

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Desenvolvimento e modificação a plasma de materiais a
base de poli(ácido láctico)/ α -Ag₂WO₄ com potencial ação
antimicrobiana**

Leticia Akemi Onoue de Jesus *

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do título
de MESTRE(A) EM QUÍMICA, área de
concentração: QUÍMICA

Orientadora: Dra. Sandra Andrea Cruz

*** bolsista CAPES**

São Carlos - SP
2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Letícia Akemi Onoue de Jesus, realizada em 28/01/2022.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Sandra Andrea Cruz (UFSCar)

Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo (UFSCar)

Profa. Dra. Flávia Letícia Silva Freitas (POLI)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

“Não tenha medo do trabalho duro. Nada que valha a pena é fácil. Não deixe que os outros a desencorajem nem lhe digam que não vai conseguir. Na minha época, me diziam que as mulheres não podiam estudar química. Eu não via motivo para não podermos.” – Gertrude Elion

DEDICATÓRIA

Ao meu marido Gabriel Netzlaff por todo apoio, carinho e companheirismo ao longo desses anos juntos;

A minha mãe por me apoiar como pôde estando do outro lado do mundo;

A professora Dra. Sandra Cruz pelo incentivo, profissionalismo, ética e orientação que tornaram possível a conclusão deste trabalho em meio a uma das maiores crises sanitárias dos últimos tempos;

Ao professor Dr. Emerson Camargo pela amizade e por todo conselho, apoio e incentivo ao longo da minha graduação e pós-graduação;

Ao grupo de pesquisa LabPol e GPRMPol pela amizade, ensinamentos, companheirismo e bons momentos que compartilhamos juntos, obrigada Rayane, Iago, Robert, Lilian, Isabelly, Nayara, Vanessa, Laís, Jéssica e professor Dr. Caio Paranhos;

Aos amigos Lucas da Silva Ribeiro, Francisco Neto e Marcelo Martinho pela amizade e auxílio ao longo dessa jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao programa de pós-graduação em Química da UFSCar;

Ao Departamento de Morfologia e Patologia (DMP) da UFSCar de São Carlos, em especial a professora Cristina Paiva de Sousa, ao Felipe e a Mariana Ottaino pelos testes antimicrobianos das minhas amostras;

A UFSCar campus de Araras, em especial a professora Roselena Faez pelas análises de DRX;

A Unicamp, em especial ao professor Mário Bica por disponibilizar o reator a plasma;

Ao LNNano/CNPEM por apoiar essa pesquisa, em especial ao Carlos Alberto Rodrigues Costa pela análise de microscopia de força atômica e a equipe técnica responsável pelas análises de microscopia eletrônica de varredura dos filmes nanocompósito;

Ao CDMF, por ceder o laboratório, equipamentos e reagentes, bem como pelo auxílio na síntese das partículas de tungstato de prata, em especial a Lara Kelly Ribeiro;

Ao LIEC em especial ao Rori Camargo pela análise de microscopia eletrônica de varredura das partículas de tungstato de prata;

A Uniara de Araraquara, pelas análises de TGA;

Ao professor Valmor Mastelaro da USP campus São Carlos pelas análises de XPS e ao Bruno Rossi pelo auxílio durante o tratamento de dados;

Ao Departamento de Materiais (DeMa) da UFSCar campus São Carlos em especial ao Rafael Barbosa pela análise de FTIR-ATR;

A Isabelly Veronese pelas análises de DSC;

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001

Muito Obrigada!

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 – Reagentes utilizados.....	14
TABELA 5.1 – Dados das curvas de DSC para o primeiro aquecimento observados para amostras de PLA puro e PLA/ α -Ag ₂ WO ₄	30
TABELA 5.2 – Dados das curvas de DSC para o segundo aquecimento observados para amostras de PLA puro e PLA/ α -Ag ₂ WO ₄	31
TABELA 5.3 – Valores dos parâmetros obtidos a partir das curvas de TG e DTG para as amostras de nanocompósito de PLA/ α -Ag ₂ WO ₄	35
TABELA 5.4 – Dados das curvas de DSC para o resfriamento observados para amostras de PLA puro e PLA/ α -Ag ₂ WO ₄	38
TABELA 5.5 – Coeficiente angular (α) das curvas de G' e G'' com relação a frequência (ω) para as amostras de PLA puro e nanocompósito.....	44
TABELA 5.6 – Tensão superficial e as componentes polares e dispersivas dos líquidos sonda (água e diiodometano).	49
TABELA 5.7 – Composição atômica dos elementos presentes na superfície das amostras de PLA.	55
TABELA 5.8 – Componentes presentes na superfície das amostras de PLA.....	58

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 – Classificação de biopolímeros. Fonte: Adaptado ¹⁹ ..	3
FIGURA 2.2 – Estrutura do mero (unidade de repetição) que compõe o PLA. Fonte: Adaptado ¹⁴	4
FIGURA 2.3 – Formação das estereofomas do PLA Fonte: Adaptado ²²	4
FIGURA 2.4 – Diferentes isômeros estequiométricos de lactonas. Fonte: Adaptado ²³	5
FIGURA 2.5 – Espécies reativas do plasma reagindo com a superfície de um polímero durante exposição ao tratamento. Fonte: Adaptado ¹⁶	11
FIGURA 2.6 – Representação esquemática do processo de funcionalização e efeito etching pela exposição ao plasma de uma superfície polimérica. Fonte: Adaptado ⁴⁶	12
FIGURA 4.1 – Esquema ilustrativo do procedimento de síntese dos cristais de α -Ag ₂ WO ₄ pelo método sonoquímico.....	15
FIGURA 4.2 – Amostra de PLA puro processado por reometria de torque por 4 min à 210 °C e 50 rpm.....	16
FIGURA 4.3 – Processo para obtenção de filmes de PLA e PLA contendo diferentes proporções mássicas de α -Ag ₂ WO ₄ por termoprensagem..	16
FIGURA 4.4 – Região de viscoelasticidade linear (VELR). Fonte: adaptado ⁴⁹	18
FIGURA 4.5 – Varreduras de amplitude (<i>Amplitude Sweeps</i>) com aumento da amplitude de deformação em 5 etapas à frequência angular (ω) constante ao longo do tempo. Fonte: ⁵⁰	19
FIGURA 4.6 – Varredura de frequência (<i>Frequency Sweeps</i>) com diminuição da frequência em 5 etapas à amplitude de deformação (γ_A) constante ao longo do tempo. Fonte: adaptado ⁵⁰	19
FIGURA 4.7 – Sistema de reator a plasma para tratamento etching. Fonte: Adaptado ⁵¹	21
FIGURA 4.8 – Representação esquemática do teste antimicrobiano segundo a norma ISO 22196. Fonte: adaptado ⁵³	24
FIGURA 5.1 – Padrão de raio-X da amostra de α -Ag ₂ WO ₄ obtida pelo método sonoquímico.....	25
FIGURA 5.2 – a) Padrões de raio-X das amostras de nanocompósito de PLA/ α -Ag ₂ WO ₄ e b) Ampliação do padrão de raio-X.....	27
FIGURA 5.3 – Microscopia eletrônica de varredura das partículas de α -Ag ₂ WO ₄	27
FIGURA 5.4 – Espectro Raman das partículas de α -Ag ₂ WO ₄	28
FIGURA 5.5 – Espectro Raman das amostras de PLA/ α -Ag ₂ WO ₄	29

FIGURA 5.6 – Curvas obtidas por DSC referentes ao primeiro aquecimento das amostras de PLA e PLA contendo diferentes proporções de α -Ag ₂ WO ₄	30
FIGURA 5.7 – Curvas obtidas por DSC referentes ao segundo aquecimento das amostras de PLA e PLA contendo diferentes proporções de α -Ag ₂ WO ₄	31
FIGURA 5.8 – Processo de sucessivos aquecimentos e resfriamento em DSC do polímero puro.	33
FIGURA 5.9 – Curvas obtidas por DSC referentes ao terceiro aquecimento da amostra de PLA puro fundido em diferentes temperaturas de fusão parcial no segundo aquecimento.	34
FIGURA 5.10 – Curvas de TG e DTG referentes as amostras de nanocompósito de PLA/ α -Ag ₂ WO ₄	35
FIGURA 5.11 – Curvas obtidas por DSC referente ao resfriamento das amostras de PLA puro e PLA contendo diferentes proporções de α -Ag ₂ WO ₄	37
FIGURA 5.12 – Cristalização induzida por fluxo das amostras de PLA puro e nanocompósito a taxas de cisalhamento de 0,01 e 0,1 s ⁻¹	38
FIGURA 5.13 – Região de viscoelasticidade linear (VELR) das amostras de PLA puro e PLA contendo 3% em massa de α -Ag ₂ WO ₄	40
FIGURA 5.14 – Viscosidade complexa (η^*) em função da frequência angular (ω) à 190 °C e 1% de deformação.....	41
FIGURA 5.15 – Curvas de módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') em função da frequência angular (ω).	42
FIGURA 5.16 – Representação esquemática da resposta reológica de um nanocompósito ao aumento da concentração de partícula adicionada. Fonte: adaptado ^{70,71}	44
FIGURA 5.17 – a) Representação da medição do ângulo de contato (θ) entre uma gota líquida e uma superfície sólida e b) ângulo de contato entre os compósitos (sem e com modificação a plasma) e a água, bem como seus respectivos valores.	46
FIGURA 5.18 – Resultados de ângulo de contato para as amostras de PLA com diferentes concentrações de α -Ag ₂ WO ₄ tratadas por plasma <i>etching</i> , utilizando como líquido sonda: a) água e b) diiodometano.	47
FIGURA 5.19 – Representação das forças atuando sob os átomos ou moléculas da superfície e do interior de um material. Fonte: ⁷⁴	48
FIGURA 5.20 – a) Tensão superficial e b) Componentes polares e dispersivas dos filmes de PLA contendo diferentes concentrações mássicas de α -Ag ₂ WO ₄ com e sem tratamento a plasma de oxigênio.	50
FIGURA 5.21 – Espectros normalizados de FTIR-ATR para as amostras de filmes de PLA sem (curvas em preto) e com (curvas em vermelho) tratamento por plasma de oxigênio.	51

- FIGURA 5.22 – Espectro de XPS (*survey*) para os níveis 1s do carbono e 1s do oxigênio das amostras de PLA puro e PLA contendo 1% em massa de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, com e sem tratamento a plasma de oxigênio. 53
- FIGURA 5.23 – Deconvolução do pico C1s para a amostra de filmes de a) PLA puro sem tratamento, b) PLA contendo 1% em massa de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ sem tratamento, c) PLA puro tratado a plasma de oxigênio e d) PLA contendo 1% em massa de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ tratado a plasma de oxigênio..... 54
- FIGURA 5.24 – Deconvolução do pico O1s para a amostra de filmes de a) PLA puro sem tratamento, b) PLA contendo 1% em massa de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ sem tratamento, c) PLA puro tratado a plasma de oxigênio e d) PLA contendo 1% em massa de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ tratado a plasma de oxigênio..... 55
- FIGURA 5.25 – Processos de oxidação e cisão de cadeia (mecanismo 1 e 2) do PLA durante o tratamento a plasma. Fonte: Adaptado⁸². 56
- FIGURA 5.26 – Espectro de alta resolução do pico Ag 3d da amostra de PLA contendo 1% em massa de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ 57
- FIGURA 5.27 – Imagens obtidas por MEV das amostras de filmes de PLA a) puro, b) puro tratado a plasma, c) contendo 1% em massa de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, d) contendo 1% de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ tratado a plasma, e) contendo 3% em massa de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e f) contendo 3% de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ tratado plasma. 59
- FIGURA 5.28 – Micrografias de AFM para as amostras de PLA a) puro, b) puro tratado a plasma e contendo c) 0,5% em massa de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, d) 0,5% de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ tratado a plasma, e) 1% em massa de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, f) 1% de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ tratado plasma, g) 3% em massa de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e h) 3% de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ tratado plasma. 60
- FIGURA 5. 29 – Análise antimicrobiana frente a *E. coli*, *S. aureus* e *C. albicans* dos filmes de PLA puro e PLA contendo diferentes concentrações de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ com e sem tratamento a plasma..... 62
- FIGURA 5.30 – Comparativo entre os resultados normalizados em relação ao polímero puro do ensaio de *E. coli* para as amostras a) sem tratamento e b) tratadas a plasma. 64

RESUMO

DESENVOLVIMENTO E MODIFICAÇÃO A PLASMA DE MATERIAIS A BASE DE POLI(ÁCIDO LÁTICO)/ α -Ag₂WO₄ COM POTENCIAL AÇÃO ANTIMICROBIANA

Recentemente o mundo vem enfrentando várias infecções microbianas que causaram e tem causado grandes perdas e fatalidades. Nesse cenário, o desenvolvimento de novos materiais que possam ser utilizados no combate a esses patógenos vem crescendo. Materiais nanocompósitos formados a partir da combinação entre um polímero e uma fase inorgânica em escala nanométrica vêm sendo amplamente desenvolvidos visando aplicações biomédicas como dispositivos que apresentem ação antimicrobiana. O poli(ácido lático) (PLA) é um dos poliésteres que vem apresentando maior crescimento de mercado nos últimos anos devido às suas boas propriedades como processabilidade, biodegradabilidade e biocompatibilidade. Contudo, o PLA apresenta algumas desvantagens relacionadas ao *bulk* e a superfície que limitam a sua aplicabilidade. Nesse sentido, esforços têm sido realizados a fim de se minimizar o efeito de suas limitações, como a incorporação de partículas e o tratamento a plasma que pode promover tanto a modificação química quanto morfológica da superfície. Adicionalmente, o tratamento a plasma *etching* pode provocar a exposição das partículas incorporadas potencializando o efeito antimicrobiano. Neste trabalho, nanopartículas de α -Ag₂WO₄ foram sintetizadas e incorporadas em diferentes concentrações em matriz de PLA. Filmes termoprensados do nanocompósito foram posteriormente expostos ao tratamento a plasma de oxigênio. A influência da incorporação de diferentes concentrações de α -Ag₂WO₄ nas propriedades térmicas do polímero foram investigadas. O grau de cristalinidade calculado indicou que a partícula não apresenta potencial para atuar como agente nucleante nas condições da análise (cristalização quiescente). Contudo, em condições não-quiescente, a presença das nanopartículas afetou o tempo de indução para o início de cristalização nas taxas de cisalhamento utilizadas. Análises de reologia apontaram que houve um aumento nos valores de viscosidade complexa para todas as amostras contendo α -Ag₂WO₄ quando comparado ao polímero puro, indicando boa dispersão e distribuição da carga. As modificações químicas provocadas pelo tratamento a plasma foram analisadas por meio de ângulo de contato, espectroscopia de transmitância na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X (XPS). Os resultados indicaram aumento na hidrofiliabilidade da superfície do polímero e alterações na concentração de grupos funcionais pré-existentes na superfície quando comparado ao PLA sem tratamento. As modificações morfológicas na superfície dos filmes causadas pela exposição ao plasma foram analisadas por microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Por fim, a atividade antimicrobiana do nanocompósito foi confirmada. Além disso, foi verificado que o tratamento a

plasma atua como um potencializador do efeito antimicrobiano ao expor as partículas na superfície.

Palavras-chave: Poli(ácido lático), α -Ag₂WO₄, plasma, nanocompósito

ABSTRACT

DEVELOPMENT AND PLASMA MODIFICATION OF POLY(LACTIC ACID)/ α -Ag₂WO₄ MATERIALS WITH POTENTIAL ANTIMICROBIAL ACTIVITY

Recently, the world has been facing several microbial infections that have caused great losses and fatalities. In this scenario, the development of new materials that can be used to fight these potentially pathogenic microorganisms has been growing. Nanocomposite materials formed from the combination of a polymer matrix and an inorganic filler on a nanometric scale have been widely developed aiming biomedical applications such as devices that presents an antimicrobial activity. Poly(lactic acid) (PLA) is one of the polyesters that has shown the greatest market growth in recent years due to its good properties such as processability, biodegradability and biocompatibility. However, despite these advantages, PLA has some drawbacks related to its bulk and surface that limits its applicability. In this sense, efforts have been made to increase the applicability of PLA, minimizing the effect of its limitations, such as the incorporation of particles and plasma treatment, which can promote both chemical and morphological surface modification. Additionally, plasma etching treatment can expose the incorporated particles, enhancing the antimicrobial effect. In this work, α -Ag₂WO₄ nanoparticles were synthesized and incorporated at different concentrations in PLA matrix. Nanocomposite films were later exposed to oxygen plasma treatment. The influence of the incorporation of different concentrations of α -Ag₂WO₄ on the thermal properties of the polymer were investigated. The calculated degree of crystallinity indicated that the particle has no potential to act as a nucleating agent under the conditions of the analysis (quiescent crystallization). However, under non-quiescent conditions, the presence of the nanoparticles affected the induction time for the onset of crystallization at the shear rates used. Rheology analysis showed that there was an increase in complex viscosity values for all samples containing α -Ag₂WO₄ when compared to the pure polymer, indicating good dispersion and charge distribution. The chemical changes caused by the plasma treatment were analyzed by means of contact angle, Fourier transform infrared transmittance spectroscopy (FTIR-ATR) and X-ray excited photoelectron spectroscopy (XPS). The results indicated an increase in the hydrophilicity of the polymer surface and changes in the concentration of pre-existing functional groups on the surface when compared to PLA without treatment. Morphological changes on the films surface caused by exposure to plasma were analyzed by atomic force microscopy (AFM) and SEM. Finally, the antimicrobial activity (against bacteria and fungus) of the nanocomposite was confirmed. Furthermore, it was found that the plasma treatment can enhance the antimicrobial effect by exposing the particles on the surface.

