>158,159</sup>



**Figura 18.** Micrografias obtidas por MEV de misturas imiscíveis (A-B) e misturas miscíveis (C-D).

**Fonte:** Adaptado de: (A) John *et al.* (2022);<sup>157</sup> (B) Liang *et al.* (2023);<sup>158</sup> (C) Decroix *et al.* (2020)<sup>159</sup> e (D) Lopes *et al.* (2024).<sup>160</sup>

Alguns trabalhos que utilizaram microscopia (MEV ou MET) para estudar a miscibilidade de blendas poliméricas foram destacados a seguir: Urquijo, Guerrica-Echevarría & Eguiazábal (2015) e Whachirahuttapong, Thongpin & Sombatsompop (2016) confirmaram a imiscibilidade entre PCL e PLA por meio da separação das fases registrada nas micrografias para diferentes composições entre os polímeros.<sup>127,152</sup> Luyt & Gasmi (2016) observaram uma morfologia cocontínua com esferas de PLA dispersas em PCL.<sup>153</sup> Lai & Wang (2017) identificaram a formação de duas fases para a mistura entre copolímero de bloco de olefina (OBC) e PCL, com presença de esferas.<sup>126</sup> Wang *et al.* (2017) registraram uma fase cocontínua

para todas as composições entre NC e elastômero termoplástico energético (ETPE), indicando miscibilidade parcial.<sup>155</sup>

Jadhav, Joshi & Deshmukh (2023) observaram duas fases nas misturas entre NC e poliacrilonitrila (PAN).<sup>142</sup> Allaf, Albarahmieh & AlHamarnah (2019) identificaram separação de fase na blenda formada entre PCL e PEO por MET, confirmando sua imiscibilidade.<sup>156</sup> Em contrapartida, John *et al.* (2022) relataram miscibilidade total e parcial entre quitosana e álcool polivinílico (PVA), dependente da proporção entre os polímeros.<sup>157</sup> Decroix *et al.* (2020) identificaram apenas uma fase para a mistura entre AC e 20% de ácido octanóico (AO),<sup>159</sup> enquanto Lee, Chien & Yang (2016) observaram apenas uma fase para a blenda ternária formada por PCL, poli(etileno azelato) e catequina em micrografias obtidas por MEV.<sup>146</sup>

A miscibilidade também pode ser investigada por DRX. Para dois ou mais polímeros considerados imiscíveis, não ocorre a formação de novos picos nem deslocamento dos picos existentes; cada polímero apresenta sua própria região cristalina na mistura.<sup>128,163,164</sup> Isso foi observado por Allaf, Albarahmieh & AlHamarnah (2019) e Douglas *et al.* (2016) para a mistura entre PCL e PEO. Os difratogramas apresentaram os mesmos picos obtidos para os polímeros puros, sendo que a intensidade variou conforme a proporção entre os polímeros.<sup>156,164</sup> Em contrapartida, para misturas miscíveis, os difratogramas diferem dos observados para os componentes isolados, como demonstrado por Reddy *et al.* (2012) para a mistura entre hidroxipropilcelulose (HPC) e polivinilpirrolidona (PVP).<sup>163</sup> De forma semelhante, a miscibilidade entre PCL e PMMA foi evidenciada por alterações nos difratogramas obtidos por Abdelrazek *et al.* (2016).<sup>128</sup>

Outra abordagem para estudar miscibilidade é o IR, uma propriedade óptica que descreve a propagação da luz em meio. O índice de refração ( $n$ ) é definido como a razão entre a velocidade da luz no vácuo ( $c$ ) e a velocidade da luz no meio ( $v$ ),<sup>167</sup> conforme a Equação 13:

$$n = c/v \quad \text{Eq. (13)}$$

A velocidade da luz no vácuo é  $3,0 \times 10^8$  m/s, correspondendo a um IR = 1, pois a luz no vácuo propaga-se à velocidade máxima. Para outros meios, o IR é >1,

já que a luz se propaga mais lentamente. Uma mistura polimérica é considerada miscível quando há linearidade entre os valores de IR e a composição da mistura. Isso foi observado em estudos como: Kumar *et al.* (2010) para a mistura entre quitosana e PVA;<sup>162</sup> Reddy *et al.* (2012) para a mistura entre HPC e PVP;<sup>163</sup> Illiger *et al.* (2009) para a mistura entre Hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) e PEG,<sup>165</sup> e John, Reddy & Naidu (2010) para blendas de poli(acetato de vinila) e poli(cloreto de vinila) (PVC).<sup>166</sup> Quando a variação do IR não segue uma relação linear, isso indica a presença de mais de uma fase na mistura, cada uma com valor distinto de IR, evidenciando diferentes índices de refração para as fases presentes.<sup>163</sup>

### 1.2.9.5. Molhabilidade pelo ângulo de contato

A molhabilidade descreve a capacidade de um líquido em se espalhar sobre uma superfície sólida, permitindo quantificar a interação entre o líquido e a superfície por meio da medição do ângulo de contato. A energia necessária para realizar o trabalho ( $w$ ) de aumentar a área de superfície de um líquido sobre um sólido é chamada de energia livre de superfície (SFE, do inglês *surface free energy*). Em geral, os líquidos ocupam a menor área possível, formando gotas e apresentando a menor SFE. Os esmaltes de unha são caracterizados pela capacidade de molhar uma superfície e, após a evaporação dos solventes, formar uma camada sólida com flexibilidade e comportamento mecânico típico de um adesivo. Os adesivos, em particular, apresentam boa molhabilidade, valores elevados de SFE, solidificação em um tempo específico  $t$ , a uma temperatura  $T$ , e capacidade de deformação. A adesão e a molhabilidade estão intimamente relacionadas às forças intermoleculares na interface entre as fases sólido/líquido/gás e, conseqüentemente, à energia superficial.<sup>168,169</sup>

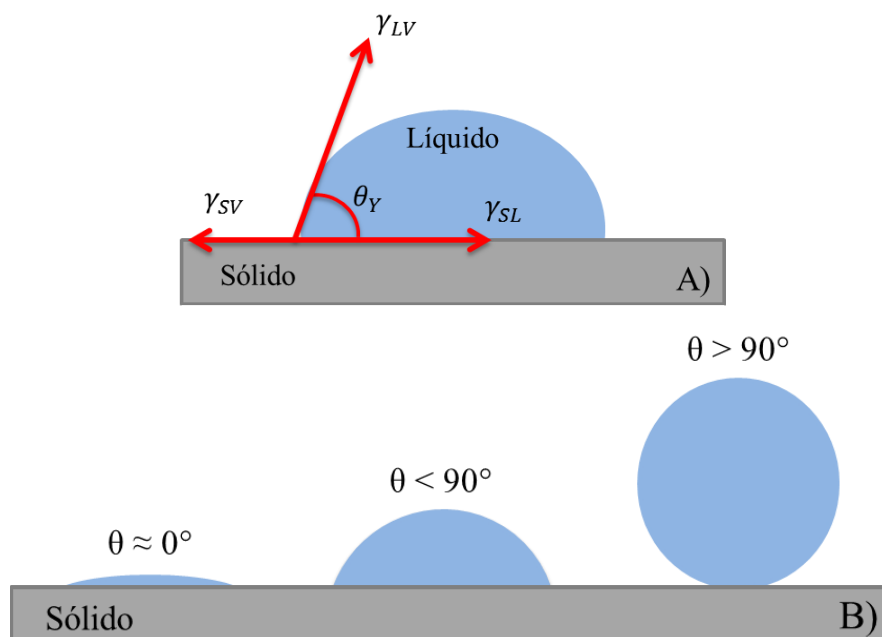
A equação de Young (Equação 14) descreve o equilíbrio de forças no ponto de contato trifásico entre ar, líquido e sólido, sendo amplamente aplicada nas teorias de SFE. A SFE e a tensão superficial são grandezas fisicamente equivalentes; a primeira está associada às superfícies sólidas, enquanto a segunda se refere aos líquidos.<sup>168-170</sup>

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta_Y \quad \text{Eq. (14)}$$

Onde:

- $\gamma_{SV}$  é a energia livre superficial do sólido;
- $\gamma_{SL}$  é a tensão interfacial entre o líquido e o sólido
- $\gamma_{LV}$  é a tensão superficial do líquido;
- $\theta_Y$  é o ângulo de contato.

O ângulo de contato é medido entre a superfície e a tangente no ponto de contato da gota (Figura 19A), sendo o resultado do equilíbrio de forças entre a tensão interfacial do líquido, a SFE do sólido e a tensão interfacial entre o líquido e o sólido. Quando um líquido molha uma superfície, ele pode se espalhar completamente, aderindo totalmente à superfície ( $\theta \approx 0^\circ$ ), ou parcialmente ( $\theta < 90^\circ$ ). Em contrapartida, quando o molhamento é mínimo, o líquido forma gotas esféricas ( $\theta > 90^\circ$ ), devido à baixa interação com a superfície sólida,<sup>168,171</sup> conforme ilustrado na Figura 19B.



**Figura 19.** A) Representação esquemática da interface sólido/líquido/gás com as respectivas energias interfaciais e ângulo de contato entre as fases líquida e sólida. B) Representação do comportamento da gota para valores de ângulo de contato com molhabilidade total ( $\theta \approx 0^\circ$ ), molhabilidade parcial ( $\theta < 90^\circ$ ) e ausência de molhabilidade ( $\theta > 90^\circ$ ).

**Fonte:** Adaptada de Cappelari *et al.* (2020).<sup>171</sup>

A determinação direta da SFE não é possível, sendo necessário o uso de

modelos que normalmente empregam a medição do ângulo de contato, como o método padrão OWRK (*Owens, Wendt, Rabel e Kaelble*), descrito na Equação 15. Esse método utiliza líquidos de referência para calcular as componentes da SFE dos materiais testados; e o método de Zisman, baseado no conceito de energia superficial crítica ( $\gamma_c$ ), definida como a SFE de um líquido que molha completamente uma superfície, ou seja, quando o ângulo de contato é igual a zero. Para a realização dos testes, são empregados fluidos sonda com características polares ( $p$ ) e dispersivas ( $d$ ) conhecidas, tais como a água (altamente polar), glicerol, etilenoglicol e o diiodometano (DIM), este último apolar e dispersivo.<sup>168-172</sup>

$$\sqrt{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d} - 2\sqrt{\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p} = \frac{1}{2} \gamma_{LV} (1 + \cos \theta_Y) \quad \text{Eq. (15)}$$

No contexto do método OWRK, a SFE do sólido é determinada por medições da molhabilidade de líquidos sobre a superfície do sólido. Portanto, esse método combina as medições dos ângulos de contato com as tensões superficiais conhecidas dos líquidos de referência. Os valores obtidos para a SFE indicam o comportamento dos líquidos em diferentes superfícies, revelando sua natureza hidrofóbica ou hidrofílica. Compreender a molhabilidade de um material é, portanto, essencial para determinar seu desempenho em diversos processos industriais, como o desenvolvimento de revestimentos hidrofóbicos para roupas impermeáveis e para-brisas, a melhoria da adesão de adesivos e tintas, ou até mesmo para investigar a aderência de esmaltes de unha.<sup>124,172</sup>

### 1.2.10. Nanopartículas de prata (AgNPs)

As nanopartículas de prata (AgNPs) estão entre as nanopartículas (NPs) metálicas mais estudadas devido ao amplo espectro de aplicações farmacológicas e ao uso em diferentes áreas, como as indústrias cosmética, farmacêutica e têxtil. A incorporação de AgNPs em esmaltes tem sido relatada como uma alternativa eficaz no tratamento da onicomicose, além de atuar como método para conferir coloração ao cosmético.<sup>14,173,174</sup>

A prata (Ag) é reconhecida como o elemento químico mais tóxico para microrganismos, apresentando atividade biocida contra mais de 650 patógenos,

incluindo bactérias, fungos e vírus. Além disso, a prata demonstra efeitos biológicos sobre células cancerígenas e possui propriedades anti-inflamatórias. Seu uso com finalidades de prevenção remonta a cerca de 1.000 a.C., quando civilizações antigas armazenavam água em recipientes de prata, observando empiricamente que o metal mantinha a água fresca e livre de contaminação por longos períodos. Em escala nanométrica, variando de 1 a 100 nm, a prata pode ser incorporada em uma ampla variedade de produtos, incluindo roupas, meias, embalagens plásticas, cremes dentais, loções, xampus, sabonetes, desodorantes, pomadas, sistemas de purificação de água, tintas, esmaltes de unha, além de diferentes materiais médicos, como curativos, cateteres e implantes.<sup>112,115,122,175-177</sup>

O uso de NPs de metais nobres data do século IV d.C., sendo o Cálice de Licurgo (*Lycurgus Cup*) um dos exemplos mais conhecidos. Esse artefato apresenta diferentes colorações conforme a luz incidente: verde, quando é observada a partir da reflexão da luz, e vermelho, quando é observada através da transmissão da luz (Figura 20).<sup>177,178</sup>



**Figura 20.** Cálice de Licurgo contendo NPs de ouro e prata: iluminado pela frente, exibe coloração verde (esquerda); iluminado por trás, coloração vermelha (direita).

**Fonte:** Walters & Parkin (2009).<sup>178</sup>

O cálice é composto por uma liga de prata e ouro (Ag–Au) na proporção de 7:3, além de 10% de cobre. As NPs dessa liga apresentam diâmetros entre 50–100 nm, sendo capazes de conferir cor ao objeto em concentrações extremamente

baixas.<sup>177,178</sup> Do ponto de vista científico, a primeira síntese de NPs foi descrita em 1857, quando Michael Faraday obteve nanopartículas de ouro (AuNPs) por meio da redução de íons  $[\text{AuCl}_4]^-$  em solução aquosa, resultando em uma coloração rubi característica. As AuNPs sintetizadas, conhecidas como "ouro coloidal", abriram o caminho para o estudo sobre as propriedades ópticas e químicas de NPs. O trabalho pioneiro de Faraday demonstrou que as propriedades de um material podem ser drasticamente modificadas quando reduzidas à escala nanométrica.<sup>176-178</sup>

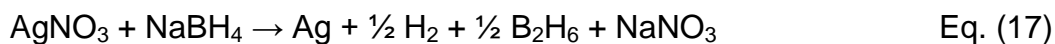
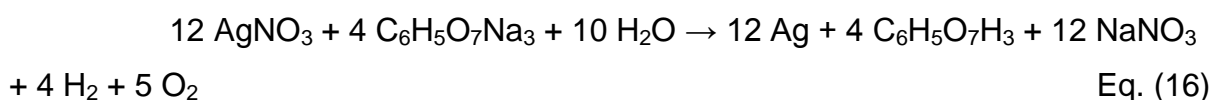
Posteriormente, em 1889, M.C. Lea relatou a síntese de coloides de prata estabilizados com citrato, com diâmetro médio entre 7 e 9 nm. Essa síntese destacou-se por utilizar um agente redutor simples, servindo como base para métodos modernos de obtenção de NPs. Tal estudo deu origem a técnicas ainda hoje amplamente empregadas, como o método de Turkevich para síntese de AuNPs.<sup>179</sup> Em 1951, John Turkevich desenvolveu o método que leva seu nome, um dos mais relatados até hoje, no qual o ácido cloroáurico ( $\text{HAuCl}_4$ ) é reduzido em solução aquosa a 100 °C, utilizando citrato de sódio ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$ ) como agente redutor e estabilizador.<sup>176,178</sup>

Os nanomateriais possuem grande relevância devido às suas propriedades únicas e ajustáveis, obtidas por meio dos métodos *top-down* e *bottom-up*. No método *top-down*, as NPs são obtidas a partir de materiais em escala macroscópica, (*bulk*), que são reduzidos à nanoescala por processos físicos. No método *bottom-up*, as NPs são construídas a partir de seus constituintes elementares, átomo por átomo ou molécula por molécula. A síntese de NPs pode ser realizada por rotas físicas, químicas ou biológicas. Entre os processos físicos (*top-down*) incluem-se moagem mecânica, sonicação, deposição física de vapor, ablação a laser e litografia. Entre os processos químicos (*bottom-up*), destacam-se deposição química de vapor, hidrólise, redução química, decomposição térmica, fotorredução e sol-gel.<sup>178,181</sup> Já os processos biológicos, também denominados "síntese verde", incluem os processos químicos, e utilizam agentes redutores de origem natural, como fungos, bactérias, leveduras, enzimas, algas, aminoácidos, açúcares, polímeros biodegradáveis e extratos vegetais.<sup>180-187</sup>

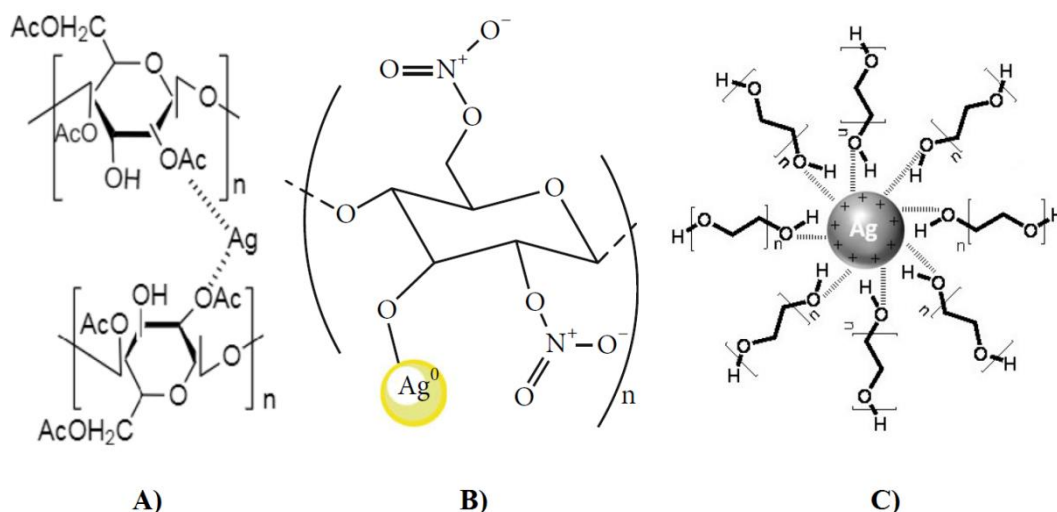
O método químico é o mais utilizado, pois permite maior controle do tamanho e da homogeneidade das partículas obtidas. A redução química ocorre por meio de

agentes precursores, redutores e estabilizadores, resultando em uma solução coloidal estável, que pode ser preparada em meio aquoso ou orgânico. Nesse processo, as AgNPs são obtidas pela redução de íons  $\text{Ag}^+$  a prata metálica ( $\text{Ag}^0$ ), provenientes da dissociação de sais como o nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ). Em 1982, Lee e Meisel relataram pela primeira vez a síntese de coloides de Ag pela redução do  $\text{AgNO}_3$  com citrato em solução aquosa. Esse método permanece amplamente utilizado por permitir a rápida obtenção de AgNPs sem a necessidade de técnicas complexas de síntese.<sup>194</sup> Entre os principais agentes redutores empregados destacam-se o citrato de sódio ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$ ), o borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ), a glicose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ), o ácido ascórbico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) e o etileno glicol (EG).<sup>181,185,188-195</sup>

As Equações 16 e 17 mostram a redução do sal de prata a prata metálica pela ação do citrato de sódio e do borohidreto de sódio,<sup>195</sup> respectivamente:



Os agentes estabilizadores recobrem a superfície das AgNPs, evitando sua aglomeração. Diversos polímeros desempenham essa função, como PEG, PVP, PVA, ácido húmico (AH), quitosana, gelatina, PCL, celulose e derivados. Em geral, as AgNPs tendem a se aglomerar em dispersão; entretanto, polímeros contendo grupos tiol, amina, carboxila, éster e hidroxila apresentam alta capacidade de estabilização, pois interagem com íons  $\text{Ag}^+$ , impedindo a aglomeração e funcionando como sítios de nucleação para a formação das NPs.<sup>181,185,188-194</sup> A Figura 21 apresenta exemplos de redução e estabilização de AgNPs a partir de polímeros descritos na literatura.

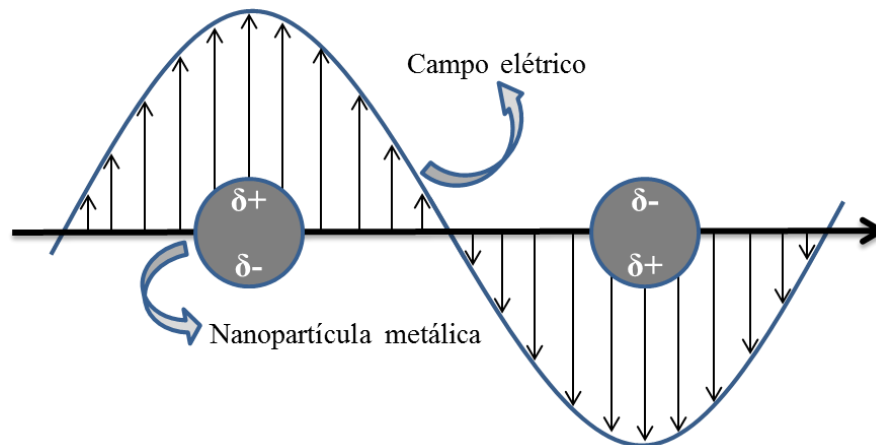


**Figura 21.** Exemplos de redução e estabilização de AgNPs: A) estabilização eletrostática entre AgNP e os grupos acetila do AC; B) redução de íons  $\text{Ag}^+$  pelos grupos  $-\text{OH}$  da NC; e C) estabilização de AgNP pelos grupos  $-\text{OH}$  do PEG.

**Fonte:** Adaptada de Majumder *et al.* (2020).<sup>138</sup> Kumarasinghe *et al.* (2021)<sup>193</sup> e Shamelí *et al.* (2012)<sup>196</sup>

As AgNPs apresentam uma área superficial específica significativamente maior em comparação com a prata em sua forma *bulk*, o que aumenta a proporção de átomos expostos na superfície e, conseqüentemente, eleva a densidade de elétrons nessa região. Como resultado, essas NPs exibem uma interação peculiar com a luz, manifestando o fenômeno da ressonância plasmônica de superfície (SPR, do inglês, *surface plasmons resonance*).<sup>178,198</sup>

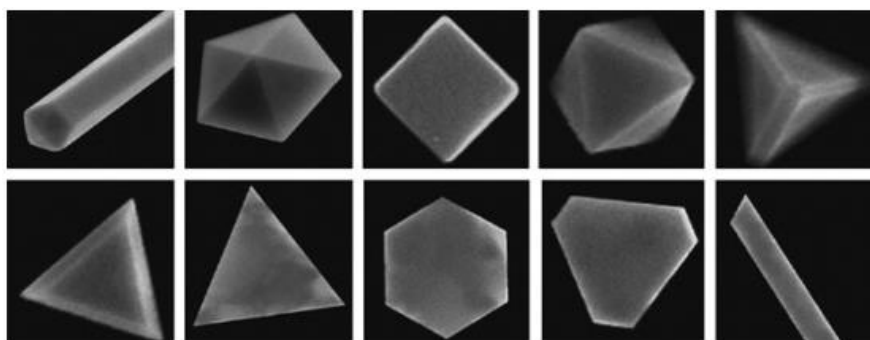
A SPR ocorre devido à incidência de uma onda eletromagnética sobre a superfície das AgNPs, induzindo a oscilação coletiva dos elétrons da camada de valência do metal. Esse efeito leva ao acúmulo de cargas de polarização na superfície das NPs, atingindo a ressonância quando a frequência da luz incidente coincide com a faixa de absorção da NP, caracterizada pela banda plasmônica. Quando um campo elétrico homogêneo incide sobre a partícula metálica, os elétrons deslocam-se no sentido oposto ao campo, induzindo a formação de um dipolo elétrico. Esse deslocamento gera um campo elétrico restaurador, resultante da interação de Coulomb entre os elétrons de valência e o núcleo metálico, cuja função é restabelecer o equilíbrio.<sup>194,197,198</sup> Esse fenômeno está representado na Figura 22.



**Figura 22.** Representação da perturbação da densidade eletrônica em uma nanoesfera de prata devido à interação com o campo elétrico da radiação incidente, resultando na formação de um dipolo induzido.

**Fonte:** Adaptada de Grasseschi e Santos (2020).<sup>197</sup>

Para muitos metais, a frequência do plasma está localizada na região ultravioleta (UV) do espectro eletromagnético, o que faz com que suas NPs não exibam coloração intensa no espectro visível. No entanto, no caso da prata, a SPR ocorre na região visível (Vis) do espectro, resultando em uma forte coloração característica das AgNPs. A posição exata da banda de SPR e a tonalidade observada dependem principalmente de fatores como tamanho e morfologia das partículas. As AgNPs podem assumir diferentes geometrias, incluindo esferas, hexágonos, cubos, prismas, triângulos, bastões, conchas, estrelas, tetraedros e octaedros, entre outras,<sup>178,194,197-199</sup> como ilustrado na Figura 23.



**Figura 23.** Representação das principais formatos sintetizados para NPs não esféricas de Ag.

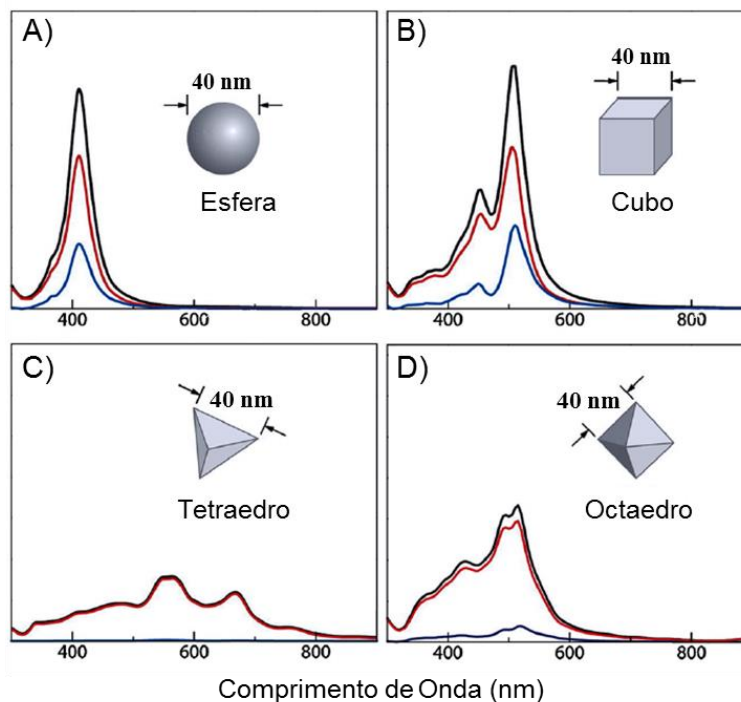
**Fonte:** Adaptada de Walters & Parkin (2009).<sup>178</sup>

Cada tamanho e formato obtido para as AgNPs leva a absorções de luz em diferentes comprimentos de onda, refletindo-se em variações nos efeitos de SPR.

Além disso, o número de bandas de absorção está relacionado ao número de modos de polarização possíveis para cada NP. Nesse sentido, AgNPs esféricas ou quase esféricas apresentam simetria isotrópica, o que significa que os elétrons de superfície oscilam uniformemente em todas as direções quando excitados pela luz. Isso gera uma única banda de absorção SPR, geralmente na faixa de 400–450 nm. Quando a simetria da NP é reduzida, os elétrons podem oscilar de maneiras distintas em cada eixo, resultando em múltiplas bandas SPR. Nanobastões, por exemplo, possuem dois eixos principais: um curto (transversal) e um longo (longitudinal). A oscilação dos elétrons no eixo curto gera uma banda de absorção em comprimentos de onda menores (aproximadamente entre 400–450 nm), enquanto a oscilação no eixo longo desloca a segunda banda para comprimentos de onda maiores (aproximadamente entre 600–800 nm).<sup>178,194,198,199</sup>

Para geometrias mais complexas, como cubos, tetraedros, octaedros, prismas triangulares e estrelas, as NPs apresentam modos de ressonância diferenciados, capazes de produzir múltiplas bandas SPR deslocadas para o vermelho. A quantidade de bandas de absorção esta diretamente relacionada ao número de dimensões assimétricas que a geometria apresenta. O desvio das bandas para comprimentos de onda maiores (*red shift*), geralmente entre 500–800 nm, também pode ser observado quando ocorre aglomeração ou acoplamento entre partículas, fenômeno que resulta em interações plasmônicas coletivas, no alargamento das bandas de absorção e na alteração da coloração da solução, indicando a presença de diferentes tamanhos e estados de dispersão.<sup>178,194,198,199</sup>

A Figura 24 apresenta exemplos das diferenças observadas nas bandas de absorção para quatro geometrias de NPs: esfera, cubo, tetraedro e octaedro.



**Figura 24.** Tipos de SPR observados para espectros de extinção (preto), absorção (vermelho) e espalhamento (azul) de AgNPs com diferentes formatos: A) esfera, B) cubo, C) tetraedro e D) octaedro.

**Fonte:** Adaptada de Petryayeva e Krull (2011).<sup>198</sup>

As características finais das NPs são diretamente influenciadas por diversos fatores reacionais, incluindo temperatura, pH, tempo de reação, proporção entre precursor, agente redutor e agente estabilizador, além do meio reacional.<sup>122,185-189,191</sup>

Alguns trabalhos relatam a síntese de AgNPs por diferentes métodos e condições, resultando em propriedades variadas. Pandey, Goswami & Nanda (2012), por exemplo, obtiveram AgNPs pelo método biológico utilizando goma Guar. A síntese foi conduzida por 90 minutos em pH 6 a 70 °C. A solução transparente tornou-se marrom e foi monitorada por espectroscopia UV-Vis em intervalos de 20, 40, 50, 60, 70, 80 e 90 minutos. A intensidade da banda aumentou gradativamente ao longo do tempo, evidenciando que grandes quantidades de íons  $\text{Ag}^+$  foram reduzidos e utilizados na formação de AgNPs. O comprimento de onda registrado após 90 minutos foi de 450 nm, e os autores relatam que o aumento da concentração de precursor favorece a formação de AgNPs maiores e aglomeradas, enquanto o aumento da concentração de estabilizador resulta em NPs esféricas, com tamanhos entre 4 e 12 nm.<sup>182</sup>

Panfilova *et al.* (2012) sintetizaram nanocubos de prata por redução química utilizando o método do poliol (EG na presença de PVP). A reação foi conduzida a 150 °C por 30 minutos sob fluxo constante de argônio. A solução de coloração amarela apresentou três bandas de absorção em 347, 389 e 448 nm, e as partículas obtidas apresentaram tamanho médio de 45,9 nm  $\pm$  4,7 nm.<sup>188</sup>

Fahmy *et al.* (2016) relataram a síntese de AgNPs diretamente em PEG 4.000 g mol<sup>-1</sup> (PEG-4.000) dissolvido em metanol, empregando o método químico. A reação foi realizada sob refluxo a 200 °C por 15 e 60 minutos. As soluções resultantes apresentaram coloração amarelo-castanho (15 minutos) e cinza-escuro (60 minutos). Em ambas as reações, o comprimento de onda foi 423 nm; entretanto, na reação de 60 minutos foi observada uma segunda banda larga entre 563–721 nm. As partículas apresentaram tamanhos médios de 13,25 nm (15 minutos) e 16,38 nm (60 minutos), com formatos esféricos ou semiesféricos distribuídos uniformemente nas soluções.<sup>189</sup>

Díaz-Cruz *et al.* (2016) sintetizaram AgNPs em PEG de diferentes massas molares (200, 400, 850, 1.450 e 6.000 g.mol<sup>-1</sup>). As soluções aquosas de PEG foram agitadas vigorosamente à temperatura ambiente por 20h. As sínteses resultaram em colorações marrom-amareladas, com bandas de absorção entre 419–454 nm, dependendo da massa molar do polímero. As AgNPs obtidas eram predominantemente esféricas, com tamanhos entre 2 e 30 nm. O estudo mostrou que PEGs de menor massa molar impediram a agregação, favorecendo partículas menores.<sup>190</sup>

Fleitas-Salazar *et al.* (2017) descreveram a síntese de AgNPs em PEG 200 g.mol<sup>-1</sup> (PEG-200) como agente redutor e estabilizador em diferentes proporções PEG:Ag<sup>+</sup> (30:1, 60:1 e 300:1) a 60 °C. Na proporção de 30:1, a solução tornou-se turva e formou um precipitado cinza, sem banda de absorção característica de AgNPs. Em 60:1, obteve-se um coloide laranja-claro com absorção em 447 nm e um ombro em 350 nm, resultando em partículas anisotrópicas (prismas, hastes, hexágonos) e alguns agregados aproximadamente esféricos, com tamanhos de 10  $\pm$  2 a 42  $\pm$  8 nm. Para 300:1, obteve-se uma solução amarelada com absorção em 416 nm, contendo partículas majoritariamente esféricas e tamanhos de 7  $\pm$  4 nm a 25  $\pm$  5 nm, além de alguns prismas e bastonetes. O estudo indicou que, em temperaturas

inferiores a 60 °C, a síntese de AgNPs com PEG-200 requer uma proporção PEG:Ag<sup>+</sup> >100 para formar NPs pequenas e esféricas. Quando a proporção entre PEG:Ag<sup>+</sup> é <100, a quantidade de moléculas de PEG disponível não é suficiente para reduzir todos os íons Ag<sup>+</sup> presentes na solução e, conseqüentemente, para estabilizar as NPs formadas.<sup>191</sup>

Kasim *et al.* (2020) sintetizaram AgNPs pelo método biológico utilizando extrato vegetal. A reação adquiriu coloração amarela após 24h, sendo as AgNPs revestidas posteriormente com PEG 8.000 g.mol<sup>-1</sup> (PEG-8.000) e comparadas às não revestidas. Para as AgNPs não revestidas, a absorvância foi registrada em 430 nm, com tamanho médio de 40,26 ± 14,27; já as revestidas apresentaram absorvância em 400 nm e tamanho médio de 47,36 ± 10,61 nm. As partículas não revestidas mostraram aglomeração, devido à ausência de estabilizante durante a síntese. Em todas as amostras foram obtidos diferentes formatos de partículas, como esferas, triângulos e bastonetes.<sup>185</sup>

Radhakrishnan *et al.* (2021) sintetizaram AgNPs por redução química diretamente em PCL a 90 °C, resultando em solução marrom. Foram obtidas NPs polidispersas com tamanhos entre 20 e 150 nm.<sup>113</sup> Barabadi *et al.* (2021) produziram AgNPs pelo método biológico utilizando extrato vegetal em diferentes valores de pH. Em pH 6, a reação apresentou coloração alaranjada, enquanto em pH 7, 8 e 9 apresentou coloração marrom-escuro. Os comprimentos de onda observados foram 353, 403, 405 e 403 nm, com tamanhos médios de 48,5; 56; 22,5 e 25,5 nm, respectivamente. As partículas formadas em pH <9 foram polidispersas, enquanto em pH 9 foram monodispersas e esféricas.<sup>187</sup>

Kumarasinghe *et al.* (2021) sintetizaram AgNPs diretamente em uma solução polimérica de NC em acetato de etila, via redução química a 40 °C. A reação resultou em coloração avermelhada, com absorvância em 421 nm e partículas esféricas entre 5 e 50 nm.<sup>193</sup> Tran *et al.* (2023) descreveram a síntese de AgNPs em mistura de PCL com acetona mediante irradiação gama, resultando em coloração marrom-escuro. Foram utilizadas duas concentrações de AgNO<sub>3</sub>, com resultados distintos: para 500 ppm, a absorvância foi 416 nm com partículas entre 15–20 nm; para 1.000 ppm, a absorvância foi 464 nm com partículas entre 25–30 nm.<sup>122</sup>

De modo geral, os resultados demonstram que nem sempre é possível estabelecer uma relação direta e consistente entre cor, comprimento de onda, tamanho e formato das AgNPs sintetizadas. A Tabela 5 apresenta algumas sínteses relatadas na literatura:

**Tabela 5.** Dados obtidos por diferentes autores em variadas condições experimentais para a síntese de AgNPs.

<b>Absorbância (nm)</b>	<b>Cor</b>	<b>Tamanho (nm)</b>	<b>Forma</b>	<b>Referência</b>
435	Amarela	1,53 ± 0,15	E	116
416	Marrom escuro	15–20	E	122
464	Marrom escuro	25–30	E	
427	Marrom	10–35	E	180
440–450	Marrom escuro	4–12	E	182
415	Amarelo	3–31	E	183
480	Marrom	~50	E	184
400	Amarelo	47,3 ± 10,6	B, E, T	185
452	Marrom claro	19,9 e 54,4	E	186
353	Laranja (pH 6)	48,5	E	187
403	Marrom-escuro (pH 7)	56	E	
405,5	Marrom-escuro (pH 8)	22,5	E	
347, 389, 448	Amarelo	45,9 ± 4,7	C	188
423	Amarelo castanho	13,25	E	189
423 e 563–721	Cinza escuro	16,38	E, SE	
419–454	Marrom-amarelada	2–30	E, SE	190
416	Amarelo	7 ± 4–25 ± 5	B, E, P	191
350 e 447	Laranja claro	10 ± 2–42 ± 8	B, E, H, P,	
421	Vermelha	5–50	E	193
412	Laranja	<10	E	200
420	Marrom claro	9–12	E	201

B: bastão, C: cubo, E: esfera, H: hexágono, P: prisma, SE: semiesfera, T: triângulo.