Keywords: Poly(lactic acid), α -Ag₂WO₄, plasma, nanocomposite

Sumário

1 - Introdução	1
2 - Revisão Bibliográfica.....	3
2.1 - Poli(ácido láctico) (PLA)	3
2.2 - Tungstato de prata	6
2.3 - Plasma.....	8
2.3.1 - Plasma Frio.....	10
2.3.2 - Modificação de superfície por plasma (Plasma <i>etching</i>)	11
3 - Objetivos.....	13
4 - Materiais e Métodos.....	14
4.1 - Materiais	14
4.2 - Produção do nanocompósito.....	14
4.3 - Caracterização do nanocompósito	16
4.3.1 - Difração de raios X (DRX)	16
4.3.2 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	17
4.3.3 - Espalhamento Raman	17
4.3.4 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	17
4.3.5 - Análise termogravimétrica (TGA)	18
4.3.6 - Reometria de placas paralelas	18
4.4 - Modificação por plasma (<i>etching</i>) de oxigênio das superfícies dos filmes de PLA e PLA/ α -Ag ₂ WO ₄	20
4.5 - Caracterização das superfícies dos filmes de PLA e PLA/ α -Ag ₂ WO ₄ modificadas por plasma de oxigênio.....	21
4.5.1 - Ângulo de contato.....	21
4.5.2 - Espectroscopia de Transmitância na região do Infravermelho com transformada de Fourier por Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR).....	22
4.5.3 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	22
4.5.4 - Microscopia de força atômica (AFM).....	23
4.5.5 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS).....	23
4.6 - Ensaio antimicrobiano dos filmes modificados e não modificados por plasma de oxigênio.....	23

5 - Resultados e discussão	25
5.1 - Caracterização físico-química dos materiais (partícula, polímero e nanocompósito)	25
5.2 - Influência da partícula nas propriedades térmicas do poli(ácido láctico)	29
5.3 - Influência da partícula na cristalização quiescente e não-quiescente do poli(ácido láctico)	36
5.4 - Avaliação das propriedades reológicas do nanocompósito	39
5.5 - Avaliação das modificações químicas provocadas pela exposição ao plasma de oxigênio	45
5.6 - Avaliação das modificações morfológicas provocadas pela exposição ao plasma de oxigênio	58
5.7 - Avaliação das propriedades antimicrobianas dos filmes modificados e não modificados por plasma de oxigênio	61
6 - Conclusões	66
7 - Referências Bibliográficas.....	68

1 - Introdução

O mundo vem enfrentando várias infecções microbianas como por exemplo a atual pandemia de COVID-19 de origem viral (SARS-Cov-2) ¹, a brucelose (surto bacteriano esporádico) causada pela bactéria do gênero *Brucella* ² e infecções fúngicas como a mucormicose provocada por três tipos de fungos da ordem *Mucorales* ³. Nesse cenário, o desenvolvimento de novos materiais que possam ser utilizados no combate a esses patógenos vem crescendo. Um exemplo são os materiais híbridos produzidos a partir da combinação de componentes orgânicas e inorgânicas, que configuram uma alternativa para o desenvolvimento de novos materiais, uma vez que a combinação apropriada dessas componentes pode resultar na formação de materiais com propriedades complementares, como por exemplo, a associação da estabilidade térmica e química encontrada nos materiais cerâmicos (inorgânicos) com a flexibilidade e processabilidade dos polímeros orgânicos ⁴. Dentre eles, materiais nanocompósitos formados a partir da combinação entre um polímero e uma fase inorgânica em escala nanométrica vêm sendo amplamente desenvolvidos visando aplicações biomédicas como dispositivos que apresentem ação antimicrobiana (contra fungos, bactérias e vírus) ⁵.

O poli(ácido láctico) (PLA) é um dos poliésteres alifáticos que vem apresentando maior crescimento de mercado nos últimos anos devido à processabilidade, biodegradabilidade, biocompatibilidade e bioreabsorção, exibindo assim, grande potencial para a substituição de polímeros baseados em petróleo ou como um dos principais biomateriais para área biomédica ^{6,7}. Além disso, seu monômero, o ácido láctico, pode ser obtido por meio de fontes renováveis como milho, batata e cana-de-açúcar, sendo produzido em escala industrial ⁸. Essas características, tornam o PLA um forte candidato para o desenvolvimento de novos materiais. Entretanto, apesar das vantagens mencionadas, o PLA apresenta algumas desvantagens que limitam a sua aplicabilidade. Algumas dessas limitações estão relacionadas a sua lenta cinética de cristalização e restrita resistência térmica, e outras associadas ao caráter hidrofóbico do polímero ^{7,9}. Contudo, é válido ressaltar que a hidrofobicidade nem sempre se configura como uma desvantagem, pois depende da aplicação a que se deseja destinar o material. Nesse sentido, esforços têm sido realizados a fim de se aumentar o uso do PLA, minimizando o efeito de suas limitações. A incorporação de partículas inorgânicas na matriz polimérica como talco, argila organicamente modificada e nanotubos de carbono (CNT) tem sido estudada como um meio de acelerar a cinética da cristalização quiescente ao promover o processo de nucleação heterogênea ^{7,8}.

O tungstato de prata (Ag_2WO_4) tem se destacado devido ao seu elevado potencial para aplicações em diferentes áreas como em eletrocatalise, sensores, adsorção e degradação de corantes e como agente antifúngico e bactericida ¹⁰⁻¹². Porém, apesar das múltiplas propriedades atrativas do α -

Ag_2WO_4 , não há estudos, até o momento, que avaliem a incorporação dessas partículas em matriz de poli(ácido lático), seja para avaliar mudanças nas propriedades térmicas, de cristalização ou reológicas do polímero ou para investigar a potencial atividade antimicrobiana de um novo nanocompósito formado a partir da combinação de ambos (PLA/ α - Ag_2WO_4).

Um outro fator que pode limitar o emprego de materiais compostos de PLA consiste na sua hidrofobicidade. A natureza hidrofóbica do PLA torna a sua superfície mais suscetível a adsorção de proteínas, o que, por sua vez, pode promover a adesão de bactérias⁹. Além disso, em aplicações mais invasivas como implantes, sua superfície hidrofóbica pode provocar, em alguns casos, uma resposta inflamatória no hospedeiro devido à baixa afinidade celular¹³. Nesse sentido, modificações na superfície podem ser realizadas a fim de se aumentar a aplicabilidade do material no setor biomédico. Tratamentos a plasma tem sido empregados na modificação de superfícies poliméricas^{9,14,15}. Tal processo é conhecido como plasma *etching*. No *etching* podem ocorrer dois efeitos: (i) a remoção superficial do material pelo bombardeamento de íons ou espécies químicas energéticas, alterando a nanorugosidade da superfície e/ou (ii) a incorporação superficial de grupos funcionais contendo espécies que variam de acordo com o gás utilizado¹⁶. Adicionalmente, o tratamento a plasma *etching* sobre a superfície do filme de nanocompósito pode provocar a exposição das partículas inorgânicas que usualmente se encontram recobertas pela matriz polimérica¹⁷.

Nesse contexto, esta dissertação teve como foco o desenvolvimento de um novo material híbrido formado a partir da incorporação de diferentes quantidades de nanopartículas de α - Ag_2WO_4 em matriz de PLA, bem como o estudo da influência nas propriedades térmicas, de cristalização (em condições quiescente e não-quiescente) e reológicas do polímero. Além disso, as modificações químicas (como funcionalização e alteração na molhabilidade) bem como as morfológicas (alteração na topografia da superfície) como resultado da exposição ao tratamento a plasma *etching* sob a superfície de filmes termoprensados de PLA/ α - Ag_2WO_4 foram investigadas. Por fim, o nanocompósito contendo diferentes proporções de α - Ag_2WO_4 foi submetido a testes antimicrobianos para verificação de potencial atividade bactericida e fungicida.

2 - Revisão Bibliográfica

2.1 - Poli(ácido lático) (PLA)

O poli(ácido lático) é um biopolímero quiral que apresenta átomos de carbono assimétrico com conformação helicoidal ¹⁸. Segundo a Associação Europeia de Bioplásticos ¹⁹, biopolímeros são aqueles provenientes de base biológica (fontes renováveis), que apresentem ou não biodegradabilidade, ou polímeros de base fóssil (fonte petroquímica) que necessariamente sejam biodegradáveis, como apresenta a FIGURA 2.1.

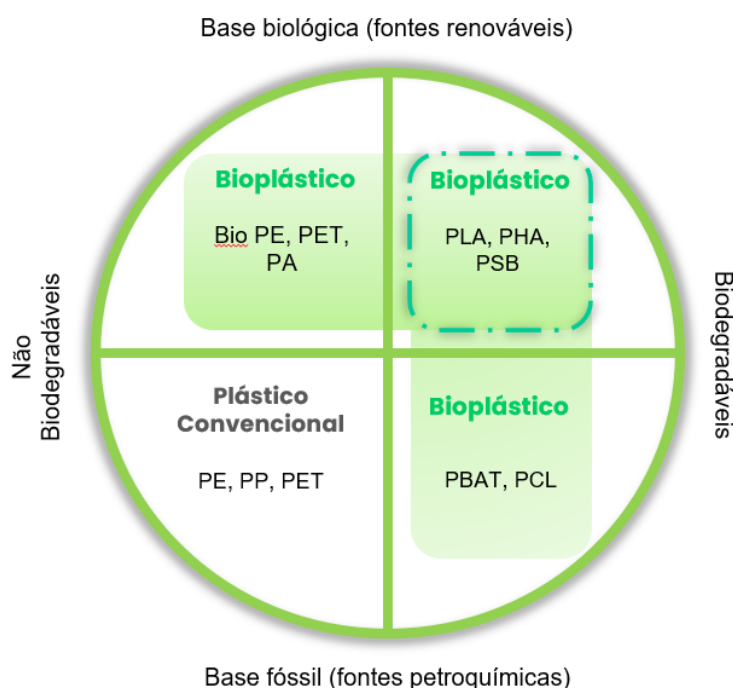


FIGURA 2.1 – Classificação de biopolímeros. Fonte: Adaptado¹⁹.

Os biopolímeros provenientes de fontes renováveis podem ser divididos em: (a) aqueles que são extraídos diretamente da natureza, como polissacarídeos (como celulose e amido) e proteínas (como a gelatina, caseína e seda), (b) aqueles que são produzidos sinteticamente por meio de monômeros derivados de fontes renováveis como é o caso do poli(ácido lático) (PLA), (c) aqueles que são produzidos por microrganismos ou são geneticamente modificados por bactérias como os da família poli(hidróxi alcanoato)(PHA), goma xantana, entre outros e (d) aqueles que são produzidos do óleo cru de origem animal ou vegetal como poliésteres alifáticos e aromáticos ²⁰.

O PLA é um polímero sintético pertencente à família dos poliésteres e, portanto, possui cadeia heterogênea (pois sua cadeia principal apresenta, além do carbono, um outro átomo (heteroátomo), no caso, o oxigênio (FIGURA 2.2) ¹⁴. Apresenta o comportamento mecânico termoplástico, que ao ser submetido a um

aumento substancial de temperatura (T) e pressão (p), amolece e flui, podendo ser moldado. Retirada as solicitações de T e p se solidifica adquirindo a forma do molde. Novas aplicações de temperatura e pressão reiniciam o processo, sendo, portanto, reciclável ²¹.

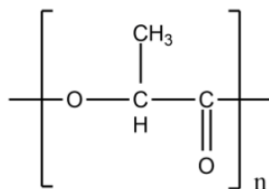


FIGURA 2.2 – Estrutura do mero (unidade de repetição) que compõe o PLA. Fonte: Adaptado ¹⁴.

Como seus monômeros (ácido lático e o lactídeo) apresentam isomeria ótica, o PLA também existe em mais de uma estereoforma ¹⁸. A polimerização dos monômeros levógiros origina o homopolímero poli(ácido L-lático) ou poli(L-lactídeo) (PLLA), enquanto a apenas por seu efeito na luz polarizada. A polimerização dos isômeros levógiro e dextrógiro do ácido lático ou do lactídeo, ou apenas do meso-lactídeo, resulta no estereoisômero poli(ácido DL-lático) ou poli(DL-lactídeo) (PDLLA) que é um polímero oticamente inativo, racêmico e amorfo dependendo das proporções de isômero D ¹⁸.

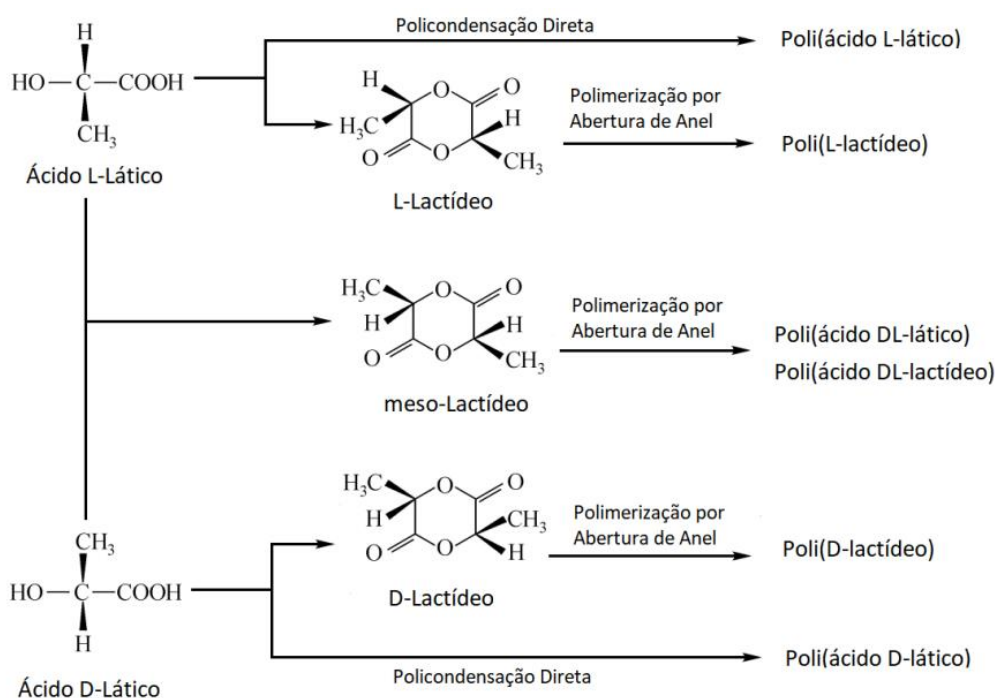


FIGURA 2.3 – Formação das estereoformas do PLA Fonte: Adaptado ²².

A distribuição dos monômeros e a sua geometria tem grande influência na estrutura e nas propriedades dos polímeros. Quando a cadeia polimérica é formada por mais de um tipo de monômero, tem-se um copolímero e, no caso do PLA, dependendo de como os estereoisômeros de ácido lático (ou

dilactídeo) estão distribuídos ao longo da cadeia surgem diferentes configurações (FIGURA 2.4).

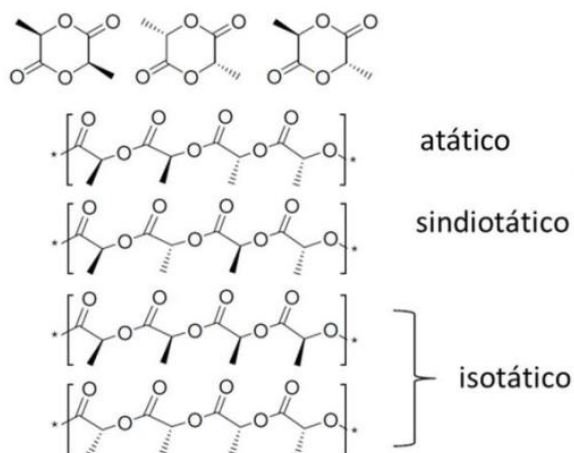


FIGURA 2.4 – Diferentes isômeros estequiométricos de lactonas. Fonte: Adaptado ²³.

Polímeros que possuem centro quiral nas suas unidades de repetição (mero) podem exibir duas estruturas ordenadas: isotática e sindiotática. Devido a sua estereoregularidade, polímeros isotáticos e sindiotáticos são tipicamente cristalinos, o que é uma importante característica para muitas aplicações. PLA sindiotático pode ser produzido por polimerização sindioespecífica utilizando-se meso-lactídeo ¹⁸.

Muitas propriedades importantes do PLA são controladas por meio da proporção de enantiômeros D e L usados e pela sequência dos arranjos dos enantiômeros nos polímeros. O homopolímero isotático de PLLA (formado apenas pelo monômero L-lactídeo), por exemplo, é um material semicristalino que possui o maior ponto de fusão enquanto copolímeros de PLA com maiores proporções de isômeros D exibem menores valores de ponto de fusão e cinética de cristalização ainda mais baixa até finalmente tornarem-se amorfos ¹⁸.

Além de ser derivado de fontes renováveis, o PLA é biodegradável, reciclável e compostável ²⁴. Por sofrer degradação principalmente por hidrólise, quando em contato com tecidos vivos sofre cisão de cadeia, resultando em oligômeros e unidades monoméricas, os quais são inteiramente reabsorvíveis por meio do ciclo do ácido tricarbóxico como um intermediário natural do metabolismo, ou seja, o PLA é um polímero bioreabsorvível ²⁵.

Em comparação com outros biopolímeros, a produção do PLA apresenta inúmeras vantagens como: (a) produção do monômero dilactídeo a partir do ácido láctico, o qual, por sua vez, é obtido por meio da fermentação do açúcar presente em fontes renováveis como o amido de milho; (b) fixação de grandes quantidades de dióxido de carbono por meio do plantio do milho (fonte renovável da qual se deriva o monômero); (c) reciclagem do monômero ácido láctico por meio de reações de hidrólise, (d) alteração das suas propriedades por

meio de modificações físico-químicas e (e) a sua não-toxicidade ²⁰. Além disso, a produção de PLA consome entre 25 a 55% menos energia quando comparada a produção de polímeros de base fóssil ¹³.

O PLA é reconhecido como seguro (*Generally Recognized as Safe*) (GRAS) - pela *Food and Drug Administration* (FDA) o que viabiliza sua utilização em diversas aplicações principalmente no setor alimentício, como embalagem de alimentos e no setor biomédico como em suturas, implantes e sistemas carreadores de fármacos ¹⁸. Neste último, um aspecto essencial e muito atrativo é a biocompatibilidade do poli(ácido láctico), o que lhe confere notório destaque. Para ser considerado biocompatível, um material não deve produzir efeitos nocivos no local de implante ou no sistema biológico a curto ou longo prazo e seus produtos de degradação não devem interferir no tratamento dos tecidos ²⁶.

O histórico do PLA na medicina inicia-se na década de 60, quando Kulkarni et al.²⁷ relataram o seu uso para fins médicos. Testes em ratos demonstraram que o processo biodegradativo do polímero não resultava em reações inflamatória dos tecidos. Cutright e Hunsuck ^{28,29} observaram, no início da década de 70, o uso do PLA como sutura e aparato de fixação ortopédica. Os autores descreveram a importância da taxa degradativa se equiparar com a taxa de regeneração tecidual; uma vez que caso se degrade mais rápido que o passo da regeneração, esta será incompleta e defeituosa. No caso inverso, caso permaneça no local após a regeneração, poderá interferir na fisiologia do tecido. Entretanto, é preciso ressaltar que o potencial apresentado pelo PLA para aplicações na área médica não se restringe somente aos implantes. As vantagens apresentadas pelo polímero possibilitam novos horizontes de aplicações que podem auxiliar no enfrentamento de problemas sanitários mais atuais.

Apesar das vantagens mencionadas, o PLA apresenta algumas desvantagens como lenta velocidade de cristalização e restrita resistência térmica ^{7,30}. Com o intuito de reduzir o efeito dessas limitações a incorporação de partículas inorgânicas tem sido estudada como uma forma de acelerar o processo de cristalização. Em um estudo recente, Cruz e colaboradores avaliaram o efeito da incorporação de sepiolita na cinética de cristalização quiescente e não-quiescente do PLA ³⁰. Os resultados indicaram, de um modo geral, que a presença da sepiolita aumenta a densidade de núcleos resultando em um aumento na velocidade de crescimento do esferulito, ou seja, um menor tempo de cristalização em comparação ao PLA puro.

2.2 - Tungstato de prata

Tungstatos pertencem a uma família de materiais inorgânicos que apresentam uma combinação de ligações covalentes, iônicas e metálicas, tornando-os compatíveis com várias aplicações tecnológicas. Dentre eles, o

tungstato de prata (Ag_2WO_4) apresenta três fases ¹². A fase alpha ($\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$) cristaliza em estrutura ortorrômbica e é considerada termodinamicamente estável¹². No nível atômico, $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ pode ser descrito como uma rede constituída de grupos de $[\text{WO}_6]$ octaédrico, $[\text{AgO}_7]$ bipirâmide pentagonal, $[\text{AgO}_6]$ octaédrico, $[\text{AgO}_4]$ tetraédrico e $[\text{AgO}_2]$ angular ¹⁰. A fase beta ($\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$) que exhibe estrutura hexagonal e gama ($\gamma\text{-Ag}_2\text{WO}_4$) de estrutura cúbica são ambas termodinamicamente metaestáveis. A transição entre fases desses materiais depende de fatores como a temperatura e a pressão e, de modo geral, apresentam a seguinte ordem de estabilidade: $\gamma\text{-Ag}_2\text{WO}_4 < \beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4 < \alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ ¹².

Cristais de tungstato de prata (Ag_2WO_4) são sintetizados por meio de diferentes metodologias como reação de estado-sólido e precipitação/calцинаção. Entretanto, esses métodos requerem altas temperaturas, longos períodos de processamento, equipamentos sofisticados com elevados custos de manutenção e podem levar a formação de fases indesejadas (secundárias) ³¹.

Atualmente, várias rotas sintéticas foram desenvolvidas, aprimoradas e utilizadas para a síntese de micro e nano-cristais de Ag_2WO_4 visando minimizar os problemas encontrados nas metodologias anteriores e facilitar a obtenção de uma única fase dos cristais com tamanho e forma homogêneas. A fase alpha ($\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$), por exemplo, pode ser obtida pelo método hidrotermal, hidrotermal de micro-ondas, precipitação química e sonoquímico ¹². Entretanto, é válido ressaltar que múltiplos fatores influenciam nas propriedades antimicrobianas, morfológicas, ópticas e estruturais apresentadas pelo tungstato de prata que, de modo geral, estão associados à presença de defeitos cristalinos, vacâncias de átomos de oxigênio e distorções na rede ¹².

Dentre as metodologias de síntese, o método sonoquímico é conhecido por ser uma das primeiras técnicas a ser utilizada para obtenção de nanomateriais ³². Essa técnica possibilita a obtenção de nanomateriais sem necessitar de elevadas temperaturas, altas pressões e longos tempos de reação. O termo sonoquímica remete a área de pesquisa na qual as reações químicas ocorrem sob a aplicação de radiação ultrassom (20 kHz-10 MHz) ³². O fenômeno físico responsável pelo processo sonoquímico é a cavitação acústica e em particular, esse método tem sido frequentemente utilizado para preparação de tungstatos de diferentes formas e tamanhos ³³.

O interesse na obtenção de materiais na escala nanométrica, relaciona-se com as novas ou melhoradas propriedades que surgem devido a influência de uma maior área específica e tamanho reduzido. Além disso, considerando-se a formação de materiais nanocompósito (polímero e partícula) a escala nanométrica permite maior interação interfacial entre o polímero e a carga, podendo resultar em melhorias nas propriedades da matriz polimérica. Com isso, muitas vezes uma menor quantidade de partícula em escala nanométrica é

necessária para produzir o mesmo efeito que aquelas em escala micrométrica. Desse modo, a fim de se reduzir o tamanho dos cristais obtidos pelo método sonoquímico, alguns agentes estabilizantes como íon citrato, podem ser introduzidos na síntese. No caso da síntese do Ag_2WO_4 , o íon citrato exerce a função de estabilizante ao proteger os núcleos de prata recém-formados.

Cavalcante et. al.³¹ estudaram o efeito das diferentes metodologias de síntese (sonoquímica, coprecipitação e hidrotermal convencional) de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ na sua estrutura de coordenação e nas suas propriedades fotoluminescentes. Concluiu-se nesse estudo que as partículas obtidas pelo método sonoquímico exibiram maior emissão fotoluminescente à temperatura ambiente quando comparadas àquelas obtidas pelos outros métodos de síntese. Outro estudo recente, desenvolvido por Nobre et. al.¹², relatou a potencial atividade bactericida e fungicida do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ obtido pelo método sonoquímico. Ambos os estudos indicaram a obtenção de uma única fase (monofase) sem a presença de uma fase secundária. A síntese de micropartículas de Ag_2WO_4 pelo método sonoquímico, também foi relatada por Wang et. al.³⁴. Neste estudo, concluiu-se que um maior tempo (por volta de 45 minutos) em banho ultrassônico, resultou em melhores efeitos bactericidas.

Recentemente, $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ tem atraído considerável atenção devido a sua habilidade de induzir a degradação de poluentes orgânicos sob irradiação UV, promover a cisão de moléculas de água em H_2 e O_2 sob luz UV na presença de CH_3OH e AgNO_3 , por exibir fotocatalise em luz-visível e apresentar atividade fotoluminescente¹⁰. Além disso, compósitos formados por $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ demonstraram, em um recente estudo, promissora atividade fungicida e antitumoral. O compósito foi obtido a partir de uma amostra de tungstato de prata pura (sintetizada por coprecipitação) irradiada com elétrons e com feixes de laser com pulsos na escala de femtosegundo. Neste estudo, Assis et. al.³⁵ relataram que o compósito modificado apresentou ação antifúngica (contra *Candida albicans*) 32 vezes mais eficaz do que sem a modificação.

2.3 - Plasma

O termo plasma foi introduzido pela primeira vez por Irving Langmuir, em 1928, para descrever a região, em um gás ionizado, que continha cargas balanceadas constituídas de íons e elétrons³⁶.

Considerado o quarto estado da matéria, o plasma está presente em todo o universo e pode ser definido como um gás parcialmente ou totalmente ionizado, composto de partículas leves e pesadas, partículas neutras e carregadas como elétrons, íons, átomos e moléculas excitadas conferindo-lhe um caráter condutor, devido as espécies carregadas que o constitui. Do ponto de vista macroscópico, a neutralidade elétrica da matéria é estabelecida pelo equilíbrio entre as cargas³⁷.

Entretanto, para que um gás ionizado possa ser classificado como plasma, algumas condições devem ser satisfeitas. A primeira refere-se à neutralidade macroscópica da carga ³⁸. Considerando-se que não haja influência de um campo externo ao plasma, a neutralidade macroscópica do sistema é mantida. No interior do plasma, as cargas (elétrons e íons) encontram-se livres para se moverem, essa mobilidade impede que uma carga elétrica macroscópica seja estabelecida, uma vez que ao se formar um acúmulo de cargas em uma determinada região, espécies de sinais opostos irão migrar para essa região preservando a neutralidade do sistema ³⁸.

Assim, para que essa neutralidade seja mantida quando uma perturbação de cargas elétricas surgir, é necessário que o plasma apresente uma capacidade de blindagem, ou seja, que não permita a formação de um campo elétrico em seu interior ³⁹. Por exemplo, se um eletrodo esférico, de potencial V_0 , carregado positivamente for inserido no interior de um plasma, uma camada de elétrons será formada em torno do eletrodo, anulando V_0 e blindando o campo elétrico local gerado. Isso ocorre pois os elétrons são mais leves, logo respondem mais rapidamente do que os íons para reduzir a carga em excesso. A esfera de Debye, formada pelo eletrodo e a nuvem de elétrons ao seu redor, apresenta um raio denominado comprimento de Debye (λ_D) (equação 2.3.1) ³⁸.

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k T_e}{e^2 n_e} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 2.3.1})$$

Onde ϵ_0 é a permissividade no vácuo, n_e é a densidade de elétrons, k é a constante de Boltzmann e T_e é a temperatura do elétron. O comprimento de Debye (λ_D) deve assumir um valor menor do que o volume total (L) do sistema para que um gás ionizado possa ser considerado plasma, caso contrário, a condição de quase neutralidade não se aplicaria, uma vez que o gás ionizado apresentaria uma carga não nula ^{38,39}.

A densidade de partículas no interior da esfera de Debye deve ser substancial para que o gás ionizado apresente um comportamento de plasma e para que o princípio da blindagem seja válido ³⁹. Essa condição pode ser descrita por meio do parâmetro de plasma (g) (equação 2.3.2), que relaciona a densidade eletrônica com o comprimento de Debye:

$$g = \frac{1}{n_e \lambda_D^3} \quad (\text{Eq. 2.3.2})$$

Logo, para que um gás ionizado seja considerado plasma, $g \ll 1$.

2.3.1 - Plasma Frio

O plasma pode ser classificado de acordo com o grau de ionização do gás (totalmente, parcialmente ou fracamente ionizado), a temperatura no interior do plasma (alta temperatura ou baixa temperatura, plasma térmico ou plasma frio), o equilíbrio termodinâmico do sistema (plasma no equilíbrio, plasma fora do equilíbrio), entre outros ^{37,40}.

No plasma, não é necessário que todas as partículas estejam ionizadas. O grau de ionização, isto é, a razão entre a densidade de partículas carregadas e neutras pode variar no plasma. Quando o grau de ionização é próximo de um, o plasma é considerado totalmente ionizado e quando o grau de ionização é baixo, menor do que um, o plasma é considerado parcialmente ionizado ³⁷.

Quando a temperatura é a mesma em cada ponto do espaço no plasma, ou seja, quando a temperatura dos elétrons é semelhante a temperatura das espécies que constituem o gás, tem-se um equilíbrio termodinâmico local e o plasma é denominado plasma térmico ³⁷. Esse tipo de plasma pode ser obtido, por exemplo, aquecendo-se um gás a temperaturas elevadas o suficiente para que a maioria ou a totalidade dos átomos ou moléculas sejam ionizadas. Nessas condições, a densidade de espécies carregadas (íons positivos e elétrons) são muito próximas em relação a densidade de espécies neutras. Em um plasma não térmico (plasma frio), o sistema encontra-se muito longe do equilíbrio, pois as espécies que constituem o plasma apresentam temperaturas diferentes. Nesse tipo de plasma, o gás encontra-se parcialmente ionizado, apresentando uma densidade igual entre cargas positivas e negativas que é menor em relação a densidade de átomos e moléculas neutras ³⁷.

A formação do plasma frio em sistemas controlados ocorre geralmente por meio de uma diferença de potencial aplicada entre dois eletrodos que leva a ionização de um gás sob baixa pressão por meio do campo elétrico gerado. Nesse sentido, a energia que os elétrons adquirem por meio do campo elétrico é redistribuída entre as espécies neutras do gás por meio das colisões. Devido a diferença de massa entre as espécies e ao reduzido número de colisões em detrimento da pressão, essa transferência de energia é baixa. Consequentemente, as espécies mais leves como os elétrons, permanecem com temperaturas termodinâmicas muito elevadas (milhares de graus Celsius) enquanto as espécies mais pesadas continuam com temperaturas mais baixas, próximas a temperatura ambiente ³⁷.

A ionização é o principal processo, a partir das colisões, responsável pela conversão de átomos e moléculas neutras em íons positivos e elétrons. Logo, a reatividade do plasma decorre da grande quantidade de espécies ativas formadas por meio das colisões entre as partículas. Estas colisões ocorrem, pois, as partículas carregadas geradas pela descarga elétrica são aceleradas na presença do

campo elétrico, promovendo a movimentação translacional e a colisão iminente. Quando a descarga ocorre em uma interface, são formadas espécies radicalares e neutras capazes de darem início a reações em cascata levando a sucessiva formação de mais espécies ativas e neutras³⁷. Essas espécies conferem ao plasma inúmeras aplicações como modificação de superfície⁴¹, esterilização de dispositivos médicos e odontológicos⁴⁰, descontaminação de alimentos⁴², entre outros.

2.3.2 - Modificação de superfície por plasma (*Plasma etching*)

A modificação da superfície de materiais poliméricos pode agregar várias características de interesse e impulsionar a aplicabilidade do material. Essa modificação superficial pode ser realizada tanto por processos físicos quanto químicos. Entretanto, processos químicos envolvendo solventes podem alterar as propriedades mecânicas e físico-química desses materiais, bem como gerar resíduos potencialmente tóxicos para o meio ambiente⁴¹. Nesse sentido, o tratamento a plasma torna-se o mais adequado para se realizar modificações superficiais em polímeros pois além de ser ambientalmente mais seguro, altera somente a camada mais externa, preservando as propriedades de *bulk*^{43,44}.

Durante o tratamento a plasma, suas espécies reativas (elétrons, íons, molécula neutras) bombardeiam a superfície da amostra polimérica (FIGURA 2.5) promovendo diversas reações químicas como transferência de elétron, quebra de ligações, remoção ou adição de grupos funcionais e polimerização⁴⁴. Como consequência, essas modificações são capazes de influenciar diretamente nas propriedades físicas relacionadas a superfície, como adesão e molhabilidade.

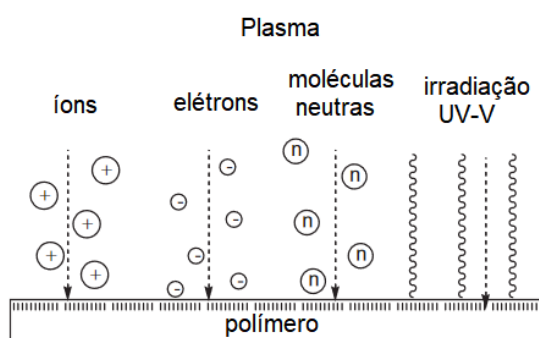


FIGURA 2.5 – Espécies reativas do plasma reagindo com a superfície de um polímero durante exposição ao tratamento. Fonte: Adaptado¹⁶.

Uma das principais aplicações do tratamento a plasma, é o efeito *etching*. Durante a exposição ao plasma *etching*, as espécies altamente reativas geradas a partir da ionização de um gás, como O₂, reagem com a superfície da amostra e conseqüentemente, o material que compõe essa superfície é decomposto em moléculas menores e voláteis que são removidas pelo sistema

(FIGURA 2.6)⁴⁴. Logo, esse tratamento causa perda de massa, pois pode haver remoção parcial ou total da superfície da amostra. Após esse tratamento, é comum se observar marcações em relevo sob a superfície.