É evidente que comprimentos de onda entre 347 e 448 nm originaram coloides amarelos,<sup>116,184,185,188,191</sup> enquanto valores entre 403 e 480 nm resultaram

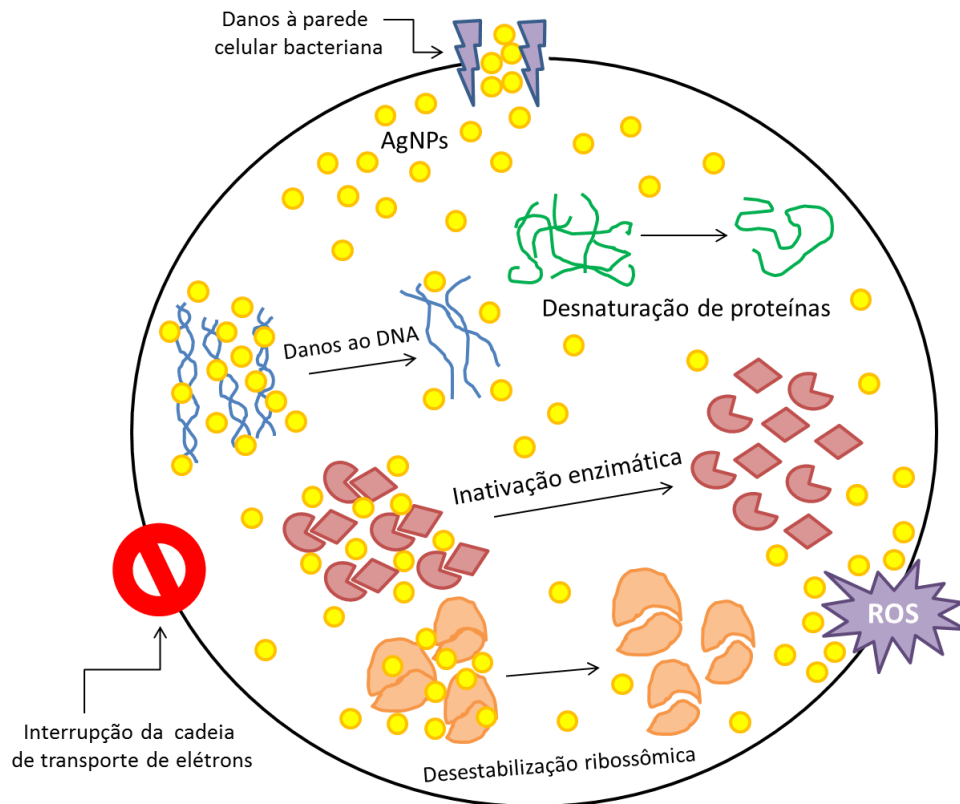
em coloides marrons.<sup>122,180,182,184,187</sup> De forma semelhante, soluções marrom-escuras geraram AgNPs com tamanhos entre 4 e 12 nm.<sup>182</sup> Já soluções amarelas levaram à formação de partículas maiores (>45 nm).<sup>188</sup> Por outro lado, soluções alaranjadas resultaram em AgNPs menores que 10 nm.<sup>200</sup> Quanto ao formato das partículas, AgNPs cúbicas, triangulares e prismáticas foram sintetizadas em soluções amarelas.<sup>185,188,191</sup> Em contrapartida, partículas esféricas foram obtidas em soluções de cores variadas (amarela, laranja, vermelha, marrom e cinza).<sup>122,184,187,189,193</sup>

### 1.2.10.1. Aplicação de AgNPs como fungicida e bactericida

O forte efeito inibitório das AgNPs contra um amplo espectro de espécies microbianas torna-as uma alternativa promissora aos antibióticos convencionais.<sup>14,173,176,180</sup> Bactérias Gram-positivas, como *Bacillus subtilis* (*B. subtilis*), *Enterococcus faecalis* (*E. faecalis*), *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), *Staphylococcus epidermidis* (*S. epidermidis*), *Staphylococcus haemolyticus* (*S. haemolyticus*) e *Streptococcus pyogenes* (*S. pyogenes*); bem como Gram-negativas, como *Escherichia coli* (*E. coli*), *Klebsiella pneumoniae* (*K. pneumoniae*) e *Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa*), são capazes de formar biofilmes em dispositivos médicos e causar infecções severas. A estrutura complexa desses biofilmes aumenta a resistência e a tolerância aos antibióticos, dificultando o tratamento. Em contrapartida, as AgNPs podem ser facilmente incorporadas a polímeros para formar materiais antimicrobianos funcionais, graças às suas propriedades de liberação controlada e à capacidade de penetrar biofilmes, sendo também menos suscetíveis ao desenvolvimento de resistência bacteriana.<sup>115,187,192,193</sup>

A atividade antibacteriana das AgNPs decorre de múltiplos mecanismos (Figura 25). Devido à elevada área superficial específica, ocorre liberação eficiente de íons prata em nanoescala, além da adesão das AgNPs à parede celular bacteriana, onde interagem com grupos tiol (-SH) presentes em proteínas de membrana. Essa adesão favorece a penetração das AgNPs, provocando danos estruturais na membrana celular e resultando em extravasamento do conteúdo intracelular. Adicionalmente, os íons Ag<sup>+</sup> atacam a cadeia respiratória celular, induzindo estresse oxidativo e aumentando a produção de espécies reativas de

oxigênio (ROS, do inglês *reactive oxygen species*), como peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e radicais hidroxila ( $HO^*$ ). Em conjunto, esses efeitos inibem o crescimento bacteriano e culminam em morte celular.<sup>113,119,173,175,176,185,192,202</sup>



**Figura 25.** Representação esquemática dos mecanismos bactericidas das AgNPs, incluindo danos ao DNA, desnaturação de proteínas, inativação enzimática, desestabilização ribossômica, ruptura de membrana e indução de estresse oxidativo.

**Fonte:** Adaptado de Sharma *et al.* (2022).<sup>202</sup>

Fernández *et al.* (2016) utilizaram filtros de membrana de NC para incorporar diferentes AgNPs e avaliaram a eficácia contra *E. coli*, *E. faecalis* e *P. aeruginosa* em amostras de água contaminada, observando inibição satisfatória do crescimento bacteriano.<sup>203</sup> Kumarasinghe *et al.* (2021) prepararam compósitos de NC com AgNPs *in situ* empregando apenas acetato de prata [ $Ag(CH_3CO_2)$ ] e NC, sem adição de agente redutor. A incorporação de 10% de AgNPs não prejudicou as propriedades da matriz e conferiu atividade antimicrobiana contra *P. aeruginosa*, *S. aureus* e *C. albicans*.<sup>193</sup>

Devido à sua biocompatibilidade e biodegradabilidade, a PCL tem sido

explorada na síntese de AgNPs para aplicações médicas no combate a infecções fúngicas e bacterianas. Thomas *et al.* (2015) produziram nanomembranas de PCL com AgNPs como curativo antimicrobiano para feridas, com eficácia contra *S. epidermidis* e *S. haemolyticus*.<sup>115</sup> Chen *et al.* (2015) relataram membranas nanofibras de PCL e ácido hialurônico contendo AgNPs para prevenir infecções bacterianas pós-cirúrgicas, atuando como barreiras antiaderentes e favorecendo a cicatrização.<sup>204</sup>

Du *et al.* (2016) obtiveram curativos híbridos de PCL/PVA com AgNPs por eletrofiação, eficazes contra *E. coli* e *S. aureus*.<sup>116</sup> Liu *et al.* (2016) produziram mantas fibrosas a partir de uma blenda de PCL e proteína solúvel da membrana da casca do ovo, contendo AgNPs, com elevada atividade frente a *E. coli* e *B. subtilis*.<sup>175</sup> López-Esparza *et al.* (2016) prepararam *scaffolds* de nanofibras de PCL com AgNPs, demonstrando boa atividade antibacteriana em baixas concentrações contra *E. coli*, *S. pyogenes*, *K. pneumoniae*, *S. aureus* e *P. aeruginosa*.<sup>205</sup> Liao, Li & Tjong (2019) relataram que a incorporação de AgNPs em poliésteres alifáticos pode reduzir infecções bacterianas associadas a dispositivos médicos, uma vez que nanocompósitos de PCL contendo AgNPs apresentaram elevada atividade antibacteriana contra *E. coli*.<sup>192</sup>

Ballesteros, Correa & Zucolotto (2020) descreveram curativos com liberação controlada de AgNPs ativados por luz, sintetizados em nanofibras de PCL por eletrofiação, eficazes contra *S. aureus* e *E. coli*.<sup>119</sup> Valerini *et al.* (2021) observaram resultados positivos contra *E. coli* em *scaffolds* de PCL eletrofiados contendo AgNPs.<sup>112</sup> Radhakrishnan *et al.* (2021) também reportaram atividade contra *E. coli* em *scaffolds* de PCL com AgNPs.<sup>113</sup> Ahmed *et al.* (2021) prepararam *scaffolds* de PCL/AgNPs para curativos, com boa atividade frente a *E. coli* e *S. aureus*, além de favorecer a cicatrização.<sup>206</sup> Hu & Lin (2022) incorporaram AgNPs em uma matriz PCL/PEG com eficácia comprovada contra *S. epidermidis* e *E. coli*.<sup>121</sup> Tran *et al.* (2023) sintetizaram AgNPs diretamente em PCL via irradiação gama, com atividade contra *P. aeruginosa* e *S. aureus*.<sup>122</sup>

O PEG tem sido amplamente empregado como estabilizante na síntese de NPs, incluindo AgNPs e outras NPs metálicas, pela eficácia em melhorar a estabilidade coloidal.<sup>138,185,191,207-209</sup> Diversos estudos destacam seu uso em sistemas

antibacterianos e antifúngicos. Bo *et al.* (2009) utilizaram PEG-2.000 como agente redutor e estabilizador ecológico na síntese de AgNPs, com alta atividade antibacteriana contra *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus*, além de ação antifúngica contra *C. albicans*.<sup>208</sup> Majumder *et al.* (2020) fabricaram mantas fibrosas por eletrofiação de AC, PEG-200 e PEG-6.000 contendo AgNPs, eficazer contra *E. coli* e *S. aureus*.<sup>138</sup> Alcudia *et al.* (2022) sintetizaram AgNPs diretamente em uma mistura de PEG-200 e PEG-3.000 para nanocompósitos de PCL/PVA com aplicação em implantes dentários, demonstrando atividade antimicrobiana contra *P. aeruginosa* e *S. aureus*.<sup>209</sup>

### 1.2.10.2. AgNPs em esmaltes de unha

Uma forma de ampliar a aplicabilidade dos esmaltes de unha, além de todo valor cultural e estético associado a esse cosmético, é transformá-los em cosmecêuticos, por meio da adição de componentes bioativos à formulação que confirmam propriedades terapêuticas, como a ação antifúngica.<sup>12,13,210</sup> O termo cosmecêutico refere-se a produtos que se situam na interface entre cosméticos e medicamentos, ou seja, apresentam atividade biológica, mas são regulamentados como cosméticos. Essas formulações podem atuar em diferentes frentes, incluindo o combate ao fotoenvelhecimento, à hiperpigmentação da pele, às rugas, bem como no tratamento de danos em fibras capilares e unhas.<sup>211</sup>

De acordo com Lohani *et al.* (2014), em sua revisão sobre “cosmecêuticos baseados em nanotecnologia”, a incorporação de NPs em esmaltes de unha promove melhorias em propriedades mecânicas, como tenacidade, resistência ao impacto e ao desgaste, além de conferir maior durabilidade frente a rachaduras, lascas e arranhões. Tais resultados evidenciam o potencial das NPs não apenas para aprimorar as características físicas, mas também as funcionais dos cosméticos.<sup>211</sup>

Nesse contexto, Dantas *et al.* (2021) desenvolveram um estudo pioneiro de síntese de AgNPs revestidas com AH, incorporadas em esmaltes da marca Risqué, com o objetivo de conferir ação fungicida. Os resultados indicaram que a adição de AgNPs representou uma alternativa eficaz no combate à onicomicose, sendo o AH

responsável por melhorar a estabilidade coloidal das partículas. Além disso, verificou-se que a presença das AgNPs não comprometeu as propriedades físicas do esmalte, que se manteve estável por até 21 dias.<sup>14</sup>

Em outra abordagem, Lau *et al.* (2017) sintetizaram NPs diretamente em uma base de esmalte transparente por meio da técnica de ablação a laser, sem a utilização de reagentes adicionais. Foram obtidas NPs de ouro, ouro-prata, prata e platina, que conferiram ao esmalte colorações distintas: roxa, laranja, amarela e cinza, respectivamente.<sup>174</sup> Esse estudo evidencia o potencial dos esmaltes não apenas como veículos funcionais no tratamento de condições específicas, mas também como matrizes inovadoras capazes de incorporar NPs com dupla funcionalidade: terapêutica e estética. A incorporação de NPs possibilita o desenvolvimento de esmaltes com cores estáveis e diferenciadas, expandindo significativamente as perspectivas de aplicação nanotecnológica no setor cosmético.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo geral

Preparar e caracterizar bases poliméricas biocompatíveis para aplicação em esmaltes de unha, obtidas a partir da mistura de NC, PCL e PEG, bem como realizar a síntese *in situ* de AgNPs nas matrizes poliméricas.

### 2.2. Objetivos específicos

- Preparar duas bases poliméricas contendo NC/PCL, denominadas Base 1A e Base 1B;
- Preparar duas bases poliméricas contendo NC/PCL/PEG300, denominadas Base 2A e Base 2B;
- Avaliar a citotoxicidade *in vitro* pelo Método MTT, bem como a resistência à água e a molhabilidade das Bases 1A, 1B, 2A e 2B, em comparação com uma base comercial hipoalergênica (Base C);
- Caracterizar as Bases por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR);
- Caracterizar as Bases por análise termogravimétrica (TGA), análise térmica diferencial (DTA), análise dinâmico-mecânica (DMA), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e índice de refração (IR);
- Sintetizar AgNPs *in situ* na Base 1B, obtendo as formulações NP-1B1 e NP-1B2;
- Sintetizar AgNPs *in situ* na Base 2B, obtendo as formulações NP-2B1 e NP-2B2;
- Caracterizar as AgNPS por FTIR, TGA, DTA, espectroscopia UV-Vis, microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopia Raman.

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1. Reagentes

Solução de NC comercial em acetato de etila e álcool etílico, com grau de nitração de 11,6%, doada pela Sayerlack® e referida como NC; poli( $\epsilon$ -caprolactona), com massa molar entre 10.000-14.000 g·mol<sup>-1</sup> (Sigma Aldrich®), referida como PCL; polietileno glicol, com massa molar de 300 g·mol<sup>-1</sup> e densidade de 1,125 g·mL<sup>-1</sup> (Sigma Aldrich®), referido como PEG300; acetato de etila (Vetec®); acetato de n-butila (Dinamica®); isopropanol 99,5% (Cromoline); diacetona álcool 98,0% (ACS Científica®); etanol (99,5%, Dinâmica®), AgNO<sub>3</sub> 99,9% (Merck®); NaOH 99,9% (Merck®); base transparente hipoalergênica (Risqué<sup>TM</sup>), referida como Base C; células de fibroblastos (L929) (ATCC CCL-1), obtidas do Banco de Células do Rio de Janeiro; soro fetal bovino (Cultilab®); DMEM (*Dulbecco's Modified Eagle's Medium - high glucose*) (Vitrocell®, cód. 02037, São Paulo); e tripsina (Sigma Aldrich ®). Os reagentes foram utilizados como recebidos.

#### 3.2. Formulação das bases para esmalte

Inicialmente, as bases foram formuladas utilizando apenas os solventes acetato de etila e acetato de n-butila, mas a rápida evaporação desses solventes resultou na formação de bolhas nos filmes. Para controlar o tempo de secagem e ajustar a viscosidade das formulações, foram então adicionados os solventes diacetona álcool e isopropanol. Dessa forma, as bases passaram a conter os mesmos solventes presentes em uma formulação comercial hipoalergênica (Base C), cuja composição, conforme descrita no rótulo, inclui: acetato de n-butila, acetato de etila, isopropanol, nitrocelulose, resina de tosilamida/epóxi, ATBC e diacetona álcool.

Para garantir a completa evaporação dos solventes presentes na solução de NC, a amostra foi previamente seca à temperatura ambiente por 24 horas. Em seguida, foram preparadas duas formulações de base contendo NC/PCL e duas formulações contendo NC/PCL/PEG300.

Para cada formulação, 1,0 g de NC foi dissolvido em 1,0 mL de acetato de etila, 1,0 mL de acetato de n-butila, 0,5 mL de diacetona álcool e 0,5 mL de isopropanol, sob agitação magnética. A partir dessa solução de NC, as demais bases foram finalizadas com a adição de PCL e PEG300, conforme descrito a seguir:

**Bases 1A e 1B:** 0,40 g e 0,50 g de PCL, respectivamente, foram adicionados à solução de NC sob agitação a 55 °C. Após a completa homogeneização do polímero, a mistura foi mantida sob agitação por 1 hora;

**Bases 2A e 2B:** 0,25 e 0,35 g de PCL, respectivamente, foram adicionados à solução de NC sob agitação a 55 °C. Após a homogeneização da solução, o aquecimento foi interrompido e 0,15 g de PEG300 foram adicionados. A mistura foi mantida sob agitação por 1 hora.

As quantidades de polímeros e solventes utilizadas nas formulações das Bases 1A, 1B, 2A e 2B estão apresentadas na Tabela 6.

**Tabela 6.** Quantidades em massa (g) de NC, PCL e PEG300, bem como quantidades em volume (mL) de acetato de etila, acetato de n-butila, diacetona álcool e isopropanol utilizadas nas formulações das Bases 1A, 1B, 2A e 2B.

<b>Bases</b>	<b>NC</b>	<b>PCL</b>	<b>PEG300</b>	<b>Acetato de etila</b>	<b>Acetato de n-butila</b>	<b>Diacetona álcool</b>	<b>Isopropanol</b>
<b>1A</b>	1,00	0,40	-	1,00	1,00	0,50	0,50
<b>1B</b>	1,00	0,50	-	1,00	1,00	0,50	0,50
<b>2A</b>	1,00	0,25	0,15	1,00	1,00	0,50	0,50
<b>2B</b>	1,00	0,35	0,15	1,00	1,00	0,50	0,50

### 3.3. Testes nas bases de esmalte

#### 3.3.1. Resistência à água

Amostras de unhas postiças de acrílico foram utilizadas para o teste de resistência à água. As unhas foram pinceladas duas vezes com as bases e mantidas em temperatura ambiente por 24 horas para garantir a completa evaporação dos

solventes. Cada unha contendo as amostras das bases foi pesada e o valor registrado. Em seguida, as unhas foram submersas em tubos de ensaio contendo 4,0 mL de água destilada por cinco dias. A cada 24 horas, as amostras foram retiradas da água, secas em temperatura ambiente e novamente pesadas. A resistência à água foi determinada como a porcentagem de perda de massa das bases em relação ao peso inicial.<sup>87</sup> O teste foi realizado em triplicata.

### 3.3.2. Molhabilidade pelo ângulo de contato

As medições dos ângulos de contato foram realizadas utilizando o *software* ImageJ com o *plugin drop analysis* (LB-ADSA), com base em fotografias dos sistemas de teste dos esmaltes. As fotografias foram obtidas a partir da aplicação de uma gota de 10,0 µL das amostras sobre placas de acrílico, mantidas a 22 °C. Os ângulos de contato foram determinados imediatamente após a deposição das gotas, utilizando um microscópio óptico acoplado a uma câmera fotográfica. A energia livre de superfície (SFE) foi calculada utilizando o modelo OWRK (*Owens, Wendt, Rabel e Kaelble*).<sup>123,142</sup> A tensão superficial foi medida com um tensiômetro modelo Lauda TD3, empregando o método de placa e anel de Pt-Ir *du Nouy*.

### 3.3.3. Avaliação de citotoxicidade *in vitro* pelo método MTT

Os ensaios de citotoxicidade foram realizados pelo método colorimétrico MTT (brometo de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazólio), amplamente utilizado para avaliar a toxicidade de substâncias em culturas celulares.<sup>212</sup> As células L929 foram escolhidas por serem fibroblastos normais, isto é, células do tecido conjuntivo, e os parâmetros analisados incluíram a porcentagem de morte celular e a concentração do produto que inibe 50% do crescimento celular (IC<sub>50</sub>). As Bases 1A, 1B, 2A e 2B foram comparadas com a Base C (controle comercial).

Os ensaios foram realizados com, no mínimo, seis concentrações diferentes, a partir de uma solução inicial de 3.200 µg/mL, reduzida sempre pela metade a cada diluição. As células L929 foram mantidas em meio DMEM suplementado com 10% de soro fetal bovino (v/v) e incubadas em estufa a 37 °C, com 5% de CO<sub>2</sub>, até atingirem confluência de aproximadamente 70–90%. Posteriormente, as células

foram removidas com solução de tripsina (AGS), contadas em câmara de Neubauer para obtenção dos valores de concentração celular. Foram distribuídos em microplacas de 96 poços 200  $\mu$ L de DMEM suplementado com aproximadamente  $6 \times 10^4$  células/mL (L929), seguidos de incubação a 37 °C/5% CO<sub>2</sub> por 24 horas. Após esse período, o meio foi removido e as células aderidas foram tratadas com 200  $\mu$ L de diferentes concentrações das Bases 1B, 2B e da Base C, todas em DMEM suplementado, e incubadas por 48 horas a 37 °C/5% CO<sub>2</sub>.

Após a incubação, as placas foram submetidas ao ensaio MTT. O método baseia-se na redução do MTT (amarelo) a cristais insolúveis de formazan (roxo) pelas enzimas mitocondriais de células metabolicamente ativas. A intensidade do formazan formado é proporcional ao número de células viáveis e foi determinada por espectrofotometria a 540 nm.<sup>212</sup> O controle de crescimento (sem tratamento) foi incluído em todas as condições experimentais, com os testes realizados em triplicata e repetidos no mínimo três vezes. O valor de IC<sub>50</sub> (concentração que inibe 50% do crescimento celular) foi calculado a partir da curva dose-resposta utilizando o software *GraphPad Prism 8.3.0* por com regressão não linear.

### **3.4. Síntese de nanopartículas de prata (AgNPs)**

Inicialmente, as AgNPs foram sintetizadas em meio aquoso utilizando NaBH<sub>4</sub> como agente redutor. Esse método é reconhecido pela simplicidade e eficiência, resultando em NPs de coloração amarela. No entanto, a presença de água comprometeu a incorporação das AgNPs na matriz do esmalte. Tentativas de secagem prévia das AgNPs antes da incorporação na matriz polimérica não foram eficazes, levando à formação de aglomerados acinzentados, indicativos de perda de estabilidade coloidal.

Diante dessa limitação, investigou-se a síntese de AgNPs diretamente nas matrizes poliméricas. Considerando que a NC é o principal polímero presente no esmalte, avaliou-se seu potencial como agente redutor e estabilizador. Ensaio preliminares, baseados em mudanças de coloração e espectroscopia de UV-Vis, demonstraram que a NC apresenta atividade redutora e estabilizadora significativa. A partir disso, foram testadas combinações poliméricas de NC/PCL, NC/PEG300 e NC/PCL/PEG300, todas resultando na formação de AgNPs, confirmada por UV-Vis,

cujos detalhes encontram-se no **Anexo A**.

Com o intuito de otimizar a síntese das AgNPs, uma nova metodologia foi proposta. Após otimização, a síntese *in situ* das AgNPs foi conduzida diretamente nas Bases 1B e 2B, por redução química de AgNO<sub>3</sub>. O pH foi ajustado entre 7 e 8, e a temperatura mantida a 50 °C.<sup>193,200</sup> Foram utilizadas soluções alcólicas de NaOH (1,0 M) e AgNO<sub>3</sub> (0,17 M), com quantidade fixa de NaOH e variação da concentração de AgNO<sub>3</sub>, conforme descrito:

**NP-1B:** 90,0 µL de NaOH foram adicionados à Base 1B sob agitação a 50 °C. Após 10 minutos, foram adicionados 130,0 µL de AgNO<sub>3</sub> para NP-1B1 e 175,0 µL de AgNO<sub>3</sub> para NP-1B2;

**NP-2B:** 90,0 µL de NaOH foram adicionados à Base 2B sob agitação a 50 °C. Após 10 minutos, foram adicionados 130,0 µL de AgNO<sub>3</sub> para NP-2B1 e 175,0 µL de AgNO<sub>3</sub> para NP-2B2.

Na Tabela 7 estão apresentadas as proporções em massa (m/m) entre o polímero e Ag<sup>+</sup>, bem como as quantidades de NaOH e AgNO<sub>3</sub> utilizadas nas quatro sínteses.

**Tabela 7.** Proporções de polímero/Ag<sup>+</sup> (m/m) e quantidades de NaOH e AgNO<sub>3</sub> utilizadas nas sínteses das nanopartículas NP-1B1, NP-1B2, NP-2B1 e NP-2B2.

AgNPs	Polímero:Ag <sup>+</sup>	NaOH (µL)	AgNO <sub>3</sub> (µL)	Matriz Polimérica
1) NP-1B1	600:1	90,0	130,0	NC/PCL
2) NP-1B2	450:1	90,0	175,0	NC/PCL
3) NP-2B1	600:1	90,0	130,0	NC/PCL/PEG300
4) NP-2B2	450:1	90,0	175,0	NC/PCL/PEG300

### 3.5. Caracterização

**Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier — FTIR** (do inglês *Fourier transform infrared spectroscopy*): os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrofotômetro Cary 630 FTIR–Agilent™, localizado no

Laboratório Multiusuário de Instrumentação (LabMInst, LabPetro-UFES). As análises foram conduzidas na faixa de 4.000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , no modo de refletância total atenuada (ATR), com aquisição de 32 *scans* e resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

Todas as amostras foram analisadas por FTIR.

**Análise Termogravimétrica — TGA** (do inglês *thermogravimetric analysis*) e **Análise Térmica Diferencial — DTA** (do inglês *differential thermal analysis*): as análises foram realizadas em um analisador térmico simultâneo DTG-60H Shimadzu, no Laboratório de Materiais Cerâmicos e Carbonosos (LMC, UFES), sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de 100  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e rampa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . As amostras foram analisadas desde a temperatura ambiente até 400  $^{\circ}\text{C}$ , exceto a PCL e o PEG300, que foram aquecidos até 600  $^{\circ}\text{C}$ . A temperatura correspondente à taxa máxima de degradação foi determinada a partir da primeira derivada da curva TGA (DTG).

Todas as amostras foram analisadas por TGA-DTA.

**Calorimetria Exploratória Diferencial — DSC** (do inglês *differential scanning calorimetry*): as curvas foram obtidas em equipamento Q200-TA (LabMInst, LabPetro-UFES), sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Para eliminar o histórico térmico, as amostras passaram por dois ciclos de aquecimento. No primeiro ciclo, a uma taxa de 10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , a NC foi aquecida de 25  $^{\circ}\text{C}$  a 100  $^{\circ}\text{C}$ , enquanto a PCL e o PEG300 foram resfriados a -50  $^{\circ}\text{C}$  e posteriormente aquecidos até 80  $^{\circ}\text{C}$ . O segundo ciclo, realizado a uma taxa de 20  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , foi utilizado para identificar a  $T_g$ : a NC foi aquecida de 25  $^{\circ}\text{C}$  a 250  $^{\circ}\text{C}$ , a PCL de -50  $^{\circ}\text{C}$  a 150  $^{\circ}\text{C}$  e o PEG300 de -80  $^{\circ}\text{C}$  a 80  $^{\circ}\text{C}$ . Os eventos térmicos foram analisados a partir da segunda curva de aquecimento.

As amostras analisadas por DSC foram NC, PCL e PEG300.

**Análise Dinâmico-Mecânica — DMA** (do inglês *dynamic mechanical analysis*): as análises foram realizadas em um equipamento DMA 8000 Perkin-Elmer®, localizado no Laboratório de Polímeros (LabPol, LabPetro-UFES). Os ensaios foram conduzidos com uma taxa de aquecimento de 5  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  no modo *single cantilever*, empregando uma frequência de 1 Hz e deslocamento de 0,05 mm,

com o objetivo de avaliar alterações nas propriedades mecânicas das amostras. O acessório de aço denominado “*material pocket*” foi utilizado como suporte em todas as análises, sobre o qual as Bases 1A, 1B, 2A, 2B e Base C foram pinceladas, formando um filme após a evaporação dos solventes (Figura 26). Foram aplicadas duas camadas de cada Base, e as amostras foram mantidas em dessecador fechado, em ambiente saturado com acetato de etila e acetato de n-butila, permitindo uma secagem lenta e evitando a formação de bolhas.



**Figura 26.** Filme formado sobre o *pocket*, após a evaporação dos solventes.

A NC, a PCL e o PEG300 foram acondicionados no *pocket*, que foi então fixado diretamente no equipamento. Com exceção do PEG300, todas as amostras passaram por um ciclo de aquecimento para eliminação do histórico térmico: a PCL foi aquecida até 80 °C, a NC até 100 °C e as Bases 1A, 1B, 2A, 2B e Base C até 120 °C. Após essa etapa, as análises foram conduzidas em diferentes faixas de temperatura: a NC, entre 30 °C e 180 °C; a PCL, entre -100 °C e 100 °C; o PEG300, entre -130 °C e 60 °C; e as Bases 1A, 1B, 2A, 2B e Base C, entre -100 °C e 150 °C.

Apenas as amostras contendo AgNPs não foram analisadas por DMA.

**Difratometria de raios X — DRX:** as análises foram realizadas utilizando um difratômetro D8 Discover-Bruker™, no Laboratório de raios X (LDX, LabPetro–UFES). O equipamento operou com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), sob tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. As condições de análise empregadas foram: ângulo de espalhamento  $2\theta$  variando de 5 a 80°, com passo de 0,01° e velocidade de varredura de 2°·min<sup>-1</sup>.

Todas as amostras foram analisadas por DRX; entretanto, nas amostras contendo AgNPs não foram observados sinais característicos de prata, uma vez que

a concentração presente estava abaixo do limite de detecção do equipamento. Dessa forma, seus difratogramas não foram incluídos nesta Tese. Para as amostras Bases 1A, 1B, 2A, 2B e Base C, analisadas na forma de filme, os filmes foram posicionados sobre um suporte metálico vazado, conforme ilustrado na Figura 27.



**Figura 27.** Porta-amostra vazado utilizado na análise de filmes por DRX.

**Microscopia Eletrônica de Varredura — MEV:** as imagens foram obtidas utilizando o equipamento JSM-6610LV, localizado no Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR, UFES–Maruípe). As análises foram conduzidas com feixe de aceleração de 25 kV. Antes da obtenção das imagens, as amostras foram submetidas a um processo de metalização com filme de ouro, realizado no equipamento Denton's Desk V, por 2 minutos.

As amostras analisadas por MEV foram NC, Bases 1A, 1B, 2A, 2B e Base C.

**Índice de Refração — IR:** o índice de refração de soluções das formulações com diferentes composições de PCL foi medido diretamente em um refratômetro digital REDI-P-202, localizado no Laboratório de Físico-Química (UFES). Para cada medida, foram utilizados 1,00 mL de amostra, a uma temperatura de  $23\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ .

**Espectroscopia no UV-Visível — UV-Vis:** as análises foram realizadas em cubetas de quartzo de 10 mm, utilizando um espectrofotômetro UV-Vis Cary 60 Agilent®, localizado no Laboratório de Físico-Química (UFES), com varredura entre 350 e 600 nm.

As amostras analisadas por UV-Vis foram Base 1B, Base 2B, NP-1B1, NP-1B2, NP-2B1 e NP-2B2.

**Microscopia Eletrônica de Transmissão — MET:** as imagens foram obtidas em um equipamento FEI Tecnai G20 FEG, localizado na Unidade de Microscopia Avançada (UMA, CENABIO–UFRJ), operando sob tensão de 200 kV. O equipamento possui fonte de elétrons por emissão de campo (*Field Emission Gun – FEG*), com poder de resolução de 1,44 Å, e câmera CMOS 4K AMT. As amostras foram diluídas em acetona, na proporção de 20:1000 µL (AgNP:acetona).

As amostras analisadas por MET foram NP-1B1, NP-1B2, NP-2B1 e NP-2B2.

**Microscopia de Força Atômica — AFM** (do inglês *atomic force microscopy*): a caracterização topográfica da superfície foi realizada utilizando o equipamento WITec alpha300 RA, que possui sistema Raman e AFM integrado (LabMInst, LabPetro–UFES). As imagens foram adquiridas em modo não-contato, ao ar e sob condições ambientes, com constante de mola de ~42 N/m e frequência de ressonância de ~285 kHz. A aquisição de dados e o processamento das imagens foram realizados utilizando o *software* integrado Control FIVE 5.2 e o pacote Project FIVE 5.2 (WITec). As áreas das amostras selecionadas para análise morfológica foram medidas a 256 pixels/linha, com taxa de varredura inferior a 1 Hz.

As amostras analisadas por AFM foram NP-1B1, NP-1B2, NP-2B1 e NP-2B2, na forma de filme, aplicadas por pincelamento sobre uma lâmina de vidro.

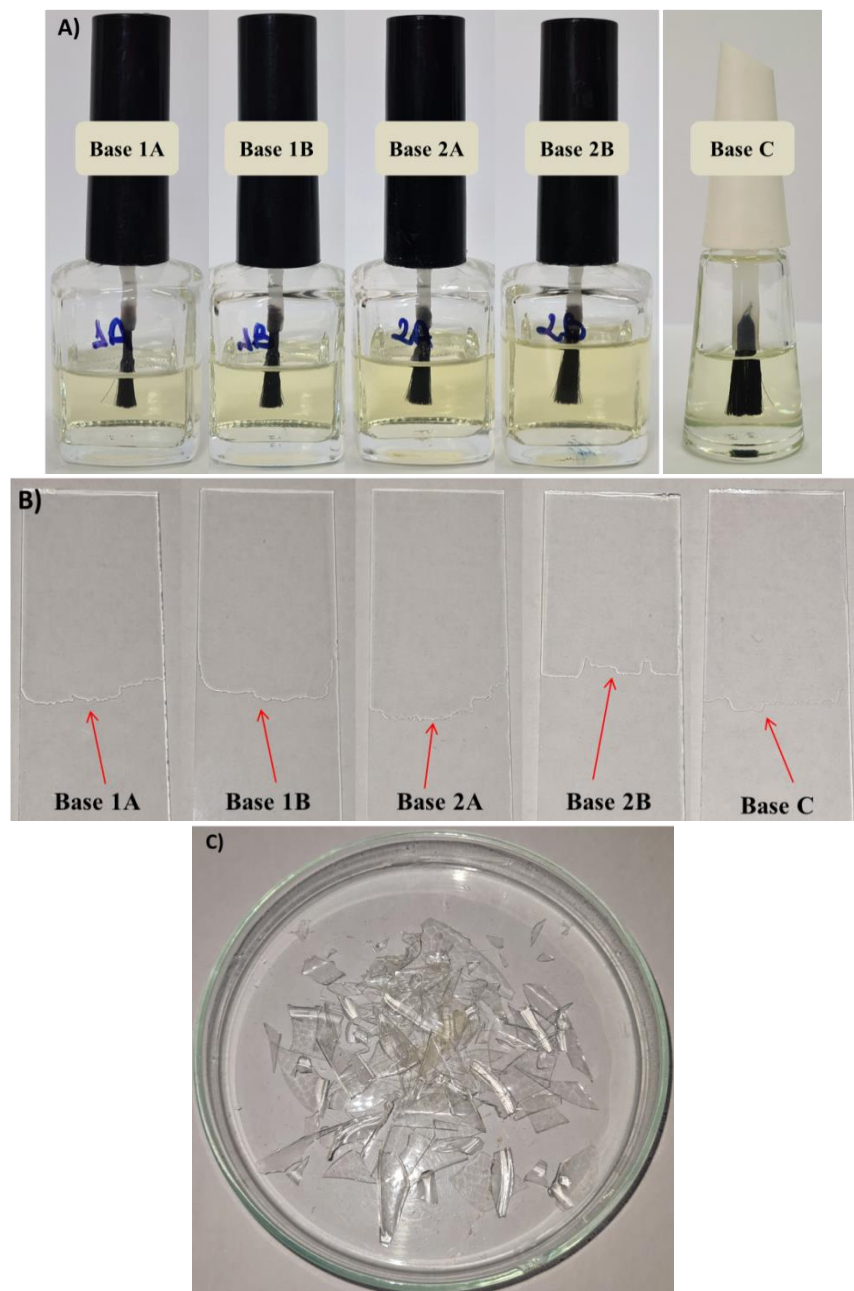
**Espectroscopia Raman:** a caracterização das amostras foi realizada utilizando o equipamento WITec alpha300 RA, que possui sistema Raman e AFM integrado (LabMInst, LabPetro–UFES). Os espectros foram adquiridos com um laser de 532 nm, objetiva de microscópio visível de 20x (Zeiss EC Epiplan 20x/0,4), fenda confocal de 200 µm e grade G1:600 grooves/mm, BLZ = 500 nm, com resolução espectral de 1 cm<sup>-1</sup>. O tempo de aquisição foi de 0,5 s, com 30 acumulações, ao ar e em condições ambientes (20 °C). A análise dos dados foi conduzida com o *software* integrado Control FIVE 5.2 e o pacote Project FIVE 5.2 (WITec).

As amostras analisadas por Raman foram Base 1B, Base 2B, NP-1B1, NP-1B2, NP-2B1 e NP-2B2, na forma de filme, aplicadas por pincelamento sobre uma lâmina de vidro

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Parte A: resultados e discussão das bases

Nas Figuras 28A e 28B são apresentadas as Bases 1A, 1B, 2A, 2B e Base C, bem como os filmes obtidos a partir dessas Bases, respectivamente. A amostra de NC é mostrada separadamente na Figura 28C.



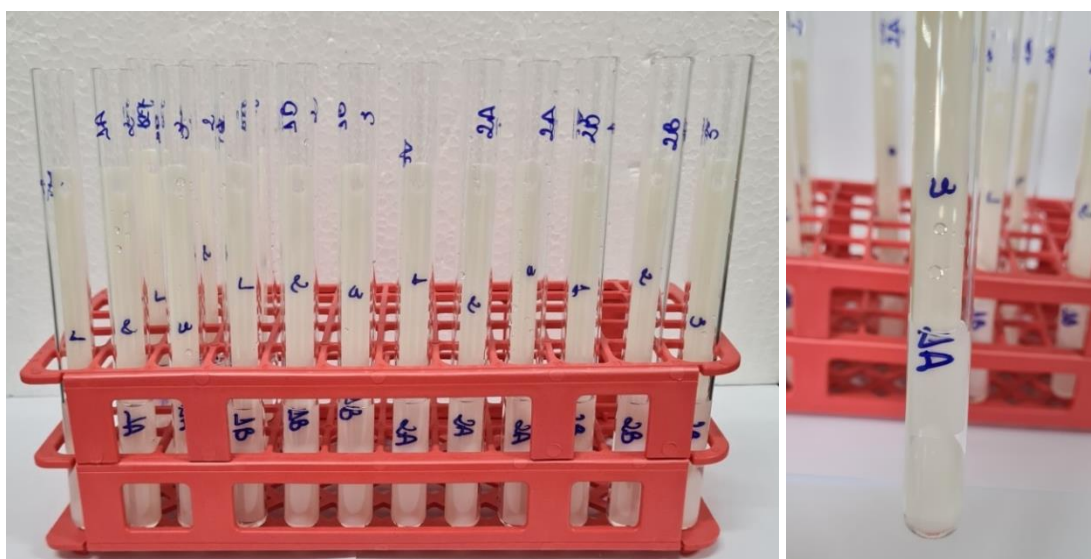
**Figura 28.** A) Bases 1A, 1B, 2A, 2B e C. B) Filmes formados pelas Bases 1A, 1B, 2A, 2B e Base C sobre o vidro. C) Amostra de NC seca.