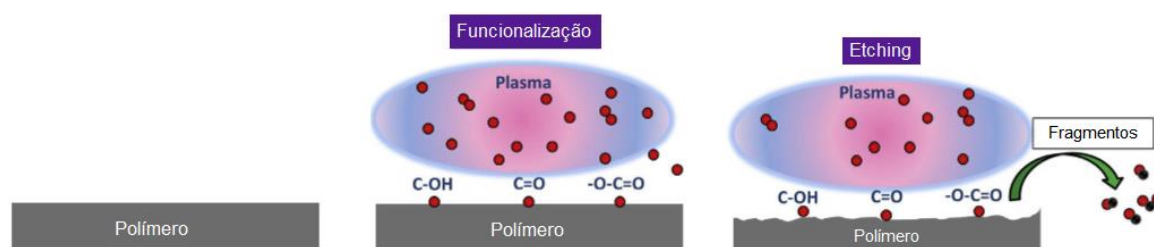


FIGURA 2.6 – Representação esquemática do processo de funcionalização e efeito etching pela exposição ao plasma de uma superfície polimérica. Fonte: Adaptado⁴⁵.

Para avaliar as modificações químicas e topográficas provocadas pelo plasma *etching*, técnicas como microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS) são comumente empregadas. A molhabilidade da superfície polimérica, por sua vez, pode ser analisada por meio de medidas de ângulo de contato.

Além das alterações na composição química e na rugosidade da superfície, o tratamento a plasma *etching* em materiais nanocompósitos pode promover a exposição das nanopartículas que usualmente se encontram recobertas pela matriz polimérica e potencializar as suas funcionalidades, como observado por Shivakumar et. al.¹⁷.

Apesar da utilização do tratamento a plasma para exposição de partículas em materiais compósito ser pouco difundida na literatura, esta técnica encontra promissora aplicação na área biomédica no desenvolvimento de novos materiais que apresentem atividade antimicrobiana. Um estudo realizado por Espanã-Sánchez et. al.⁴⁶ demonstrou que uma hora de exposição de filmes nanocompósito formado por polipropileno (PP) e nanopartículas de cobre ao plasma de argônio, resultou em melhores efeitos bactericidas contra bactérias gram positiva (*Staphylococcus aureus*) e gram negativa (*Pseudomonas aeruginosa*) quando comparado aos filmes não tratados. Conforme relatado nesse mesmo estudo, a remoção da camada mais externa da superfície pela reação com as espécies reativas do plasma promoveu maior exposição das partículas. Conseqüentemente, o maior contato dos microrganismos com essas partículas na superfície dos filmes tratados resultou em maior inibição, em um mesmo intervalo de tempo de contato, quando comparado aos filmes controle (sem tratamento). Desse modo, os autores concluíram que o tratamento a plasma configura uma promissora ferramenta para potencializar o efeito antimicrobiano de materiais nanocompósito desenvolvidos para inibir o crescimento e propagação de microrganismos patogênicos.

3 - Objetivos

A hipótese deste trabalho é que com a exposição ao plasma *etching*, as nanopartículas de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ se tornem mais expostas sob a superfície dos filmes, potencializando o efeito antimicrobiano do compósito.

Em função disso, este trabalho teve como objetivo desenvolver um nanocompósito formado a partir do poli(ácido láctico) como matriz contendo diferentes concentrações de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ com potencial atividade antimicrobiana e avaliar as mudanças nas propriedades físico-químicas do polímero decorrentes da incorporação da fase inorgânica na matriz.

Com o intuito de potencializar o efeito antimicrobiano do nanocompósito, realizar o tratamento a plasma *etching* para promover a exposição das partículas na superfície dos filmes de PLA/ $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. Além disso, investigar as modificações químicas e morfológicas da superfície dos filmes devido a exposição ao plasma de oxigênio.

4 - Materiais e Métodos

4.1 - Materiais

O poli(ácido láctico) em *pellets* da Natureworks Ingeo (trade name 3D450) foi utilizado como matriz polimérica.

Os reagentes utilizados para a síntese de nanopartículas de α - Ag_2WO_4 estão apresentados na Tabela 4.1.

TABELA 4.1 – Reagentes utilizados.

Reagentes	Fórmula Química	Pureza (%)	Procedência
Tungstato de sódio dihidratado	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99,0	Strem-Chemicals
Nitrato de prata	AgNO_3	99,8	Cennabras
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99,0	Sigma-Aldrich

O tungstato de sódio dihidratado foi utilizado como fonte de ânions (WO_4^{2-}), nitrato de prata como fonte de cátions (Ag^+) e o ácido cítrico foi utilizado como agente estabilizador durante a síntese do α - Ag_2WO_4 .

4.2 - Produção do nanocompósito

Foram sintetizadas nanopartículas de α - Ag_2WO_4 utilizando-se o método sonoquímico⁴⁷. Nessa síntese (FIGURA 4.1) foram utilizados 2×10^{-3} mol de AgNO_3 , 1×10^{-3} mol de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 0,008g de ácido cítrico. Os sais AgNO_3 e $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e o ácido cítrico foram dissolvidos separadamente em 70 mL, 100 mL e 30 mL de água deionizada à 25 °C respectivamente. Após dissolução dos sais, a solução de ácido cítrico foi adicionada à solução contendo íons Ag^+ , formando o agente estabilizante (quelante). Em seguida, as soluções de íons Ag^+ e WO_4^{2-} foram misturadas, formando uma solução final de 200 mL que foi submetida a banho ultrassom (Eco-sonics, Q3.0/40A) a uma frequência de 40 kHz, por 3 h à 50 °C. O precipitado formado foi centrifugado (Centrifuge 5804, Eppendorf) e lavado com água deionizada repetidas vezes para remoção de íons residuais orgânicos e (Na^+). O sólido obtido foi seco em estufa a 60 °C por 10 h e acondicionado em frasco apropriado para posterior caracterização.

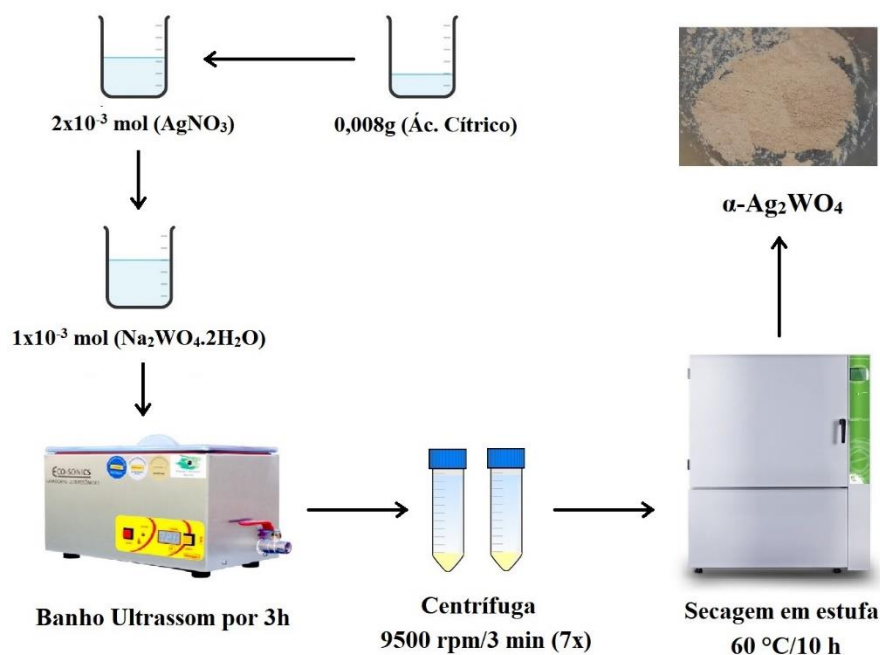


FIGURA 4.1 – Esquema ilustrativo do procedimento de síntese dos cristais de α -Ag₂WO₄ pelo método sonoquímico.

As nanopartículas de α -Ag₂WO₄ previamente sintetizadas foram incorporadas em matriz de PLA utilizando-se um reômetro de torque do tipo Haake. Este reômetro possui uma câmara aquecida com dois rotores internos na forma de semiroscas, deixando um volume livre para se efetuar a mistura do material, atuando como um misturador interno.

De modo a minimizar a ocorrência de degradação por hidrólise do polímero durante o processamento, os *pellets* de PLA puro foram previamente secos em estufa à vácuo à 50 °C por 8 h. Os processamentos foram realizados em um misturador interno RHEOMIX 600, acoplado a um reômetro de torque Thermo Scientific da Haake – Büchler, operando com rotores do tipo *roller*, velocidade de rotação de 50 rpm sob temperatura de 210 °C, durante 4 minutos. Foram preparadas amostras de PLA puro e PLA contendo 0,5, 1 e 3 % em massa de α -Ag₂WO₄. A massa total dentro da câmara de mistura foi de aproximadamente 65 g para todas as amostras. Todo o procedimento de processamento foi realizado no SENAI Mario Amato em São Bernardo do Campo.

A FIGURA 4.2 apresenta o aspecto final das amostras de *pellets* de PLA puro processadas pela metodologia descrita anteriormente. As amostras de PLA contendo diferentes proporções mássicas de α -Ag₂WO₄ apresentaram o mesmo aspecto, porém com coloração diferente.



FIGURA 4.2 – Amostra de PLA puro processado por reometria de torque por 4 min à 210 °C e 50 rpm.

Após processamento em reômetro de torque, o material foi termoprensado para produção de filmes de PLA puro e PLA contendo diferentes concentrações de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. As amostras processadas foram previamente secas em estufa à vácuo à 50 °C por 8 h. Em seguida, as amostras foram prensadas à uma temperatura constante de 165 °C, em prensa térmica (TIL Marcon – MPH10) por aproximadamente 30 segundos a 1,0 torr de pressão, como apresentado esquematicamente na FIGURA 4.3. Os filmes produzidos foram empregados na etapa de modificação de superfície.



FIGURA 4.3 – Processo para obtenção de filmes de PLA e PLA contendo diferentes proporções mássicas de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ por termoprensagem.

4.3 - Caracterização do nanocompósito

4.3.1 - Difração de raios X (DRX)

Dentre as mais variadas técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada e utilizada para determinação de fases cristalinas. Esta técnica apresenta como vantagem a rapidez e simplicidade do método, confiabilidade dos resultados uma vez que o perfil de difração obtido é característico de cada fase cristalina, e a possibilidade de analisar materiais constituídos por uma mistura de fases.

A fase cristalina das partículas de tungstato de prata, dos filmes de PLA puro e do nanocompósito de PLA/ α -Ag₂WO₄ foi investigada utilizando-se um difratômetro de raios-X Rigaku, MiniFlex 600 operando com radiação CuK α (1,5406 Å). O padrão de difração de cada amostra foi obtido entre os ângulos de difração 2 θ variando de 5 a 70° a uma frequência de 2°/min.

4.3.2 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O tamanho e a forma das partículas de α -Ag₂WO₄ foram avaliados utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura da Carl Zeiss (Germany) modelo Supra 35-VP operando à 5 kV com detector de elétrons secundários (SE) a uma distância (WD) de 3,5 mm.

4.3.3 - Espalhamento Raman

A fim de se identificar a fase cristalina por meio dos modos vibracionais dos cristais de α -Ag₂WO₄, do PLA puro e do nanocompósito foi realizada análise por espectroscopia Raman utilizando um espectrômetro Horiba Jobin-Yvon acoplado a um microscópio Olympus (TM BX41) e laser de He-Ne operando a 512 nm na região espectral de 100 a 1000 para a partícula e na região de 100 a 3500 cm⁻¹ para o nanocompósito em temperatura ambiente.

4.3.4 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Para determinação do efeito da incorporação das partículas de α -Ag₂WO₄ nas propriedades térmicas do PLA, foram realizadas análises de calorimetria exploratória diferencial conduzidas em um DSC NEZSTCH 203 F3-Maia.

Cada amostra foi analisada de acordo com os seguintes parâmetros: aquecimento de 20 °C à 200 °C à 10 °C/min, isoterma à 200 °C por 3 minutos seguida de um resfriamento de 200 °C à 20 °C à 10 °C/min, isoterma à 20 °C por 1 minuto e, por fim, um segundo aquecimento realizado nas mesmas condições descritas para o primeiro aquecimento. Todas as análises foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio à 50 mL/min e em duplicatas.

A transição de fase cristalina (α' → α) do poli(ácido láctico) puro foi avaliada no mesmo equipamento (DSC NEZSTCH 203 F3-Maia) nas seguintes condições: Aquecimento de 20 °C à 190 °C à 10 °C/min, resfriamento de 190 °C a 50 °C à 10 °C/min, segundo aquecimento de 50 °C a uma temperatura de fusão parcial a cada ciclo (180, 178, 176, 174, 172 e 170 °C) a 10 °C/min, segundo resfriamento da temperatura de fusão parcial até 50 °C a taxa de 10 °C/min e terceiro aquecimento de 50 °C até 190 °C a taxa de 10 °C/min. Para cada

temperatura de fusão parcial, todo o processo é realizado (FIGURA 6.9). Todas as análises foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio à 50 mL/min.

4.3.5 - Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi empregada a fim de se investigar a influência das diferentes concentrações de α -Ag₂WO₄ nos processos de degradação e na estabilidade térmica do polímero. As análises foram realizadas em um TGA SDT Q600 (TA Instruments) nas seguintes condições: aquecimento de 40 a 600 °C a uma taxa de 20 °C/min em atmosfera de ar sintético sob fluxo de 100 mL/min.

4.3.6 - Reometria de placas paralelas

O reômetro de placas paralelas pode ser utilizado para se realizar testes em regime oscilatório nos quais uma amostra é submetida a deformações ou tensões entre a placa móvel superior e a placa fixa (estacionária) inferior sob determinada frequência angular.

Para realização das medidas em reômetro de placas paralelas (Anton-Paar MCR 302), as amostras foram primeiramente secas em estufa à vácuo à 0,5 bar e 50 °C por 8 h a fim de se minimizar eventuais processos degradativos do PLA por hidrólise.

Polímeros exibem comportamento viscoelástico o qual está diretamente relacionado à sua estrutura molecular. Assim, para se avaliar o comportamento viscoelástico do material, as análises reológicas devem ser conduzidas na região em que as propriedades viscoelásticas não dependam das tensões ou deformações impostas, ou seja, na região de viscoelasticidade linear (VELR)⁴⁸ (FIGURA 4.4). Esta região assegura que, dependendo da deformação ou tensão aplicada, a estrutura molecular da amostra não será comprometida.

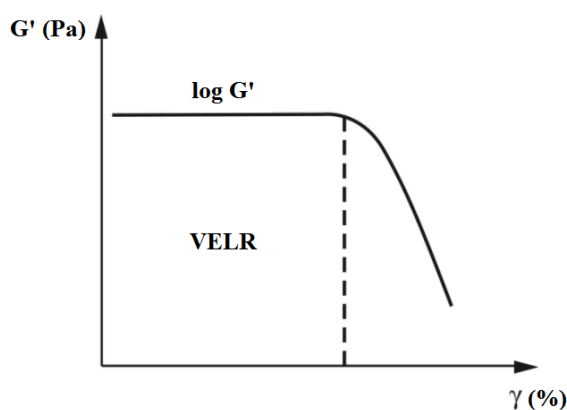


FIGURA 4.4 – Região de viscoelasticidade linear (VELR). Fonte: adaptado⁴⁸.

Para se determinar a região de viscoelasticidade linear (VELR), um aumento cíclico dos níveis de deformação de 0,1% à 50% foi aplicado à uma frequência angular (ω) constante de 1 rad/s à 190 °C sob a amostra controle e limite, respectivamente PLA puro e PLA contendo 3% em massa de α -Ag₂WO₄.

Nesta metodologia, denominada de varreduras de amplitude (*Amplitude Sweeps*), a frequência angular (ω) de oscilação da placa superior é mantida constante e a amplitude de deformação (γ) aumenta gradativamente com o tempo (FIGURA 4.5).

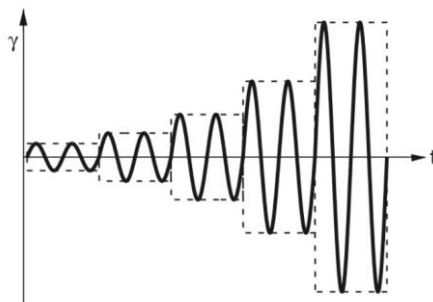


FIGURA 4.5 – Varreduras de amplitude (*Amplitude Sweeps*) com aumento da amplitude de deformação em 5 etapas à frequência angular (ω) constante ao longo do tempo. Fonte: ⁴⁹.

Foram realizadas medidas de viscosidade complexa (η^*), módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') em função da frequência angular (ω) por meio de varreduras de frequência (*Frequency Sweeps*). Esta metodologia descreve o comportamento da amostra na faixa de deformação não-destrutiva ⁴⁹. A elevada frequência é empregada para simular movimentos rápidos em um curto intervalo de tempo, enquanto a baixa frequência simula movimentos lentos ou repouso em longos intervalos de tempo. Nesta metodologia, a frequência de oscilação da placa móvel superior é aumentada ou diminuída gradativamente ao longo do tempo, mantendo-se a amplitude de deformação constante (FIGURA 4.6).

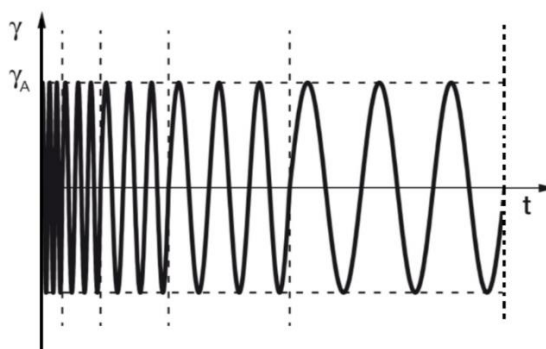


FIGURA 4.6 – Varredura de frequência (*Frequency Sweeps*) com diminuição da frequência em 5 etapas à amplitude de deformação (γ_A) constante ao longo do tempo. Fonte: adaptado ⁴⁹.

A temperatura empregada no ensaio de reometria por varreduras de frequência (*Frequency Sweeps*) foi de 190 °C com deformação de cisalhamento (γ) constante de 1% (determinado pela VELR), sob diminuição da frequência angular (ω) de 500 a 0,1 rad/s e espaçamento (*gap*) de 1 mm entre as placas de 25 mm de diâmetro em atmosfera de nitrogênio (N₂).

Sabe-se que a adição de nanopartículas à matriz polimérica pode aumentar a aplicabilidade do polímero. No caso do PLA, uma de suas maiores desvantagens é a sua lenta velocidade de cristalização. A incorporação de nanopartículas à sua matriz é uma das estratégias mais utilizadas para se minimizar o efeito dessa característica intrínseca e limitante do PLA. Entretanto, é sabido que os resultados da inserção de partículas dependem da dispersão da carga na matriz, das interações polímero-carga e da cinética de cristalização do polímero. Assim, para se estudar o efeito da incorporação de diferentes concentrações de α -Ag₂WO₄ na cristalização não-quiescente (induzida por fluxo) do PLA, ensaios de cristalização foram conduzidos em reômetro de placas paralelas.

Nesta análise, as amostras foram aquecidas até 190 °C e em seguida resfriadas à 115 °C. Após estabilização da temperatura à 115 °C, uma taxa de cisalhamento de 0,1 s⁻¹ foi empregada e a tensão de cisalhamento (τ) em função do tempo foi monitorada. Uma segunda análise foi realizada utilizando-se as mesmas condições descritas anteriormente, porém empregando-se uma taxa de cisalhamento mais lenta de 0,01 s⁻¹. Estas análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio (N₂).

4.4 - Modificação por plasma (*etching*) de oxigênio das superfícies dos filmes de PLA e PLA/ α -Ag₂WO₄

A modificação superficial dos filmes de PLA e PLA/ α -Ag₂WO₄ foram realizadas em um reator de plasma *etching* que se encontra no Laboratório de Processos a Plasma da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) em Campinas. O intuito da utilização desta técnica é promover a exposição das partículas na superfície dos filmes de nanocompósito, para potencializar o efeito antimicrobiano do material.

Como apresentado na FIGURA 4.7, o reator possui uma câmara de vácuo em aço inox contendo dois eletrodos de placas circulares paralelas de aproximadamente 30 cm de diâmetro separados por uma distância de 4 cm. A bomba de vácuo permanece ligada durante todo o processo de geração de plasma frio. Acoplado ao sistema tem-se um regulador e medidor de pressão, potência e fluxômetros para introdução do gás (em unidade sccm) e um gerador de radiofrequência operando em 13,56 MHz. O gás a ser ionizado, escolhido para esse tratamento, foi o gás oxigênio. Sendo assim, a superfície dos filmes foi

exposta por 5 minutos ao tratamento a plasma de gás oxigênio introduzido em um fluxo de 50 sccm operando a 50 W.

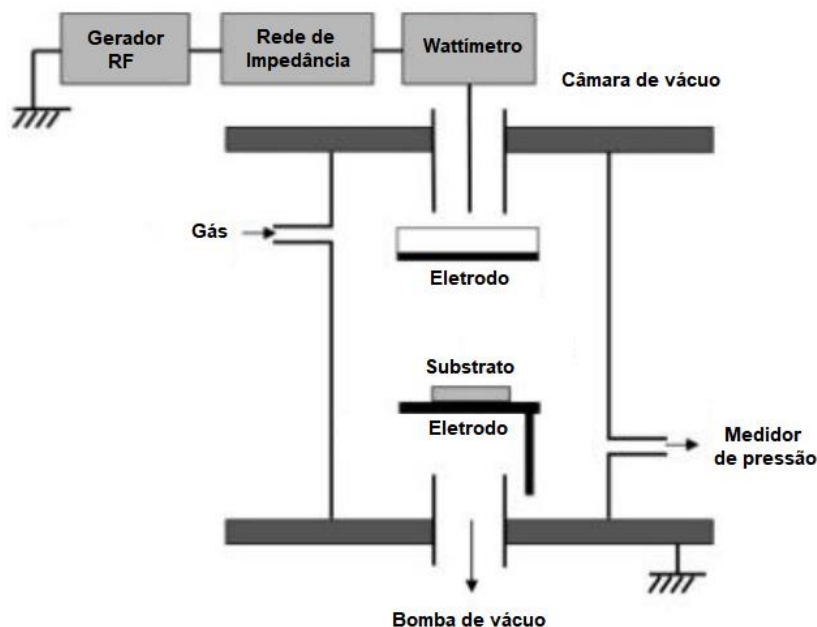


FIGURA 4.7 – Sistema de reator a plasma para tratamento etching. Fonte: Adaptado ⁵⁰.

4.5 - Caracterização das superfícies dos filmes de PLA e PLA/ α -Ag₂WO₄ modificadas por plasma de oxigênio

4.5.1 - Ângulo de contato

Análises de ângulo de contato (θ) permitem investigar propriedades, como molhabilidade e caráter hidrofílico/hidrofóbico, que surgem da interação da superfície de um material sólido e um líquido. Por meio dos valores de θ obtidos pelas medidas de ângulo de contato pode-se estudar a tensão superficial do sólido (no caso, superfície de filmes de PLA) ao se definir suas componentes polares e dispersivas por meio de equações e parâmetros estabelecidos por Souheng Wu⁵¹ que relacionam a tensão superficial do líquido e suas componentes dispersivas e polares.

Assim, a técnica de ângulo de contato foi empregada para se avaliar possíveis alterações nas características de superfície dos filmes de PLA em função do tratamento a plasma de oxigênio efetuado e das diferentes concentrações de α -Ag₂WO₄.

A determinação do ângulo de contato foi realizada em goniômetro (Ramé-Hart 260-F) utilizando-se água destilada e diiodometano (NEON, 99% P.A.) como líquidos-sonda pelo método de gota séssil. Foram realizadas três medições para cada gota, obtendo-se uma média. O processo é realizado em triplicata (três gotas) para cada filme, perfazendo um total de nove medidas para cada amostra.

4.5.2 - Espectroscopia de Transmitância na região do Infravermelho com transformada de Fourier por Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR)

Para investigação de possíveis modificações químicas sob a superfície dos filmes de PLA e PLA/ α -Ag₂WO₄ ocasionadas pelo tratamento a plasma de oxigênio, realizou-se análises de FTIR-ATR. A técnica consiste em incidir radiação eletromagnética na região do infravermelho sobre a amostra a ser analisada.

Os espectros de FTIR-ATR dos filmes de nanocompósito foram obtidos por meio de um espectrofotômetro de infravermelho ThermoNicolet, modelo Nexus 4700 FT-IR equipado com um acessório (cristal de germânio) de refletância total atenuada (ATR - Thunderdome). As varreduras foram realizadas na faixa de 4000 a 675 cm⁻¹.

4.5.3 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A fim de se identificar as espécies químicas presentes na superfície dos filmes tratados e não tratados a plasma, realizou-se medidas de XPS. As análises de espectroscopia de raios X foram realizadas em um espectrômetro Scienta Omicron modelo ESCA+ equipado com um analisador hemisférico EA125 e uma fonte de energia monocromática Al K α (1486,7 eV). A fonte de raios X foi utilizada com uma potência de 280W e um modo de energia de passagem constante de 50 eV. A medida do espectro *survey* foi obtida com passo em energia de -0,5 eV e de 0,05 eV para os espectros de alta resolução. Os dados foram analisados utilizando-se o software CasaXPS (Casa Software Ltd, U.K.) no qual o background dos espectros de alta resolução são determinados por meio da função Shirley. O pico do carbono 1s a 284,6 eV do carbono adventício foi utilizado como padrão interno para correção de todas as amostras.

4.5.4 - Microscopia de força atômica (AFM)

Para avaliar a topografia e a formação de nanorugosidade superficial dos filmes tratados por plasma de oxigênio, foi realizada análise em microscópio de força atômica, AFM Multimode 8 (Bruker), utilizando a técnica *PeakForce Quantitative Nanomechanical Mapping* (QNM) e sondas com constante de mola 0,4 N/m e 2,8 N/m. As micrografias foram analisadas e tratadas utilizando-se o software Gwyddion. Essa análise foi realizada com o apoio do LNNano – Laboratório Nacional de Nanotecnologia, CNPEM/MCTIC.

4.5.5 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS)

A análise topográfica da superfície dos filmes termoprensados de nanocompósito bem como o estado de dispersão das partículas na matriz polimérica foram analisadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura Thermo Fischer Scientific INSPECT F50 operando a 1 kV com detector de elétrons secundários (SE) para análises morfológicas em alto vácuo. Para melhor visualização das partículas na superfície, análises morfológicas foram conduzidas em um microscópio eletrônico de varredura Thermo Fischer Scientific QUANTA 650 FEG operando a 7 kV com detector de elétrons retroespelhados (vCD). Nesse mesmo microscópio, foi realizado um mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) por meio de um detector Oxford Instruments X-Max. Para o preparo das amostras, o aterramento da superfície foi realizado utilizando-se fita de cobre autoadesiva. Essas análises foram realizadas com o apoio do LNNano – Laboratório Nacional de Nanotecnologia, CNPEM/MCTIC.

4.6 - Ensaio antimicrobiano dos filmes modificados e não modificados por plasma de oxigênio

O teste antimicrobiano foi realizado seguindo-se as diretrizes da norma ISO 22196 que contém as instruções para a avaliação da atividade antimicrobiana das superfícies de materiais plásticos.

Com uma alça, amostras de *Escherichia coli* ATCC 25922, *Staphylococcus aureus* ATCC 29213 e *Candida albicans* ATCC 10231 foram transferidas, por meio da técnica de esfregaço, para o meio de cultura (ágar nutriente). Esse procedimento foi realizado em uma cabine de segurança biológica. Em seguida, o meio de cultura inoculado foi incubado a 37 °C por 24 h. Com uma alça esterilizada, uma porção da cepa de bactéria do ensaio anterior foi transferida para um caldo de nutriente (1/500) de modo que a concentração de bactéria fosse aproximadamente 1×10^8 células/mL.

Cada amostra (filmes quadrados 2x2 cm) foi colocada sob uma placa de Petri esterilizada com a superfície do ensaio voltada para cima e o inóculo previamente preparado contendo o microrganismo foi pipetado (100 μL) sob a superfície do filme. A superfície da amostra foi recoberta com um filme plástico (2x2 cm) esterilizado para garantir a distribuição homogênea e o contato do microrganismo sob a área a ser testada. As amostras foram incubadas a 37 °C em diferentes tempos: 2, 4, 8 e 16 horas e em triplicata para cada tempo. Após cada período de incubação, a superfície foi lavada utilizando tampão fosfato (PBS) e o inóculo foi recuperado por meio de uma série de diluições em PBS. O caldo contendo o microrganismo foi espalhado sob uma placa de Petri contendo agar Mueller-Hinton e incubado por 24 horas a 37 °C. Por fim, a contagem de unidades formadoras de colônias (em UFC/mL) foi efetuada. A representação esquemática de todo o procedimento pode ser observada na FIGURA 4.8.

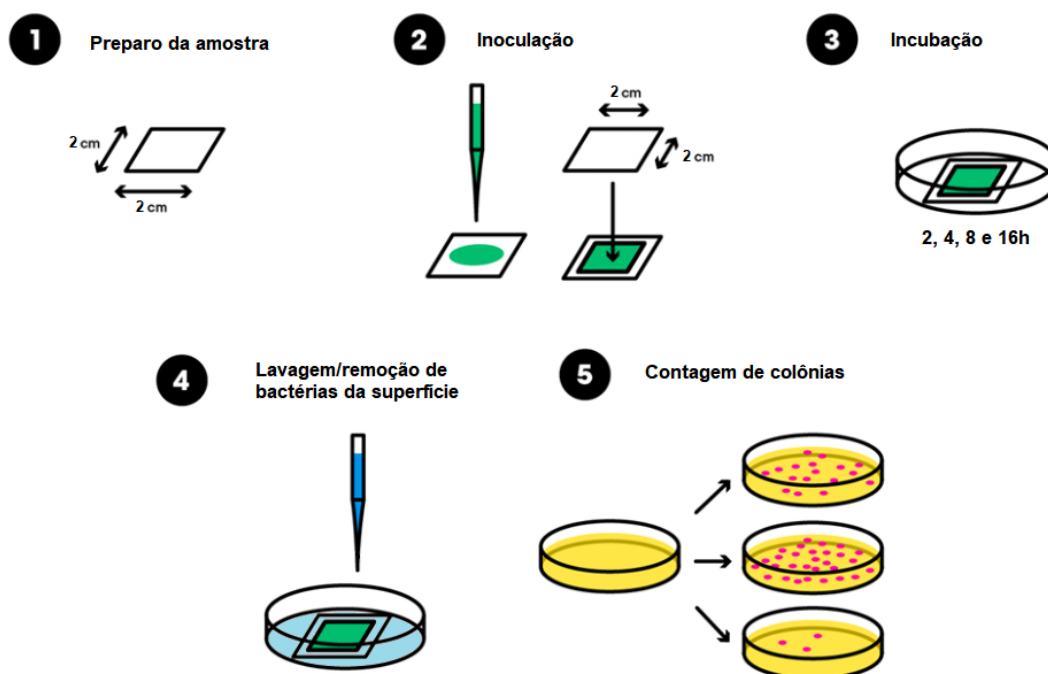


FIGURA 4.8 – Representação esquemática do teste antimicrobiano segundo a norma ISO 22196. Fonte: adaptado ⁵².

5 - Resultados e discussão

5.1 - Caracterização físico-química dos materiais (partícula, polímero e nanocompósito)

A difração de raio X (DRX) foi empregada para a determinação da estrutura cristalina e da fase das partículas de tungstato de prata obtidas pelo método sonoquímico, bem como do polímero utilizado como matriz (PLA) e dos filmes de nanocompósito.

Como relatado por Nobre et. al.¹², cristais de Ag_2WO_4 apresenta três tipos de fase-estrutura: α -ortorrômbica; β -hexagonal e γ -cúbica. O padrão de raio X (FIGURA 5.1) indica que os cristais de Ag_2WO_4 obtidos apresentam estrutura ortorrômbica e fase α , sem a presença de fases secundárias. Além disso, todos os planos apresentados no padrão de raio X estão de acordo com aqueles descritos na literatura^{11,12,31}.

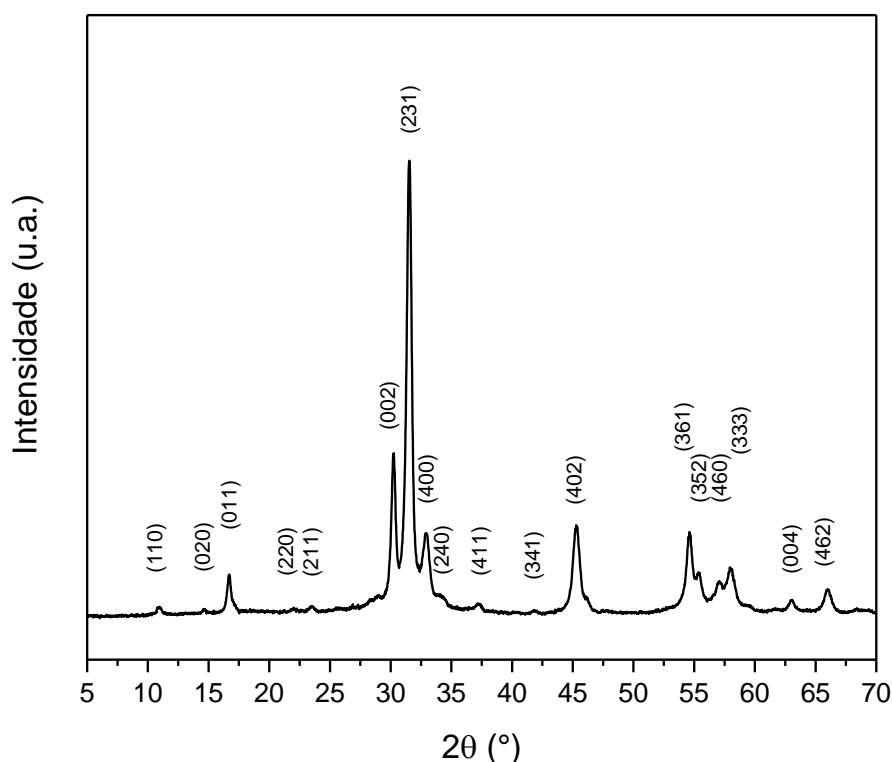


FIGURA 5.1 – Padrão de raio-X da amostra de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ obtida pelo método sonoquímico.