As Bases 1A, 1B, 2A e 2B exibiram aparência homogênea (Figura 28A) e mantiveram estabilidade por, no mínimo, seis meses. Após a evaporação dos solventes, os primeiros sinais de diferença em relação à NC tornaram-se evidentes: enquanto os filmes obtidos a partir das Bases permaneceram aderidos ao vidro e apresentaram flexibilidade (Figura 28B), a NC pura originou um filme duro, quebradiço e sem aderência (Figura 28C). Ao comparar visualmente os filmes das quatro Bases preparadas com a Base C, observa-se que todos apresentaram transparência, boa adesão às placas de vidro e adequada maleabilidade (Figura 28B).

#### 4.1.1. Testes nas bases de esmalte

##### 4.1.1.1. Resistência à água

A resistência à água das Bases foi avaliada por meio da imersão de unhas postiças em 4 mL de água destilada, conforme ilustrado na Figura 29. As massas foram registradas antes da imersão (dia 0) e após cinco dias (dia 5), sendo os valores médios apresentados na Tabela 8. As porcentagens de variação da massa foram calculadas a partir da média das triplicatas.



**Figura 29.** Unhas postiças recobertas com as Bases 1A, 1B, 2A, 2B e Base C, imersas em tubos de ensaio contendo água destilada.

Os resultados obtidos demonstraram perdas de massa de 99,86% (Base 1A), 99,90% (Base 1B), 99,78% (Base 2B) e 99,92% (Base C), em relação à massa inicial das unhas postiças. A Base 2A lascou nas primeiras 24 horas de imersão e foi desclassificada do teste. Visualmente, as demais amostras permaneceram praticamente intactas após cinco dias. Como esperado, as Bases 1A e 1B demonstraram maior resistência à água, atribuída à elevada hidrofobicidade da PCL.<sup>112,206,213</sup>

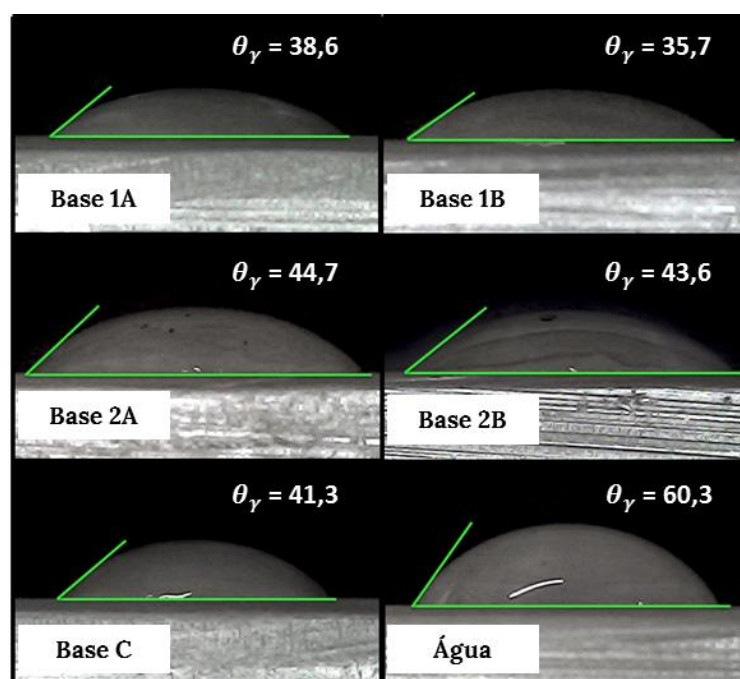
**Tabela 8.** Valores das massas (g) das unhas recobertas com as Bases 1A, 1B, 2B e Base C antes da imersão em água (dia 0) e após cinco dias (dia 5), incluindo a porcentagem final da massa remanescente e o respectivo desvio padrão (n=3).

<b>Amostra</b>	<b>Dia 0</b>	<b>Dia 5</b>	<b>% final</b>	<b>Média das triplicatas</b>	<b>Desvio Padrão</b>
	1,4011	1,3994	99,87		
<b>Base 1A</b>	1,2928	1,2908	99,84	99,86%	0,014%
	1,4073	1,4054	99,87		
	1,3731	1,3716	99,89		
<b>Base 1B</b>	1,2959	1,2949	99,92	99,90%	0,012%
	1,4162	1,4149	99,90		
	1,4558	1,4513	99,69		
<b>Base 2B</b>	1,2865	1,2850	99,88	99,78%	0,078%
	1,4174	1,4142	99,77		
	1,4494	1,4483	99,92		
<b>Base C</b>	1,2907	1,2898	99,93	99,92%	0,005%
	1,4555	1,4544	99,92		

A menor perda de massa (0,10%) observada na Base 1B pode ser atribuída à maior proporção de PCL em sua formulação. Por outro lado, conforme indicado pelo teste de ângulo de contato (item 4.1.1.2), a incorporação de PEG300 nas Bases 2A e 2B aumentou a hidrofobicidade da matriz, resultando em menor resistência à água. No entanto, a maior quantidade de PCL na Base 2B foi capaz de superar os efeitos do PEG300, uma vez que o filme não lascou nem absorveu água, ao contrário da Base 2A.<sup>214</sup> A perda de massa das três Bases no final do teste foi inferior a 0,5%, estando próxima ao valor obtido para a Base C. Esses resultados sugerem que as novas formulações são eficazes e representam alternativas promissoras.<sup>215</sup>

#### 4.1.1.2. Ângulo de contato

A Figura 30 apresenta as imagens das gotas das amostras Base 1A, Base 1B, Base 2A, Base 2B, Base C e água depositadas sobre uma superfície de acrílico, acompanhadas dos respectivos ângulos de contato ( $\theta_y$ ) determinados experimentalmente. O acrílico foi selecionado como substrato para simular a superfície de uma unha postiça, pois o formato curvado das unhas utilizadas no teste de resistência à água (item 4.1.1.1) inviabilizaria a medição precisa do ângulo de contato diretamente sobre sua superfície.



**Figura 30.** Gotas das amostras Base 1A, Base 1B, Base 2A, Base 2B, Base C e água, com os respectivos ângulos de contato medidos sobre a superfície de acrílico, utilizada como substrato para simular unhas postiças.

A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos para as gotas das amostras utilizadas na determinação do ângulo de contato. Os esmaltes à base de NC são conhecidos por sua hidrofobicidade e boa aderência ao acrílico, o que sugere que o comportamento da água sobre essa superfície será diferente do observado para as Bases, especialmente devido à presença da PCL em suas formulações. Esse polímero é altamente hidrofóbico, formando ângulos de contato com a água superiores a  $100^\circ$ , conforme relatado por Valerini *et al.* (2021),<sup>112</sup> Ahmed *et al.* (2021)<sup>206</sup> e Sariipek, Sevgi & Dursun (2022),<sup>213</sup> que registraram ângulos de contato

entre água e PCL de 129°, 105° e 126°, respectivamente.

**Tabela 9.** Dados obtidos a partir de medições de molhabilidade (tensão superficial ( $\gamma_{lv}$ ), ângulo de contato ( $\theta_y$ ), volume da gota, superfície da gota e superfície de contato) para as amostras: Bases 1A, 1B, 2A, 2B, Base C, água e DIM sobre a superfície acrílica.

Amostra	$\gamma_{lv}$ ( $mN/m$ )	$\theta_y$ (°)	Volume da gota ( $mm^3$ )	Superfície da gota ( $mm^2$ )	Superfície de contato ( $mm^2$ )
Base 1A	$25,87 \pm 0,06$	$38,6 \pm 2,1$	$3,5 \times 10^{-1}$	25,3	22,5
Base 1B	$25,94 \pm 0,08$	$35,7 \pm 2,2$	$4,1 \times 10^{-1}$	40,9	26,6
Base 2A	$25,96 \pm 0,06$	$44,7 \pm 1,4$	$4,9 \times 10^{-1}$	29,7	25,4
Base 2B	$25,94 \pm 0,07$	$43,6 \pm 2,8$	$5,7 \times 10^{-1}$	32,9	28,4
Base C	$24,78 \pm 0,07$	$41,3 \pm 2,9$	$1,1 \times 10^0$	51,8	45,4
Água	$72,8 \pm 0,06$	$60,3 \pm 2,2$	$7,6 \times 10^{-1}$	34,6	25,8
DIM	$50,8 \pm 0,06$	$34,5 \pm 2,0$	$5,3 \times 10^{-1}$	30,8	38,3

Os resultados das medições de molhabilidade mostraram que a água sobre a superfície acrílica apresenta um ângulo de contato de  $60,3^\circ \pm 2,2$ , enquanto a Base C exibiu um valor de  $41,3^\circ \pm 2,9$ , sugerindo uma interação mais forte com a superfície. As Bases 1A, 1B, 2A e 2B apresentaram ângulos de contato próximos ao da Base C, indicando boa interação com a superfície. Ao comparar as quatro Bases preparadas, observou-se que os ângulos de contato das amostras 1A ( $38,6^\circ$ ) e 1B ( $35,7^\circ$ ) foram ligeiramente menores, o que pode ser atribuído à presença de PCL em sua composição, aumentando a interação das Bases com a superfície acrílica.

Em contraste, as amostra 2A ( $44,7^\circ$ ) e 2B ( $43,6^\circ$ ) exibiram valores maiores, atribuídos à presença de PEG300, que aumenta a polaridade das Bases, aproximando seu comportamento ao da água (polar). Comparativamente, o DIM apresentou um ângulo de contato menor ( $34,5^\circ \pm 2,0$ ) sobre a superfície acrílica, mais próximo das Bases 1A e 1B. Adicionalmente, os valores das tensões superficiais das Bases são próximos, demonstrando que a composição exerce pouca influência sobre esse parâmetro.

A SFE pode ser determinada pela soma das contribuições dispersiva e polar da tensão superficial de um líquido sobre uma superfície sólida, e foi calculada pelo método OWRK. Para esse cálculo, utilizaram-se a água como componente polar e o

DIM como componente dispersivo.<sup>168-170</sup> Os valores calculados para a SFE da superfície de acrílico utilizada nos testes estão próximos aos encontrados na literatura<sup>172</sup>, que variam entre 38 e 53 mJ/m<sup>2</sup>. Os valores obtidos encontram-se resumidos na Tabela 10.

**Tabela 10.** Valores de SFE das amostras: Bases 1A, 1B, 2A, 2B, Base C, PEG300 e água sobre acrílico.

SFE $\gamma_{SV}$ (mJ/m <sup>2</sup> )	Componente Polar $\gamma_{SV}^p$ (mJ/m <sup>2</sup> )	Componente Dispersivo $\gamma_{SV}^d$ (mJ/m <sup>2</sup> )
53,6	11,4 (água)	42,2 (DIM)
52,7	10,5 (Base 1A)	42,2 (DIM)
53,0	10,8 (Base 1B)	42,2 (DIM)
51,9	9,7 (Base 2A)	42,2 (DIM)
50,8	8,7 (Base 2B)	42,2 (DIM)
50,6	8,4 (Base C)	42,2 (DIM)
46,5	4,3 (PEG300)	42,2 (DIM)

Ao comparar os valores de SFE das quatro Bases sobre o acrílico, observou-se que a presença de PEG300 nas Bases 2A e 2B resultou em menores valores de SFE (51,9 e 50,8, respectivamente), sugerindo redução da interação dessas formulações com a superfície acrílica e, conseqüentemente, maior estabilidade superficial. Em contraste, as Bases 1A e 1B, que apresentaram valores de SFE mais elevados, demonstraram maior capacidade de adesão à superfície, indicando interações mais fortes.<sup>172</sup> Além disso, os valores de SFE obtidos para as Bases 2A e 2B mostram-se próximos ao valor da Base C (50,6), reforçando a semelhança química entre essas formulações.

#### 4.1.1.3. Citotoxicidade *in vitro* – MTT

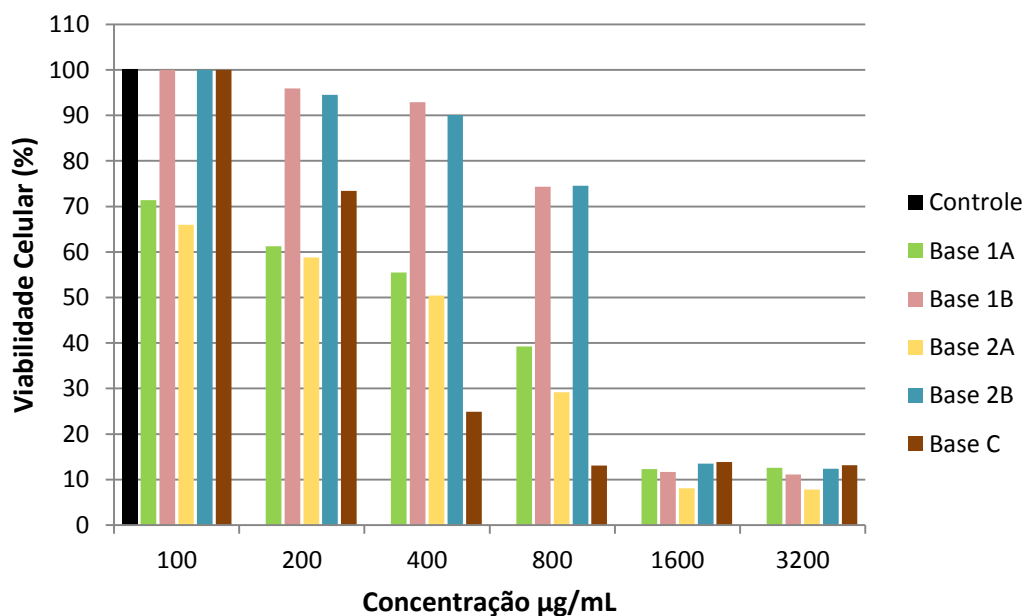
O ensaio de citotoxicidade MTT foi conduzido com células L929 (fibroblastos), amplamente utilizadas na avaliação da biocompatibilidade de materiais. Os parâmetros avaliados foram a viabilidade celular (percentual de células viáveis) e a concentração inibitória de 50% do crescimento celular (IC<sub>50</sub>). Os valores de viabilidade celular nas concentrações de 100, 200, 400, 800, 1.600 e 3.200 µg/mL

estão apresentados na Tabela 11.

**Tabela 11.** Viabilidade celular das Bases 1A, 1B, 2A, 2B e Base C nas concentrações de 100, 200, 400, 800, 1.600 e 3.200  $\mu\text{g/mL}$ .

$\mu\text{g/mL}$	Base 1A	Base 1B	Base 2A	Base 2B	Base C
100	71,39%	100%	65,95%	100%	100%
200	61,23%	95,90%	58,78%	90,10%	73,40%
400	55,47%	92,90%	50,44%	94,50%	24,90%
800	39,26%	72,70%	29,20%	71,50%	13,10%
1.600	12,35%	11,70%	8,11%	13,48%	13,18%
3.200	12,57%	11,10%	7,83%	12,36%	13,85%

Para o  $\text{IC}_{50}$ , os valores obtidos, em ordem decrescente, foram:  $853,9 \pm 0,92$   $\mu\text{g/mL}$  (Base 2B),  $841,5 \pm 0,91$   $\mu\text{g/mL}$  (Base 1B),  $632,5 \pm 0,94$   $\mu\text{g/mL}$  (Base 1A),  $598,5 \pm 0,97$   $\mu\text{g/mL}$  (Base 2A) e  $218,6 \pm 0,99$   $\mu\text{g/mL}$  (Base C). O gráfico de concentração *versus* percentual de células viáveis é apresentado na Figura 31.



**Figura 31.** Teste de citotoxicidade (MTT) para células L929 tratadas com as Bases 1A, 1B, 2A, 2B e Base C. Gráfico de concentração ( $\mu\text{g/mL}$ ) *versus* percentual de células viáveis. O controle de crescimento celular corresponde a 100% de viabilidade.

A PCL é comumente utilizada na fabricação de biomateriais devido à sua

biocompatibilidade e biodegradabilidade.<sup>206</sup> No ensaio de citotoxicidade, as amostras das Bases 1B, 2B e Base C não apresentaram efeitos citotóxicos em concentrações de até 100 µg/mL, mantendo 100% de células viáveis. Entre 200 µg/mL e 800 µg/mL, observou-se redução da viabilidade celular; contudo, para as Bases 1B (72,7%) e 2B (71,5%), os valores permaneceram acima de 70%, atendendo aos critérios da norma ISO 10993-5:2009, que estabelece esse limite como aceitável para que um material não seja considerado citotóxico.<sup>113,216</sup>

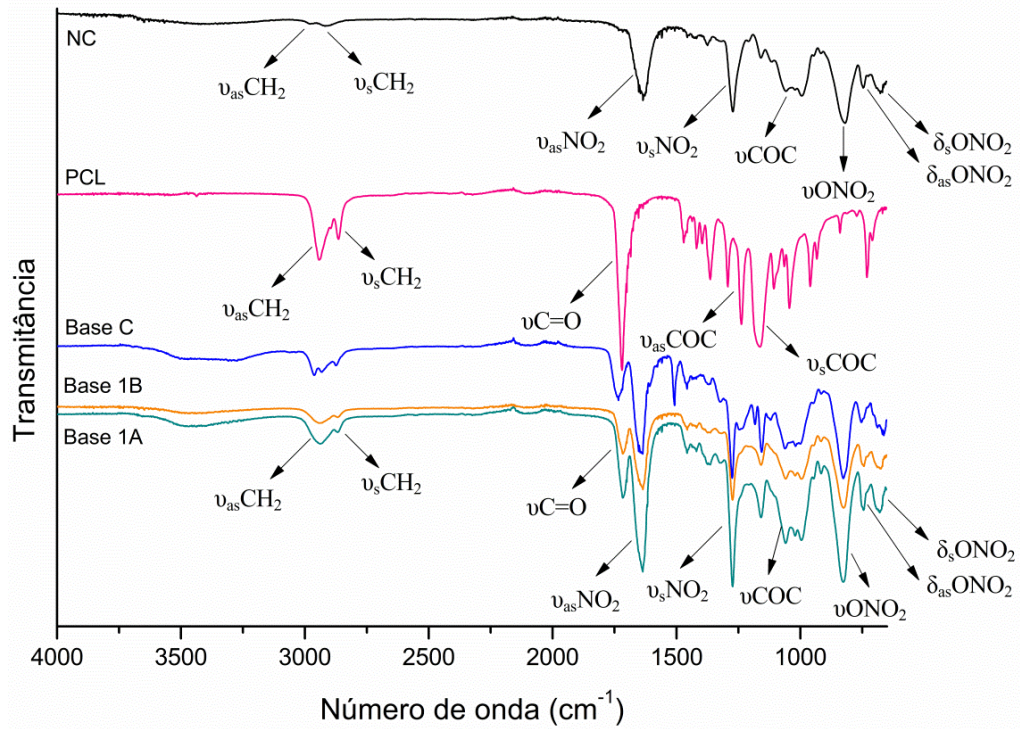
Por outro lado, os resultados para as Bases 1A e 2A foram inferiores aos observados para as Bases 1B e 2B, indicando menor desempenho em termos de biocompatibilidade. Para a Base C, a viabilidade celular caiu para 24,9% na concentração de 400 µg/mL. Em contraste, as Bases 1B e 2B apresentaram viabilidade superior à da Base C, sendo consideradas não citotóxicas até 800 µg/mL. Esses resultados sugerem que as matrizes poliméricas NC/PCL e NC/PCL/PEG apresentam maior biocompatibilidade em comparação à base comercial, visto que valores mais elevados de IC<sub>50</sub> associam-se a maior viabilidade celular e, portanto, menor toxicidade.<sup>122,216</sup> Para as concentrações de 1.600 e 3.200 µg/mL, todas as Bases apresentaram desempenho bastante reduzido.

#### 4.1.2. Espectroscopia de FTIR

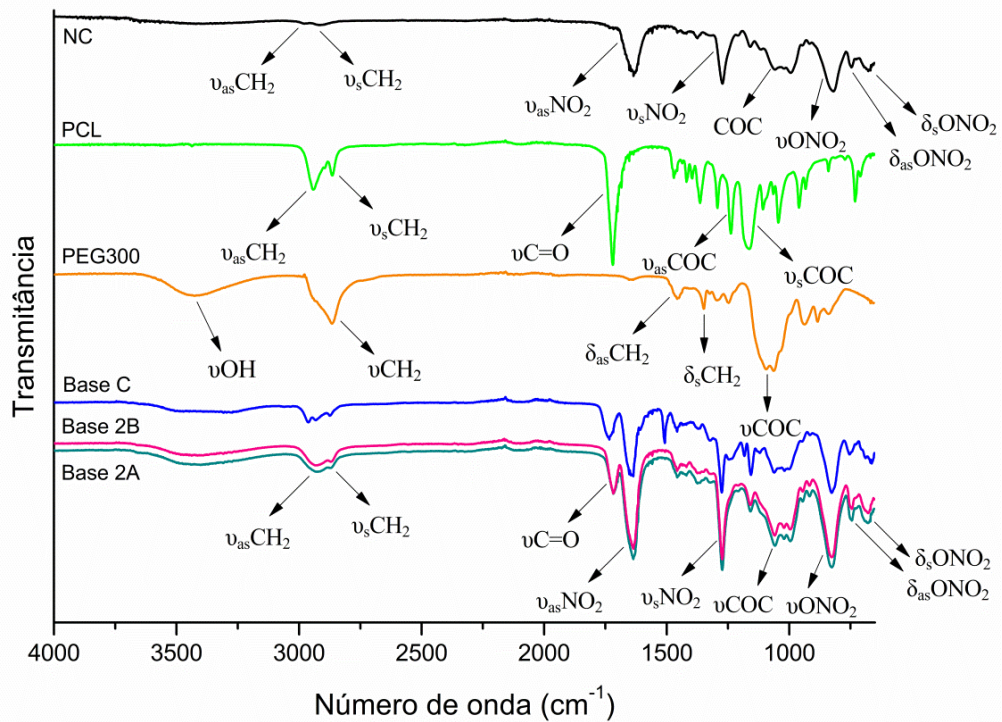
Os espectros de FTIR das Bases 1A e 1B (Figura 32) e das Bases 2A e 2B (Figura 33) são apresentados juntamente com os espectros dos polímeros correspondentes e da Base C, para fins de comparação.

Ao comparar os espectros das Bases 1A, 1B, 2A e 2B com o espectro da NC, observam-se as principais absorções características do polímero. As bandas em 1635 e 1272 cm<sup>-1</sup> são atribuídas, respectivamente, aos estiramentos assimétrico ( $\nu_{as}$ ) e simétrico do grupo NO<sub>2</sub> ( $\nu_s$ ); já a banda em 826 cm<sup>-1</sup> corresponde ao estiramento simétrico (C–O–NO<sub>2</sub>). Duas bandas menos intensas, em 745 e 679 cm<sup>-1</sup>, são associadas às vibrações de flexão assimétrica ( $\delta_{as}$ ) e simétrica ( $\delta_s$ ) do grupo O–NO<sub>2</sub>, respectivamente. As absorções em 1158 e 1059 cm<sup>-1</sup> são atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico das ligações C–O entre os anéis, respectivamente, enquanto a vibração em 995 cm<sup>-1</sup> corresponde ao estiramento C–

O dos anéis — picos característicos das moléculas de celulose.<sup>103,107,217</sup>



**Figura 32.** Espectros de FTIR das Bases 1A e 2B, com destaque para as bandas características dos polímeros NC e PCL, comparadas à Base C.



**Figura 33.** Espectros de FTIR das Bases 2A e 2B, com destaque para as bandas características dos polímeros NC, PCL e PEG300, comparadas à Base C.

A presença da PCL nas amostras é confirmada pela banda intensa

característica do estiramento da carbonila (C=O) em  $1717\text{ cm}^{-1}$ , presente em todas as Bases. O espectro da PCL também apresenta absorções em  $2941$  e  $2864\text{ cm}^{-1}$ , referentes aos alongamentos assimétrico e simétrico do grupo  $\text{CH}_2$ , respectivamente. As bandas em  $1238$  e  $1165\text{ cm}^{-1}$  estão associadas às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico do grupo C–O–C, respectivamente.<sup>113,216</sup>

As Bases também apresentam uma banda larga característica do alongamento do grupo OH, localizada na região de  $3500\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ , associada aos polímeros NC e PEG300.<sup>138,218,219</sup> Outra absorção característica dos polímeros é proveniente do grupo  $\text{CH}_2$ , localizada entre  $2938$  e  $2931\text{ cm}^{-1}$  para o estiramento assimétrico e entre  $2870$  e  $2867\text{ cm}^{-1}$  para o estiramento simétrico.<sup>113,121</sup> O espectro do PEG300 também apresenta outras bandas características em  $1457$  e  $1348\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas às vibrações de deformação assimétrica e simétrica do grupo  $\text{CH}_2$ , respectivamente, e em  $1096\text{ cm}^{-1}$ , associada ao estiramento C–O–C.<sup>138,218-220</sup>

A Base C apresenta as mesmas absorções características observadas para a NC, conforme identificado nas demais Bases: as bandas em  $1638$  e  $1275\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas aos estiramentos  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$  e  $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ , respectivamente, enquanto a banda em  $827\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento  $\nu_{\text{s}}(\text{C–O–NO}_2)$ . Além disso, as bandas em  $753$  e  $668\text{ cm}^{-1}$  estão associadas às vibrações de flexão  $\delta_{\text{as}}(\text{O–NO}_2)$  e  $\delta_{\text{s}}(\text{O–NO}_2)$ , respectivamente.

Ao comparar os espectros das Bases com o espectro da Base C, observa-se uma forte similaridade nas principais bandas de absorção. Um exemplo é a absorção em  $1734\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento  $\nu(\text{C=O})$ , atribuída à presença do plastificante ATBC na Base C.

A Tabela 12 apresenta um resumo das principais bandas de absorção observadas nas amostras dos polímeros isolados (NC, PCL e PEG300) e das Bases 1A, 1B, 2A, 2B e Base C.

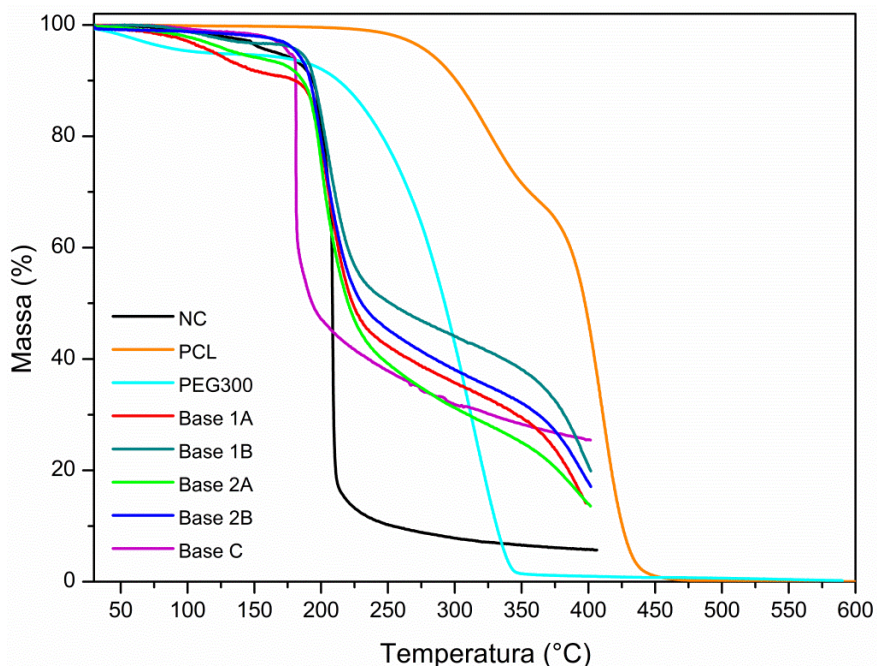
**Tabela 12.** Principais bandas de absorção (em  $\text{cm}^{-1}$ ) identificadas para NC, PCL, PEG300, Bases 1A, 1B, 2A, 2B e Base C.

Grupos	NC	PCL	PEG300	Bases	Bases	Base C
				1A e 1B	2A e 2B	
$\nu(\text{OH})$	3447	-	3427	3500–3400	3500–3400	3500–3260
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2979	2941	2939	2938	2931	2962, 2931
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2911	2864	2865	2867	2870	2874
$\nu(\text{C=O})$	-	1719	-	1716	1717	1734
$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$	1635	-	-	1638	1636	1638
$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$	1272	-	-	1273	1273	1275
$\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$	1158	1238	-	1158	1158	1156
$\nu_{\text{s}}(\text{C-O-C})$	1059	1165	-	1059	1059	1062
$\nu(\text{C-O-H})$	-	-	1096	-	-	-
$\nu(\text{C-O})$	995	-	-	995	995	1000
$\nu(\text{C-O-NO}_2)$	820	-	-	826	826	827
$\delta_{\text{as}}(\text{O-NO}_2)$	745	-	-	745	745	753
$\delta(\text{O-NO}_2)$	678	-	-	678	678	668

$\nu$  – estiramento (alongamento);  $\delta$  – flexão; as – assimétrico; s – simétrico.

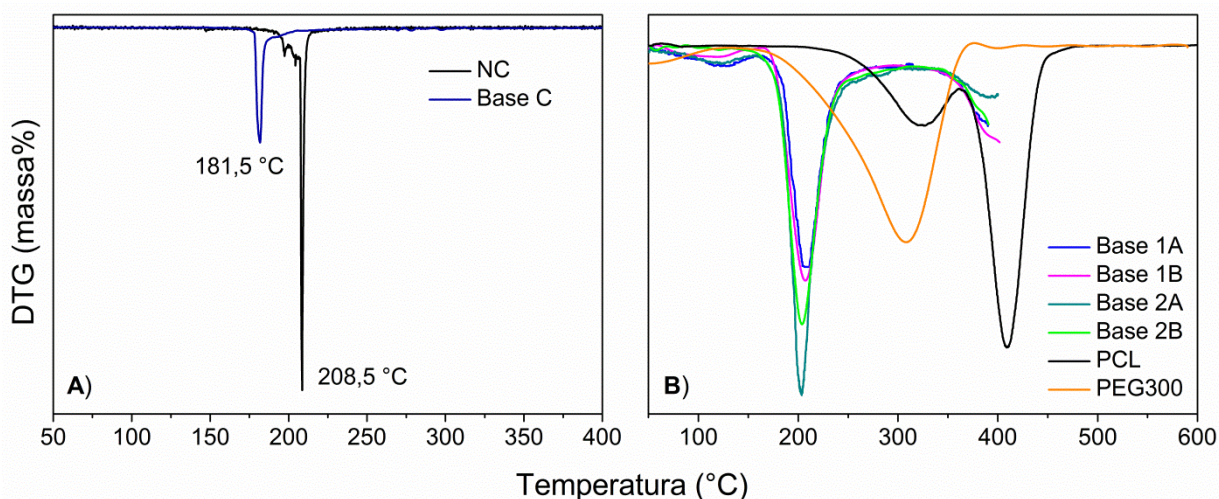
#### 4.1.3. Análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA)

O comportamento térmico das amostras de NC, PCL, PEG300, Bases 1A, 1B, 2A, 2B e Base C foi investigado por TGA-DTA. A análise termogravimétrica foi empregada para avaliar a influência dos polímeros PCL e PEG300 na estabilidade térmica e no processo de degradação da NC, considerando que esses polímeros apresentam início de decomposição em temperaturas mais elevadas. Além disso, essa abordagem permitiu comparar as características térmicas das Bases formuladas em relação à Base comercial. As curvas TGA obtidas para todas as amostras estão representadas na Figura 34, enquanto a temperatura máxima de degradação foi determinada a partir da análise da primeira derivada da curva TGA (DTG), conforme ilustrado na Figura 35.



**Figura 34.** Curvas TGA obtidas das amostras NC, PCL, PEG300, Bases 1A, 1B, 2A, 2B e Base C.

Para a amostra de NC, a decomposição térmica iniciou-se por volta de 170 °C, com perda de massa acentuada observada a 208,5 °C, apresentando um único estágio de degradação. Esse comportamento pode ser atribuído à fraca resistência de ligação química do grupo O–NO<sub>2</sub> presente na estrutura da NC, favorecendo a decomposição térmica espontânea do material.<sup>104,193,217,221</sup>



**Figura 35.** Curvas DTG das amostras: A) NC e Base C; B) Bases 1A, 1B, 2A, 2B, PCL e PEG300.

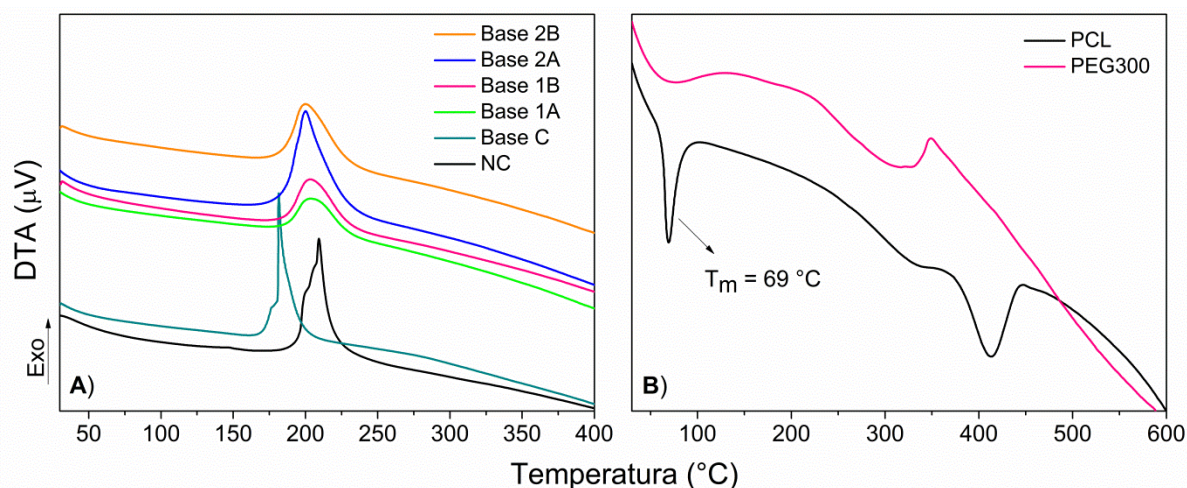
A PCL não apresentou perda de massa significativa até 220 °C, confirmando sua natureza hidrofóbica.<sup>222</sup> Sua decomposição ocorre em duas etapas, atribuídas à

polidispersão de massa do polímero: o primeiro evento térmico apresentou pico máximo a 323 °C e o segundo a 409 °C. O PEG300 apresentou perda de massa de aproximadamente 5% até 100 °C, atribuída à eliminação de água devido à sua natureza hidrofílica. Sua degradação inicia em torno de 200 °C, com máximo registrado a 294 °C.<sup>164,222,223</sup> A Base C demonstrou estabilidade térmica até 160 °C, com perda de massa de apenas 2%, possivelmente relacionada à presença de solventes, como a diacetona álcool. A degradação máxima ocorreu a 181 °C, associada à decomposição da NC presente em sua formulação.

Para as quatro Bases preparadas, observam-se dois eventos térmicos de degradação: o primeiro, associado à decomposição da NC, e o segundo, relacionado ao início da decomposição dos polímeros PCL e PEG300. As Bases 1A e 1B apresentaram perda de massa de 9% e 3%, respectivamente, abaixo de 160 °C, enquanto as Bases 2A e 2B apresentaram perdas de 6% e 2%, respectivamente, possivelmente relacionada à presença de solventes, principalmente diacetona álcool.

Ao comparar o comportamento térmico das Bases 1A, 1B, 2A e 2B com o da Base C, observou-se semelhança geral, embora os eventos máximos de degradação na curva DTG para as Bases preparadas tenham ocorrido mais de 20 °C acima da temperatura registrada para a Base C (181,5 °C): 208,5 °C (1A), 207,5 °C (1B), 203 °C (2A) e 203,5 °C (2B). Esses resultados indicam que as matrizes poliméricas NC/PCL e NC/PCL/PEG300 apresentam comportamento térmico satisfatório, com temperaturas de degradação significativamente superiores à temperatura ambiente, correspondente à condição de uso do esmalte.

As curvas DTA das Bases 1A, 1B, 2A e 2B (Figura 36A) apresentaram comportamentos semelhantes, com pico exotérmico característico da decomposição da NC, ocorrendo na faixa de 200–204 °C. A Base C apresentou comportamento térmico semelhante ao da NC, porém com máximo de temperatura de decomposição inferior, registrado a 181,5 °C, enquanto a NC pura apresentou máximo a 209 °C.<sup>217,224</sup> Isso demonstra que as Bases formuladas possuem características térmicas compatíveis com a Base C.



**Figura 36.** Curvas DTA apresentando: A) eventos exotérmicos das amostras NC, Base C, Base 1A, Base 1B, Base 2A e Base 2B; e B) eventos endotérmicos das amostras PCL e PEG300.

Na curva DTA da PCL (Figura 36B) é possível identificar o evento endotérmico relacionado à fusão da fase cristalina, ocorrendo a  $69^{\circ}\text{C}$ , além de dois eventos endotérmicos associados à decomposição térmica, registrados a  $333^{\circ}\text{C}$  e  $413^{\circ}\text{C}$ .<sup>222,225</sup> Para o PEG300, observam-se dois eventos endotérmicos: o primeiro a  $72^{\circ}\text{C}$ , atribuído à vaporização de água, e o segundo a  $320^{\circ}\text{C}$ , correspondente à degradação do polímero.<sup>164,223</sup>

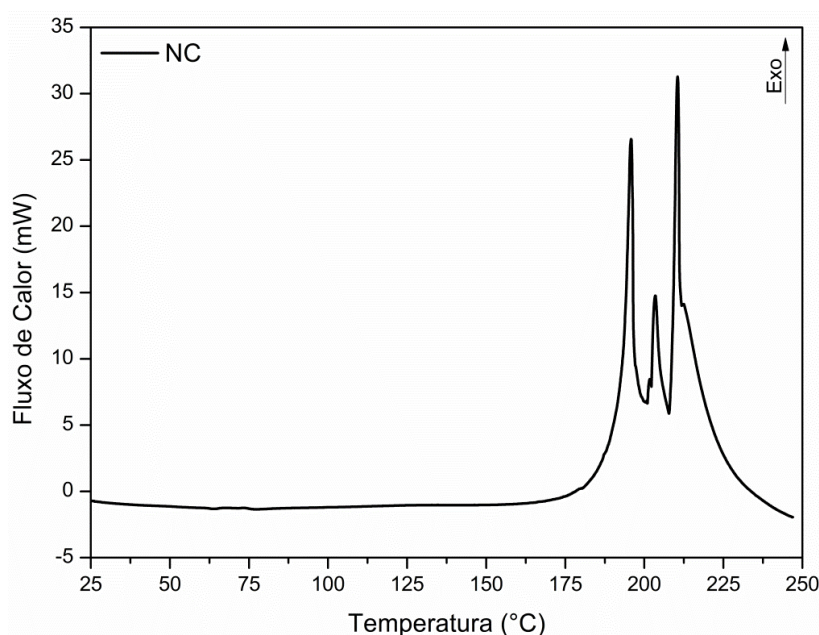
A Tabela 13 apresenta um resumo dos valores obtidos para os eventos térmicos registrados nas curvas DTG e DTA das amostras NC, PCL, PEG300, Bases 1A, 1B, 2A, 2B e Base C.

**Tabela 13.** Valores obtidos a partir dos picos de máxima taxa para perda de massa e transição térmica, conforme registrado nas curvas DTG e DTA para NC, PCL, PEG300, Bases 1A, 1B, 2A, 2B e Base C.

Pico	NC	PCL	PEG300	1A	1B	2A	2B	Base C
DTG ( $^{\circ}\text{C}$ )	208,5	323,0	62,0	208,5	207,5	203,0	203,5	181,5
		409,0	308,0					
DTA ( $^{\circ}\text{C}$ )	209,0	333,0	72,0	204,0	203,5	200,0	200,0	181,5
		413,0	320,0					

#### 4.1.4. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Na análise de DSC, foram investigados eventos térmicos de origem física, como a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura de fusão ( $T_m$ ). Para a NC, não foi possível identificar eventos característicos de  $T_m$  ou  $T_g$ , conforme observado na Figura 37. A fusão da NC ocorre em temperaturas próximas à sua degradação térmica, fazendo com que o evento endotérmico correspondente à  $T_m$  seja sobreposto pela decomposição exotérmica simultânea, evidente nos picos observados a partir de 190 °C.<sup>217,221</sup>

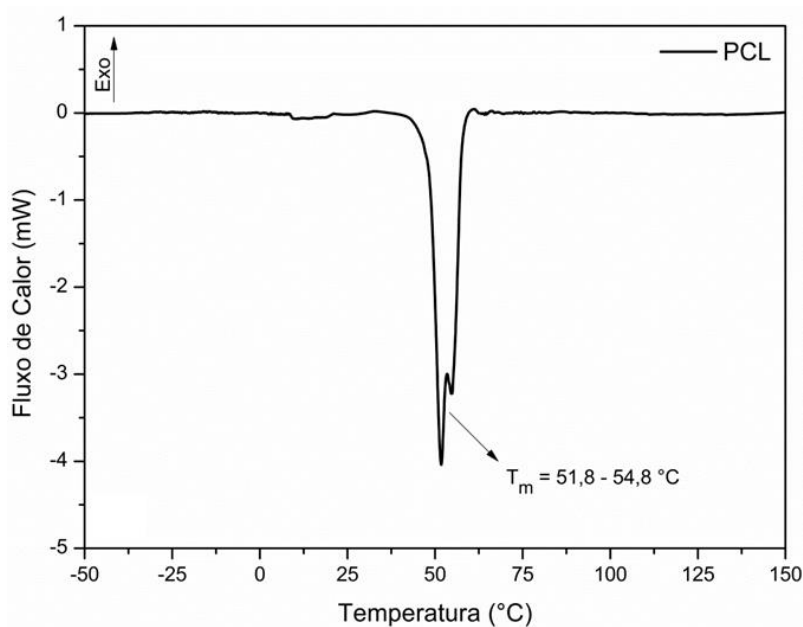


**Figura 37.** Curva de DSC da NC, com taxa de aquecimento de 20 °C·min<sup>-1</sup>.

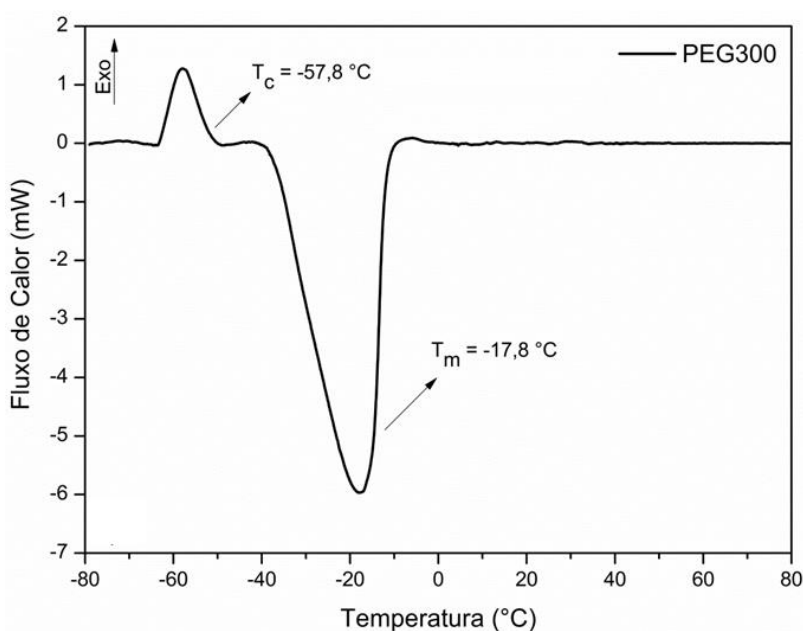
Para os polímeros PCL (Figura 38) e PEG300 (Figura 39), ambos apresentam  $T_g$  negativa, caracterizada por um deslocamento da linha de base nas curvas de DSC, embora essa transição não tenha sido identificada em nenhuma das amostras analisadas. O valor de  $T_g$  relatado para a PCL varia entre -54 e -72 °C.<sup>38,114,156</sup> Estudos como os de Lu, Cao & Li (2017)<sup>125</sup> e Aliah & Ansari (2017)<sup>226</sup> também não detectaram a  $T_g$  da PCL por DSC. Para o PEG, a  $T_g$  varia de acordo com sua massa molar, podendo ser registrada em uma faixa entre -97 e -17 °C.<sup>38,134,135,223</sup> Ambas as análises estavam previstas para iniciar próximo a -100 °C; contudo, devido a problemas técnicos, isso não foi possível.

Por outro lado, o pico endotérmico correspondente à  $T_m$  foi facilmente identificado para ambos os polímeros. Para a PCL, foi observado um pico duplo na faixa de 51,8 e 54,8 °C, atribuído à sua polidispersão de massa.<sup>38,114,156</sup> Para o

PEG300, a  $T_m$  foi registrada em  $-17,8\text{ }^\circ\text{C}$ . O pico exotérmico a  $-57,8\text{ }^\circ\text{C}$  está associado à sua temperatura de cristalização ( $T_c$ ).<sup>38,134,135,223</sup>



**Figura 38.** Curva de DSC da PCL, com taxa de aquecimento de  $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .



**Figura 39.** Curva de DSC do PEG300, com taxa de aquecimento de  $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

A partir do pico de fusão, o grau de cristalinidade da PCL foi calculado utilizando a Equação 18, resultando em um valor de 51%. Este valor está em concordância com os resultados obtidos por Tenorio-Alfonso *et al.* (2023),<sup>114</sup> Priselac *et al.* (2022)<sup>124</sup> e de Hirai, Muraoka & Okamoto (2022),<sup>150</sup> que reportaram a

cristalinidade da PCL em 48,3%, 53,1% e 52,6%, respectivamente.

$$X_c = (\Delta H_m / \Delta H_m^\circ) \times 100 \quad (\text{Eq. 18})$$

Onde  $X_c$  representa o grau de cristalinidade,  $\Delta H_m$  é a entalpia de fusão da amostra de PCL (70,9 J/g obtida neste trabalho) e  $\Delta H_m^\circ$  é a entalpia de fusão para uma PCL 100% cristalina (139,0 J/g).<sup>114</sup>

A cristalinidade da NC e do PEG300 não foi calculada: a NC não apresentou evento térmico relacionado à fusão, enquanto o PEG300, por ser líquido à temperatura ambiente, não é suscetível à determinação de cristalinidade. As Bases 1A, 1B, 2A e 2B não foram caracterizadas por DSC, uma vez que a não identificação da  $T_g$  dos polímeros puros impede o estudo da miscibilidade por essa técnica.

#### 4.1.5. Análise dinâmico-mecânica (DMA)

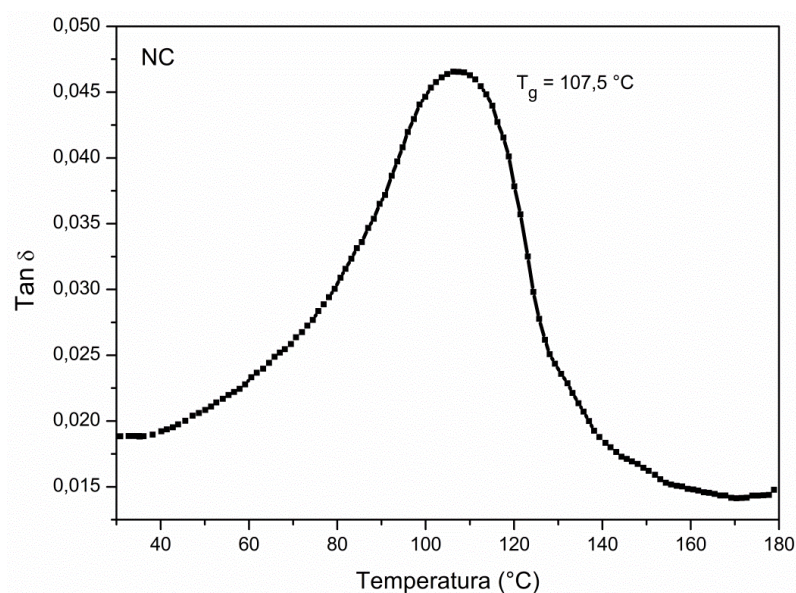
A miscibilidade entre polímeros, pelo critério de  $T_g$ , constitui um dos principais objetivos deste estudo e foi avaliada por DMA. Essa técnica permitiu investigar a eficiência dos polímeros PCL e PEG300 como plastificantes para a NC, por meio da observação do deslocamento das  $T_g$  das misturas para valores mais baixos em comparação com a  $T_g$  da NC pura. Esse deslocamento indica redução da rigidez e maior mobilidade das cadeias poliméricas.<sup>98,111</sup>

A Base C foi utilizada como parâmetro para comparação das  $T_g$ , por se tratar de uma base de unhas comercial, considerada hipoalergênica por não conter o “trio tóxico”: TSFR, DBP e Tolueno.

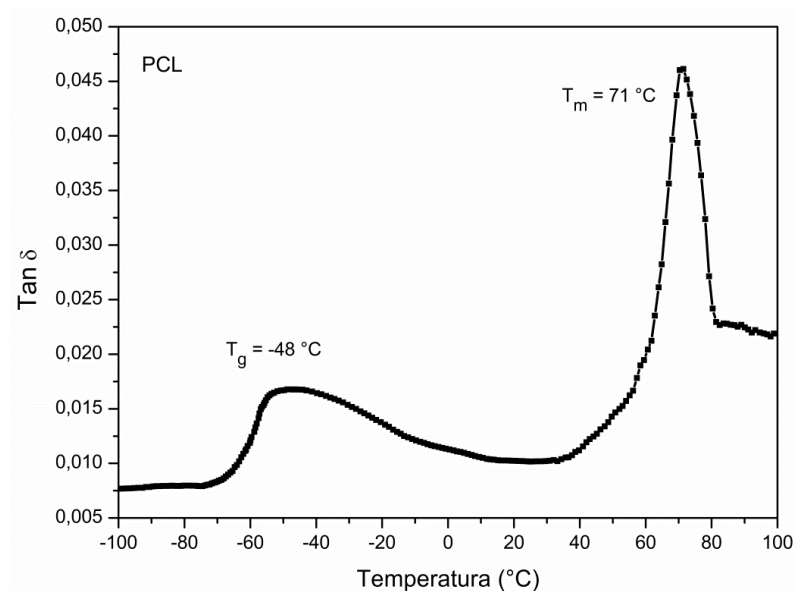
A  $T_g$  de cada amostra foi determinada a partir dos picos máximos nas curvas de  $\text{Tan } \delta$ , uma vez que a  $T_g$  corresponde ao relaxamento das cadeias poliméricas com o aumento da temperatura. O pico da componente  $\text{Tan } \delta$  está associado ao aumento da perda de energia na forma de calor durante o processo de transição vítrea, refletindo maior mobilidade das cadeias poliméricas.<sup>98,111</sup>

Para a NC (Figura 40), a  $T_g$  foi registrada em 107,5 °C,<sup>155,224</sup> enquanto para a PCL (Figura 41) e o PEG300 (Figura 42) foram observadas  $T_g$  negativas. Para a

PCL, a  $T_g$  foi registrada em  $-48\text{ }^\circ\text{C}$ , em conformidade com valores relatados por Averous *et al.* (2000),<sup>123</sup> Lu, Cao & Li (2017),<sup>125</sup> e Lai & Wang (2017),<sup>126</sup> que registraram a  $T_g$  da PCL por DMA em  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ , além de Ivorra-Martinez *et al.* (2020),<sup>129</sup> que registraram  $-47\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 40.** Curva de  $\text{Tan } \delta$  da NC obtida por DMA, adquirida a uma taxa de aquecimento de  $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e frequência de 1 Hz.

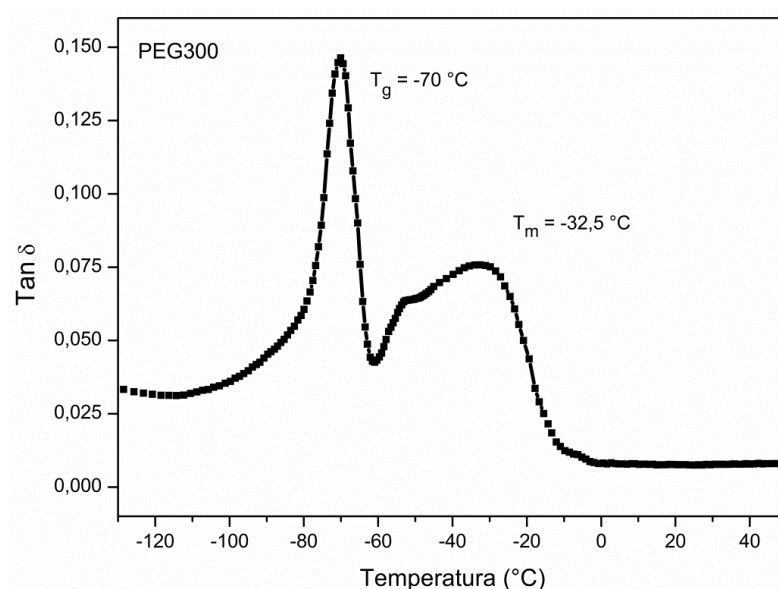


**Figura 41.** Curva de  $\text{Tan } \delta$  da PCL obtida por DMA, adquirida a uma taxa de aquecimento de  $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e frequência de 1 Hz.

A altura do pico na região de transição vítrea depende do grau de cristalinidade da amostra, pois alta cristalinidade leva a menor intensidade do pico

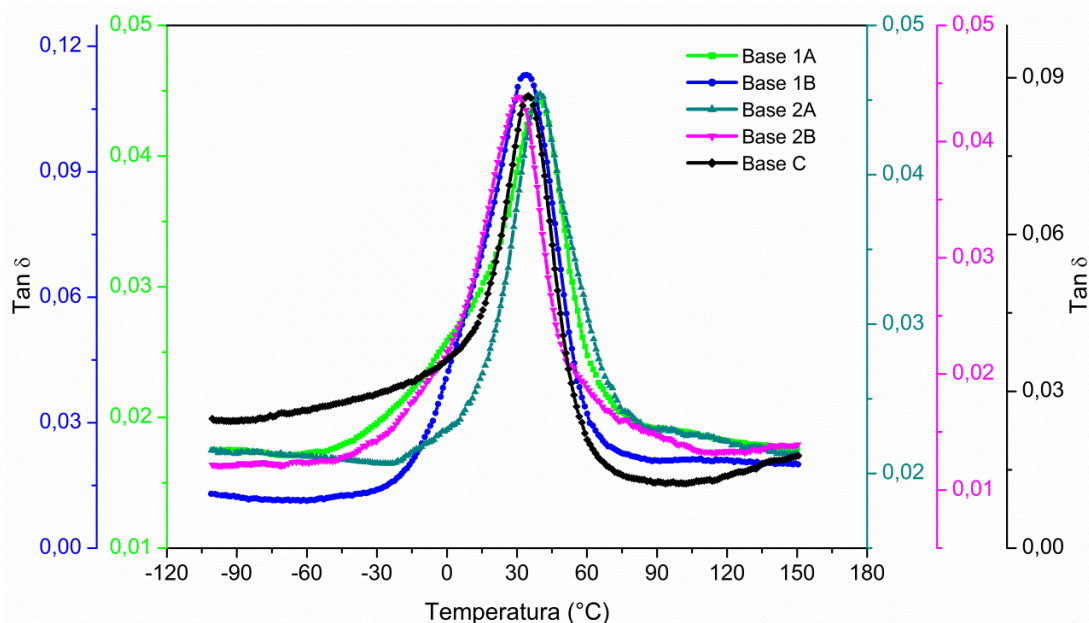
de  $T_g$ , devido à pequena fração da fase amorfa e à mobilidade restringida dos segmentos amorfos próximos às regiões cristalinas.<sup>127</sup> A curva de  $\text{Tan } \delta$  da PCL evidencia a influência do seu alto grau de cristalinidade, com valor de  $\text{Tan } \delta$  igual a 0,016, refletindo pico de menor intensidade.<sup>111,118,125,164</sup>

Para o PEG300, a  $T_g$  foi observada em  $-70\text{ }^\circ\text{C}$ , com pico intenso e estreito, resultando em valor de  $\text{Tan } \delta$  de 0,146. Também foram observados picos exotérmicos correspondentes à  $T_m$ : para a PCL, em  $71\text{ }^\circ\text{C}$ ,<sup>118,125,126</sup> e para o PEG300, em  $-32,5\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>134,135</sup>



**Figura 42.** Curva de  $\text{Tan } \delta$  do PEG300 obtida por DMA, adquirida a uma taxa de aquecimento de  $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e frequência de 1 Hz.

As curvas de  $\text{Tan } \delta$  para as Bases 1A, 1B, 2A, 2B e Base C estão representadas na Figura 43. Ao analisar a altura dos picos referentes às Bases formuladas e à Base C, observa-se que não existe o mesmo padrão obtido para os polímeros puros, sendo a interpretação das curvas para uma mistura polimérica mais complexa.<sup>123</sup>



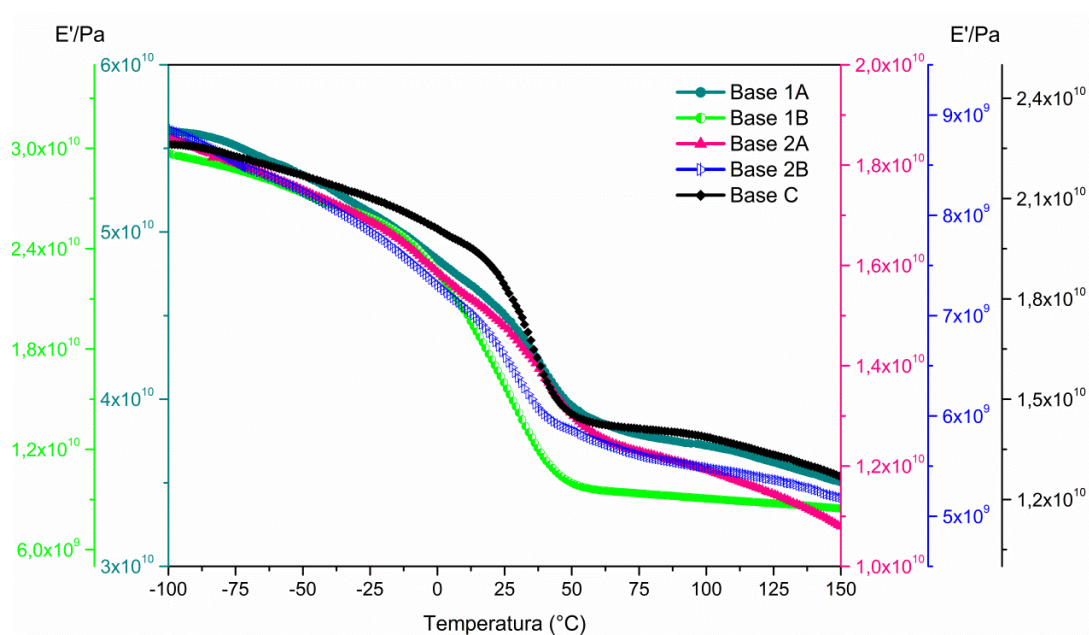
**Figura 43.** Curvas de  $\text{Tan } \delta$  das amostras Bases 1A, 1B, 2A, 2B e Base C obtidas por DMA, adquiridas a uma taxa de aquecimento de  $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e frequência de 1 Hz.

A miscibilidade entre NC e PCL é conhecida<sup>111,227</sup> e os valores de  $T_g$  registrados para as Bases 1A e 1B confirmam essa miscibilidade, com picos bem definidos em  $39,5$  e  $34,0$   $^\circ\text{C}$ , respectivamente. Em contraste, a imiscibilidade entre PCL e PEG tem sido relatada na literatura.<sup>156,164,228</sup> Isso ocorre devido à diferença significativa nas propriedades de polaridade desses polímeros: enquanto a PCL é altamente hidrofóbica, o PEG300 é completamente hidrofílico, o que resulta na baixa afinidade entre eles e pode levar à separação de fases.

No entanto, nas condições experimentais deste estudo, nenhuma separação de fases evidente foi observada nas curvas de  $\text{Tan } \delta$  para as Bases 2A e 2B, com os picos de  $T_g$  registrados em  $39,8$  e  $30,5$   $^\circ\text{C}$ , respectivamente. A presença de um único pico relacionado à  $T_g$  nas curvas de  $\text{Tan } \delta$  indica boa miscibilidade entre NC/PCL/PEG300. Os valores obtidos para as quatro Bases formuladas foram comparados com a Base C, que apresentou um valor de  $T_g$  de  $34,7$   $^\circ\text{C}$ . Os resultados para as Bases 1B e 2B se mostraram próximos ao valor da Base C, evidenciando a eficácia dos polímeros PCL e PEG300 como plastificantes para a NC.

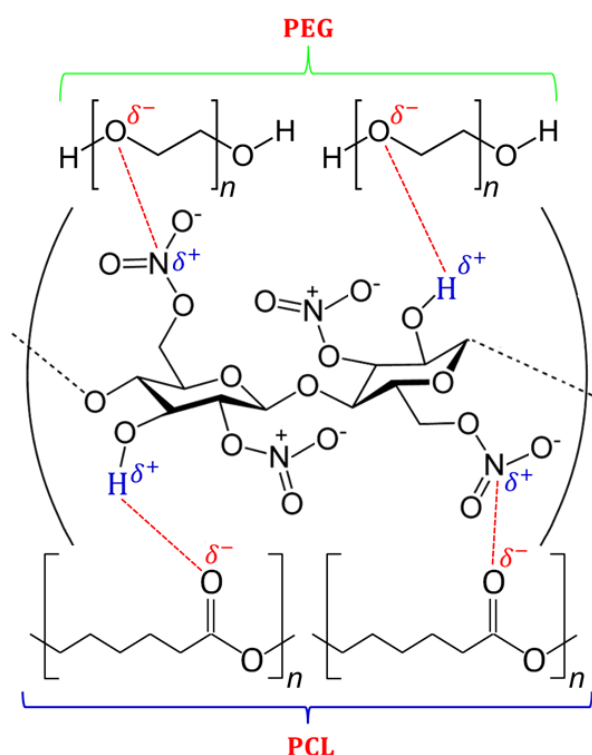
Além da análise de  $\text{Tan } \delta$ , o comportamento do módulo de armazenamento ( $E'$ ) fornece informações relevantes sobre a resposta mecânica do material. O  $E'$

está diretamente relacionado à rigidez e à capacidade do polímero em armazenar energia elástica quando submetido à deformação. Durante o aquecimento, observa-se uma queda acentuada de  $E'$  na região de  $T_g$  (Figura 44), evidenciando a redução progressiva da rigidez e a maior mobilidade segmentar das cadeias poliméricas. Essa variação é um indicativo direto da perda de resistência do material à deformação e confirma os valores de  $T_g$  identificados nas curvas de  $\text{Tan } \delta$ .<sup>98,111</sup>



**Figura 44.** Curvas de  $E'$  das amostras Bases 1A, 1B, 2A, 2B e Base C obtidas por DMA, adquiridas a uma taxa de aquecimento de  $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  e frequência de 1 Hz.

Os plastificantes atuam reduzindo as interações entre as cadeias polímero-polímero, substituindo-as por interações polímero-plastificante, resultando em maior mobilidade das cadeias poliméricas e redução da  $T_g$ . A plastificação causada pela interação entre os polímeros PCL e PEG300 com NC foi proposta na Figura 45, ocorrendo de forma intermolecular. A interação entre PCL e NC ocorre por meio de interações de hidrogênio entre os grupos  $\text{C}=\text{O}$  da PCL e os grupos  $\text{OH}$  da NC, além de interações por dipolos entre  $\text{C}=\text{O}$  e  $\text{NO}_2$ .



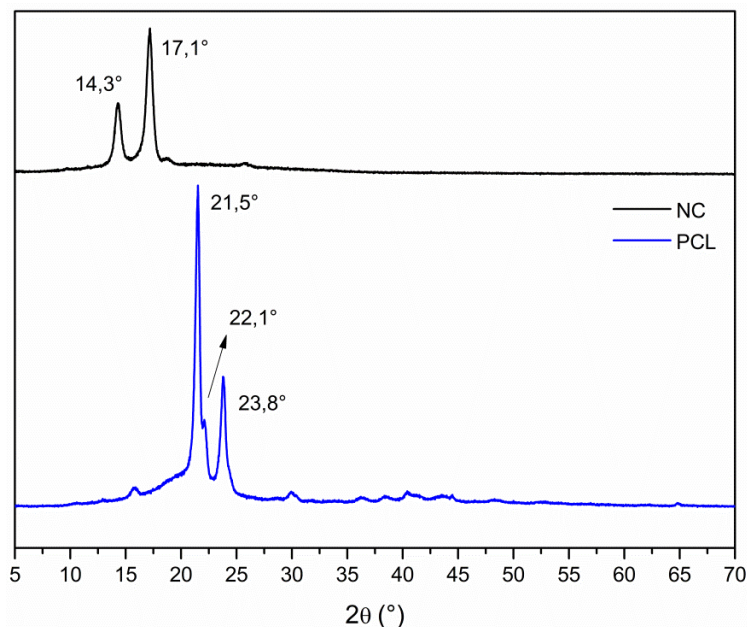
**Figura 45.** Esquema ilustrativo da interação intermolecular entre NC, PCL e PEG300.

A baixa massa molar do PEG300 facilita sua difusão entre as cadeias da NC, permitindo a formação de novas ligações de hidrogênio entre as hidroxilas do PEG300 e da NC, bem como interações por dipolos entre os grupos OH e  $\text{NO}_2$ .<sup>108,121,139,227</sup> Considerando o valor de  $\text{GS} = 2,14$  para a NC com porcentagem de nitrogênio de 11,6%, cada unidade de glicose apresenta um grupo OH disponível para interação intermolecular.<sup>101,108</sup> A presença desses grupos OH livres reduz a quantidade de ligações de hidrogênio intramoleculares na NC, diminuindo a energia necessária para o início dos movimentos moleculares em larga escala e, conseqüentemente, reduzindo a  $T_g$  das Bases. Embora a PCL e o PEG não sejam completamente miscíveis, é possível a formação de uma fase rica em PCL associada ao PEG300, devido às interações parciais entre os grupos  $\text{C}=\text{O}$  (PCL) e os grupos OH (PEG300).<sup>153</sup>

#### 4.1.6. Difração de raios X (DRX)

A análise de DRX foi realizada para investigar a influência dos polímeros PCL e PEG300 na porção cristalina da NC. Os difratogramas da NC e da PCL estão

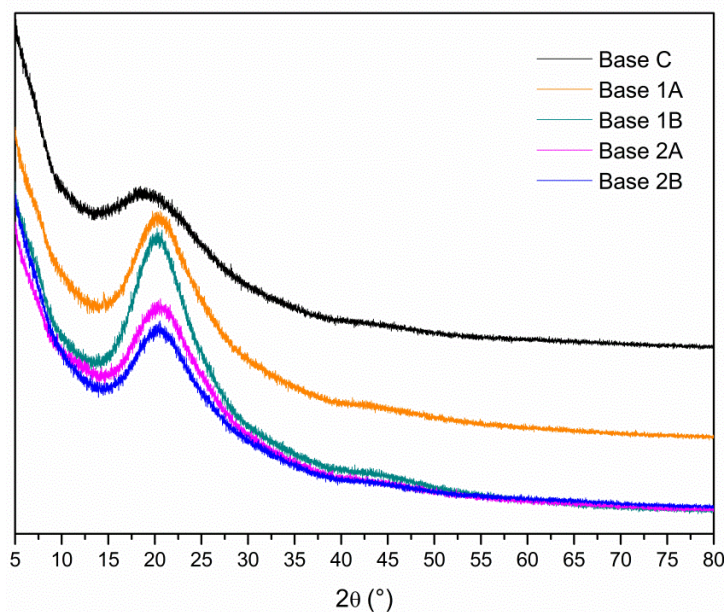
apresentados na Figura 46, enquanto os difratogramas das Bases 1A, 1B, 2A, 2B e Base C estão reunidos na Figura 47.



**Figura 46.** Padrões de difração de raios X da NC e PCL.

Tanto a NC quanto a PCL exibiram picos característicos de suas estruturas semicristalinas. Para a NC, os ângulos de espalhamento ( $2\theta$ ) foram registrados em 14,3° e 17,1°, correspondentes ao plano (110).<sup>217</sup> Para a PCL, os principais picos de difração foram observados em 21,5°, 22,1° e 23,8°, associados, respectivamente, aos planos (110), (111) e (200) de sua estrutura cristalina ortorrômbica.<sup>113,114</sup>

Os difratogramas das Bases mostraram sua natureza amorfa, evidenciada por um pico largo centrado em 20,4° ( $2\theta$ ), o qual pode ser atribuído à diminuição da cristalinidade após a mistura dos polímeros, indicando a ausência de um arranjo ordenado na estrutura interna dos filmes analisados. A ausência dos picos característicos da NC nas Bases 1A, 1B, 2A e 2B sugere que os grupos OH da NC estão envolvidos em interações com os grupos C=O da PCL e com os grupos OH do PEG300, uma vez que os grupos OH são responsáveis pelos arranjos cristalinos ordenados na estrutura da NC.<sup>217,229</sup>



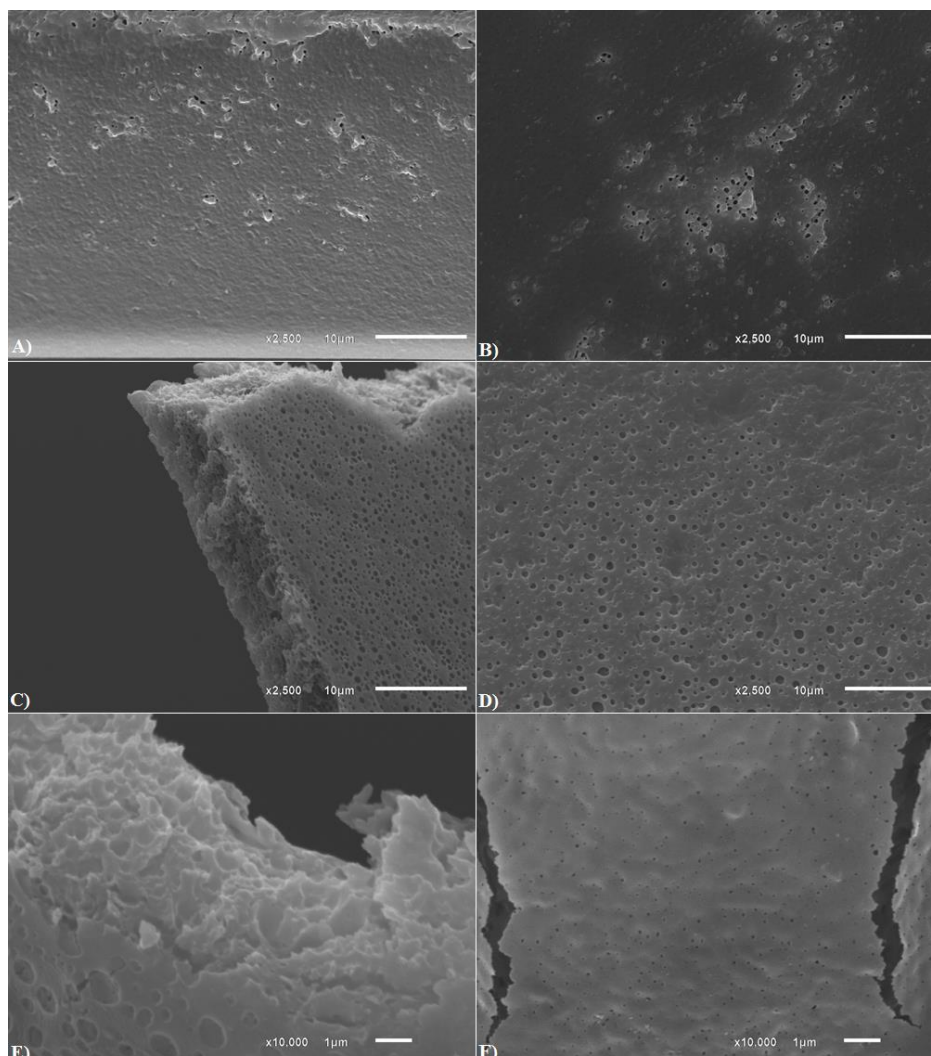
**Figura 47.** Padrões de difração de raios X das Bases 1A, 1B, 2A, 2B e Base C.

De modo análogo, a ausência dos picos da PCL nas Bases confirma a forte interação entre os polímeros; em sistemas imiscíveis, cada polímero deveria apresentar a sua própria região cristalina na mistura,<sup>128,163,164</sup> conforme relatado por Allaf, Albarahmeh & AlHamarneh (2019)<sup>156</sup> para misturas PCL/PEG. O difratograma da Base C também apresentou caráter amorfo, com um pico amplo em 19° (2θ), o que se atribui à boa miscibilidade entre seus componentes. A semelhança entre os difratogramas das Bases preparadas e o da Base C sugere boa miscibilidade nas matrizes NC/PCL e NC/PCL/PEG300, coerente com os resultados observados por DMA e DRX.

#### 4.1.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A miscibilidade entre polímeros também pode ser investigada por meio da análise morfológica obtida por MEV. A miscibilidade é caracterizada pela presença de uma única fase na morfologia, enquanto a imiscibilidade se manifesta pela separação de fases, frequentemente evidenciada por domínios esféricos dispersos.<sup>154,158,160,161</sup> É importante destacar que todas as amostras apresentaram rachaduras durante a análise, especialmente com o aumento da magnificação, e perderam resolução devido à alta corrente gerada pelo feixe de elétrons.<sup>161</sup>

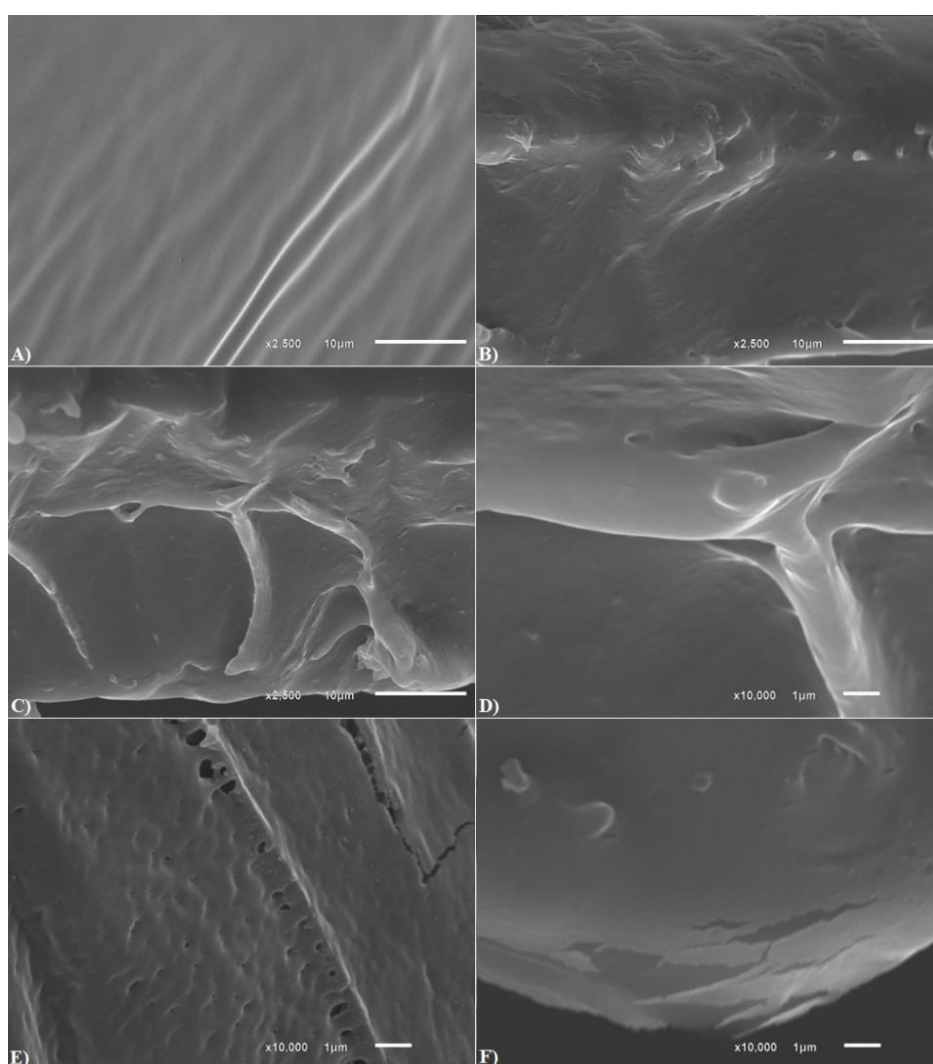
O primeiro passo da caracterização por MEV foi observar a morfologia da NC (Figura 48) para identificar as modificações resultantes da mistura com PCL e PEG300.