A matriz polimérica (PLA) utilizada para a incorporação das partículas de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ apresenta polimorfismo, podendo cristalizar em sete formas distintas (α , α' , α'' , β , γ , ϵ e estereocomplexo) dependendo das condições utilizadas durante a cristalização⁷. A forma α (ortorrômbica), mais comum e mais estável, é formada sob condições convencionais de cristalização (durante o

aquecimento ou resfriamento do polímero) e é a fase mais investigada, uma vez que as demais formas (β , γ e ϵ) se desenvolvem sob condições muito específicas e pouco práticas para aplicações em larga escala^{53,54}. Entretanto, por se tratar de um polímero que apresenta lenta velocidade de cristalização (característica intrínseca do PLA), após processamento como termoprensagem para produção de filmes, o material pode permanecer amorfo. Devido a essa característica, taxas mais lentas de resfriamento ($\sim 1-2$ °C/min) devem ser empregadas ao PLA para que a forma α se desenvolva. A aplicação de taxas de resfriamento mais elevadas pode ser viabilizada por meio da incorporação de agentes nucleantes (como sepiolita³⁰) que induzem a cristalização, acelerando o processo.

Além da forma α , o PLA também pode cristalizar em outra estrutura menos ordenada a partir do fundido, a fase α' , que apresenta a mesma conformação, porém é menos densa que a forma α ^{53,54}. Por ser menos estável, a forma α' e todas as demais (β , γ e ϵ), tendem a transicionar para a fase α durante o aquecimento⁵⁴. A diferença entre ambas as fases (α e α') pode ser observada pelos padrões de raios X. Conforme relatado na literatura^{7,53,54}, a fase α' apresenta apenas dois picos característicos próximos a $16,4^\circ$ e $18,7^\circ$ referentes aos planos (200)/(110) e (203) respectivamente, enquanto a fase α exhibe, além desses picos, outros menos intensos.

Na FIGURA 5.2 (a) é possível observar, em todas as amostras, apenas um pico característico da forma α ou α' do PLA que se encontra próximo a um ângulo 2θ de $16,2^\circ$ referente aos planos (200)/(110). Devido à baixa intensidade do pico referente ao plano da estrutura cristalina da matriz polimérica, não foi possível determinar a qual fase (α ou α') esse plano se refere. Como a composição dos *pellets* de PLA utilizado neste trabalho (Ingeo 3D450) pode incluir até 25% em massa de silicato de magnésio (talco) segundo consta em sua ficha de segurança, os picos observados em $8,9^\circ$, $18,5^\circ$ e $28,1^\circ$ são referentes aos planos (001), (002) e (003) da estrutura cristalina desse mineral e estão de acordo com a literatura⁵⁵⁻⁵⁷.

Ademais, um pequeno pico próximo a $31,5^\circ$ pode ser observado para a amostra de PLA contendo 3% em massa de α - Ag_2WO_4 . Esse pico refere-se ao plano (231) da partícula de tungstato de prata como apresentado previamente na FIGURA 5.1. A FIGURA 5.2 (b) apresenta o padrão de raio X ampliado para melhor visualização dos picos do nanocompósito.

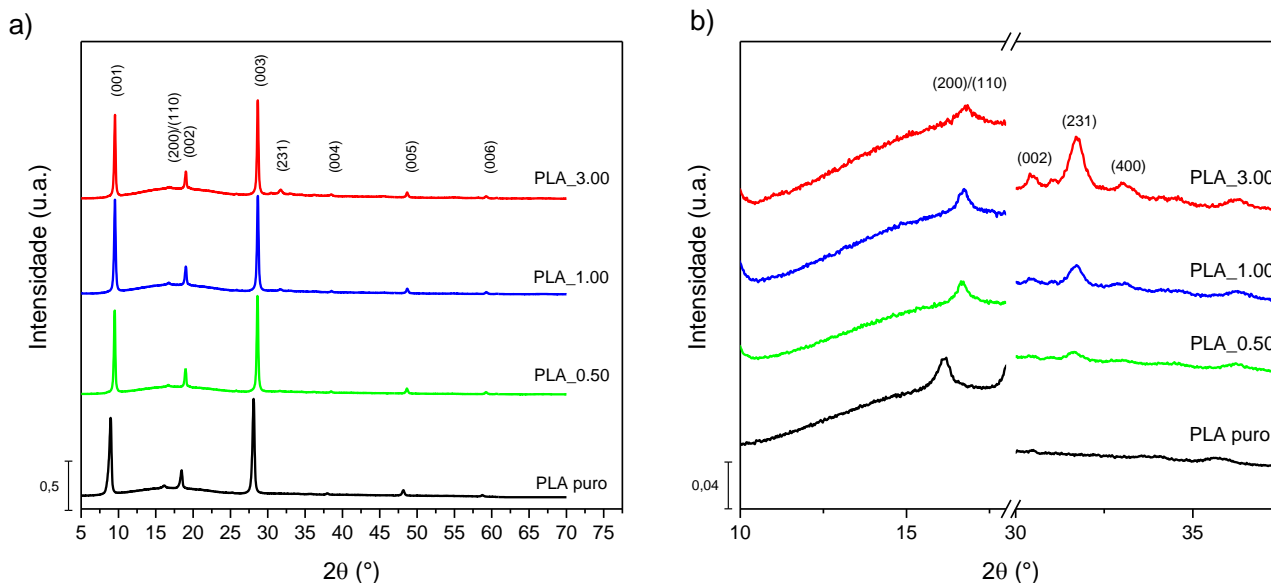


FIGURA 5.2 – a) Padrões de raio-X das amostras de nanocompósito de PLA/ α - Ag_2WO_4 e b) Ampliação do padrão de raio-X.

Como pode ser observado na FIGURA 5.3, as partículas obtidas neste trabalho apresentaram tamanho nanométrico, porém sem uma morfologia definida. Uma hipótese é que a adição do ácido cítrico promove uma maior estabilidade ao complexo quelado o que dificulta a liberação de íons Ag^+ para reagir com WO_4^{2-} presentes na solução⁴⁷. A lenta liberação de íons Ag^+ no citrato afeta o crescimento dos cristais, gerando deformações.

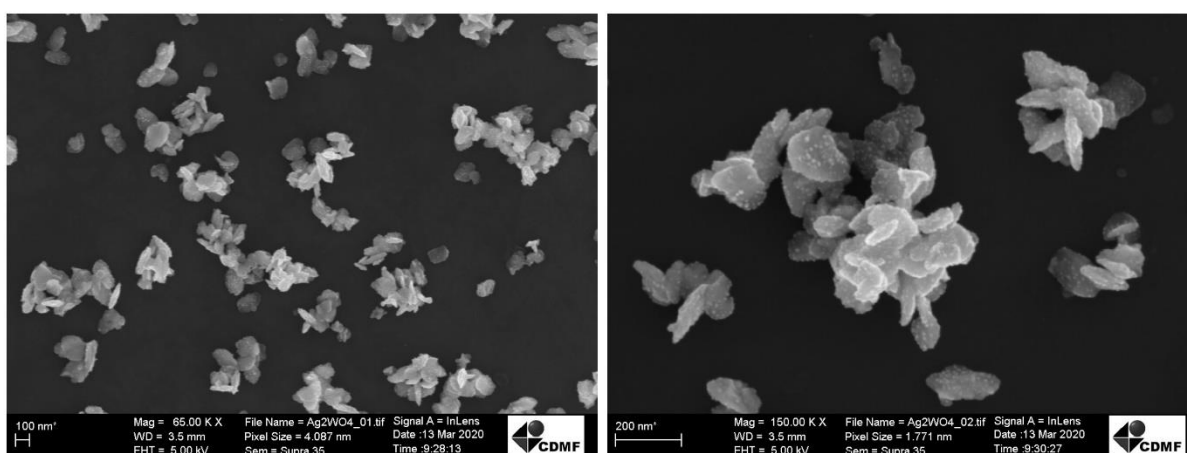


FIGURA 5.3 – Microscopia eletrônica de varredura das partículas de α - Ag_2WO_4 .

Além disso, pequenos filamentos (rugosidades) podem ser observados sob a superfície das partículas de α - Ag_2WO_4 e podem estar relacionados ao crescimento de prata (Ag^0) induzido pela irradiação do feixe de elétrons do microscópio eletrônico. Longo et. al.⁵⁸ relataram que esse processo

de crescimento de Ag está vinculado a desordem eletrônica e estrutural do grupo $[\text{AgO}_2]$ que compõe as partículas de tungstato de prata.

A espectroscopia Raman foi empregada para a identificação da ordem local das amostras estudadas. O espectro Raman obtido para os cristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ bem como as posições relativas dos modos ativos na faixa de 100 a 1000 cm^{-1} estão apresentados na FIGURA 5.4.

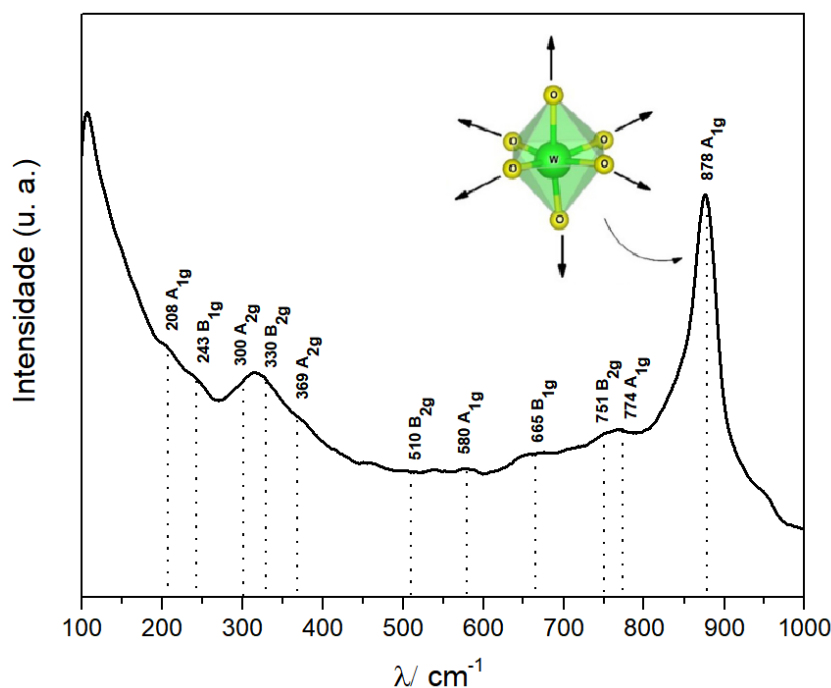


FIGURA 5.4 – Espectro Raman das partículas de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$.

Dos 21 modos ativos (6 A_{1g} , 5 A_{2g} , 5 B_{1g} e 5 B_{2g}) característicos da estrutura ortorrômbica do tungstato de prata na fase alfa ¹¹, foi possível identificar 11 no espectro obtido experimentalmente. Os modos ativos entre 100 e 500 cm^{-1} , estão relacionados ao modo vibracional do $[\text{AgO}_n]$ ($n=7, 6, 4, 2$). Os modos ativos entre 700 e 900 cm^{-1} estão associados ao estiramento simétrico W-O em $[\text{WO}_6]$ ¹².

O espectro Raman obtido para as amostras de filmes de PLA/ $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ pode ser observado na FIGURA 5.5. Na amostra de PLA puro, as bandas observadas próximas a 3006 cm^{-1} , 2951 cm^{-1} são referentes ao estiramento assimétrico e simétrico do CH_3 e em 2886 cm^{-1} tem-se o estiramento C-H. A deformação simétrica e assimétrica de CH_3 pode ser identificada em 1387 cm^{-1} e 1456 cm^{-1} respectivamente. O estiramento da carbonila (C=O) ocorre em 1772 cm^{-1} . Em 1302 cm^{-1} tem-se a deformação simétrica CH. A deformação balanço (*rocking*) simétrica de CH_3 ocorre em 1130 cm^{-1} , o estiramento C- CH_3 em 1047 cm^{-1} , o estiramento C-COO em 874 cm^{-1} e a deformação C=O em 741 cm^{-1} . A partir desses resultados, é possível inferir que os modos ativos obtidos são condizentes com aqueles associados ao PLA segundo a literatura ⁵⁹.

De um modo geral, as amostras de PLA contendo diferentes concentrações de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ apresentam as mesmas bandas referentes aos mesmos modos vibracionais localizadas em valores iguais ou muito próximos de comprimento de onda que o PLA puro previamente descrito, diferindo somente na intensidade das bandas e com relação a presença das bandas da partícula em torno de 900 cm^{-1} .

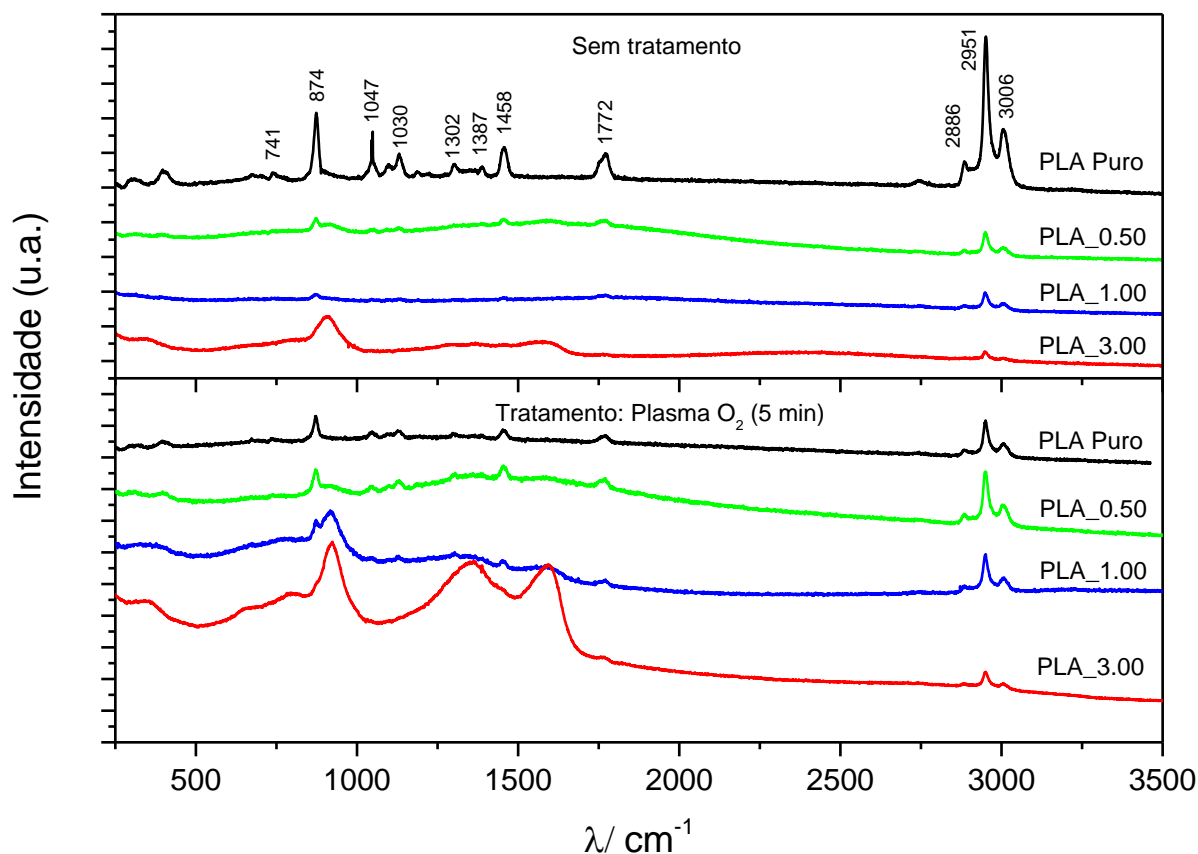


FIGURA 5.5 – Espectro Raman das amostras de PLA/ $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$.

5.2 - Influência da partícula nas propriedades térmicas do poli(ácido láctico)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada a fim de se estudar o efeito da incorporação de diferentes concentrações de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ nas propriedades térmicas do PLA. A FIGURA 5.6 apresenta as curvas referentes ao primeiro aquecimento obtidas para as amostras de PLA puro e PLA contendo diferentes proporções da partícula e na TABELA 5.1 encontram-se a média e o desvio padrão dos dados extraídos em duplicata das curvas do primeiro aquecimento.

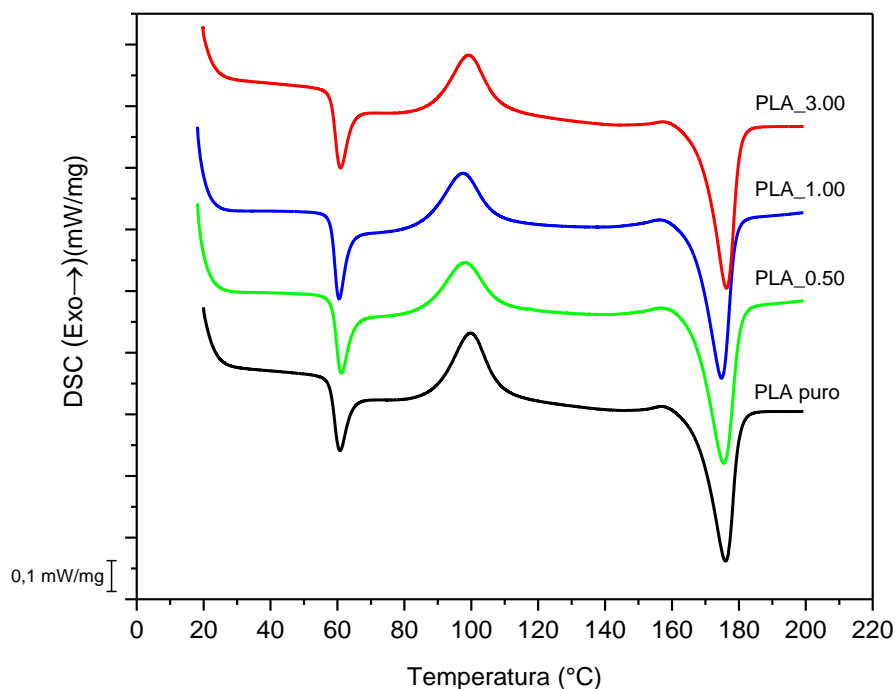


FIGURA 5.6 – Curvas obtidas por DSC referentes ao primeiro aquecimento das amostras de PLA e PLA contendo diferentes proporções de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$.