**Figura 48.** Micrografias obtidas por MEV da NC com magnificação de 2.500x (A, B, C e D) e 10.000x (E e F). Seção transversal (A, B, C e E) e seção superior (D e F).

As micrografias da NC revelaram uma estrutura porosa acentuada, causada pelas bolhas formadas durante a rápida evaporação dos solventes presentes na solução da NC (acetato de etila e etanol). Estruturas porosas semelhantes também foram relatadas por Kumarasinghe *et al.* (2021)<sup>193</sup> e Pu *et al.* (2023a).<sup>230</sup> Nas micrografias correspondentes às Figuras 48C e 48E, observa-se o aspecto quebradiço da NC, associado ao seu elevado valor de  $T_g$ . Já na Figura 48F, o filme apresenta rachaduras decorrentes do aumento da magnificação.

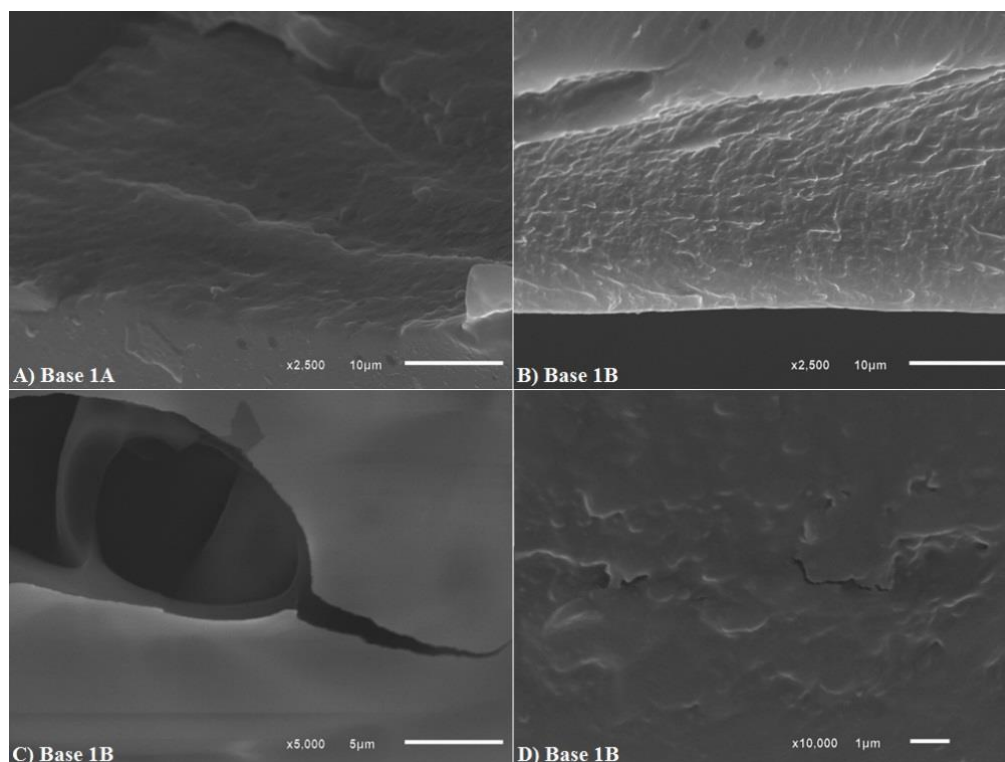
Para a análise das micrografias das Bases 1A, 1B, 2A e 2B, a Base C foi utilizada como parâmetro de comparação. Na Figura 49 estão representadas as micrografias da Base C, nas quais não se observa a presença de poros ou bolhas, possivelmente devido à evaporação controlada da mistura de solventes (acetato de etila, acetato de butila, diacetona álcool e isopropanol). A morfologia da Base C é caracterizada por uma estrutura densa e compacta, com aparência homogênea. No entanto, também foram observadas rachaduras com o aumento da magnificação (Figuras 49E-F).



**Figura 49.** Micrografias obtidas por MEV da Base C com magnificação de 2.500x (A, B e C) e 10.000x (D, E e F). Seção superior (A e F) e seção transversal (B, C, D e E).

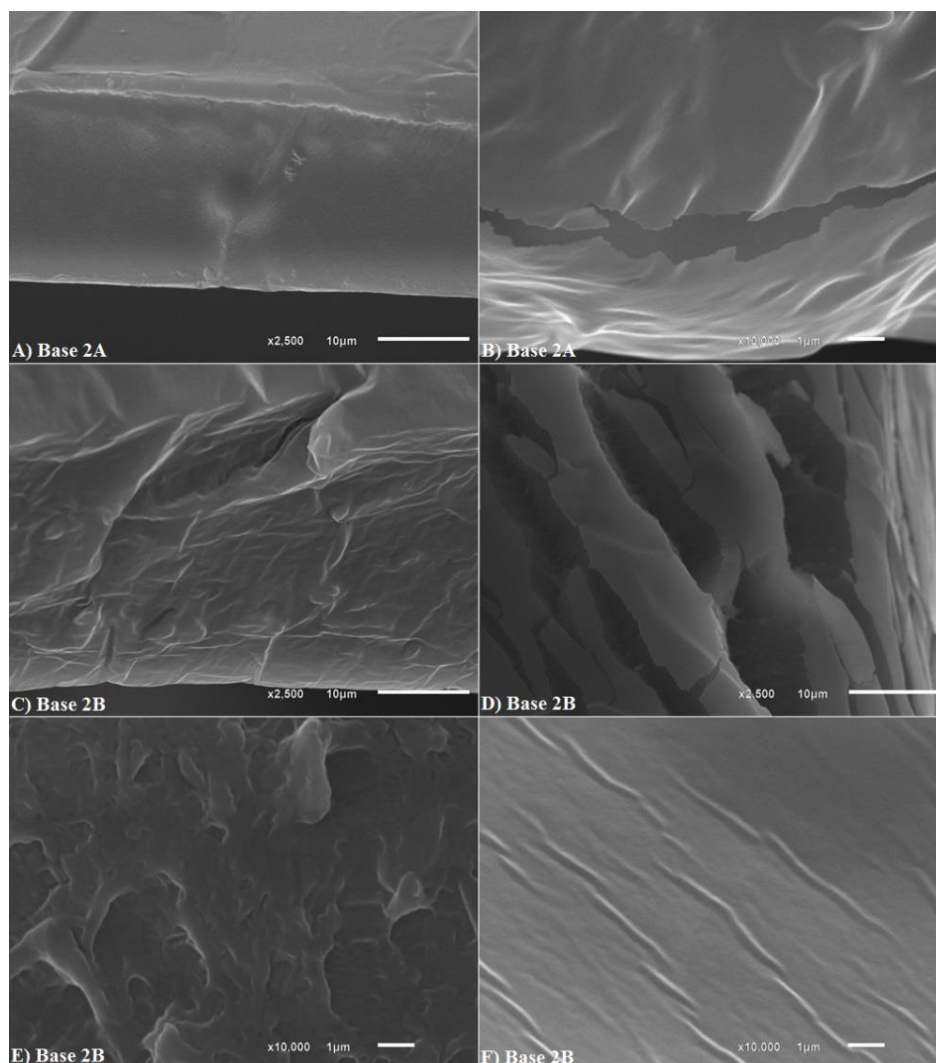
As micrografias das Bases 1A e 1B (Figura 50) e das Bases 2A e 2B (Figura 51) não apresentaram poros ou bolhas, corroborando a justificativa da evaporação

controlada da mistura de solventes, uma vez que essas Bases são compostas pelos mesmos solventes utilizados na base comercial (Base C). As quatro Bases exibem morfologia densa e compacta, semelhante à da Base C, embora seja possível observar as camadas formadas pela deposição das Bases nas superfícies utilizadas para a formação dos filmes (placas de vidro).



**Figura 50.** Micrografias obtidas por MEV da Base 1A com magnificação de 2.500x (A) e da Base 1B com magnificação de 2.500x (B), 5.000x (C) e 10.000x (D). Seção superior (A, B e D) e seção transversal (C).

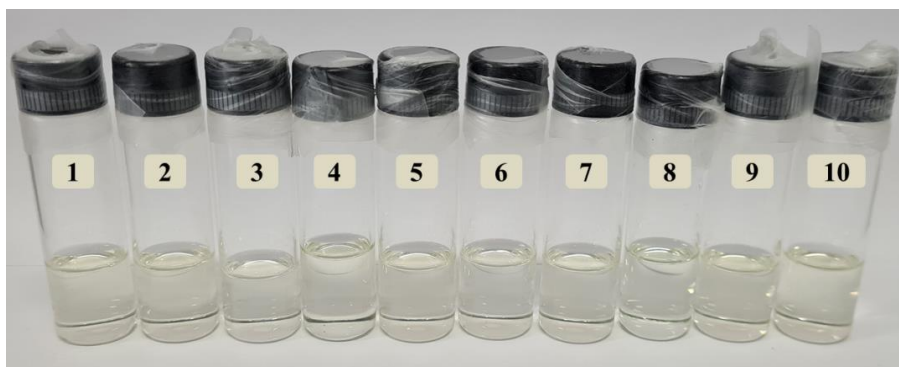
As imagens indicam miscibilidade das matrizes poliméricas NC/PCL (Bases 1A e 1B) e NC/PCL/PEG300 (Bases 2A e 2B), já que não se observou qualquer separação de fases nas condições de processamento adotadas neste estudo.<sup>126,129,142,146,153,158,230</sup>



**Figura 51.** Micrografias obtidas por MEV da Base 2A com magnificação de 2.500x (A) e 10.000x (B) e da Base 1B com magnificação de 2.500x (C e D) e 10.000x (E e F). Seção transversa (A, C e E) e seção superior (B, D e F).

#### 4.1.8. Índice de refração (IR)

O estudo da miscibilidade pelo IR foi conduzido em 10 formulações (Figura 52), mantendo a mesma proporção de NC e PEG300 utilizada nas Bases 2A e 2B (1,0 g de NC e 0,15 g de PEG300). O valor do IR foi analisado em função do aumento da quantidade de PCL, e os dados estão apresentados na Tabela 14. A porcentagem de PCL nas 10 amostras variou de 0% a 36,11%, sendo a amostra 6 correspondente à Base 2B, com 23,3% de PCL.

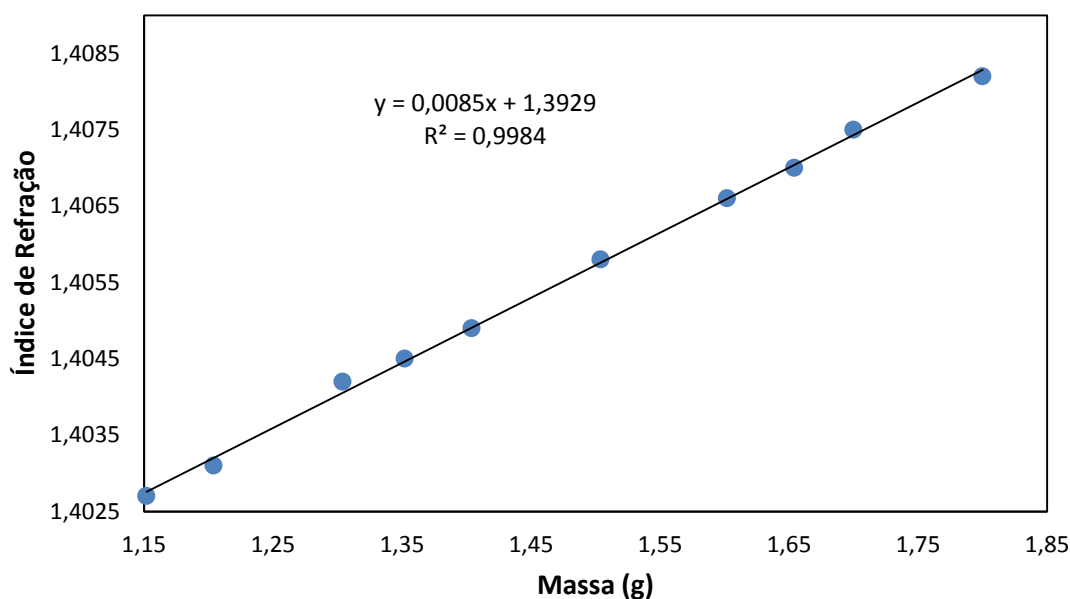


**Figura 52.** Formulações preparadas com diferentes quantidades de PCL para a medida do IR.

**Tabela 14.** Valores de IR para as 10 formulações em função da porcentagem de PCL (0% a 36,11%).

Amostra	% PCL	IR
1	0	1,4027
2	4,15	1,4031
3	11,60	1,4042
4	14,88	1,4045
5	17,91	1,4049
6	23,38	1,4058
7	28,11	1,4066
8	30,36	1,4070
9	32,35	1,4075
10	36,11	1,4082

Segundo a literatura, uma mistura polimérica é considerada miscível quando se observa uma relação linear entre os valores de IR e a composição da mistura.<sup>162</sup> Quando a variação do IR não ocorre de forma linear, pode-se inferir a presença de mais de uma fase, cada uma caracterizada por diferentes índices de refração. Conforme observado na Figura 53, as 10 formulações apresentaram variação linear do IR, resultando em um valor de  $R^2$  de 0,9984. Esse resultado sugere que as misturas NC/PCL/PEG300 formam uma única fase, confirmando a miscibilidade entre os componentes.<sup>162,163</sup>

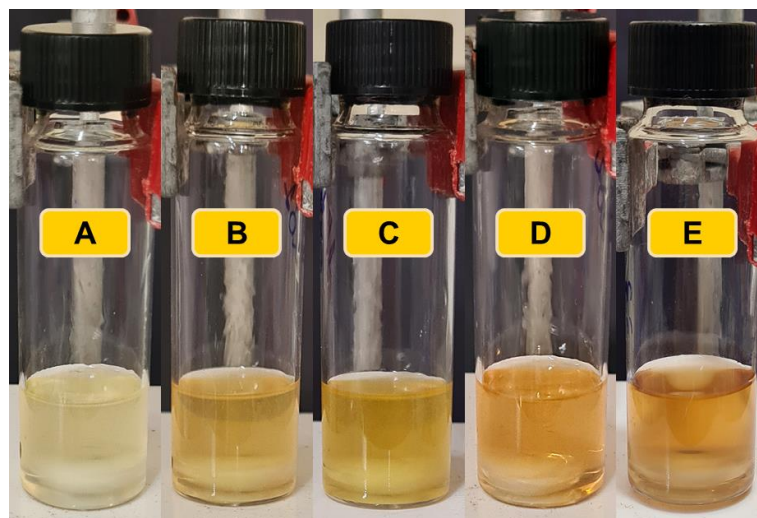


**Figura 53.** Comportamento linear do IR em função do aumento da quantidade de PCL nas formulações (0% a 36,11%).

#### 4.2. Parte B: resultados e discussão das AgNPs

As AgNPs foram sintetizadas *in situ* em duas matrizes poliméricas: NC/PCL (Base 1B) e NC/PCL/PEG300 (Base 2B).<sup>14,185,193</sup> O primeiro indicativo da formação de AgNPs foi a mudança de coloração da solução, inicialmente incolor, que evoluiu para tons de amarelo à medida que a reação prosseguia. Dependendo das condições reacionais, a coloração pode variar ainda para laranja, verde, violeta, marrom ou cinza, fenômeno atribuído à absorção da radiação eletromagnética pelos plasmons de superfície (SPR).<sup>14,138,205,231</sup>

Inicialmente, as reações foram conduzidas sem a adição de NaOH, não sendo observada a formação de AgNPs. Com a adição de NaOH, a solução sofreu alteração em menos de 10 minutos. Esse comportamento pode ser associado ao aumento do pH promovido pelo NaOH, que eleva a disponibilidade de grupos OH<sup>-</sup>, favorecendo a redução dos íons Ag<sup>+</sup>.<sup>200</sup> Em todas as sínteses realizadas, a solução apresentou transição de transparente para um tom de amarelo-claro pálido logo após a adição de NaOH, como ilustrado na Figura 54A. Posteriormente, a adição de AgNO<sub>3</sub> intensificou a coloração amarela, originando as tonalidades apresentadas nas Figuras 54B-E: Figura 54B para NP-1B1 (amarelo-claro); Figura 54C para NP-1B2 (amarelo); Figura 54D para NP-2B1 (laranja) e Figura 54E para NP-2B2 (mel).



**Figura 54.** Colorações obtidas nas sínteses de AgNPs: A) Base + NaOH, B) NP-1B1, C) NP-1B2, D) NP-2B1 e E) NP-2B2.

Está bem documentado que polímeros podem atuar tanto como agentes redutores quanto como estabilizadores de NPs. A redução do  $\text{AgNO}_3$  ocorre devido à presença de grupos carregados negativamente nas estruturas dos polímeros, como grupos OH no PEG, grupos OH e  $\text{NO}_2$  na NC e grupos  $\text{C}=\text{O}$  na PCL. Esses grupos atuam como centros básicos de Lewis, fornecendo elétrons para os íons  $\text{Ag}^+$  e promovendo a interação entre o polímero e as AgNPs. Além disso, os polímeros auxiliam na estabilização das NPs por impedimento estérico, reduzindo a probabilidade de aglomeração.<sup>182,193,200</sup>

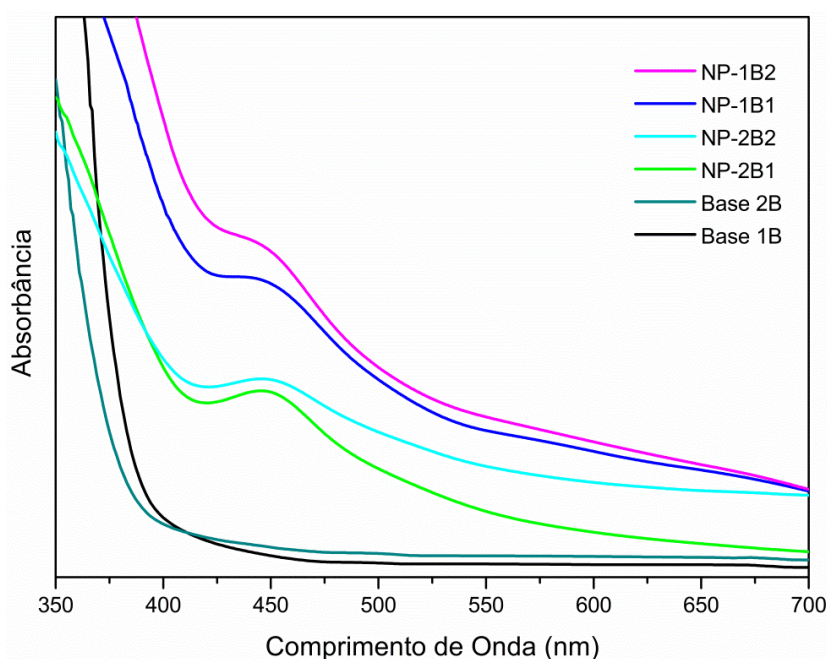
#### 4.2.1. Espectroscopia no UV-Vis

A simetria e a quantidade de bandas de absorção apresentadas pelas AgNPs estão diretamente relacionadas à sua morfologia e ao efeito de SPR, que ocorre devido à oscilação coletiva dos elétrons de condução das AgNPs quando excitados pela luz. A simetria estrutural das NPs influencia a forma como essas oscilações acontecem, afetando a absorção da radiação eletromagnética e o número de bandas observadas no espectro na região do UV-Vis.<sup>122,231</sup>

NPs esféricas ou quase esféricas apresentam alta simetria e, portanto, exibem apenas uma única banda de absorção, geralmente entre 400–450 nm, uma vez que a oscilação eletrônica ocorre de maneira uniforme em todas as direções.

Em contraste, NPs anisotrópicas (como bastonetes, prismas, hexágonos ou triângulos) apresentam simetria reduzida e, conseqüentemente, múltiplas bandas de absorção. Isso ocorre porque diferentes eixos das NPs ressoam em comprimentos de onda distintos.<sup>191,198,232</sup>

As AgNPs sintetizadas neste estudo apresentaram apenas uma banda plasmônica, com comprimento de onda máximo em 444 nm para as amostras NP-1B1 e NP-1B2, e em 448 nm para as amostras NP-2B1 e NP-2B2, conforme ilustrado na Figura 55. As Bases poliméricas 1B e 2B, por sua vez, não apresentaram absorção nessa região.



**Figura 55.** Espectros na região do UV-Vis das amostras: Base 1B, Base 2B, NP-1B1, NP-1B2, NP-2B1 e NP-2B2.

As sínteses de AgNPs que resultam em colorações amareladas sugerem a formação de NPs menores e mais esféricas, em comparação com aquelas que apresentam colorações mais amarronzadas.<sup>115</sup> Nesse contexto, as cores observadas nas sínteses, bem como a ausência de bandas adicionais nos espectros, indicam a predominância de AgNPs menores e esféricas. Além disso, as bandas obtidas por UV-Vis para as AgNPs sintetizadas na Base 2B são sutilmente mais simétricas em relação às AgNPs sintetizadas na Base 1B, o que pode ser atribuído à presença de PEG300. Esse polímero tem sido amplamente utilizado como agente estabilizador e

reduzidor na síntese de AgNPs, contribuindo para a formação de partículas mais uniformes e bem distribuídas.<sup>137,186,191,192,207,209</sup>

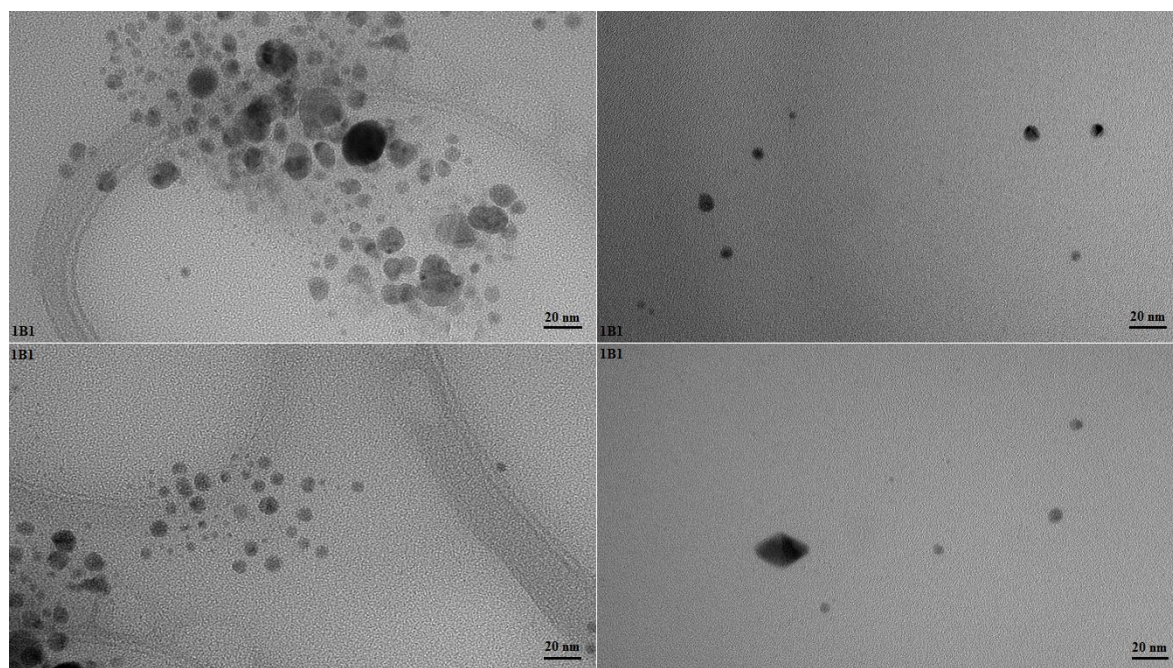
A partir do comprimento de onda foi possível estimar a energia do fóton correspondente à banda plasmônica, utilizando a Equação 19, em que  $h$  é a constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34}$  J·s),  $c$  é a velocidade da luz no vácuo ( $3,0 \times 10^8$  m·s<sup>-1</sup>) e  $\lambda$  é o comprimento de onda da banda plasmônica. Essa abordagem tem sido amplamente aplicada em estudos com AgNPs.<sup>233,234</sup>

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Eq. 19})$$

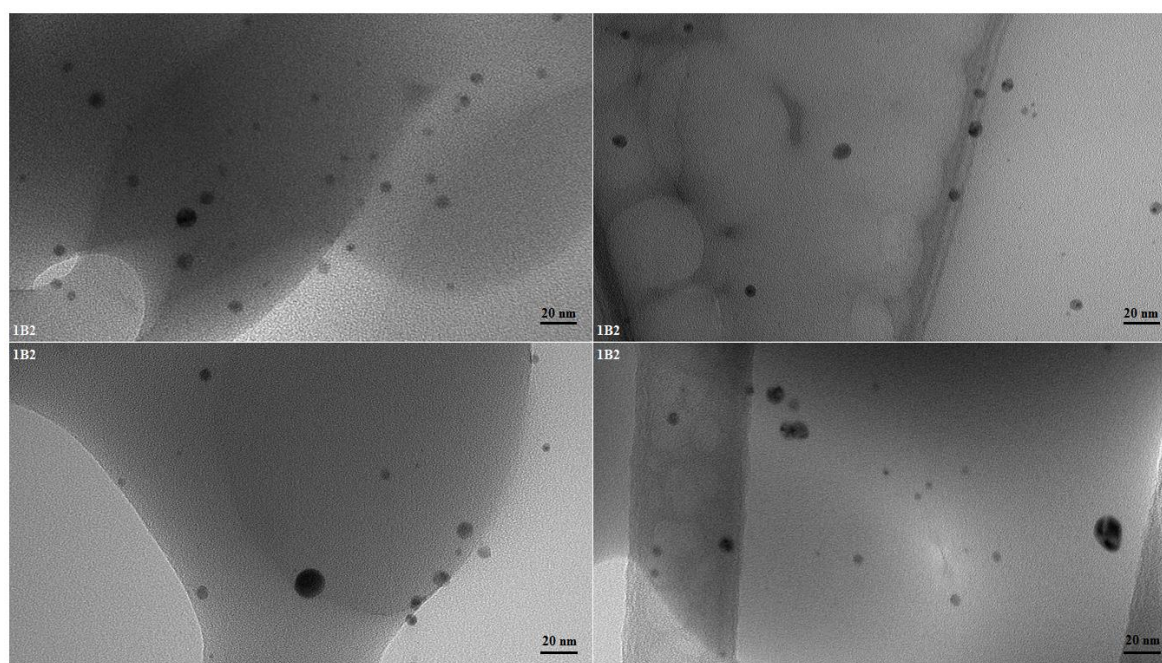
Para os máximos plasmônicos observados em 444 e 448 nm, as energias calculadas foram de aproximadamente 2,79 e 2,77 eV, respectivamente. Esses valores estão em concordância com a faixa geralmente relatada para AgNPs esféricas de pequeno diâmetro, cuja ressonância plasmônica situa-se tipicamente entre 2,5 e 3,0 eV. A pequena diferença no comprimento de onda entre as amostras sintetizadas nas matrizes 1B e 2B pode ser atribuída à influência do meio polimérico e às variações na distribuição de tamanho das partículas. De fato, o ambiente dielétrico fornecido pela matriz pode deslocar a frequência de ressonância, enquanto partículas ligeiramente maiores tendem a apresentar o pico plasmônico em comprimentos de onda mais altos. Esses resultados reforçam que as partículas sintetizadas neste estudo são predominantemente esféricas, de pequeno tamanho e bem estabilizadas, especialmente na presença de PEG300.<sup>233,234</sup>

#### 4.2.2. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

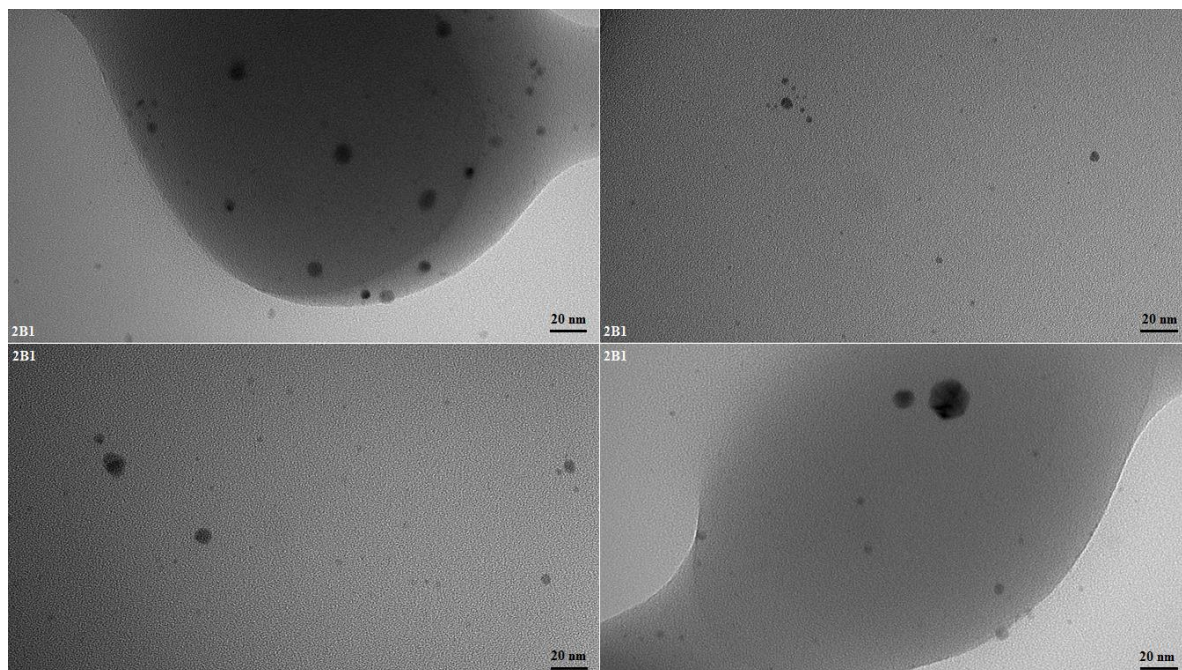
As imagens de MET foram obtidas com o objetivo de identificar a morfologia das AgNPs sintetizadas e estimar seus tamanhos. As micrografias correspondentes às amostras NP-1B1, NP-1B2, NP-2B1 e NP-2B2 estão apresentadas nas Figuras 56, 57, 58 e 59, respectivamente.



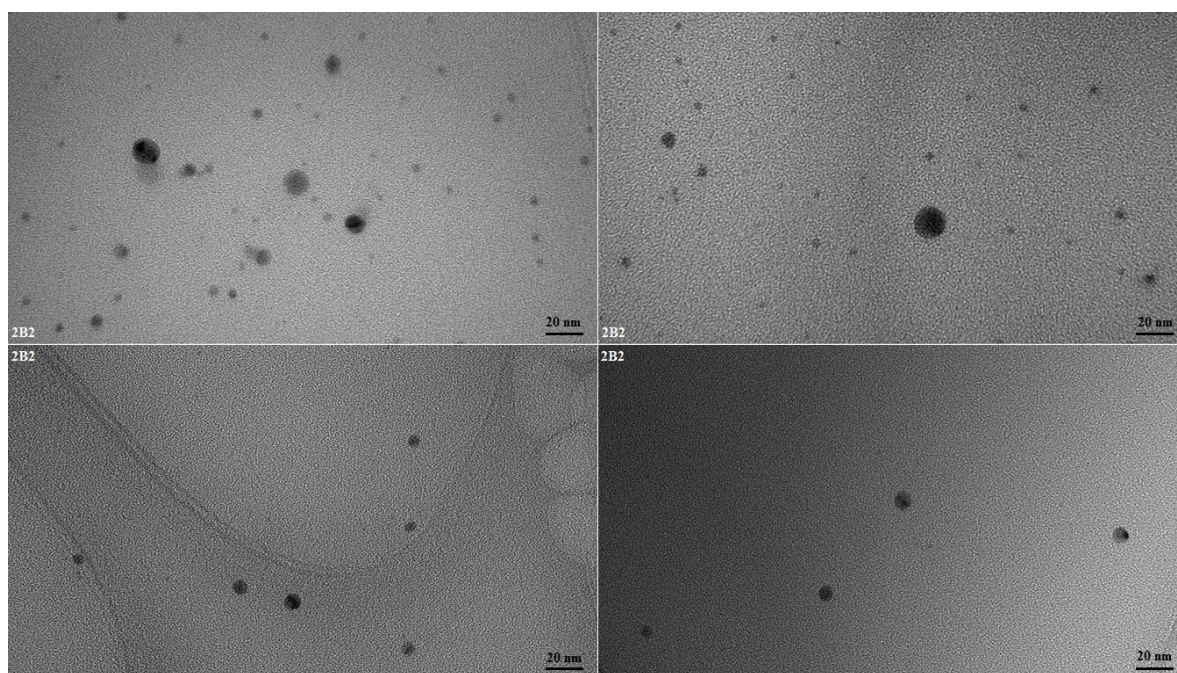
**Figura 56.** Micrografias obtidas por MET da amostra NP-1B1 (20 nm e 150.000x).



**Figura 57.** Micrografias obtidas por MET da amostra NP-1B2 (20 nm e 150.000x).



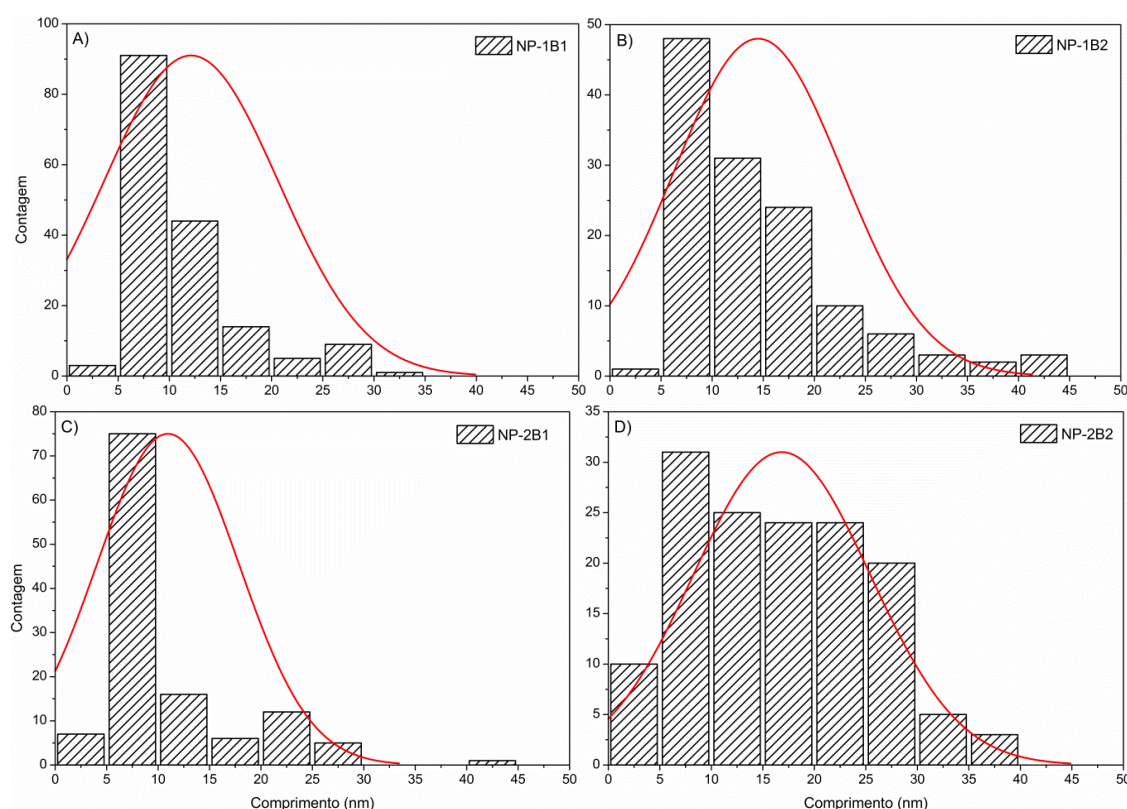
**Figura 58.** Micrografias obtidas por MET da amostra NP-2B1 (20 nm e 150.000x).



**Figura 59.** Micrografias obtidas por MET da amostra NP-2B2 (20 nm e 150.000x).

A partir das imagens, observa-se que as sínteses resultaram em AgNPs com características semelhantes em termos de tamanho e formato.<sup>113,122,183,185</sup> A maioria das AgNPs apresentou morfologia esférica, embora também tenham sido identificadas algumas partículas com geometria hexagonal e triangular.

A distribuição de tamanho das partículas foi determinada por meio do *software ImageJ*, a partir da análise de, no mínimo, 100 partículas (Figura 60). Os resultados mostram que os tamanhos das AgNPs encontram-se majoritariamente na faixa de 0 a 45 nm, em conformidade com os resultados de Kumarasinghe *et al.* (2021), que relataram AgNPs esféricas com diâmetros entre 5 e 50 nm e banda de absorção em 438 nm. Esses resultados corroboram tanto as cores observadas nas sínteses quanto as bandas de absorção registradas nas análises de UV-Vis.

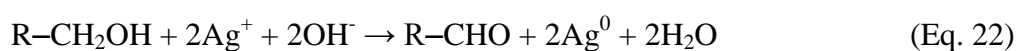
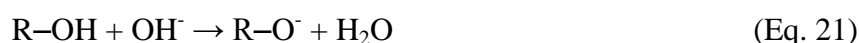


**Figura 60.** Histogramas com a distribuição de comprimento das AgNPs sintetizadas: A) NP-1B1, B) NP-1B2, C) NP-2B1 e D) NP-2B2.

Durante a síntese das AgNPs nas matrizes poliméricas, propõe-se que os grupos funcionais presentes nos polímeros atuem simultaneamente na redução dos íons  $\text{Ag}^+$  e na estabilização das NPs formadas. A presença de grupos OH e C=O na matriz polimérica contribui para uma proteção mais eficaz das AgNPs, prevenindo aglomeração indesejada. Durante a síntese, espera-se que os grupos OH presentes na superfície da NC e do PEG300 (amostras NP-2B1 e NP-2B2) formem complexos com os íons  $\text{Ag}^+$  por meio de interações íon-dipolo, favorecendo o revestimento e a estabilização das AgNPs.<sup>122,182,190,200,205</sup>

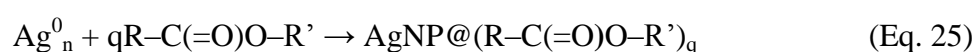
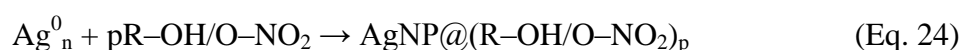
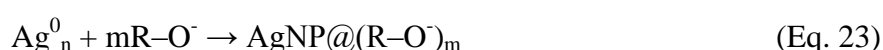
A NC tem se mostrado um estabilizador eficiente, conforme demonstrado por Nguyen *et al.* (2007),<sup>235</sup> que obtiveram partículas com tamanhos variando entre 5 e 50 nm. Além disso, a presença de NaOH promove a desprotonação das hidroxilas, aumentando a capacidade redutora dos grupos OH e contribuindo tanto para a formação quanto para a estabilização das AgNPs. O mecanismo pode ser descrito em três etapas principais:

- 1) Complexação dos íons prata pelos grupos hidroxila da NC e do PEG300 (Equação 20);
- 2) Desprotonação das hidroxilas em meio básico, formando espécies alcóxidas mais nucleofílicas (Equação 21);
- 3) Redução dos íons  $\text{Ag}^+$  a  $\text{Ag}^0$ , acompanhada de oxidação parcial das cadeias poliméricas (Equação 22).<sup>189,193,196,207</sup>



Após a redução inicial, ocorre a nucleação de clusters metálicos e, em seguida, o crescimento das NPs. Nesse processo, os polímeros atuam como agentes estabilizantes:

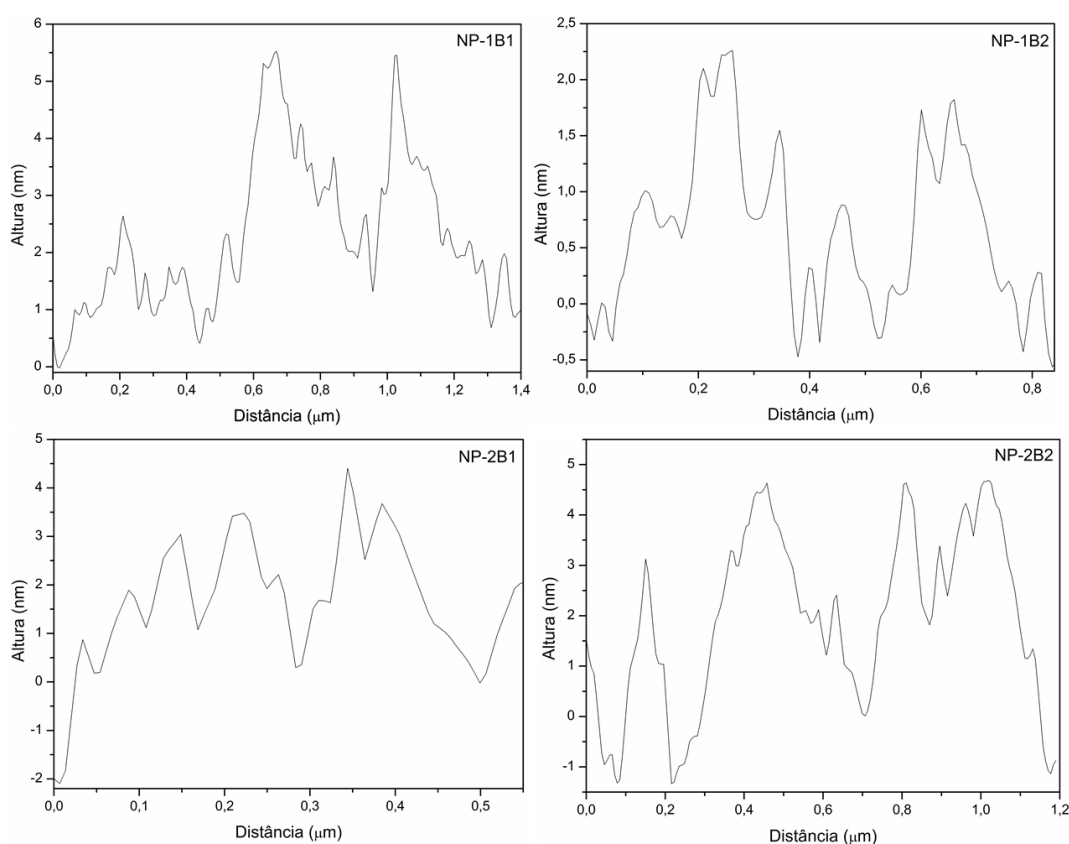
- 1) O PEG300 reveste a superfície das AgNPs por coordenação de seus oxigênios, fornecendo impedimento estérico (Equação 23);
- 2) A NC ancora-se por meio de grupos OH e O-NO<sub>2</sub>, conferindo estabilidade eletrostática (Equação 24);
- 3) A PCL interage com a superfície das AgNPs por meio de suas carbonilas, promovendo estabilização por recobrimento polimérico e dispersão uniforme (Equação 25).



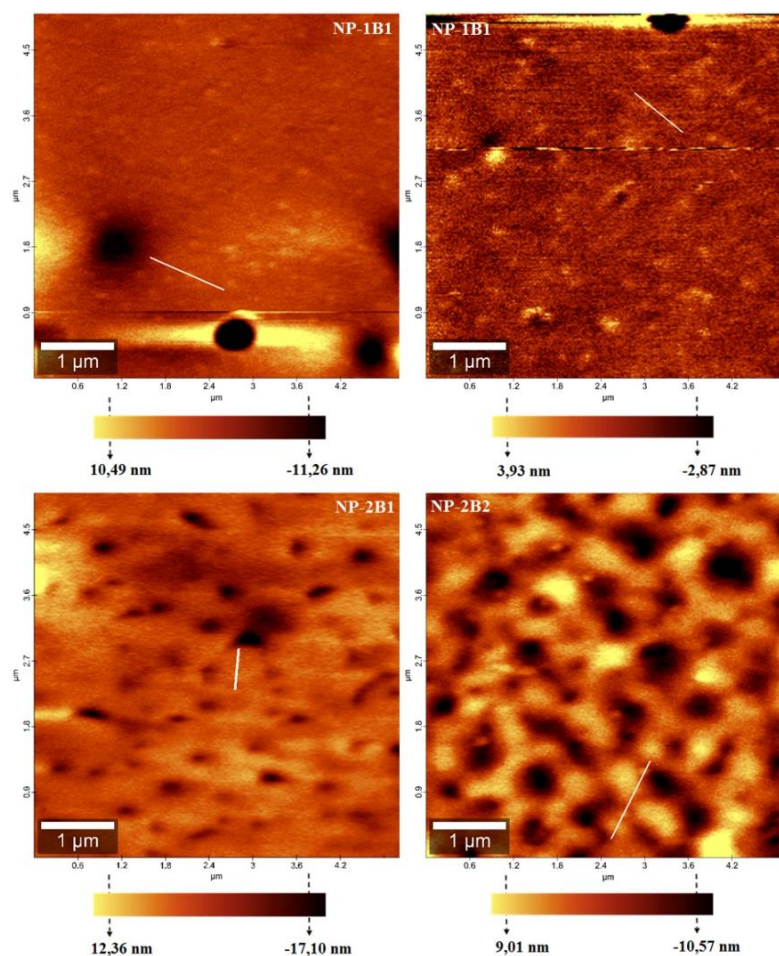
Em que  $n$  corresponde ao número de átomos de prata reduzidos que compõem o núcleo da NP;  $m$  representa o número de grupos funcionais coordenados à superfície;  $p$  indica o número de cadeias poliméricas atuando como âncora eletrostática (NC); e  $q$  corresponde ao número de cadeias poliméricas atuando como recobrimento polimérico (PCL). Dessa forma, a combinação das funcionalidades químicas dos polímeros NC, PCL e PEG300 cria um ambiente favorável à redução e à estabilização das AgNPs, resultando em partículas estáveis, dispersas e predominantemente esféricas.

#### 4.2.3. Microscopia de força atômica (AFM)

Os perfis de altura (Figura 61), as imagens de topografia das AgNPs (Figura 62) e os parâmetros de rugosidade,  $S_a$  (rugosidade da altura média aritmética),  $S_q$  (rugosidade quadrática média),  $S_{sk}$  (assimetria),  $S_{ku}$  (curtose) e  $S_y$  (rugosidade da altura pico-pico), foram obtidos por AFM.



**Figura 61.** Perfil de altura das amostras NP-1B1, NP-1B2, NP-2B1 e NP-2B2.



**Figura 62.** Imagens topográficas das amostras: A) NP-1B1, B) NP-1B2, C) NP-2B1 e D) NP-2B2. As linhas brancas foram utilizadas para a obtenção do perfil de altura e dos cálculos de rugosidade.

Um dos aspectos mais relevantes na análise desse tipo de imagem é a quantificação da rugosidade superficial, que fornece informações valiosas sobre a homogeneidade, anisotropia e complexidade da topografia dos filmes contendo NPs.<sup>236-238</sup> Os valores referentes aos parâmetros  $S_a$ ,  $S_q$ ,  $S_{sk}$ ,  $S_{ku}$  e  $S_y$  estão apresentados na Tabela 15.

**Tabela 15.** Parâmetros de rugosidade:  $S_a$  (rugosidade da altura média aritmética),  $S_q$  (rugosidade quadrática média),  $S_{sk}$  (assimetria),  $S_{ku}$  (curtose) e  $S_y$  (rugosidade da altura pico a pico) das amostras NP-1B1, NP-1B2, NP-2B1 e NP-2B2.

	NP-1B1	NP-1B2	NP-2B1	NP-2B2
$S_a$ (nm)	2,08	0,78	3,25	3,38
$S_q$ (nm)	4,24	1,62	4,89	4,23
$S_y$	78,4	64,3	56,6	33,0
$S_{sk}$	-5,12	-9,09	-1,46	-0,34
$S_{ku}$	62,5	179,1	11,0	3,10

Os parâmetros  $S_a$  e  $S_q$  são frequentemente utilizados para quantificar a rugosidade média da superfície. Para  $S_a$ , o valor diminui de 2,08 nm para 0,78 nm entre as amostras NP-1B1 e NP-1B2, respectivamente. Nas amostras NP-2B1 e NP-2B2, os valores são semelhantes entre si (3,25 nm e 3,38 nm, respectivamente), mas maiores em comparação às amostras sem PEG300. Essa maior rugosidade nas amostras contendo PEG300 sugere a formação de uma quantidade superior de AgNPs. Os valores de  $S_q$  diminuem de 4,24 nm para 1,62 nm entre as amostras NP-1B1 e NP-1B2, enquanto nas amostras NP-2B1 e NP-2B2 a redução é mais discreta, de 4,89 nm para 4,23 nm. A diferença observada entre os parâmetros  $S_a$  e  $S_q$  indica a ausência de controle preciso na espessura do filme formado, possivelmente atribuída ao método de deposição das Bases sobre a lâmina de vidro.

236-238

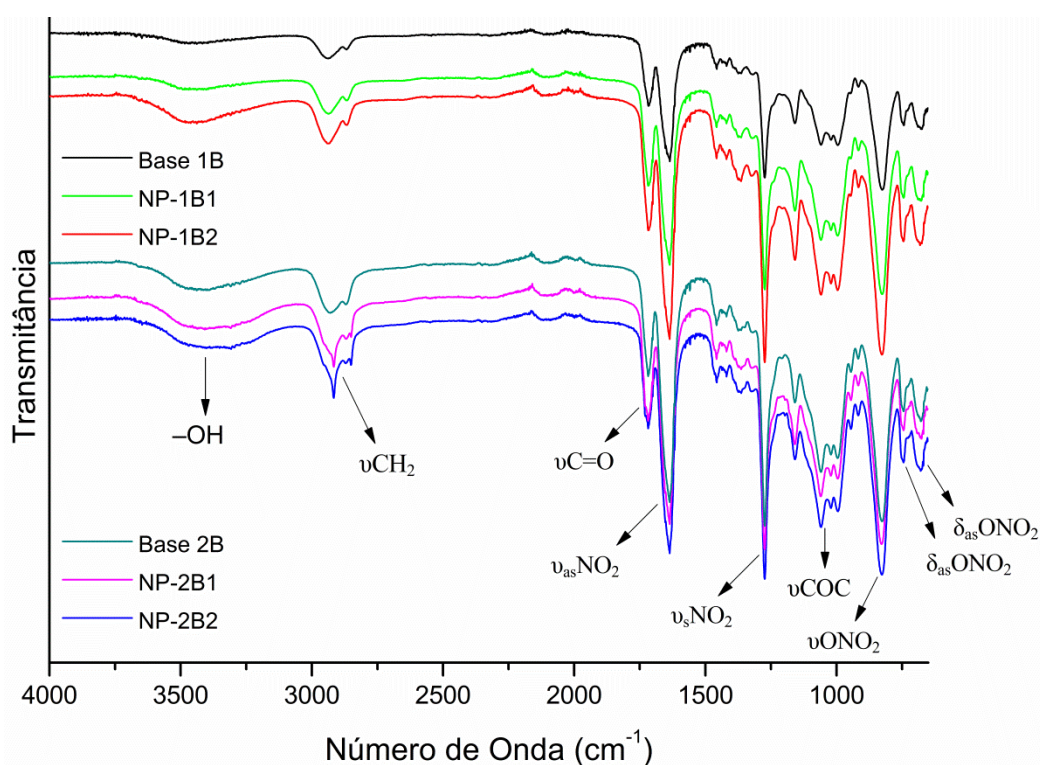
O parâmetro  $S_y$  fornece informações sobre a variação máxima da rugosidade dentro da área analisada. Os valores mostram uma tendência de diminuição entre as amostras NP-1B1 (78,4 nm), NP-1B2 (64,3 nm), NP-2B1 (56,5 nm) e NP-2B2 (33,0 nm), indicando que os filmes contendo PEG300 (2B1 e 2B2) são mais uniformes. A assimetria ( $S_{sk}$ ) das superfícies apresentou valores negativos para todas as amostras: NP-1B1 (-5,12), NP-1B2 (-9,09), NP 2B1 (-1,46) e NP-2B2 (-0,34). Esses resultados indicam que as superfícies possuem um perfil de rugosidade predominante com vales profundos e picos rasos, especialmente nas amostras sem PEG300 (1B1 e 1B2). Valores de  $S_{sk}$  próximos de zero sugerem uma distribuição mais simétrica de picos e vales ao longo da superfície, indicando que as amostras com PEG300 são mais homogêneas, particularmente a NP-2B2. <sup>236-238</sup>

A curtose ( $S_{ku}$ ) está relacionada ao achatamento da distribuição de alturas na superfície. Uma distribuição gaussiana apresenta  $S_{ku} = 3,0$ . Diferentemente do parâmetro  $S_{sk}$ , a  $S_{ku}$  não apenas detecta a uniformidade na distribuição dos picos, mas também indica o quão acentuada é a topografia da amostra. Valores superiores a 3,0 indicam a presença de picos altos e vales profundos. Os menores valores de  $S_{ku}$  foram observados para as amostras com PEG300. Para NP-1B1 (62,5), NP-1B2 (179,1) e NP-2B1 (11,0), os resultados indicam que a rugosidade é composta por picos muito agudos e destacados em relação ao plano da superfície. O valor de 3,10

para a amostra NP-2B2 sugere que os picos e vales estão mais uniformemente distribuídos ao longo do filme.<sup>236-238</sup>

#### 4.2.4. FTIR

Na Figura 63 estão representados os espectros de FTIR das Bases e de suas respectivas AgNPs, com o objetivo de avaliar possíveis alterações, como alargamento ou deslocamento das bandas de absorção. Para as amostras NP-1B1 e NP-1B2, utilizou-se o espectro da Base 1B (NC + PCL) como comparativo, enquanto para as amostras NP-2B1 e NP-2B2, utilizou-se o espectro da Base 2B (NC + PCL + PEG300).



**Figura 63.** Espectros de FTIR da Base 1B e suas respectivas AgNPs: NP-1B1 e NP-1B2, e da Base 2B e suas respectivas AgNPs: NP-2B1 e NP-2B2.

A literatura indica que compostos contendo grupos OH, C=O e C–N geralmente apresentam discretos deslocamentos de bandas após a síntese de AgNPs, sugerindo que esses grupos participam da redução dos íons Ag<sup>+</sup> e contribuem para a estabilização eletrostática das NPs.<sup>14,116,182,186,232</sup> Segundo Barabadi *et al.* (2021)<sup>187</sup>, os estiramentos C–N e C=O são frequentemente

encontrados em biomoléculas envolvidas na redução de íons metálicos, embora os autores não tenham observado alterações significativas nos espectros obtidos.

De forma semelhante, Kumarasinghe *et al.* (2021)<sup>193</sup> não observaram alterações nas bandas OH e NO<sub>2</sub> na síntese de AgNPs utilizando NC. López-Esparza *et al.* (2016)<sup>205</sup>, Radhakrishnan *et al.* (2021)<sup>113</sup> e Hu & Lin (2022)<sup>121</sup> também não identificaram mudanças nas bandas associadas ao grupo C=O nos espectros de FTIR de AgNPs sintetizadas em PCL, sugerindo que a interação entre as moléculas de PCL e as AgNPs ocorre principalmente por forças de Van der Waals.

De maneira consistente com esses relatos, para as AgNPs obtidas neste estudo não foram observados deslocamentos significativos nas bandas relacionadas aos grupos –OH, –NO<sub>2</sub> e C=O. No entanto, a banda de absorção do grupo –CH<sub>2</sub> das AgNPs contendo PEG300 apresentou um pequeno deslocamento, de 2929 cm<sup>-1</sup> na Base B para 2916 cm<sup>-1</sup> nas AgNPs, indicando interação entre o oxigênio do PEG e a superfície metálica da NP. O grupo –CH<sub>2</sub> está diretamente ligado ao grupo –OH, de modo que a coordenação do oxigênio com a NP pode influenciar a vibração do metileno adjacente, refletida no deslocamento observado na banda de absorção.<sup>239</sup>

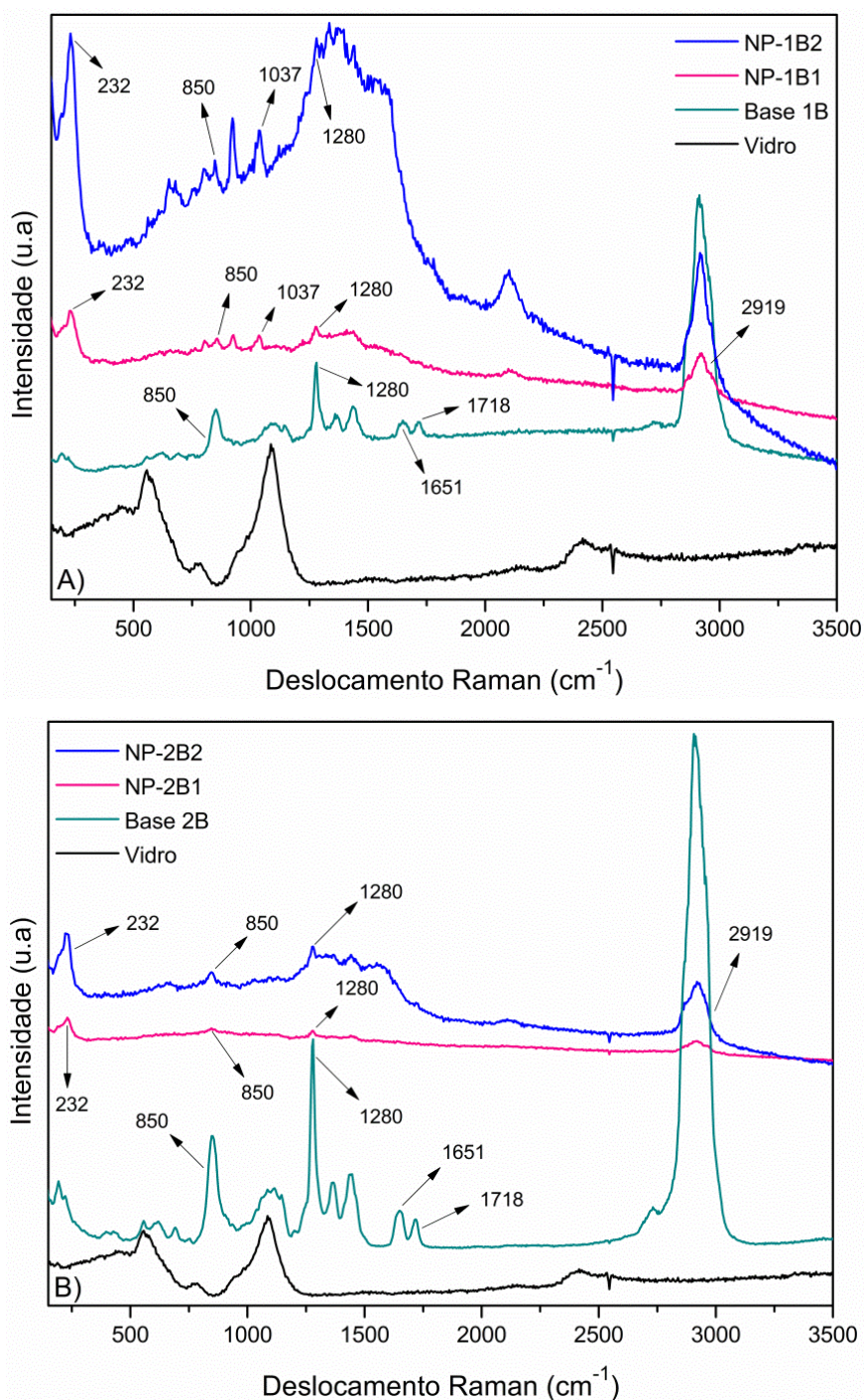
#### 4.2.5. Raman

Os espectros Raman das amostras Base 1B, NP-1B1 e NP-1B2, assim como das amostras Base 2B, NP-2B1 e NP-2B2, estão apresentados nas Figuras 64A e 64B, respectivamente. O espectro do vidro também foi incluído, uma vez que as amostras foram caracterizadas na forma de filme sobre o vidro.

As bandas de absorção em 1651 e 1280 cm<sup>-1</sup> são características da NC, associadas às vibrações de alongamento assimétrico e simétrico do grupo –NO<sub>2</sub>, enquanto a banda em 850 cm<sup>-1</sup> corresponde à vibração de alongamento N–O.<sup>221,240</sup> A absorção em 1718 cm<sup>-1</sup> está relacionada ao grupo C=O da PCL, e a banda em 2919 cm<sup>-1</sup> está associada ao grupo –CH<sub>2</sub>.<sup>117</sup>

Em 232 cm<sup>-1</sup>, a absorção observada nos espectros das NPs sintetizadas é atribuída ao modo de alongamento Ag–O, indicando a presença de AgNPs nas matrizes poliméricas. Esses resultados sugerem que os polímeros estão ligados à

superfície das AgNPs por meio dos grupos  $\text{-OH}$ ,  $\text{C=O}$  ou  $\text{-ONO}_2$ . A banda característica do  $\text{AgNO}_3$  é geralmente observada em  $1048\text{ cm}^{-1}$ , e para as amostras NP-1B1 e NP-1B2, a banda de absorção em  $1037\text{ cm}^{-1}$  sugere a presença residual do sal de prata nas matrizes. Essa banda está ausente nas amostras NP-2B1 e NP-2B2, o que indica a conversão completa do  $\text{AgNO}_3$  em  $\text{Ag}^0$ , possivelmente devido à presença do PEG300, que contribuiu para a redução do íon  $\text{Ag}^+$ .<sup>241-243</sup>



**Figura 64.** Espectros Raman das amostras A) Base 1B, NP-1B1 e NP-1B2; B) Base 2B, NP-2B1 e NP-2B2.

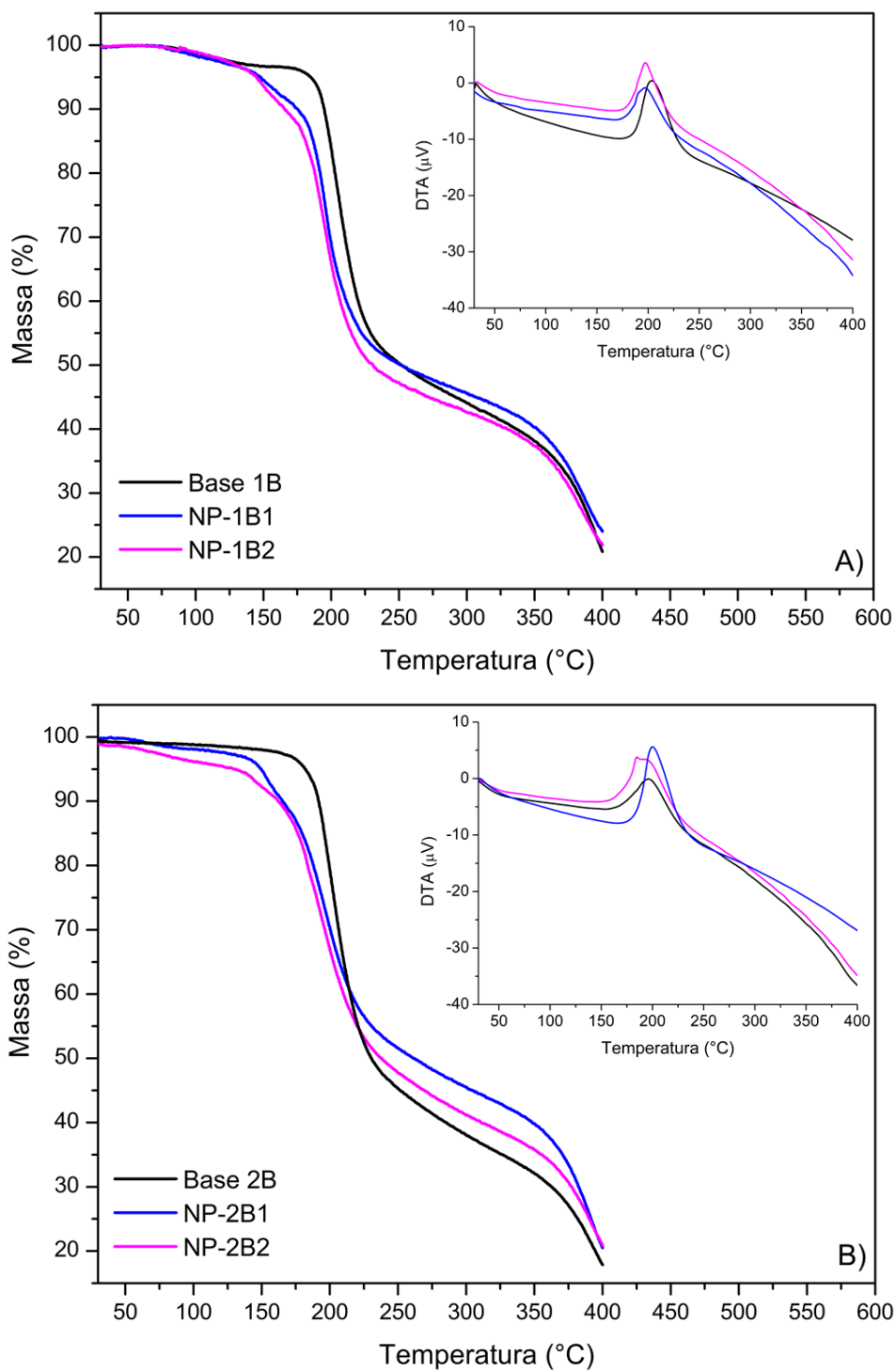
#### 4.2.6. Análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA)

O comportamento térmico das AgNPs sintetizadas foi investigado para avaliar se as NPs influenciaram a estabilidade térmica das Bases 1B e 2B. As curvas TGA e DTA das amostras NP-1B1 e NP-1B2 foram comparadas com a Base 1B (Figura 65A), enquanto as curvas TGA e DTA das amostras NP-2B1 e NP-2B2 foram comparadas com a Base 2B (Figura 65B). A temperatura máxima de degradação foi determinada a partir da primeira derivada da curva de TGA (DTG, Figura 66). Os valores obtidos por DTG e DTA estão apresentados na Tabela 16.

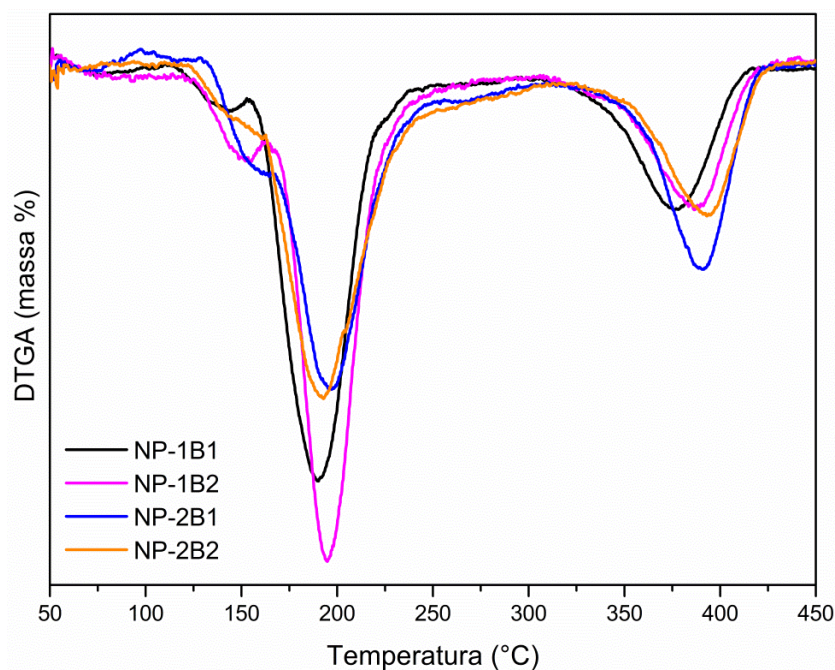
**Tabela 16** – Valores obtidos a partir dos picos máximos de degradação registrados nas curvas DTG e DTA das amostras Base 1B, NP-1B1, NP-1B2, Base 2B, NP-2B1 e NP-2B2.

Pico máximo	Base 1B	NP-1B1	NP-1B2	Base 2B	NP-2B1	NP-2B2
DTG (°C)	207,5	190,0	194,5	203,5	196,5	192,0
		376,0	386,5		390,0	393,0
DTA (°C)	203,5	197,5	196,5	200,0	196,0	191,5

O primeiro evento endotérmico, próximo a 200 °C, está associado à degradação da NC, enquanto o segundo evento endotérmico, próximo a 400 °C, corresponde à degradação da PCL.<sup>217,221,222</sup> Todas as amostras contendo AgNPs apresentaram uma perda de massa inicial de aproximadamente 10% abaixo de 160 °C. Ao comparar o comportamento térmico das AgNPs com suas respectivas Bases para o evento endotérmico relacionado à NC, observou-se uma redução na temperatura de degradação de 17,5 °C (NP-1B1), 13,0 °C (NP-1B2) 7,0 °C (NP-2B1) e 11,5 °C (NP-2B2). Essa redução é atribuída à alta condutividade térmica das AgNPs, que favorece as reações de degradação em temperaturas mais baixas, conforme relatado por Ogundare & Zyl (2018).<sup>200</sup>



**Figura 65.** A) Curvas TGA e DTA da Base 1B, NP-1B1 e NP-1B2; B) Curvas TGA e DTA da Base 2B, NP-2B1 e NP-2B2.



**Figura 66.** Curvas DTG das AgNPs: NP-1B1, NP-1B2, NP-2B1 e NP-2B2.

Embora a estabilidade térmica das AgNPs seja inferior à das respectivas Bases, a redução observada não foi suficientemente significativa para comprometer a aplicação das Bases, especialmente considerando que a temperatura de uso nas unhas corresponde à temperatura ambiente. Além disso, os valores registrados para as AgNPs são superiores aos observados para a Base C, que apresenta uma temperatura de degradação de 181,5 °C. Esse resultado indica que, mesmo com a redução na temperatura de degradação, as Bases contendo AgNPs ainda apresentam desempenho adequado para a aplicação proposta.

## 5. CONCLUSÃO

A utilização de PCL e PEG300 como plastificantes para a NC demonstrou-se altamente eficaz, conforme evidenciado pelos valores de  $T_g$  obtidos por DMA para as Bases 1B (34 °C) e 2B (30,5 °C), próximos ao valor da formulação de referência (34,5 °C) – Base C, indicando uma plastificação eficiente e satisfatória. A PCL destacou-se ainda como uma resina termoplástica funcional, uma vez que possibilitou a formação de filmes maleáveis em combinação com a NC, característica essencial para sua aplicação em formulações de base para esmalte. A boa miscibilidade entre os polímeros foi confirmada pelas análises complementares de MEV, DRX e IR, assegurando a homogeneidade das formulações.

A biocompatibilidade das novas bases foi evidenciada pelos resultados do ensaio de citotoxicidade por método colorimétrico de MTT, que indicaram maior viabilidade celular em comparação à formulação de referência, com destaque para as Bases 1B e 2B, que apresentaram os menores valores de citotoxicidade. Esses resultados reforçam o potencial dessas formulações para aplicações tópicas mais seguras.

Nos testes de resistência à água, as formulações apresentaram boa estabilidade, com perda de massa inferior a 0,5%, embora a presença de PEG300 tenha causado uma diminuição na resistência da formulação. A exceção foi observada para a Base 2A, que não apresentou desempenho satisfatório frente à exposição à água. Entretanto, o aumento da quantidade de PCL de 0,25 g (Base 2A) para 0,35 g (Base 2B) superou essa limitação, conferindo maior resistência à água e maior estabilidade à formulação. A medida da molhabilidade, baseada no ângulo de contato, indicou que as formulações NC/PCL possuem maior aderência ao acrílico, como evidenciado pelos maiores valores de SFE, confirmando que a adição de PEG300 aumenta a hidrofiliabilidade da matriz.

AgNPs foram sintetizadas diretamente nas Bases 1B e 2B, resultando em colorações amareladas e em bandas de absorção entre 444 e 448 nm, características do fenômeno de SPR, conforme observado nas análises de UV-Vis. As imagens obtidas por MET revelaram partículas predominantemente esféricas, com tamanhos variando de 0 a 45 nm. A análise de rugosidade superficial por AFM

corroborou a formação e a distribuição das AgNPs nas matrizes poliméricas, destacando-se os valores de -0,34 e 3,10 para os parâmetros  $S_{sk}$  e  $S_{ku}$ , respectivamente, da amostra NP-2B2, os quais indicam uma distribuição mais homogênea das AgNPs no filme.

A ausência da banda em  $1037\text{ cm}^{-1}$  nos espectros Raman das amostras NP-2B1 e NP-2B2 sugere a conversão quase completa do  $\text{AgNO}_3$  em  $\text{Ag}^0$ , possivelmente favorecida pela presença de PEG300, que contribuiu para a redução do íon  $\text{Ag}^+$ . Assim, a incorporação de PEG300 como agente redutor e estabilizador das AgNPs demonstrou-se eficaz na matriz NC/PCL/PEG300.

Portanto, a incorporação de PCL e PEG300 como plastificantes na solução de NC para aplicação em uma base de esmalte de unha revelou-se uma estratégia promissora, promovendo melhorias significativas na biocompatibilidade e biodegradabilidade do cosmético, além de reduzir potenciais riscos de sensibilização. A inovação das formulações contendo AgNPs confere, ainda, um potencial terapêutico adicional, como possível atividade fungicida, ampliando o escopo funcional do produto para além de sua função estética tradicional.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ABIHPEC - Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos. Panorama do Setor de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos, 2024. Disponível em: <<https://abihpec.org.br/publicacao/panorama-do-setor/>>. Acesso em 10 de março de 2025.
- [2] Mercado brasileiro de higiene e beleza movimenta R\$ 173,4 bilhões em 2024, Cosmetic Innovation, 22 de maio de 2025. Disponível em: <<https://cosmeticinnovation.com.br/mercado-brasileiro-de-higiene-e-beleza-movimenta-r-1734-bilhoes-em-2024/>>. Acesso em 27 de maio de 2025.
- [3] Segundo maior mercado de esmaltes do mundo exige coragem extra para inovar, Cosmetic Innovation, 23 de novembro de 2021. Disponível em: <<https://cosmeticinnovation.com.br/segundo-maior-mercado-de-esmaltes-do-mundo-exige-coragem-extra-para-inovar/>>. Acesso em 14 de julho de 2023.
- [4] KOPELOVICH, L.; PEREZ, A. L.; JACOBS, N.; MENDELSON, E. Screening-level human health risk assessment of toluene and dibutyl phthalate in nail lacquers. *Food Chem. Toxicol.*, **81**, 46-53, 2015.
- [5] YOUNG, A. S.; ALLEN, J. G.; KIM, U.; SELLER, S.; WEBSTER, T. F.; KANNAN, K.; CEBALLOS, D. M. Phthalate and organophosphate plasticizers in nail polish: evaluation of labels and ingredients. *Environ. Sci. Technol.*, **52**, 12841-12850, 2018.
- [6] VOLLER, L. M.; PERSSON, L.; BRUZE, M.; ERICSON, M. E.; HYLWA, S. A. Formaldehyde in “nontoxic” nail polish. *Contact Dermatitis*, **30**, 4, 259-263, 2019.
- [7] MENDELSON, E.; HAGOPIAN, A.; HOFFMAN, K.; BUTT, C. M.; LORENZO, A.; CONGLETON, J.; WEBSTER, T. F.; STAPLETON, H. M. Nail polish as a source of exposure to triphenyl phosphate. *Environ. Int.*, **86**, 45-51, 2016.
- [8] MENEZES, J.C.; GOMES, F.C.O.; MACHADO, A.M.R. Analysis of volatile and quality control in nail polish. *Period. Tche Quim.*, **16**, 18-26, 2019.
- [9] SHAH, V.H.; JOBANPUTRA, A. Enhanced unguinal permeation of terbinafine HCl delivered through liposome-loaded nail lacquer formulation optimized by QbD approach. *AAPS Pharm. Sci. Tech.*, **19**, 213-224, 2017.