TABELA 5.1 – Dados das curvas de DSC para o primeiro aquecimento observados para amostras de PLA puro e PLA/ $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$.

Resultados	PLA puro	PLA_0.50	PLA_1.00	PLA_3.00
T_g (°C)	57,95 ± 0,21	58,55 ± 0,07	57,80 ± 0,28	57,55 ± 0,78
T_{cc} (°C)	98,80 ± 1,41	98,70 ± 0,71	97,65 ± 0,07	99,35 ± 0,07
T_m (°C)	175,75 ± 0,49	175,45 ± 0,07	175,00 ± 0,28	175,80 ± 0,71
ΔH_{cc} (J/g)	15,20 ± 1,42	13,70 ± 1,36	10,18 ± 4,01	10,30 ± 5,01
ΔH_m (J/g)	26,85 ± 1,69	27,89 ± 0,95	25,32 ± 0,71	24,18 ± 2,19
X_c (%)	12,45 ± 3,32	15,24 ± 0,44	16,34 ± 5,09	15,27 ± 3,91

Sabe-se que o primeiro aquecimento realizado por análise em DSC apresenta a influência da história de processamento do material de tal modo que as condições utilizadas e a forma de processamento podem alterar os resultados obtidos. Contudo, de modo geral, a partir dos resultados apresentados pela TABELA 5.1, com a incorporação de diferentes concentrações de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_m) permaneceram dentro da margem de erro. Entre a T_g e a T_m é possível observar um evento exotérmico referente a cristalização a frio que ocorre durante o aquecimento em todas as amostras (FIGURA 5.6). A temperatura de cristalização a frio (T_{cc}), que corresponde ao máximo do pico desse evento exotérmico, também se manteve

praticamente inalterada com a adição da partícula inorgânica, independentemente das concentrações utilizadas. Esses resultados são um indicativo de que a presença de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ não influencia nas propriedades térmicas do polímero nas condições avaliadas. Essa hipótese é comprovada pelos dados obtidos por meio das curvas do segundo aquecimento (FIGURA 5.7) em que já não há a influência da história de processamento sobre os resultados (TABELA 5.2).

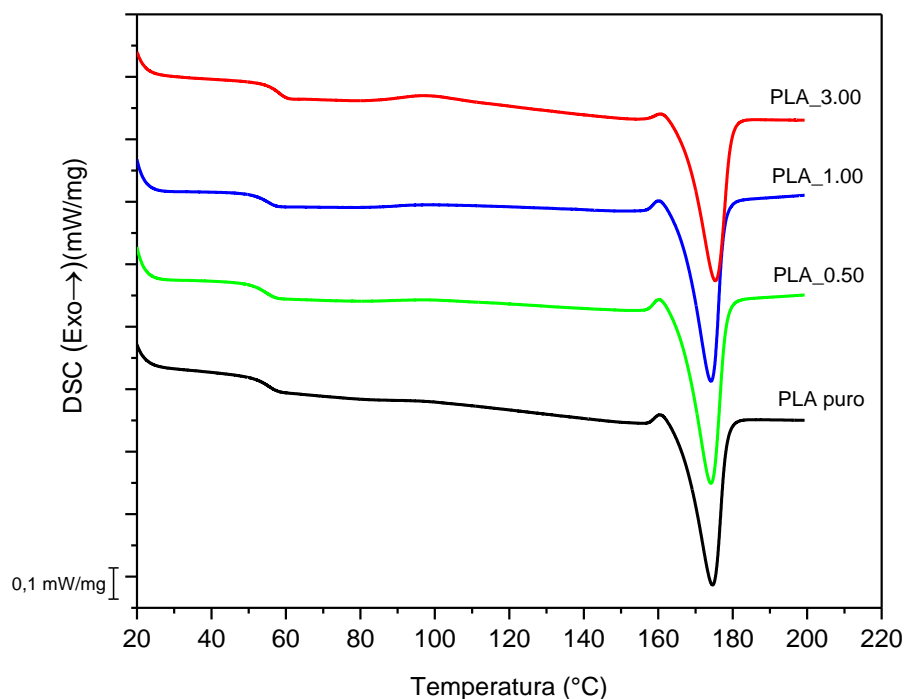


FIGURA 5.7 – Curvas obtidas por DSC referentes ao segundo aquecimento das amostras de PLA e PLA contendo diferentes proporções de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$.

TABELA 5.2 – Dados das curvas de DSC para o segundo aquecimento observados para amostras de PLA puro e PLA/ $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$.

Resultados	PLA puro	PLA_0.50	PLA_1.00	PLA_3.00
T_g (°C)	52,40 ± 0,85	52,10 ± 0,57	51,95 ± 0,07	55,05 ± 0,78
T_{cc} (°C)	-	-	-	96,05 ± 1,20
T_m (°C)	174,31 ± 0,41	174,30 ± 0,14	174,25 ± 0,07	175,05 ± 0,49
T_{rc} (°C)	160,30 ± 0,14	160,20 ± 0,14	160,15 ± 0,07	160,45 ± 0,07
ΔH_{cc} (J/g)	-	-	-	0,71 ± 0,35
ΔH_m (J/g)	24,46 ± 2,50	25,12 ± 0,42	24,02 ± 0,15	22,80 ± 1,11
ΔH_{rc} (J/g)	0,65 ± 0,03	0,71 ± 0,02	0,65 ± 0,01	0,63 ± 0,05
X_c (%)	26,13 ± 2,67	26,97 ± 0,45	25,92 ± 0,16	25,11 ± 1,22

Como pode ser observado, os valores obtidos de T_g e T_m no segundo aquecimento (TABELA 5.2), quando comparada ao polímero puro, não apresentaram alterações, com exceção da amostra contendo 3% em massa de α - Ag_2WO_4 que apresentou um leve aumento devido a restrição da mobilidade da fase amorfa com a presença das partículas. Além disso, a variação de entalpia de fusão (ΔH_m) tanto do primeiro aquecimento quanto do segundo aquecimento aparenta não ter sido alterada pelas diferentes concentrações de α - Ag_2WO_4 adicionadas. Esses resultados corroboram com o que foi deduzido no primeiro aquecimento e comprovam que as diferentes concentrações de nanopartículas incorporadas não influenciam nas propriedades térmicas do polímero nas condições avaliadas neste trabalho. Contudo, é válido ressaltar que os resultados indicam que a presença das partículas na matriz não provocou a degradação do polímero.

A presença do evento exotérmico referente a cristalização a frio nas curvas do primeiro aquecimento e a sua ausência no segundo aquecimento pode ser explicado pelas condições de resfriamento das amostras. Por exemplo, quando uma elevada taxa de resfriamento é utilizada em um polímero fundido, pode não haver tempo suficiente para que a cristalização se desenvolva. Desse modo, mesmo que haja a formação de núcleos cristalinos, a etapa de crescimento será prejudicada, principalmente se o resfriamento ocorrer abaixo da T_g , em que não há mobilidade molecular. No aquecimento posterior a esse resfriamento, os núcleos cristalinos previamente formados crescerão de forma acelerada (acima da T_g), resultando em um processo de recristalização rápida conhecida como cristalização a frio⁶⁰, como apresentado pelas curvas do primeiro aquecimento (FIGURA 5.6). Contudo, se as condições de resfriamento do polímero forem controladas, de tal modo que possa ser realizado a uma taxa de resfriamento mais lenta, o processo de cristalização terá tempo para se desenvolver e no aquecimento subsequente o evento exotérmico referente a cristalização a frio não se fará presente, como apresentado pelas curvas do segundo aquecimento (FIGURA 5.7).

Ainda com relação as curvas do segundo aquecimento, é possível observar um pequeno evento exotérmico antes da fusão. Trata-se de um evento de transição de fase dos cristais de PLA na fase α' para a fase α mais estável⁵³. A temperatura do máximo desse pico (T_{rc}) e a variação de entalpia (ΔH_{rc}) obtido pela área sob a curva estão apresentados na TABELA 5.2 e não foram influenciadas pelas diferentes concentrações de nanopartículas incorporadas.

Como relatado na literatura^{53,54}, há uma relação entre as fases α e α' do PLA e a temperatura de cristalização (T_C e T_{CC}). A forma α se desenvolve durante a cristalização à frio (no aquecimento) ou resfriamento em temperaturas de cristalização mais elevadas (acima de 120 °C), enquanto a forma α' se desenvolve em temperaturas mais baixas (abaixo de 100 °C). Uma mistura de ambas as fases pode ser obtida em uma temperatura intermediária (entre 100 e 120 °C) e quanto maior a T_C (ou T_{CC}), nessas condições, maior a razão α/α' . No

primeiro aquecimento (FIGURA 5.6), os valores de T_{CC} indicam que a fase predominantemente formada é a α' . Após a fusão no primeiro aquecimento, a forma α' é novamente formada durante o resfriamento, o que pode ser confirmado pelo pico exotérmico imediatamente antes da fusão no segundo aquecimento, indicando a transição entre as fases ($\alpha' \rightarrow \alpha$).

A completa transição da fase α' para a fase α pode ser observada a partir de sucessivos processos de fusão parcial do polímero puro ⁶¹. Nesse processo (FIGURA 5.8), é realizado um primeiro aquecimento até atingir uma temperatura ligeiramente maior que a T_m do polímero, de modo que garanta que a fusão total dos cristais do polímero puro ocorra. Em seguida, é realizado um resfriamento em condições que garantam a cristalização do material. Um segundo aquecimento é realizado até uma temperatura de fusão parcial. Como o processo de fusão do polímero é interrompido, a curva referente a fusão não será completa. Após fusão parcial, segue-se um resfriamento nas mesmas condições do resfriamento anterior. As curvas referentes ao terceiro aquecimento (FIGURA 5.9) apresentaram mudanças indicativas da transição de fase.

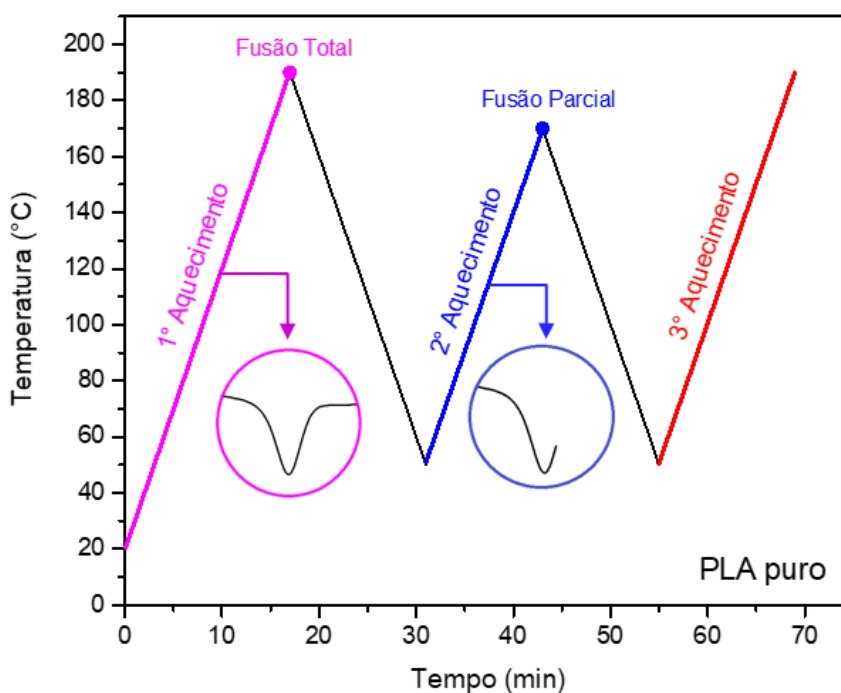


FIGURA 5.8 – Processo de sucessivos aquecimentos e resfriamento em DSC do polímero puro.

A FIGURA 5.9 apresenta as curvas do terceiro aquecimento da amostra de PLA puro fundido parcialmente no segundo aquecimento nas temperaturas de fusão parcial indicadas em cada curva respectiva. Como pode ser observado, quando fundido a 180 e 178 °C, um pico exotérmico surge logo antes da fusão no terceiro aquecimento. Esse pico refere-se à transição de fase sólida $\alpha' \rightarrow \alpha$, seguida da fusão dos cristais α ⁵³. Quando a temperatura de fusão parcial

de 176 e 174 °C é aplicada, uma curva endotérmica adicional aparece juntamente a curva referente a fusão. Essa curva é um indicativo de que houve formação, durante resfriamento anterior, tanto de cristais na fase α quanto α' ⁵³. A curva endotérmica de menor temperatura refere-se a fusão dos cristais na fase α formado no resfriamento e a transição, a partir do fundido, dos cristais α' em α , enquanto a curva endotérmica de maior temperatura refere-se a fusão dos cristais α formados na transição de fase. Em menores temperaturas de fusão parcial (172 e 170 °C), apenas um evento endotérmico é observado, indicando a formação de uma única fase durante o resfriamento anterior, a fase mais estável α . Esses resultados são um indicativo de que, além da relação entre a T_c com a transição de fase ($\alpha' \rightarrow \alpha$) dos cristais de PLA ^{53,54}, a temperatura de fusão parcial também pode influenciar nesse processo. Entretanto, até o momento não há estudos que corroborem com esses resultados.

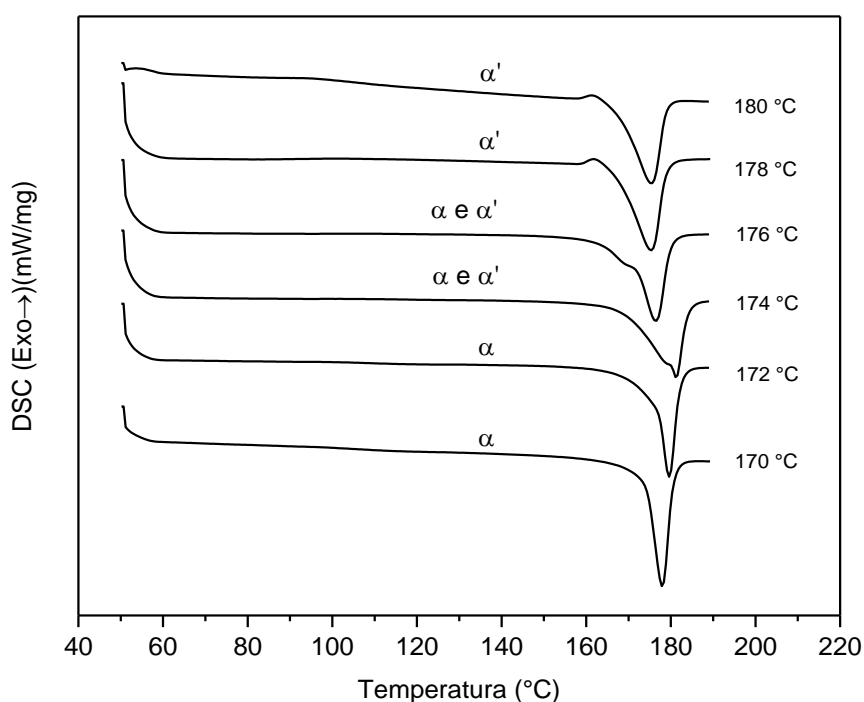


FIGURA 5.9 – Curvas obtidas por DSC referentes ao terceiro aquecimento da amostra de PLA puro fundido em diferentes temperaturas de fusão parcial no segundo aquecimento.

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada para avaliar a estabilidade térmica dos filmes de nanocompósito de PLA/ α -Ag₂WO₄ por meio da avaliação dos eventos de perda de massa em função da temperatura. A temperatura inicial de perda de massa (T_i) considerada, para este trabalho, como a temperatura na qual as amostras perdem 5% de sua massa; a temperatura de máxima velocidade de perda de massa (T_{max}) determinada pelos valores de pico

da primeira derivada (DTG) e a diferença entre T_{\max} e T_i (ΔT) foram obtidos por meio das curvas termogravimétricas apresentadas na FIGURA 5.10. A TABELA 5.3 apresenta os parâmetros previamente descritos para as amostras de filmes de PLA/ α -Ag₂WO₄ analisadas sob atmosfera de ar sintético.