- [10] PANDIT, A.P.; KEDAR, A.A.; RANAWARE, S.V.; KHANDELWAL, K.R. Antifungal nail lacquer loaded with extract of *Cissus quadrangularis* for treatment of onychomycosis. *Indian J. Pharm. Educ. Res.*, **54**, S269-S276, 2020.
- [11] MACHADO, G.R.M.; PIPPI, B.; BERLITZ, S.; DIEDRICH, D.; DEFFERRARI, D.; LOPES, W.; GNOATTO, S.C.B.; KULKAMP-GUERREIRO, I.C.; VAINSTEIN, M.H.; JEAN, M.; WEGHE, P.V.; ANDRADE, S.F.; FUENTEFRIA, A.M. Ex vivo potential of a quinoline-derivative nail lacquer as a new alternative for dermatophytic onychomycosis treatment. *J. Med. Microbiol.*, **70**, 2021.
- [12] SOUZA, A.M.S.; RIBEIRO, R.C.A.; PINHEIRO, G.K.L.O.; PINHEIRO, F.I.; OLIVEIRA, W.N.; SOUZA, L.B.F.C.; SILVA, A.L.; AMARAL-MACHADO, L.; ALENCAR, É.N.; CHAVES, G.M.; EGITO, E.S.T. Polishing the therapy of onychomycosis induced by *Candida* spp.: Amphotericin b-loaded nail lacquer. *Pharmaceutics*, **13**, 784, 2021.
- [13] VITO, M.; SCAFURO, C.; MARIOTTI, M.; GARZOLI, S.; TORELLI, R.; ZHIRI, A.; SANGUINETTI, M.; BUGLI, F. Green natural nail polish modified with essential oils to treat onychomycosis. *Mycoses*, **65**, 1127-1136, 2022.
- [14] DANTAS, K.N.M.; ANDRADE, L.R.; LISBOA, E.; SANTANA, V.L.; SANTOS, A.L.S.; MELLO, T.P.; SANGENITO, L.S.; LIMA, Á.S.; FRICKS, A.T.; BEGNAMI, A.F.; CANO, A.; ZIELINSKA, A.; SOARES, C.M.F.; SOUTO, E.B.; SEVERINO, P. Antimycotic nail polish based on humic acid-coated silver nanoparticles for onychomycosis. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **96**, 2208-2218, 2021.
- [15] STRØMME, M.; ENGQVIST, V.; BUROT, L.; LÓPEZ, A. Calcium and silicon delivery to artificial and human nails from nail polish formulations. *Cosmetics*, **7**, 2020.
- [16] COUTEAU, C.; PAPARIS, E.; COIFFARD, L. Comparison of different nail polish in terms of photoprotective efficacy. Interest of their use as supportive care in patients with cancer. *Bull. Cancer*, **103**, 612-621, 2016.
- [17] TSATALIS, J. P.; RAJABI-ESTARABADI, A.; TOSTI, A. Speaking with your hands - the history of the manicure. *Dermatology*, **154**, 5, 595, 2018.
- [18] DRAELOS, Z.D. Nail Cosmetics and adornment. *Dermatol. Clin.*, **39**, 351-359, 2021.
- [19] SCHAFER, L. Nail care: from ancient rites to new heights. *Nails Mag.*, 1993.

- [20] PAGANO, F. C. A review of nail polish: the industrial cosmetic. *Cosmet. Toilet.*, **126**, 5, 372-380, 2011.
- [21] BAREL, A. O.; PAYE, M.; MAIBACH, H. I. Handbook of cosmetic science and technology, 3rd ed. New York: CRC Press, 2009.
- [22] CALADO, R.; GOMES, T.; MATOS, A.; GONÇALO, M. Contact dermatitis to nail cosmetics. *Curr. Dermatol. Rep.*, **10**, 173-181, 2021.
- [23] JIMENEZ, L.N.; NARVÁEZ, C.D.V.M.; XU, C.; BACCHI, S.; SHARMA, V. The rheologically-complex fluid beauty of nail lacquer formulations. *R. Soc. Chem. - Soft Matter*, **17**, 5197-5213, 2021.
- [24] Manual técnico de nitrocelulose - Nitro Química. Disponível em <[https://kadion.com/wp-content/uploads/Manual-Tecnico\\_Nitrocelulosa-Parte1.pdf](https://kadion.com/wp-content/uploads/Manual-Tecnico_Nitrocelulosa-Parte1.pdf)>. Acessado em 20 de julho de 2024.
- [25] LIANG, L.; LUO, Q.; XU, W.; LIANG, M.; SHEN, H. Effects of several cosolvents and non-solvents on ester true solvents in nitrocellulose lacquer thinner. *Prog. Org. Coatings*, **172**, 107063, 2022.
- [26] GARBELOTTO, P. Solventes industriais: seleção, formulação e aplicação. São Paulo: Editora Blucher, 2007. 397 p.
- [27] SAINIO, E. L.; ENGSTRÖM, K.; ECKERMAN, M. L. H; KANERVA, L. Allergenic ingredients in nail polishes. *Contact Dermatitis*, **37**, 155-162, 1997.
- [28] REINECKE, J.K.; HINSHAW, M.A. Nail health in women. *Int. J. Womens Dermatol.*, **6**, 73-79, 2020.
- [29] WANG, E.; LIPNER, S.R. Adverse effects of do-it-yourself nail cosmetics: a literature review. *Skin Appendage Disord.*, **10**, 180-185, 2024.
- [30] CHIVA, V.; LECACHEUR, M.; FAURE, R.; CALLO, R.; WIMMER, E. Structure of toluene sulfonamide formol resins: molecular models from mechanistic schemes and analytical results. *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 461-467, 1993.
- [31] DINANI, N.; GEORGE, S. Nail cosmetics: a dermatological perspective. *Clin. Exp. Dermatol.*, 599-605, 2019.

- [32] LAZZARINI, R.; LOPES, A.S.A.; HAFNER, M.F.S.; OLIARI, C.B. Allergy to hypoallergenic nail polish: Does this exist? *An. Bras. Dermatol.*, **92**, 421-422, 2017.
- [33] LEE, S.; MAOR, D.; PALMER, A.; NIXON, R.L. Declining prevalence of allergic contact dermatitis caused by tosylamide/formaldehyde in nail polish. *Contact Dermatitis*, **79**, 184-185, 2018.
- [34] ARORA, H.; TOSTI, A. Review: safety and efficacy of nail products. *Cosmetics*, **4**, 24, 1-19, 2017.
- [35] COE, J.; ROBINSON, R.; WILKINSON, S.M. Nail dystrophy mimicking psoriatic disease caused by contact allergy to nail varnish allergens including copolymers. *Contact Dermatitis*, **85**, 600-602, 2021.
- [36] COUTEAU, C.; PAPARIS, E.; COIFFARD, L. Evaluation of different colorless nail polishes used as supportive care in patients with cancer in terms of photoprotective efficacy and water resistance. *J. Clin. Aesthet. Dermatol.*, **11**, 11, 20-24, 2018.
- [37] Regulamento (UE) 2022/1181 de 08 de julho de 2022. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32022R1181>>. Acessado em 13 de setembro de 2024.
- [38] WYPYCH, G. Handbook of polymers. Toronto: Chemtec Publishing, 2012. 696 p.
- [39] DURAL, E. Determination of selected phthalates in some commercial cosmetic products by HPLC-UV. *Comb. Chem. High Throughput Screen.*, **23**, 1010-1022, 2020.
- [40] FDA. FDA authority over cosmetics: how cosmetics are not FDA-approved, but are FDA-regulated, 2022. Disponível em: <<https://www.fda.gov/cosmetics/cosmetics-laws-regulations/fda-authority-over-cosmetics-how-cosmetics-are-not-fda-approved-are-fda-regulated>>. Acessado em 25 de setembro de 2024.
- [41] TANG, S.; CHEN, Y.; SONG, G.; LIU, X.; SHI, Y.; XIE, Q.; CHEN, D. A cocktail of industrial chemicals in lipstick and nail polish: profiles and health implications. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **8**, 760-765, 2021.
- [42] TOKUMURA, M.; SEO, M.; WANG, Q.; MIYAKE, Y.; AMAGAI, T.; MAKINO, M. Dermal exposure to plasticizers in nail polishes: an alternative major exposure pathway of phosphorus-based compounds. *Chemosphere*, **226**, 316-320, 2019.

- [43] ESTILL, C.F.; MAYER, A.; SLONE, J.; CHEN, I.C.; ZHOU, M.; GUARDIA, M.J.; JAYATILAKA, N.; OSPINA, M.; CALAFAT, A. Assessment of triphenyl phosphate (TPhP) exposure to nail salon workers by air, hand wipe, and urine analysis. *Int. J. Hyg. Environ. Health*, **231**, 2021.
- [44] GRAU, J.; BENEDÉ, J.L.; SERRANO, J.; SEGURA, A.; CHISVERT, A. Stir bar sorptive-dispersive microextraction for trace determination of triphenyl and diphenyl phosphate in urine of nail polish users. *J. Chromatogr. A*, 1593, 2019.
- [45] MOTIA, S.; BOUCHIKHI, B.; EL BARI, N. An electrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer conjointly with a voltammetric electronic tongue for quantitative diphenyl phosphate detection in urine samples from cosmetic product users. *Sens. Actuators: B. Chem.*, **332**, 29449, 2021.
- [46] ZHOU, W.; WANG, P. G.; WITTENBERG, J. B.; RUA, D.; KRYNITSKY, A. J. Simultaneous determination of cosmetics ingredients in nail products by fast gas chromatography with tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, **1446**, 134-140, 2016.
- [47] ELEFTHERIADOU, V.; ROCHE, L.; BOURKE, J. F.; BUCKLEY, D. A.; ORTON, D. I.; STONE, N. M.; WILKINSON, S. M.; THOMPSON, D. A.; JOHNSTON, G. A. Allergic contact dermatitis to nonmethacrylate nail allergens in the UK. *Br. J. Dermatol.*, **183**, 754-787, 2020.
- [48] WARSHAW, E.M.; VOLLER, L.M.; SILVERBERG, J.I.; DEKOVEN, J.G.; ATWATER, A.R.; MAIBACH, H.I.; REEDER, M.J.; SASSEVILLE, D.; BELSITO, D. V.; DELEO, V.A.; FRANSWAY, A.F.; FOWLER, J.F.; TAYLOR, J.S.; PRATT, M.D.; MATHIAS, T.; MARKS, J.G.; ZUG, K.A.; ZIRWAS, M.J. Contact dermatitis associated with nail care products: retrospective analysis of North American contact dermatitis group data, 2001-2016. *Dermatitis*, **31**, 191-201, 2020.
- [49] LIM, M.; PARK, J. Y.; LIM, J.-E.; MOON, H.-B.; LEE, K. Receptor-based aggregate exposure assessment of phthalates based on individual's simultaneous use of multiple cosmetic products. *Food Chem. Toxicol.*, **127**, 163-172, 2019.
- [50] HEATON, T.; HURST, L. K.; AMIRI, A.; LUNGU, C. T.; OH, J. Laboratory estimation of occupational exposures to volatile organic compounds during nail polish application. *Workplace Health Saf.*, 2019.
- [51] Chemicals in nail products background document. Department of toxic substances control safer consumer products program - California Environmental Protection Agency, 2022. Disponível em: <<https://dtsc.ca.gov/wp-content/uploads/sites/31/2022/07/Nail->

Products-Background-Document\_Final-accessible.pdf.> Acessado em 18 de agosto de 2024.

[52] CHANG, A.; JENNISON, A. Three-free: new generation nail polish. *Cosmet. Toilet.*, **125**, 1, 2010.

[53] MENDONÇA-FILHO, L.G.; RODRIGUES, R.L.B.; ROSATO, R.; GALANTE, E.B.F.; NICHELE, J. Combined evaluation of nitrocellulose-based propellants: toxicity, performance, and erosivity. *J. Energ. Mater.*, **37**, 293-308, 2019.

[54] CASTELAIN, M.; VEYRAT, S.; LAINE, G.; MONTASTIER, C. Contact dermatitis from nitrocellulose in a nail varnish. *Contact Dermatitis*, **36**, 5, 267-267, 1997.

[55] FIUME, M. M.; BERGFELD, W.F.; BELSITO, D.V.; HILL, R.A.; KLAASSEN, C.D.; LIEBLER, D.C.; MARKS JR, J.G.; SHANK, R.C.; SLAGA, T.J.; SNYDER, P.W.; ANDERSEN, F.A. Safety assessment of nitrocellulose and collodion as used in cosmetics. *Int. J. Toxicol.*, **35**, 50-59, 2016.

[56] LIN, Y.T.; TSAI, S.W.; YANG, C.W.; TSENG, Y.H.; CHU, C.Y. Allergic contact dermatitis caused by acrylates in nail cosmetic products: case reports and review of the literatures. *Dermatol. Sin.*, **36**, 218–221, 2018.

[57] GATICA-ORTEGA, M.E.; RODRÍGUEZ-LAGO, L.; BENEYTO, P.; PASTOR-NIETO, M.A.; BORREGO, L. Prognosis and sequelae of meth(acrylate) sensitization in beauticians and consumers of manicure materials. *Contact Dermatitis*, **89**, 471-479, 2023.

[58] GONÇALO, M.; PINHO, A.; AGNER, T.; ANDERSEN, K.E.; BRUZE, M.; DIEPGEN, T.; FOTI, C.; GIMÉNEZ-ARNAU, A.; GOOSSENS, A.; JOHANSEN, J.D.; PAULSEN, E.; SVEDMAN, C.; WILKINSON, M.; AALTO-KORTE, K. Allergic contact dermatitis caused by nail acrylates in Europe: an EECDRG study. *Contact Dermatitis*, **78**, 254-260, 2018.

[59] GROOT, A.C.; RUSTEMEYER, T. 2-Hydroxyethyl methacrylate (HEMA): a clinical review of contact allergy and allergic contact dermatitis—Part 1. Introduction, epidemiology, case series and case reports. *Contact Dermatitis*, **89**, 401-433, 2023.

[60] KESKINKAYA, Z.; IŞIK MERMUTLU, S.; KAYA, Ö.; ÇAKIR, H. Artificial nail modelling systems in healthcare workers: an emerging risk of contact sensitization to a well-known occupational allergen in an alternative way. *Contact Dermatitis*, 1-7, 2024.

- [61] GATICA-ORTEGA, M.E.; PASTOR-NIETO, M.A. The present and future burden of contact dermatitis from acrylates in manicure. *Curr. Treat. Options Allergy*, **7**, 291-311, 2020.
- [62] LITAIEM, N.; BAKLOUTI, M.; ZEGLAOUI, F. Side effects of gel nail polish: a systematic review. *Clin. Dermatol.*, **40**, 706-715, 2022.
- [63] DAHLIN, J.; BERNE, B.; DUNÉR, K.; HOSSEINY, S.; MATURA, M.; NYMAN, G.; TAMMELA, M.; ISAKSSON, M. Several cases of undesirable effects caused by methacrylate ultraviolet-curing nail polish for non-professional use. *Contact Dermatitis*, **75**, 151-156, 2016.
- [64] DEKOVEN, S.; DEKOVEN, J.; HOLNESS, D.L. (Meth)acrylate occupational contact dermatitis in nail salon workers: a case series. *J. Cutan. Med. Surg.*, **21**, 4, 340-344, 2017.
- [65] STEUNEBRINK, I.M.; GROOT, A.; RUSTEMEYER, T. Contact allergy to acrylate-containing nail cosmetics: a retrospective 8-year study. *Contact Dermatitis*, **90**, 262-265, 2023.
- [66] RAPOSO, I.; LOBO, I.; AMARO, C.; LOBO, M.L.; MELO, H.; PARENTE, J.; PEREIRA, T.; ROCHA, J.; CUNHA, A.P.; BAPTISTA, A.; SERRANO, P.; CORREIA, T.; TRAVASSOS, A.R.; DIAS, M.; PEREIRA, F.; GONÇALO, M. Allergic contact dermatitis caused by (meth)acrylates in nail cosmetic products in users and nail technicians – a 5-year study. *Contact Dermatitis*, **77**, 356-359, 2017.
- [67] KOCABAS, G.; STEUNEBRINK, I.M.; GROOT, A.; RUSTEMEYER, T. Results of patch testing 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) in the European baseline series: a 4-year retrospective study. *Contact Dermatitis*, **90**, 466-469, 2024.
- [68] STEUNEBRINK, I.M.; GROOT, A.; RUSTEMEYER, T. Presence of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and other (meth)acrylates in nail cosmetics, and compliance with EU legislation: an online market survey. *Contact Dermatitis*, **90**, 60-65, 2023.
- [69] SUURONEN, K.; YLINEN, K.; HEIKKILÄ, J.; MÄKELÄ, E.; VASTAPUU, R.; AALTO-KORTE, K.; PESONEN, M. Acrylates in artificial nails—results of product analyses and glove penetration studies. *Contact Dermatitis*, **90**, 266-272, 2024.
- [70] CHEN, A.F.; CHIMENTO, S.M.; HU, S.; SANCHEZ, M.; ZAIAC, M.; TOSTI, A. Nail damage from gel polish manicure. *J. Cosmet. Dermatol.*, **11**, 27-29, 2012.

[71] BATORY, M.; NAMIECIŃSKI, P.; ROTSZTEJN, H. Evaluation of structural damage and pH of nail plates of hands after applying different methods of decorating. *Int. J. Dermatol.*, **58**, 311-318, 2018.

[72] BOROWCZYK, K.; GŁOWACKI, R. The influence of UV varnishes on the content of cysteine and methionine in women nail plates—chromatographic studies. *Int. J. Mol. Sci.*, **22**, 12447, 2021.

[73] MAEDA, K.; IWASHITA, N. Experimental study of the reduction in ceramide content in fingernails due to nail polish remover use. *Cosmetics*, **9**, 2022.

[74] CEBALLOS, D.M.; CRAIG, J.; FU, X.; JIA, C.; CHAMBERS, D.; CHU, M.D.T.; FERNANDEZ, A.T.; FRUH, V.; PETROPOULOS, Z.E.; ALLEN, J.G.; VALLARINO, J.; THORNBURG, L.; WEBSTER, T.F. Biological and environmental exposure monitoring of volatile organic compounds among nail technicians in the Greater Boston area. *Indoor Air*, **29**, 539-550, 2019.

[75] ZHONG, L.; BATTERMAN, S.; MILANDO, C.W. VOC sources and exposures in nail salons: a pilot study in Michigan, USA. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, **92**, 141-153, 2019.

[76] FELZENSZWALB, I.; FERNANDES, A.S.; BRITO, L.B.; OLIVEIRA, G.A.R.; SILVA, P.A.S.; ARCANJO, M.E.; MARQUES, M.R.C.; VICARI, T.; LEME, D.M.; CESTARI, M.M.; FERRAZ, E.R.A. Toxicological evaluation of nail polish waste discarded in the environment. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **26**, 27590-27603, 2019.

[77] APPLEBY, E.; SHAW, P.J. Nail varnish packaging and residue wastes: problems and solutions. *Detritus*, **19**, 28-36, 2022.

[78] Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Relatório de experiências internacionais sobre regulação de cosmetovigilância, 2020. Disponível em: <<https://antigo.anvisa.gov.br/documents/33868/2658967/Relatório+de+experiências+internacionais/c347bacc-f5f9-4c79-b939-63eacb16033f>>. Acessado em 26 de julho de 2024.

[79] CHEVILLOTTE, G.; FICHEUX, A.S.; MORISSET, T.; ROUDOT, A.C. Exposure method development for risk assessment to cosmetic products using a standard composition. *Food Chem. Toxicol.*, **68**, 108-116, 2014.

[80] ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução – RDC n. 15, de 15 de março de 2012. Disponível em:

<[https://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2012/rdc0015\\_15\\_03\\_2012.html](https://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2012/rdc0015_15_03_2012.html)>.

Acessado em 26 de julho de 2024.

[81] ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução – RDC n. 83, de 17 de junho de 2016. Disponível em:

<[https://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2016/rdc0083\\_17\\_06\\_2016.pdf](https://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2016/rdc0083_17_06_2016.pdf)>.

Acessado em 26 de julho de 2024.

[82] ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução – RDC n. 3, de 18 de janeiro de 2012. Disponível em:

<[https://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2012/rdc0003\\_18\\_01\\_2012.pdf](https://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2012/rdc0003_18_01_2012.pdf)>.

Acessado em 26 de julho de 2024.

[83] ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Consumo e saúde, v. 2, 2016.

[84] ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução – RDC n. 7, de 10 de fevereiro de 2015. Disponível em:

<[http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2867685/RDC\\_07\\_2015\\_.pdf](http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2867685/RDC_07_2015_.pdf)>. Acessado em

26 de julho de 2024.

[85] ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução – RDC n. 343, de 13 de dezembro de 2005. Disponível em:

<<http://www.anvisa.gov.br/hotsite/protocolo/PDFs/Legislacao/RDC%20343.05.pdf>>.

Acessado em 26 de julho 2024.

[86] AKHTAR, N.; SHARMA, H.; PATHAK, K. Onychomycosis: potential of nail lacquers in transungual delivery of antifungals. *Scientifica*, **2016**, 1-8, 2016.

[87] AGGARWAL, R.; TARGHOTRA, M.; SAHOO, P.K.; CHAUHAN, M.K. Efinaconazole nail lacquer for the transungual drug delivery: Formulation, optimization, characterization and in vitro evaluation. *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, **60**, 101998, 2020.

[88] DEHARI, D.; MEHATA, A.K.; PRIYA, V.; PARBAT, D.; KUMAR, D.; SRIVASTAVA, A.K.; SINGH, S.; AGRAWAL, A.K. Luliconazole nail lacquer for the treatment of onychomycosis: formulation, characterization and in vitro and ex vivo evaluation. *AAPS Pharm. Sci. Tech.*, **23**, 1-12, 2022.

[89] ELEZOVIC, A.; ELEZOVIC, A.; HADZIABDIC, J. The influence of plasticizer in nail lacquer formulations on fluconazole permeability through the bovine hoof membrane. *Biopharmacy*, **77**, 43-56, 2020.

- [90] ŠVEIKAUSKAITĖ, I.; BRIEDIS, V. Effect of film-forming polymers on release of naftifine hydrochloride from nail lacquers. *Int. J. Polym. Sci.*, **2017**, 1476270, 2017.
- [91] HASSAN, N.; SINGH, M.; SULAIMAN, S.; JAIN, P.; SHARMA, K.; NANDY, S.; DUDEJA, M.; ALI, A.; IQBAL, Z. Molecular docking-guided ungual drug-delivery design for amelioration of onychomycosis. *ACS Omega*, **4**, 9583-9592, 2019.
- [92] WANG, B.; YANG, W.; MCKITTRICK, J.; MEYERS, M.A. Keratin: Structure, mechanical properties, occurrence in biological organisms, and efforts at bioinspiration. *Prog. Mater. Sci.*, **76**, 229-318, 2016.
- [93] MURDAN, S. Drug delivery to the nail following topical application. *Int. J. Pharm.*, **236**, 1-26, 2002.
- [94] KATARIA, P.; SHARMA, G.; THAKUR, K.; BANSAL, V.; DOGRA, S.; KATARE, O.P. Emergence of nail lacquers as potential transungual delivery system in the management of onychomycosis. *Expert Opin. Drug Deliv.*, **13**, 937-952, 2016.
- [95] SPERLING, L. H. Introduction to physical polymer science. Wiley-Interscience. 4th ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006. 878 p.
- [96] CANEVAROLO JUNIOR, S. V. Ciência dos polímeros. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006. 280p.
- [97] GODDARD, E. D.; GRUBER, J. V. Principles of polymer science and technology in cosmetics and personal care. New York: Marcel Dekker, Inc, 1999. 668 p.
- [98] MENARD, K. P.; MENARD, N. R. Dynamic mechanical analysis. 3rd ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2020.
- [99] CHEUNG, Clement. Studies of the nitration of cellulose: application in new membrane materials. 2011. 103 f. Dissertação (Master of Science) - Faculty of Graduate and Postdoctoral Studies, University of British Columbia, Vancouver.
- [100] SAUNDERS, C. W.; TAYLOR, L. T. A review of the synthesis, chemistry and analysis of nitrocellulose. *J. Energ. Mater.*, **8**, 3, 149-203, 1990.
- [101] DE LA OSSA, M. A. F.; LÓPEZ-LÓPEZ, M.; TORRE, M.; GARCÍA-RUIZ, C. Analytical techniques in the study of highly-nitrated nitrocellulose. *Trend. Anal. Chem.*, **30**, 1740-1755, 2011.

- [102] GOLUBEV, A. E.; KUVSHINOVA, S. A.; BURMISTROV, V. A.; KOIFMAN, O. I. Modern advances in the preparation and modification of cellulose nitrates. *Russ. J. Gen. Chem.*, **88**, 368-381, 2018.
- [103] WEI, R.; HUANG, S.; WANG, Z.; WANG, C.; ZHOU, T.; HE, J.; YUEN, R.; WANG, J. Effect of plasticizer dibutyl phthalate on the thermal decomposition of nitrocellulose. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 1-17, 2018.
- [104] HE, Y.; HE, Y.; LIU, J.; LI, P.; CHEN, M.; WEI, R.; WANG, J. Experimental study on the thermal decomposition and combustion characteristics of nitrocellulose with different alcohol humectants. *J. Hazard. Mater.*, **340**, 202-212, 2017.
- [105] QUINN, M.J. Wildlife toxicity assessment for nitrocellulose. In: *Wildlife Toxicity Assessments. Chemical Military Concern*, 217-226, 2015.
- [106] SCHLOSSMAN, M. L. Modern nail enamel technology. *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **31**, 29-36, 1980.
- [107] TAO, Z.; LI, S.; DING, Y.; XIAO, Z. The preparation and properties of low-nitrogen nitrocellulose by alkaline denitration. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.*, **17**, 4, 535-551, 2020.
- [108] COMTOIS, E.; FAVIS, B. D.; DUBOIS, C. Phase transitions and mechanical properties of nitrocellulose plasticized by glycidyl azide polymer and nitroglycerine. *Polym. Eng. Sci.*, **60**, 2301-2313, 2020.
- [109] JIN, M.; LUO, N.; LI, G.; LUO, Y. The thermal decomposition mechanism of nitrocellulose aerogel. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **121**, 901-908, 2015.
- [110] LIU, Y.; SHAO, Z.; YUAN, J.; JIA, S.; WANG, F.; LI, Y.; GUO, B.; YANG, Z.; ZUO, Y. Structure and properties of chain branched nitrocellulose. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.*, **18**, 4, 448-476, 2021.
- [111] PAULA, A. C.; ULIANA, F.; FILHO, E. A. S.; SOARES, K.; LUZ, P. P. Use of DMA-material pocket to determine the glass transition temperature of nitrocellulose blends in film form. *Carbohydr. Polym.*, **226**, 115288, 2019.
- [112] VALERINI, D.; TAMMARO, L.; VITALI, R.; GUILLOT, G.; RINALDI, A. sputter-deposited Ag nanoparticles on electrospun PCL scaffolds: morphology, wettability and antibacterial activity. *Coatings*, **11**, 345, 2021.

- [113] RADHAKRISHNAN, S.; NAGARAJAN, S.; BELAID, H.; FARHA, C.; IATSUNSKYI, I.; COI, E.; SOUSSAN, L.; HUON, V.; BARES, J.; BELKACEMI, K.; TEYSSIER, C.; BALME, S.; MIELE, P.; CORNU, D.; KALKURA, N.; CAVAILLES, V.; BECHELANY, M. Fabrication of 3D printed antimicrobial polycaprolactone scaffolds for tissue engineering applications. *Mater. Sci. Eng. C*, **118**, 111525, 2021.
- [114] TENORIO-ALFONSO, A.; RAMOS, E. V.; MARTÍNEZ, I.; AMBROSI, M.; RAUDINO, M. Assessment of the structures contribution (crystalline and mesophases) and mechanical properties of polycaprolactone/pluronic blends. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, **139**, 105668, 2023.
- [115] THOMAS, R.; SOUMYA, K. R.; MATHEW, J.; RADHAKRISHNAN, E. K.; Electrospun polycaprolactone membrane incorporated with biosynthesized silver nanoparticles as effective wound dressing material. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **176**, 2213-2224, 2015.
- [116] DU, L.; XU, H.; LI, T.; ZHANG, Y.; ZOU, F. Fabrication of silver nanoparticle/polyvinyl alcohol/polycaprolactone hybrid nanofibers nonwovens by two-nozzle electrospinning for wound dressing. *Fibers Polym.*, **17**, 12, 1995-2005, 2016.
- [117] BARANOWSKA-KORCZYC, A.; WAROWICKA, A.; JASIURKOWSKA-DELAPORTE, M.; GRZEŚKOWIAK, B.; JAREK, M.; MACIEJEWSKA, B.M.; JURGA-STOPA, J.; JURGA, S. Antimicrobial electrospun poly( $\epsilon$ -caprolactone) scaffolds for gingival fibroblast growth. *R. Soc. Chem.*, **6**, 19647, 2016.
- [118] SALMORIA, G. V.; SIBILIA, F.; HENSCHER, V. G.; FARE, S. TANZI, M. C. Structure and properties of polycaprolactone/ibuprofen rods prepared by melt extrusion for implantable drug delivery. *Polym Bull.*, 1-15, 2017.
- [119] BALLESTEROS, C. A. S.; CORREA, D. S.; ZUCOLOTTO, V. Polycaprolactone nanofiber mats decorated with photoresponsive nanogels and silver nanoparticles: slow release for antibacterial control. *Mater. Sci. Eng. C*, **107**, 110334, 2020.
- [120] LIN, W.; NI, Y.; PANG, J. Size effect-inspired fabrication of konjac glucomannan/polycaprolactone fiber films for antibacterial food packaging. *Int. J. Biol. Macromol.*, **149**, 853-860, 2020.
- [121] HU, W.-W.; LIN, Y.-T. Alginate/polycaprolactone composite fibers as multifunctional wound dressings. *Carbohydr. Polym.*, **289**, 119440, 2022.

- [122] TRAN, C. M.; NGUYEN, N.T.-T.; HO, M.H.; DOAN, V.K.; LY, K.L.; DANG, N.N.-T.; TRAN, N.M.-P.; NGUYEN, H.T.-T.; TRUONG, L.P.; DO, T.M.; TRAN, Q.N.; NGUYEN, H.Q.; DANG, D.T.-M.; PHAN, T.B.; VO, T.V.; NGUYEN, H.T. One-pot preparation of antibacterial electrospun polycaprolactone membrane embedded with gamma irradiation-induced silver nanoparticles. *Fibers Polym.*, **24**, 29-43, 2023.
- [123] AVEROUS, L.; MORO, L.; DOLE, P.; FRINGANT, C. Properties of thermoplastic blends: starch – polycaprolactone. *Polymer*, **41**, 4157-4167, 2000.
- [124] PRISELAC, D.; POLJACEK, S. M.; TOMASEGOVIC, T.; LESKOVAC, M. Blends based on poly( $\epsilon$ -caprolactone) with addition of poly(lactic acid) and coconut fibers: thermal analysis, ageing behavior and application for embossing process. *Polymers*, **14**, 1792, 2022.
- [125] LU, L.; CAO, J.; LI, G. A polycaprolactone-based syntactic foam with bidirectional reversible actuation. *J. Appl. Polym. Sci.*, 45225, 2017.
- [126] LAI, S.-M.; WANG, X.-F. Shape memory properties of olefin block copolymer (OBC)/poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, 45475, 2017.
- [127] URQUIJO, J.; GUERRICA-ECHEVARRÍA, G.; EGUIAZÁBAL, J. I. Melt processed PLA/PCL blends: effect of processing method on phase structure, morphology, and mechanical properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 1-9, 2015.
- [128] ABDELRAZEK, E. M.; HEZMA, A. M.; EL-KHODARY, A.; ELZAYAT, A. M. Spectroscopic studies and thermal properties of PCL/PMMA biopolymer blend. *Egypt. J. Basic Appl. Sci.*, **3**, 1, 10-15, 2015.
- [129] IVORRA-MARTINEZ, J.; VERDU, I.; FENOLLAR, O.; SANCHEZ-NACHER, L.; BALART, R.; QUILES-CARRILLO, L. Manufacturing and properties of binary blend from bacterial polyester poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) and poly(caprolactone) with improved toughness. *Polymers*, **12**, 1118, 2020.
- [130] PANTIC, M.; HORVAT, G.; BEVC, M.B.; KNEZ, Z.; NOVAK, Z. Design and synthesis of novel polycaprolactone-chitosan based scaffolds using supercritical carbon dioxide. *J. CO<sub>2</sub> Util.*, **80**, 102697, 2024.
- [131] HU, B.; XIA, H.; LIU, F.; NI, Q.-Q. Heat-stimuli controllability of shape memory thermoplastic epoxy filaments by adding polyethylene glycol. *Polymer*, **250**, 124818, 2022.

- [132] WANG, S.-F.; WU, Y.-C.; CHENG, Y.-C.; HU, W.-W. The development of polylactic acid/multi-wall carbon nanotubes/polyethylene glycol scaffolds for bone tissue regeneration application. *Polymers*, **13**, 1740, 2021.
- [133] HEMPEL, N.-J.; DAO, T.; KNOPP, M. M.; BERTHELSEN, R.; LOBMANN, K. The influence of temperature and viscosity of polyethylene glycol on the rate of microwave-induced in situ amorphization of Celecoxib. *Molecules*, **26**, 110, 2021.
- [134] MOSÉN, K.; BÄCKSTRÖM, K.; THALBERG, K.; SCHAEFER, T.; AXELSSON, A.; KRISTENSEN, H. G. The apparent plasticizing effect of polyethylene glycol (PEG) on the crystallinity of spray dried lactose/PEG composites. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **64**, 206-211, 2006.
- [135] FENG, L. BIAN, X.; LI, G.; CHEN, Z.; CUI, Y.; CHEN, X. Determination of ultra-low glass transition temperature via differential scanning calorimetry. *Polym. Test.*, **32**, 1368-1372, 2013.
- [136] XIA, T.; CHEN, X.; XU, J.; CHEN, W.; HUANG, X.; LI, Y. Properties of bitumen modified by polyethylene and polyethylene glycol with different molecular weights. *Int. J. Pavement Eng.*, 1-9, 2021.
- [137] FENG, Y.; LAN, J.; MA, P.; DONG, X.; QU, J.; HE, H. Chemical structure and thermal properties of lignin modified with polyethylene glycol during steam explosion. *Wood Sci. Technol.*, **51**, 135-150, 2017.
- [138] MAJUMDER, S.; MATIN, M. A.; SHARIF, A.; ARAFAT, M. T. Electrospinning of antibacterial cellulose acetate/polyethylene glycol fiber with in situ reduced silver particles. *J. Polym. Res.*, **27**, 381, 1-13, 2020.
- [139] GAZINSKA, M.; KROKOS, A.; KOBIELARZ, M.; WŁODARCZYK, M.; SKIBINSKA, P.; STĘPAK, B.; ANTONCZAK, A.; MORAWIAK, M.; PŁOCINSKI, P.; RUDNICKA, K. Influence of hydroxyapatite surface functionalization on thermal and biological properties of poly(l-lactide)- and poly(L-lactide-co-glycolide)-based composites. *Int. J. Mol. Sci.*, **21**, 6711, 2020.
- [140] GEARING, J.; MALIK, K.P.; MATEJTCHUK, P. Use of dynamic mechanical analysis (DMA) to determine critical transition temperatures in frozen biomaterials intended for lyophilization. *Cryobiology*, **61**, 27-32, 2010.
- [141] CANEVAROLO JUNIOR, S. V. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Editora Artliber, 2004. 435 p.

- [142] JADHAV, P.S.; JOSHI, G.M.; DESHMUKH, R.R. Preparation and characterization of polyacrylonitrile/nitrocellulose engineering blend, *J. Appl. Polym. Sci.*, **140**, e54092, 2023.
- [143] JAYANARAYANAN, K.; RASANA, N.; MISHRA, R. K. Dynamic mechanical thermal analysis of polymer nanocomposites. In: Thermal and rheological measurement techniques for nanomaterials characterization, 123-157, 2017.
- [144] FENG, J.; GUO, Z. Temperature-frequency-dependent mechanical properties model of epoxy resin and its composites. *Compos.B: Eng.*, **85**, 161-169, 2016.
- [145] BAO, C. Y.; LONG, D. R.; VERGELATI, C. Miscibility and dynamical properties of cellulose acetate/plasticizers systems. *Carbohydr. Polym.*, **116**, 95-102, 2015.
- [146] LEE, L.-T.; CHIEN, H.-R.; YANG, C.-T. Ternary miscibility with specific interactions in novel blends comprising biodegradable polymers and a natural polyphenol. *J. Polym. Res.*, **23**, 1, 1-9, 2016.
- [147] SCHAFFER, H.; KOLBERG, A.; GOCKELN, M.; KUN, R.; BALZER, B. N. Influence of free PCL in PCL/PBA-a copolymers and blends on morphology, thermo-mechanical and shape memory properties. *Polym. Test.*, **77**, 105888, 2019.
- [148] OLAIYA, N.G.; NURYAWAN, A.; OKE, P.K.; KHALIL, H.P.S.A.; RIZAL, S.; MOGAJI, P.B.; SADIKU, E.R.; SUPRAKAS, S.R.; FARAYIBI, P.K.; OJIJO, V.; PARIDAH, M.T. The role of two-step blending in the properties of starch/chitin/poly(lactic acid) biodegradable composites for biomedical applications. *Polymers*, **12**, 592, 2020.
- [149] SAFARI, M.; OTAEGI, I.; ARAMBURU, N.; WANG, Y.; LIU, G.; DONG, X.; WANG, D.; GUERRICA-ECHEVARRIA, Z.; MÜLLER, A.J. Composition dependent miscibility in the crystalline state of polyamide 6/polyamide 4,10 blends: from single to double crystalline blends. *Polymer*, **219**, 123570, 2021.
- [150] HIRAI, T.; MURAOKA, Y.; OKAMOTO, H. Strong, transparent composites based on glass-fiber textile and a polycarbonate–polycaprolactone blend with matching refractive indices. *J. Appl. Polym. Sci.*, **139**, e52925, 2022.
- [151] LAZARIDOU, A.; BILIADERIS, C.G. Thermophysical properties of chitosan, chitosan-starch and chitosan-pullulan films near the glass transition. *Carbohydr. Polym.*, **48**, 179-190, 2002.

- [152] WHACHIRAHUTTAPONG, S.; THONGPIN, C.; SOMBATSOMPOP, N. Effect of PCL and compatibility contents on the morphology, crystallization and mechanical properties of PLA/PCL blends. *Energy Procedia*, **89**, 198-206, 2016.
- [153] LUYT, A.S.; GASMI, S. Influence of blending and blend morphology on the thermal properties and crystallization behaviour of PLA and PCL in PLA/PCL blends. *J. Mater. Sci.*, **51**, 4670-4681, 2016.
- [153] FERRI, J.M.; GARCIA-GARCIA, D.; SÁNCHEZ-NACHER, L.; FENOLLAR, O.; BALART, R. The effect of maleinized linseed oil (MLO) on mechanical performance of poly(lactic acid)-thermoplastic starch (PLA-TPS) blends. *Carbohydr. Polym.*, **147**, 60-68, 2016.
- [155] WANG, Z.; ZHANG, T.; ZHAO, B.; LUO, Y. Effect of nitrocellulose (NC) on morphology, rheological and mechanical properties of glycidyl azide polymer based energetic thermoplastic elastomer (ETPE)/NC blends. *Polym. Int.*, **66**, 5, 705-711, 2017.
- [156] ALLAF, R.M.; ALBARAHMIEH, E.; ALHAMARNEH, B.M. Solid-state compounding of immiscible PCL-PEO blend powders for molding processes. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, **97**, 198-211, 2019.
- [157] JOHN, J.; NOORJAN, N.; GURUMURTHY, S.C.; RAMAPRASAD, A.T. Chitosan-polyvinyl alcohol blend as beta-ray attenuator. *Mater. Today: Proc.*, **66**, 2109-2114, 2022.
- [158] LIANG, Z.; TAN, Z.; HONG, R.; OUYANG, W.; YUAN, J.; ZHANG, C. Automatically predicting material properties with microscopic images: polymer miscibility as an example. *J. Chem. Inf. Model.*, 1-10, 2023.
- [159] DECROIX, C.; CHALAMET, Y.; SUDRE, G.; CAROLL, V. Thermo-mechanical properties and blend behaviour of cellulose acetate/lactates and acid systems: natural-based plasticizers. *Carbohydr. Polym.*, **237**, 116072, 2020.
- [160] LOPES, L.M.; OTTAIANO, G.Y.; GUEDES, L.S.; MORAES, M.A.; BEPPU, M.M. Analyzing the interactions and miscibility of silk fibroin/mucin blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, **141**, e55343, 2024.
- [161] ERCAN, N.; KORKMAZ, E. Rheological, morphological and solid-state viscoelastic properties of ethylene vinyl acetate copolymer/olefin block copolymer (EVA/OBC) blends, *Polym. Bull.*, **81**, 4993-5010, 2024.

- [162] KUMAR, H.M.P.N.; PRABHAKAR, M.N.; PRASAD, C.V.; RAO, K.M.; REDDY, T.V.A.K.; RAO, K.C.; SUBHA, M.C.S. Compatibility studies of chitosan/PVA blend in 2% aqueous acetic acid solution at 30 °C. *Carbohydr. Polym.*, **82**, 251-255, 2010.
- [163] REDDY, K.S.; PRABHAKAR, M.N.; REDDY, V.N.; SATHYAMAIAH, G.; MARUTHI, Y.; SUBHA, M.C.S.; RAO, K.C. Miscibility studies of hydroxypropyl cellulose/poly(vinylpyrrolidone) in dilute solutions and solid state. *J. Appl. Polym. Sci.*, **125**, 2289-2296, 2012.
- [164] DOUGLAS, P.; ALBADARIN, A.B.; SAJJIA, M.; MANGWANDI, C.; KUHS, M.; COLLINS, M.N.; WALKER, G.M. Effect of poly ethylene glycol on the mechanical and thermal properties of bioactive poly( $\epsilon$ -caprolactone) melt extrudates for pharmaceutical applications. *Int. J. Pharm.*, **500**, 179-186, 2016.
- [165] ILLIGER, S.R.; FADNIS, C.; DEMAPPA, T.; JAYARAJU, J.; KESHAVAYYA, J. Miscibility studies of HPMC/PEG blends in water by viscosity, density, refractive index and ultrasonic velocity method. *Carbohydr. Polym.*, **75**, 484-488, 2009.
- [166] JOHN, K.; REDDY, G.J.; NAIDU, V. Miscibility studies of poly(vinyl acetate) blends with poly(methyl methacrylate) and poly(vinyl chloride). *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **8**, 295-299, 2010.
- [167] CALLISTER, W.D.; RETHWISCH, D.G. *Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução*. 9ª ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2016. 910 p.
- [168] LIU, T.L.; KIM, C.-J. Contact angle measurement of small capillary length liquid in super-repelled state. *Sci. Rep.*, **7**, 740, 2017.
- [169] JANCZUK, B.; BIALOPIOTROWICZ, T. Surface free-energy components of liquids and low energy solids and contact angle. *J. Colloid Interface Sci.*, **127**, 1, 1-16, 1989.
- [170] OWENS, D.K. Estimation of the surface free energy of polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741-1747, 1969.
- [171] CAPPELARI, E.; GIODANI, C.; DAPPER, S.T.H.; MASUERO, A.B. Influence of concretes compressive strength on superficial wettability. *Rev. Matéria*, **25**, 01, 2020.
- [172] TEDESCHI, G. *et al.* Thermoplastic cellulose acetate oleate films with high barrier properties and ductile behavior. *Chem. Eng. J.*, **348**, 840-849, 2018.

- [173] ONG, W.T.J.; NYAM, K.L. Evaluation of silver nanoparticles in cosmeceutical and potential biosafety complications. *Saudi J. Biol. Sci.*, **29**, 2085-2094, 2022.
- [174] LAU, M.; WAAG, F.; BARCIKOWSKI, S. Direct integration of laser-generated nanoparticles into transparent nail polish: the plasmonic “goldfinger”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **56**, 3291-3296, 2017.
- [175] LIU, H.-H.; LI, Q.; LIANG, X.; XIONG, X.; YU, J.; GUO, Z.-X. Antibacterial polycaprolactone electrospun fiber mats prepared by soluble eggshell membrane protein–assisted adsorption of silver nanoparticles. *J. Appl. Polym. Sci.*, 43850, 2016.
- [176] POINERN, G. E. J. A laboratory course in nanoscience and nanotechnology. Boca Raton, FL: CRC Press, 2015. 254 p.
- [177] JEEVANANDAM, J.; BARHOUM, A.; CHAN, Y. S.; DUFRESNE, A.; DANQUAH, M. K. Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. *Beilstein J. Nanotechnol.*, **9**, 1050-1074, 2018.
- [178] WALTERS, G.; PARKIN, I. P. The incorporation of noble metal nanoparticles into host matrix thin films: synthesis, characterisation and applications. *J. Mater. Chem.*, **19**, 574-590, 2009.
- [179] NOWACK, B.; KRUG, H. F.; HEIGHT, M. 120 years of nanosilver history: implications for policy makers. *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 4, 1177-1183, 2011.
- [180] KHLEIFAT, K.; QARALLEH, H.; AL-LIMOUN, M.; ALQARALEH, M.; HAJLEH, M. N. A.; AL-FROUHK, R.; AL-OMARI, L.; AL BUQAIN, R.; DMOUR, S.M. Antibacterial activity of silver nanoparticles synthesized by *aspergillus flavus* and its synergistic effect with antibiotics. *J. Pure Appl. Microbiol.*, **16**, 3, 1722-1735, 2022.
- [181] PRASHER, P.; SINGH, M.; MUDILA, H. Silver nanoparticles as antimicrobial therapeutics: current perspectives and future challenges. *Biotech*, **8**, 411, 2018.
- [182] PANDEY, S.; GOSWAMI, G. K.; NANDA, K. K. Green synthesis of biopolymer–silver nanoparticle nanocomposite: an optical sensor for ammonia detection. *Int. J. Biol. Macromol.*, **51**, 583-589, 2012.
- [183] YUAN, C.-G.; HUO, C.; GUI, B.; LIU, J.-F.; CHEN, Y.-S. Facile phyto-mediated synthesis of silver nanoparticles using Chinese winter jujube (*Ziziphus jujuba* Mill. cv.

Dongzao) extract and their antibacterial/catalytic properties. *Nanobiotechnology*, **11**, 8, 973-980, 2017.

[184] AZIZ, S. B.; HUSSEIN, G.; BRZA, M. A.; MOHAMMED, S. J.; ABDULWAHID, R. T.; SAEED, S. R.; HASSANZADEH, A. Fabrication of interconnected plasmonic spherical silver nanoparticles with enhanced localized surface plasmon resonance (LSPR) peaks using quince leaf extract solution. *Nanomaterials*, **9**, 1557, 2019.

[185] KASIM, A. S. M.; ARIFF, A. B.; MOHAMAD, R.; WONG, F. W. F. Interrelations of synthesis method, polyethylene glycol coating, physico-chemical characteristics, and antimicrobial activity of silver nanoparticles. *Nanomaterials*, **10**, 2475, 2020.

[186] MOHSENI, M. S.; KHALILZADEH, M. A.; MOHSENI, M.; HARGALANI, F. Z.; GETSO, M. I.; RAISSI, V.; RAIESI, O. Green synthesis of Ag nanoparticles from pomegranate seeds extract and synthesis of Ag-starch nanocomposite and characterization of mechanical properties of the films. *Biocatal. Agric. Biotechnol.*, **25**, 101569, 2020.

[187] BARABADI, H.; MOJAB, F.; VAHIDI, H.; MARASHI, B.; TALANK, N.; HOSSEINI, O.; SARAVANAN, M. Green synthesis, characterization, antibacterial and biofilm inhibitory activity of silver nanoparticles compared to commercial silver nanoparticles. *Inorg. Chem. Commun.*, **129**, 108647, 2021.

[188] PANFILOVA, E.; SHIROKOV, A.; KHLEBTSOV, B.; MATORA, L.; KHLEBTSOV, N. Multiplexed dot immunoassay using Ag nanocubes, Au/Ag alloy nanoparticles, and Au/Ag nanocages. *Nano Res.*, **5**, 2, 124-134, 2012.

[189] FAHMY, A.; EL-ZOMRAWY, A.; SAEED, A. M.; SAYED, A. Z.; EL-ARAB, M. A. E.; SHEHATA, H. A. ; FRIEDRICH, J. One-step synthesis of silver nanoparticles embedded with polyethylene glycol as thin films. *J. Adhes. Sci. Technol.*, p. 1-19, 2016.

[190] DÍAZ-CRUZ, C.; NUÑEZ, G.A.; ESPINOZA-GÓMEZ, H.; FLORES-LÓPEZ, L.Z. Effect of molecular weight of PEG or PVA as reducing-stabilizing agent in the green synthesis of silver-nanoparticles, *Eur. Polym. J.*, **83**, 265-277, 2016.

[191] FLEITAS-SALAZAR, N.; SILVA-CAMPA, E.; PEDROSO-SANTANA, S.; TANORI, J.; PEDROZA-MONTERO, M. R.; RIERA, R. Effect of temperature on the synthesis of silver nanoparticles with polyethylene glycol: new insights into the reduction mechanism. *J. Nanoparticle Res.*, **19**, 113, 1-12, 2017.

- [192] LIAO, C.; LI, Y.; TJONG, S.C. Antibacterial activities of aliphatic polyester nanocomposites with silver nanoparticles and/or graphene oxide sheets. *Nanomaterials*, **9**, 1102, 1-41, 2019.
- [193] KUMARASINGHE, K. G. U. R.; SILVA, C. H.; FERNANDO, M. D. A.; PALLIYAGURU, L.; JAYAWARDENA, P. S.; SHIMOMURA, M.; FERNANDO, S. S. N.; GUNASEKARA, T. D. C. P.; JAYAWEERA, P. M. One-pot reducing agent-free synthesis of silver nanoparticles/nitrocellulose composite surface coating with antimicrobial and antibiofilm activities. *BioMed Res. Int.*, 6666642, 2021.
- [194] RYCENGA, M.; COBLEY, C. M.; ZENG, J.; LI, W.; MORAN, C. H.; ZHANG, Q.; QIN, D.; XIA, Y. Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications. *Chem. Rev.*, **111**, 3669-3712, 2011.
- [195] POURZAHEDI, L.; ECKELMAN, M.J. Comparative life cycle assessment of silver nanoparticle synthesis routes. *Environ. Sci.: Nano*, **2**, 361-369, 2015.
- [196] SHAMELI, K.; AHMAD, M. B.; JAZAYERI, S. D.; SEDAGHAT, S.; SHABANZADEH, P.; JAHANGIRIAN, H.; MAHDAVI, M.; ABDOLLAHI, Y. Synthesis and characterization of polyethylene glycol mediated silver nanoparticles by the green method. *Int. J. Mol. Sci.*, **13**, 6639-6650, 2012.
- [197] GRASSESCHI, D.; SANTOS, D. P. Nanomateriais plasmônicos: parte I. Fundamentos da espectroscopia de nanopartículas e sua relação com o efeito SERS. *Quim. Nova*, **43**, 10, p. 1463-1481, 2020.
- [198] PETRYAYEVA, E.; KRULL, U. J. Localized surface plasmon resonance: nanostructures, bioassays and biosensing - a review. *Anal. Chim. Acta*, **706**, 8-24, 2011.
- [199] LIZ-MARZÁN, L. M. Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles. *Langmuir*, **22**, 32-41, 2006.
- [200] OGUNDARE, S. A.; ZYL, W. E. V. Nanocrystalline cellulose as reducing- and stabilizing agent in the synthesis of silver nanoparticles: application as a surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrate. *Surf. Interfac.*, **13**, 1-10, 2018.
- [201] NHI, T. T.; MINH, H.H.; NAM, T.M.P.; THIEN, D.B.T.; HOAI, N.T.T.; PHUOC, T.V.; THAI, D.M.; HAI, N.D.; TOI, V.V.; HIEP, N.T. Optimization and characterization of electrospun polycaprolactone coated with gelatin-silver nanoparticles for wound healing application. *Mater. Sci. Eng. C*, **91**, 318-329, 2018.

- [202] SHARMA, N. K.; VISHWAKARMA, J.; RAI, S.; ALOMAR, T. S.; ALMASOUD, N.; BHATTARAI, A. Green route synthesis and characterization techniques of silver nanoparticles and their biological adeptness. *ACS Omega*, **7**, 27004-27020, 2022.
- [203] FERNÁNDEZ, J. G.; ALMEIDA, C. A.; FERNÁNDEZ-BALDO, M. A.; FELICI, E.; RABA, J.; SANZ, M. I. Development of nitrocellulose membrane filters impregnated with different biosynthesized silver nanoparticles applied to water purification. *Talanta*, **146**, 237-243, 2016.
- [204] CHEN, C.-H.; CHEN, S.-H.; SHALUMON, K. T.; CHEN, J.-P. Dual functional core-sheath electrospun hyaluronic acid/polycaprolactone nanofibrous membranes embedded with silver nanoparticles for prevention of peritendinous adhesion. *Acta Biomater.*, **26**, 225-235, 2015.
- [205] LÓPEZ-ESPARZA, J.; ESPINOSA-CRISTÓBAL, L. F.; DONOHUE-CORNEJO, A.; REYES-LÓPEZ, S. Y. Antimicrobial activity of silver nanoparticles in polycaprolactone nanofibers against gram-positive and gram-negative bacteria. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55**, 12532-12538, 2016.
- [206] AHMED, M. K.; ZAYED, M. A.; EL-DEK, S. I.; HADY, M. A.; SHERBINY, D. H. E.; USKOKOVIC, V. Nanofibrous  $\epsilon$ -polycaprolactone scaffolds containing Ag-doped magnetite nanoparticles: physicochemical characterization and biological testing for wound dressing applications *in vitro* and *in vivo*. *Bioact. Mater.*, **6**, 2070-2088, 2021.
- [207] POPA, M.; PRADELL, T.; CRESPO, D.; CALDERÓN-MORENO, J. M. Stable silver colloidal dispersions using short chain polyethylene glycol. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **303**, 184-190, 2007.
- [208] BO, L.; YANG, W.; CHEN, M.; GAO, J.; XUE, Q. A simple and green synthesis of polymer-based silver colloids and their antibacterial properties. *Chem. Biodivers.*, **6**, 111-116, 2009.
- [209] ALCUDIA, A.; BEGINES, B.; RODRIGUEZ-LEJARRAGA, P.; GREYER, V.; GODINHO, V. C. F.; PAJUELO, E.; TORRES, Y. Development of porous silver nanoparticle/polycaprolactone/polyvinyl alcohol coatings for prophylaxis in titanium interconnected samples for dental implants. *Colloid Interface Sci. Commun.*, **48**, 100621, 2022.
- [210] MONTI, D.; TAMPUCCI, S.; PAGANINI, V.; BURGALASSI, S.; CHETONI, P.; GALVÁN, J.; CELANDRONI, F.; GHELARDI, E. Ciclopirox hydroxypropyl chitosan (CPX-

HPCH) nail lacquer and breathable cosmetic nail polish: in vitro evaluation of drug transungual permeation following the combined application. *Life*, **12**, 801, 1-13, 2022.

[211] LOHANI, A.; VERMA, A.; JOSHI, H.; YADAV, N.; KARKI, N. nanotechnology-based cosmeceuticals. *Dermatology*, 843687, 2014.

[212] MOSMANN, T. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays. *J. Immunol. Methods*, **65**, 55-63, 1983.

[213] SARIPEK, F.B.; SEVGI, F.; DURSUN, S. Preparation of poly( $\epsilon$ -caprolactone) nanofibrous mats incorporating graphene oxide-silver nanoparticle hybrid composite by electrospinning method for potential antibacterial applications. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **653**, 129969, 2022.

[214] RAHMAN, A.; AQIL, M.; AHAD, A.; IMAM, S.S.; QADIR, A.;ALI, A. Application of central composite design for the optimization of itraconazole loaded nail lacquer formulation. *3 Biotech*, **11**, 324, 2021.

[215] JOSHI, M.; SHARMA, V.; PATHAK, K. Matrix based system of isotretinoin as nail lacquer to enhance transungual delivery across human nail plate. *Int. J. Pharm.*, **478**, 268-277, 2015.

[216] TANG, T.-N.; NGUYEN, T.H.-A.; TRAN, C.M.; DOAN, V.K.; NGUYEN, N.T.-T.; VU, B.T.; DANG, N.N.-T.; DUONG, T.T.; PHAM, V.H.; TRAN, L.D.; VO, T.V.; NGUYEN, T.-H. Fabrication of silver nanoparticle-containing electrospun polycaprolactone membrane coated with chitosan oligosaccharides for skin wound care. *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, **8**, 100582, 2023.

[217] PU, C.-K.; LUAN, Y.; YI, M.-J.; XIAO, Z.-G. Investigation on thermal characteristics and desensitization mechanism of improved step ladder-structured nitrocellulose. *Def. Technol.*, **20**, 93-102, 2023.

[218] FU, X.; ZHANG, Y.; KONG, W.; CHEN, X.; WANG, J.; ZHOU, C.; LEI, J. Synthesis and properties of bulk-biodegradable phase change materials based on polyethylene glycol for thermal energy storage. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **128**, 643-651, 2017.

[219] SUNDARARAJAN, S.; SAMUI, A. B.; KULKARNI, P. Thermal energy storage using poly(ethylene glycol) incorporated hyperbranched polyurethane as solid–solid phase change material. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **56**, 14401-14409, 2017.

- [220] ABOU-ELNOUR, M.; ISHAK, R.A.H.; TIBONI, M.; BONACUCINA, G.; CESPI, M.; CASETTARI, L.; SOLIMAN, M.E.; GENEIDI, A.S. Triamcinolone acetonide-loaded PLA/PEG-PDL microparticles for effective intra-articular delivery: synthesis, optimization, *in vitro* and *in vivo* evaluation. *J. Control. Release*, **309**, 125-144, 2019.
- [221] YANG, Z.; FAN, W.-H.; DING, Y.-J.; XIAO, Z.-L. Preparation and thermal performance of nitrocellulose coated by polydopamine. *J. Appl. Polym. Sci.*, **139**, e51809, 2021.
- [222] HAQUE, A.; NAEBE, M. Material extrusion of wool waste/polycaprolactone with improved tensile strength and biodegradation. *Polymers*, **15**, 3439, 2023.
- [223] KOU, Y.; WANG, S.; LUO, J.; SUN, K.; ZHANG, J.; TAN, Z.; SHI, Q. Thermal analysis and heat capacity study of polyethylene glycol (PEG) phase change materials for thermal energy storage applications. *J. Chem. Thermodyn.*, **128**, 259-274, 2019.
- [224] ZANNING, J. The glass transition temperature measurement of nitrocellulose by torsional braid analysis. *Propellants, Explos., Pyrotech.*, **17**, 34-37, 1992.
- [225] PARK, J.-Y.; KYUNG, K.-H.; TSUKADA, K.; KIM, S.-H.; SHIRATORI, S. Biodegradable polycaprolactone nanofibres with b-chitosan and calcium carbonate produce a hemostatic effect. *Polymer*, **123**, 194-202, 2017.
- [226] ALIAH, N. N.; ANSARI, M. N. M. Thermal analysis on characterization of polycaprolactone (PCL) – chitosan scaffold for tissue engineering. *Int. J. Sci. Res. Eng. Technol.*, **6**, 76-80, 2017.
- [227] JUTIER, J.-J.; LEMIEUX, E.; PRUD'HOMME. Miscibility of polyester/nitrocellulose blends: a DSC and FTIR study. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **26**, 1313-1329, 1988.
- [228] DABBAGHI, A.; RAMAZANI, A.; FARSHCHI, N.; REZAEI, A.; BODAGHI, A.; REZAYATI, S. Synthesis, physical and mechanical properties of amphiphilic hydrogels based on polycaprolactone and polyethylene glycol for bioapplications: a review. *J. Ind. Eng. Chem.*, **101**, 307-323, 2021.
- [229] CORRELO, V.M.; BOESEL, L.F.; BHATTACHARYA, M.; MANO, J.F.; NEVES, N.M.; REIS, R.L. Properties of melt processed chitosan and aliphatic polyester blends. *Mater. Sci. Eng. A*, **403**, 57-68, 2005.

- [230] PU, C.; YI, M.; LUAN, Y.; XIAO, Z. A balanced strategy for energy level, mechanical properties and sensitivity of the gun propellants based on step ladder-structured nitrocellulose. *Cellulose*, **30**, 2367-2384, 2023.
- [231] BLOSI, M.; ALBONETTI, S.; GATTI, F.; BALDI, G.; DONDI, M. Au-Ag nanoparticles as red pigment in ceramic inks for digital decoration. *Dyes Pigm.*, **94**, 355-362, 2012.
- [232] SILVA, A. G. M.; RODRIGUES, T. S.; WANG, J.; YAMADA, L. K.; ALVES, T. V.; ORNELLAS, F. R.; ANDO, R. A.; CAMARGO, P. H. C. The fault in their shapes: investigating the surface-plasmon-resonance-mediated catalytic activities of silver quasi-spheres, cubes, triangular prisms, and wires. *Langmuir*, **31**, 37, 10272-10278, 2015.
- [233] SAION, E.; GHARIBSHAHI, E.; NAGHAVI, K. Size-controlled and optical properties of monodispersed silver nanoparticles synthesized by the radiolytic reduction method. *Int. J. Mol. Sci.*, **14**, 7880-7896, 2013.
- [234] ARROYO, G.; ANGULO, Y.; DEBUT, A.; CUMBAL, L. H. Synthesis and characterization of silver nanoparticles prepared with carrasquilla fruit extract (*Berberis hallii*) and evaluation of its photocatalytic activity. *Catalysts*, **11**, 1195, 2021.
- [235] NGUYEN, B. T.; GAUTROT, J. E.; NGUYEN, M. T.; ZHU, X. X. Nitrocellulose-stabilized silver nanoparticles as low conversion temperature precursors useful for inkjet printed electronics. *J. Mater. Chem.*, **17**, 1725-1730, 2007.
- [236] DOMINGOS, D. V. Estudo da corrosão naftênica em aço aisi 316 e aisi 1020 por microscopia eletrônica e de força atômica. Dissertação de Mestrado. Departamento de Tecnologias Sustentáveis do Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, 2018. 83 p.
- [237] TALU, S.; BRAMOWICZ, M.; KULESZA, S.; SHAFIEKHANI, A.; GHADERI, A.; MASHAYEKHI, F.; SOLAYMANI, S. Microstructure and tribological properties of FeNPs@a-C:H films by micromorphology analysis and fractal geometry. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**, 8212-8218, 2015.
- [238] HOCH, J. Modificação da adesão e proliferação bacteriana em superfícies de aço inoxidável aisi 430 texturizadas por shot peening. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2022. 93 p.
- [239] BARDANIA, H.; MAHMOUDI, R.; BAGHERI, H.; SALEHPOUR, Z.; FOUANI, M. H.; DARABIAN, B.; KHORAMROOZ, S. S.; MOUSAVIZADEH, A.; KOWSARI, M.;

MOOSAVIFARD, S. E.; CHRISTIANSEN, G.; JAVESHGHANI, D.; ALIPOUR, M.; AKRAMI, M. Facile preparation of a novel biogenic silver-loaded Nanofilm with intrinsic anti-bacterial and oxidant scavenging activities for wound healing. *Sci. Rep.*, **10**, 6129, 2020.

[240] KARAHACANE, D. S.; DAHMANI, A.; KHIMECHE, K. Raman spectroscopy analysis and chemometric study of organic gunshot residues originating from two types of ammunition. *Forensic Sci. Int.*, **301**, 129-136, 2019.

[241] MAITI, N.; MALKAR, V.V.; MUKHERJEE, T.; KAPOOR, S. Investigating the interaction of aminopolycarboxylic acid (APCA) ligands with silver nanoparticles: A Raman, surface-enhanced Raman and density functional theoretical study. *J. Mol. Struct.*, **1156**, 592-601, 2018.

[242] KORA, A.J.; JAYARAMAN, A. Green Fabrication of Silver Nanoparticles by Gum Tragacanth (*Astragalus gummifer*): A Dual Functional Reductant and Stabilizer. *J. Nanomater.*, **2012**, 869765, 2012.

[243] JOSHI, N.; JAIN, N.; PATHAK, A.; SINGH, J.; PRASAD, R.; UPADHYAYA, C. P. Biosynthesis of silver nanoparticles using *Carissa carandas* berries and its potential antibacterial activities. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1-8, 2018.

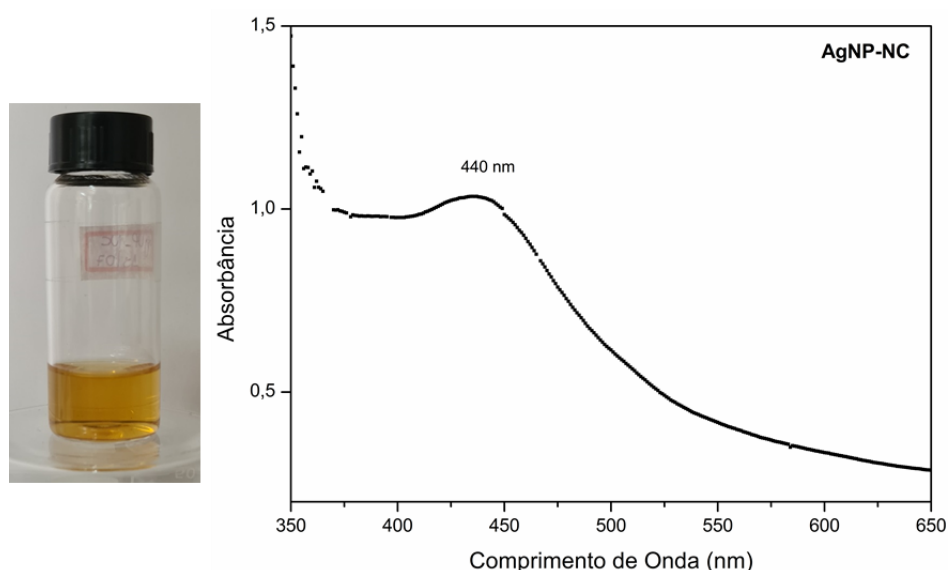
## ANEXO A – SÍNTESE DE AGNPS EM DIFERENTES MATRIZES POLIMÉRICAS

Procedimento geral:

Para a síntese das AgNPs, soluções alcólicas de NaOH (1 M) e AgNO<sub>3</sub> (0,17 M) foram utilizadas. O pH foi mantido entre 6 e 7, e a temperatura foi ajustada para 60 °C.

### 1. AgNP em NC:

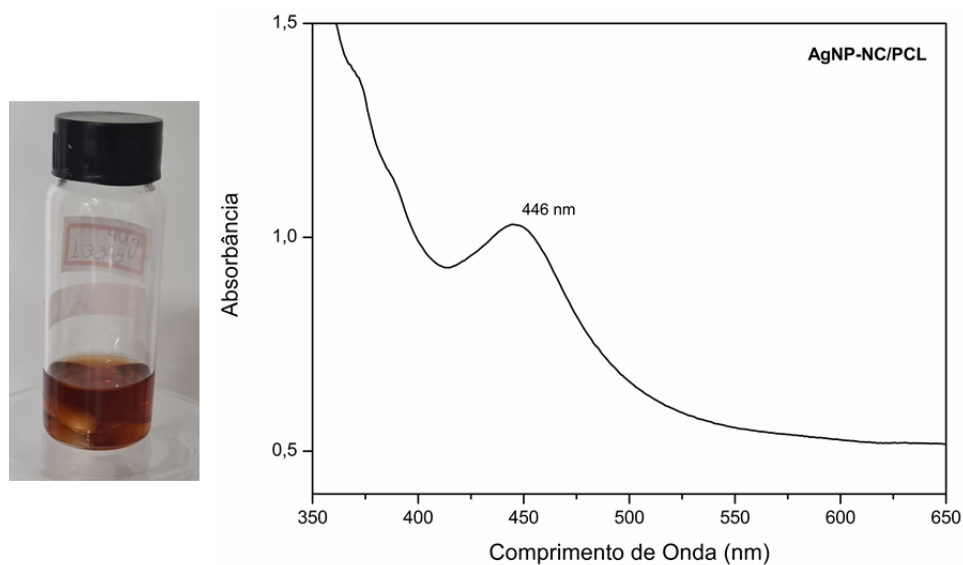
1,0 g de NC foi solubilizado em 3,0 mL de acetato de etila e 2,0 mL de acetato de n-butila. Após homogeneização da solução, 60,0 µL de NaOH foram adicionados sob agitação constante a 60 °C. Em seguida, 175,0 µL de AgNO<sub>3</sub> foram adicionados.



**Figura A1.** Coloide obtido na síntese AgNP-NC e espectro de UV-Vis com banda de absorção em 440 nm.

### 2. AgNP em NC/PCL:

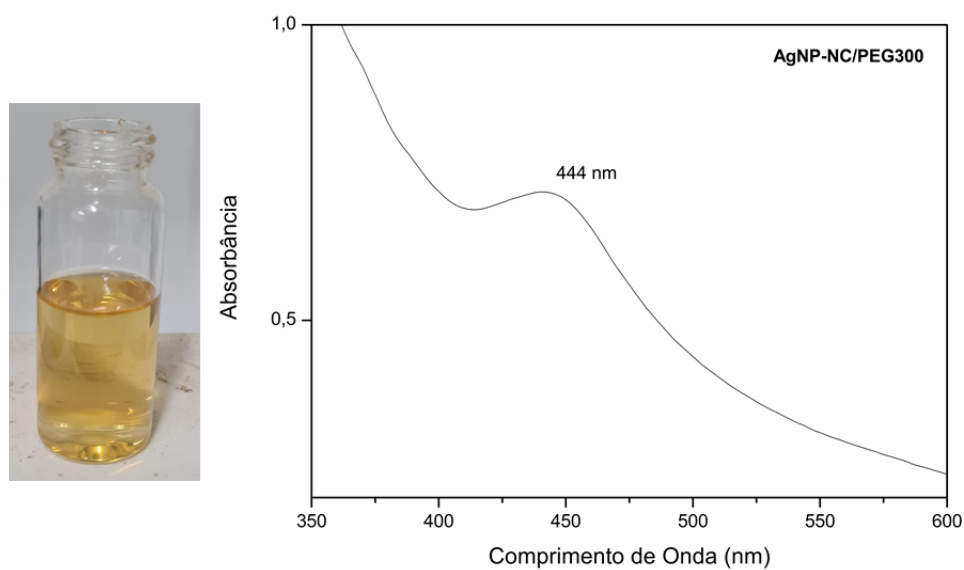
1,0 g de NC foi solubilizado em 3,0 mL de acetato de etila e 2,0 mL de acetato de n-butila. Posteriormente, 0,3 g de PCL foram adicionados sob agitação a 60 °C. Após completa homogeneização da solução, 60,0 µL de NaOH e 175,0 µL de AgNO<sub>3</sub> foram adicionados.



**Figura A2.** Coloide obtido na síntese AgNP-NC/PCL e espectro de UV-Vis com banda de absorção em 446 nm.

### 3. AgNP em NC/PEG300:

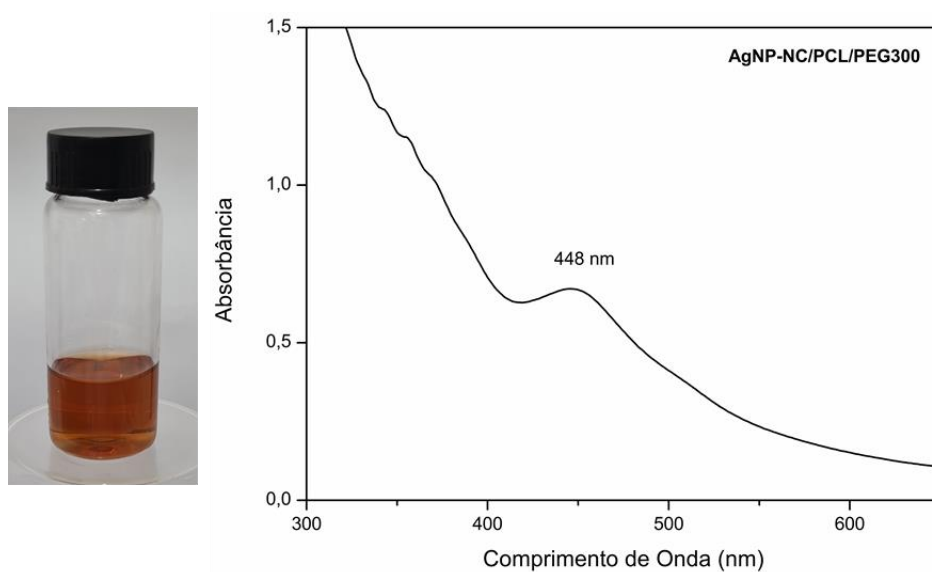
1,0 g de NC foi solubilizado em 3,0 mL de acetato de etila e 2,0 mL de acetato de n-butila. Em seguida, 177,0  $\mu\text{L}$  de PEG300 foram adicionados sob agitação constante. Após homogeneização da solução, a temperatura foi aumentada para 60  $^{\circ}\text{C}$ . Após 10 minutos, 60,0  $\mu\text{L}$  de NaOH e 175,0  $\mu\text{L}$  de  $\text{AgNO}_3$  foram adicionados.



**Figura A3.** Coloide obtido na síntese AgNP-NC/PEG300 e espectro de UV-Vis com banda de absorção em 444 nm.

#### 4. AgNP em NC/PCL/PEG300:

1,0 g de NC foi solubilizado em 3,0 mL de acetato de etila e 2,0 mL de acetato de n-butila. Posteriormente, 0,3 g de PCL foram adicionados sob agitação a 60 °C. Após completa homogeneização, 177,0 µL de PEG300 foram adicionados ao meio. Após 10 minutos, 60 µL de NaOH e 175,0 µL de AgNO<sub>3</sub> foram adicionados.



**Figura A4.** Coloide obtido na síntese AgNP-NC/PCL/PEG300 e espectro de UV-Vis com banda de absorção em 448 nm.

## ANEXO B – MEMÓRIA DE CÁLCULO DA SFE USANDO O METÓDO OWRK

$$\frac{1}{2}\gamma_{lv}(1 + \cos \theta_{\gamma}) = \sqrt{\gamma_S^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_S^p \gamma_l^p} \quad Eq. (1)$$

$$\gamma_{SV} = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad Eq. (2)$$

Dados:

Amostra	$\theta_{\gamma}$ (°)	$\gamma_{lv}$ ( $\frac{mN}{m}$ )	$\gamma^p$ ( $\frac{mN}{m}$ )	$\gamma^d$ ( $\frac{mN}{m}$ )
DIM	34,5	50,8	0	50,8
Água	60,3	72,8	51,0	21,8
Base 1A	38,6	25,87	$\gamma_{1A}^p$	$\gamma_{1A}^d$

$\gamma_{lv}$ - tensão superficial;  $\gamma^p$ - componente polar;  $\gamma^d$  – componente dispersiva

a) Cálculo para a componente dispersiva usando os valores do DIM:

$$0,5 \times 50,8 \text{ mN/m}(1 + \cos 34,5^\circ) = \sqrt{(\gamma_S^d \times 50,8)} + \sqrt{(\gamma_S^p \times 0)} \rightarrow \gamma_S^d = \mathbf{42,2 \text{ mN/m}}$$

b) Cálculo para a componente polar usando os valores da água e o valor de  $\gamma_S^d$  determinado com o DIM:

$$0,5 \times 72,8 \text{ mN/m}(1 + \cos 60,3^\circ) = \sqrt{(42,2 \times 21,8)} + \sqrt{(\gamma_S^p \times 51,0)} \rightarrow \gamma_S^p = \mathbf{11,4 \text{ mN/m}}$$

Assim, o valor da SFE =  $\gamma_{SV}$ , para a superfície do acrílico será:

$$\gamma_{SV} = 42,2 + 11,4 = \mathbf{53,6 \text{ mN/m}}$$

c) Para determinar as contribuições das componentes polares ( $\gamma_{1A}^p$ ) e dispersivas ( $\gamma_{1A}^d$ ) da Base 1A, foram usados os valores experimentais do ângulo de contato ( $\theta_{\gamma}$ ) e da tensão superficial do líquido ( $\gamma_{lv}$ ):

$$\gamma_{1A}^d = \frac{\gamma_{lv}}{72} (\cos \theta_\gamma + 1)^2 \text{ Eq. (3)}$$

$$\gamma_{1A}^p = \gamma_{lv} - \gamma_{1A}^d \text{ Eq. (4)}$$

Assim,

$$\gamma_{1A}^d = \frac{25,87}{72} (\cos 38,6 + 1)^2 \rightarrow \gamma_{1A}^d = 1,14 \text{ mN/m}$$

$$\gamma_{1A}^p = 25,87 - 1,14 \rightarrow \gamma_{1A}^p = 24,73 \text{ mN/m}$$

Usando a Base 1A como exemplo para calcular o valor de  $\gamma_s^p$ ,

$$0,5 \times 25,87 \text{ mN/m} (1 + \cos 38,6^\circ) = \sqrt{(42,2 \times 1,14)} + \sqrt{(\gamma_s^p \times 24,73)} \rightarrow \gamma_s^p = 10,5 \text{ mN/m}$$

Assim, a SFE será:

$$\gamma_{sv} = 42,2 + 10,5 = 52,7 \text{ mN/m}$$

Esse cálculo se repetiu para as demais amostras.