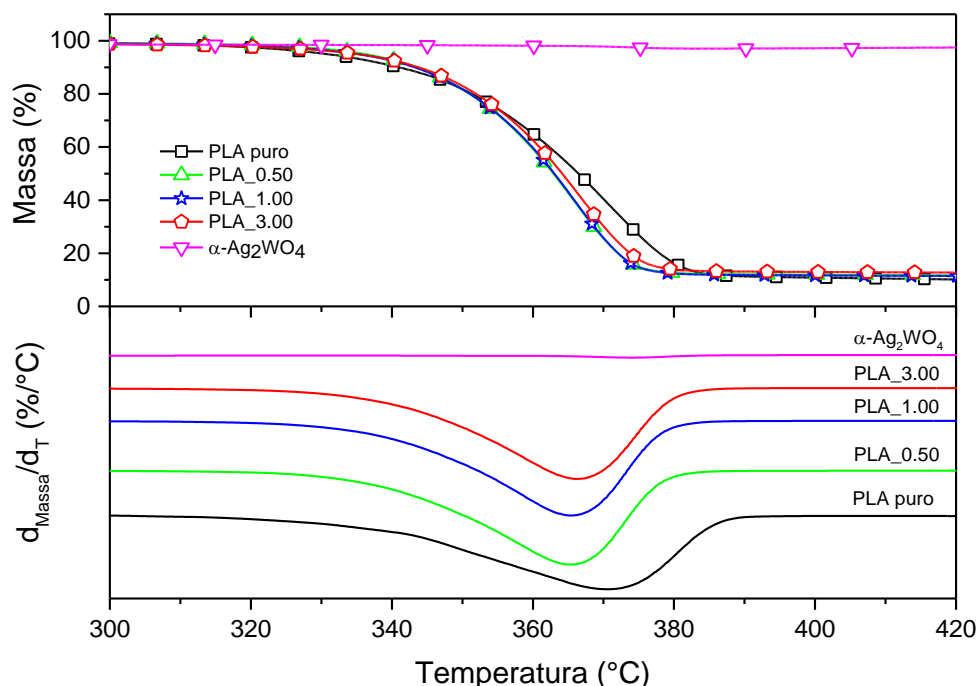


FIGURA 5.10 – Curvas de TG e DTG referentes as amostras de nanocompósito de PLA/ α -Ag₂WO₄.

TABELA 5.3 – Valores dos parâmetros obtidos a partir das curvas de TG e DTG para as amostras de nanocompósito de PLA/ α -Ag₂WO₄.

Amostra	T _{i5%} (°C)	T _{Max} (°C)	$\Delta T_{5\%}$ (°C)
PLA puro	330,8	370,7	39,9
PLA_0.50	336,2	365,4	29,2
PLA_1.00	335,2	365,2	30,0
PLA_3.00	335,1	366,2	31,1

As curvas de TG (FIGURA 5.10) apontam que as partículas de α -Ag₂WO₄ obtidas não apresentaram perda de massa na faixa de temperatura utilizada, indicando uma elevada estabilidade térmica para o material. O efeito da incorporação de diferentes concentrações dessas partículas em matriz de PLA pode ser observado a partir dos resultados apresentados na TABELA 5.3. As amostras contendo α -Ag₂WO₄ apresentaram maiores valores de T_i quando comparado ao polímero puro, indicando que nessas condições experimentais, as

partículas retardam o início do processo de perda de massa. Além disso, considerando que a maior taxa de perda de massa ocorre próximo a 371 °C para o polímero puro, é possível observar que ao se adicionar α -Ag₂WO₄ na matriz, a T_{max} diminui, indicando que a massa varia mais rapidamente em temperaturas menores para o nanocompósito.

A partir dos valores de ΔT é possível obter informações a respeito da cinética de perda de massa ⁶². Como observado, o valor de ΔT (calculado considerando 5% de perda de massa inicial) é menor para as amostras de nanocompósito quando comparado ao polímero puro, indicando que o aumento da taxa de perda de massa ocorre ligeiramente mais rápido devido a presença do composto inorgânico na matriz. Existem várias hipóteses para explicar esse efeito, como a diferença da capacidade calorífica entre o polímero (orgânico) e a partícula (inorgânica) e do modo como essas partículas estão distribuídas na matriz. Assim, conforme mais energia térmica é fornecida essas partículas aquecem mais rapidamente do que o próprio polímero e atuam como pontos concentradores dessa energia, acelerando os processos degradativos das cadeias poliméricas ao redor. Outras hipóteses inclui ter havido uma baixa adesão entre a partícula e o polímero, aumentando a quantidade de defeitos na interface do material o que por sua vez favorece a liberação de voláteis ou ainda que a partícula atua diretamente sobre os mecanismos das reações de degradação na matriz polimérica, favorecendo o processo.

5.3 - Influência da partícula na cristalização quiescente e não-quiescente do poli(ácido láctico)

Como o PLA é um material que apresenta baixa velocidade de cristalização ^{7,63}, muitos estudos têm sido realizados a fim de se promover a cinética de cristalização do polímero, com o intuito de aumentar a sua aplicabilidade, adicionando-se agentes nucleantes como a sepiolita por exemplo ^{7,30}. Uma das formas de se investigar o potencial efeito nucleante de uma partícula é por meio do cálculo do grau de cristalinidade (X_c). O grau de cristalinidade é a porcentagem da porção cristalina de uma substância semicristalina. Os polímeros normalmente exibem cristalinidade da ordem de 20 a 80%, podendo ser determinada por DSC utilizando-se a equação 5.3.1:

$$X_c = \frac{(\Delta H_m - \Delta H_{cc})}{(1 - \varphi)\Delta H_0} 100\% \quad (\text{Eq. 5.3.1})$$

Onde φ é a porcentagem mássica de α -Ag₂WO₄ adicionada e ΔH_0 é a variação de entalpia de fusão para o PLA cristalizado perfeitamente cujo valor é 93,6 J/g ⁷.

A subtração da entalpia de cristalização à frio (ΔH_{cc}) é aplicada quando se deseja avaliar o grau de cristalinidade do material resultante do processamento ao qual foi submetido, ou seja, considerando sua história de

processamento. Portanto, essa subtração foi aplicada no cálculo de cristalinidade para os resultados obtidos no primeiro aquecimento e desconsiderada no segundo aquecimento.

Tanto o grau de cristalinidade (X_C) do primeiro aquecimento quanto do segundo aquecimento, obtidos por meio dos valores de ΔH_m de suas respectivas curvas, não apresentaram uma variação significativa conforme o aumento da concentração de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. Como pode ser observado, os valores de X_C obtidos no primeiro aquecimento são menores, em magnitude, que aqueles apresentados pelo segundo aquecimento, o que implica que o processamento afeta a cristalização das amostras resultando em um material menos cristalino. Além disso, considerando os resultados de X_C do segundo aquecimento, em que não se tem a influência da história de processamento, pode-se inferir que a presença da partícula não influencia na cristalização dinâmica e quiescente do polímero.

A FIGURA 5.11 refere-se a etapa de resfriamento realizada entre o primeiro (FIGURA 5.6) e o segundo aquecimento (FIGURA 5.7) das amostras de PLA puro e nanocompósito. Apesar da baixa cinética de cristalização inerente ao PLA, a taxa de resfriamento utilizada e a presença de talco na composição do polímero permitiu que o processo de cristalização quiescente se desenvolvesse durante a etapa de resfriamento em todas as amostras.

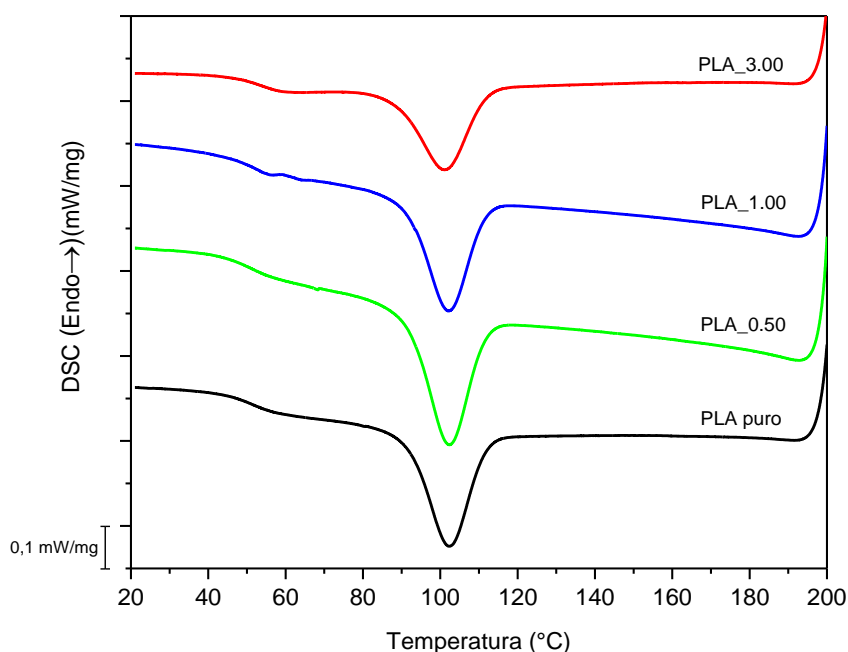


FIGURA 5.11 – Curvas obtidas por DSC referente ao resfriamento das amostras de PLA puro e PLA contendo diferentes proporções de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$.

A TABELA 5.4 apresenta os valores de temperatura de cristalização (T_C) e variação de entalpia de cristalização (ΔH_C) obtidos a partir das curvas de resfriamento.

TABELA 5.4 – Dados das curvas de DSC para o resfriamento observados para amostras de PLA puro e PLA/ α -Ag₂WO₄.

Resultados	PLA puro	PLA_0.50	PLA_1.00	PLA_3.00
T _c (°C)	102,45 ± 0,21	102,45 ± 0,07	102,15 ± 0,07	101,80 ± 0,99
ΔH_c (J/g)	21,97 ± 1,03	23,24 ± 0,33	20,11 ± 0,01	17,83 ± 1,34

Como pode ser observado, não houve variação nos valores de T_C e ΔH_c com as diferentes concentrações de α -Ag₂WO₄ utilizadas, sendo esse mais um indicativo de que a incorporação das partículas não influencia na cinética de cristalização do polímero.

Com o intuito de avaliar a influência da partícula na cristalização não-quiescente, foram realizadas análises em reômetro de placas paralelas.

A FIGURA 5.12 apresenta a tensão (τ) em função do tempo sob uma taxa de cisalhamento de 0,1 s⁻¹ e 0,01s⁻¹.

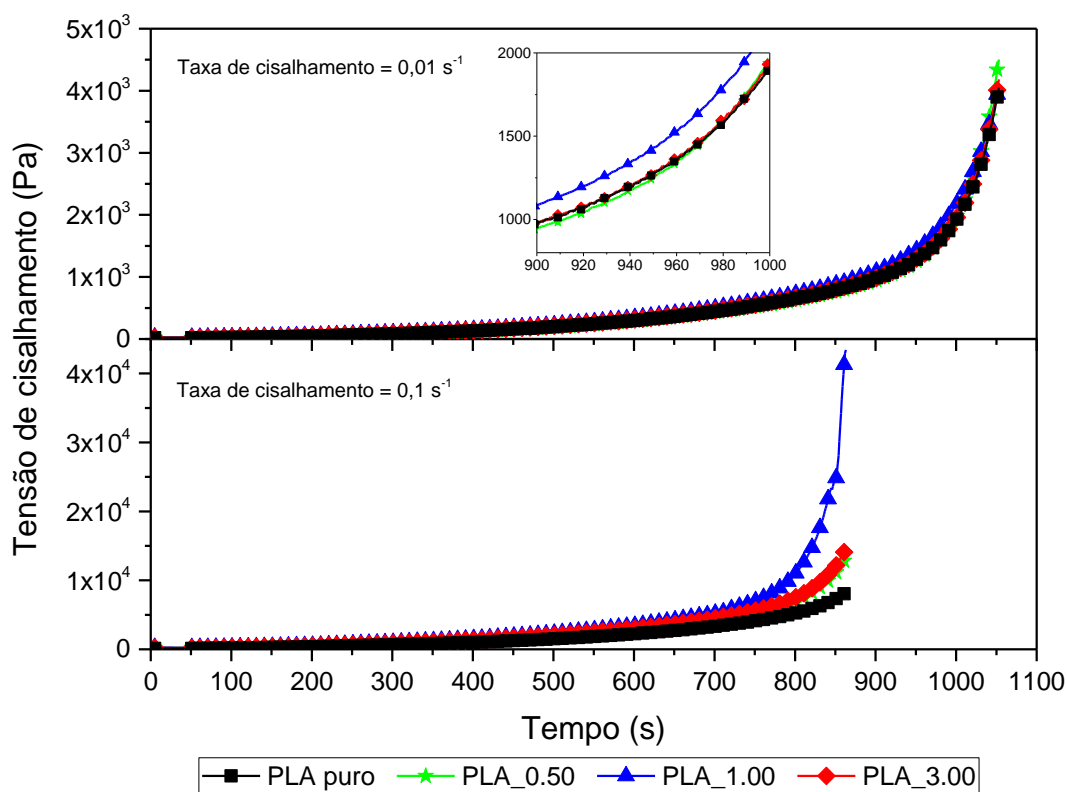


FIGURA 5.12 – Cristalização induzida por fluxo das amostras de PLA puro e nanocompósito a taxas de cisalhamento de 0,01 e 0,1 s⁻¹.

Durante os primeiros segundos de análise, a tensão de cisalhamento permanece constante (viscosidade constante), entretanto, após um determinado período, a tensão aumenta abruptamente (tendendo a viscosidade infinita), ou seja,

no início, as amostras apresentam-se no estado fundido e após um tempo, esse comportamento muda para sólido.

A presença de nanopartículas de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ afeta o tempo de indução para o início da cristalização induzida por fluxo em todas as amostras quando a taxa de $0,1 \text{ s}^{-1}$ é utilizada. Quando uma taxa menor é empregada, o nanocompósito tende a seguir o mesmo comportamento, o que pode ser observado pela redução no tempo de indução para a amostra contendo 1% em massa de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, sendo essa redução mais evidente à taxa de $0,1 \text{ s}^{-1}$.

Sabe-se que as nanopartículas podem influenciar no processo de cristalização (nucleação e crescimento) de um polímero semicristalino. Durante a etapa de nucleação, as nanopartículas podem atuar como agentes nucleantes ao reduzir a energia de superfície para formar núcleos de raio crítico ⁶⁴. É importante ressaltar que, embora as nanopartículas de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ possam não ter apresentado potencial para atuar como agente nucleante sob condições quiescentes e dinâmicas de resfriamento, como apresentado pelos dados de DSC, quando uma taxa de cisalhamento ($0,1 \text{ s}^{-1}$) é aplicada, as diferentes concentrações de partículas atuam sob o processo de cristalização isotérmica e não-quiescente, acelerando o processo ao reduzir o tempo de indução.

Ainda, é possível observar que o tempo de indução volta a aumentar quando 3% em massa de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ é incorporado à matriz à taxa de $0,1 \text{ s}^{-1}$. Quando uma quantidade maior de nanopartícula é adicionada, a difusão das cadeias na etapa de crescimento é significativamente afetada e a carga passa a atuar como uma barreira física reduzindo a mobilidade das cadeias. Consequentemente, a cinética de cristalização é afetada como um todo e um aumento no tempo de indução é observado ⁶⁴.

5.4 - Avaliação das propriedades reológicas do nanocompósito

Inicialmente, foi realizada uma análise de viscoelasticidade linear (VELR) para determinação do nível de deformação a ser utilizado nas análises de reometria subsequentes para que a estrutura molecular das amostras não fosse comprometida.

Sob regime oscilatório de cisalhamento, a tensão (τ) ou deformação (γ) aplicadas ao polímero varia com a frequência (ω) imposta. Logo, a amplitude da tensão ou deformação deverá ser suficientemente pequena para garantir que as medidas permaneçam dentro do regime de viscoelasticidade linear ⁶⁵. Como os polímeros são viscoelásticos, submetendo-os a um nível de deformação (ou tensão) de cisalhamento de pequena amplitude, as tensões (ou deformações) irão oscilar com a mesma frequência, porém não estarão em fase com a deformação (ou tensão), apresentando um comportamento viscoelástico linear.

Como pode ser observado na FIGURA 5.13 a deformação aplicada durante as medidas deverá estar no intervalo entre 0,3 e 7%, pois neste intervalo, o módulo elástico (G') não varia. Para este trabalho, foi selecionado o nível de deformação correspondente a 1% para a condução dos ensaios reológicos.

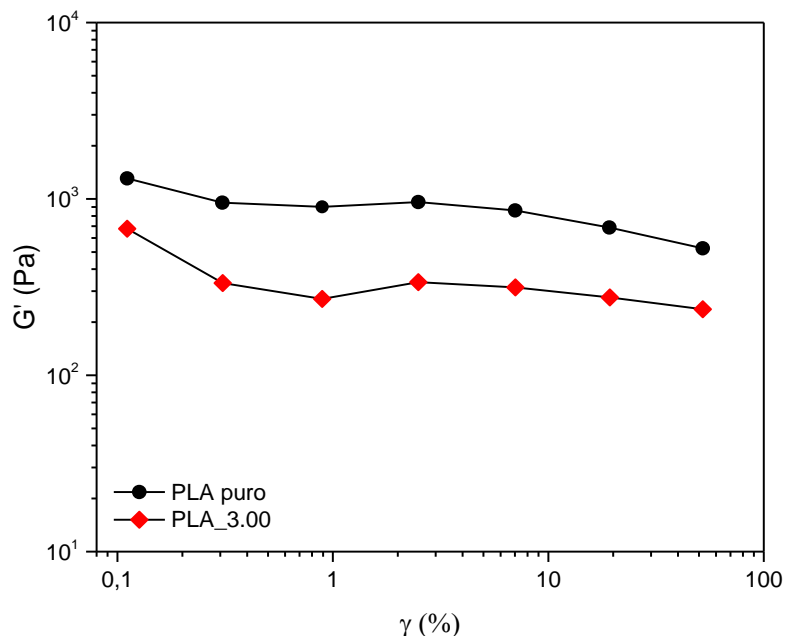


FIGURA 5.13 – Região de viscoelasticidade linear (VELR) das amostras de PLA puro e PLA contendo 3% em massa de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$.

Na reometria de placas paralelas, as propriedades reológicas são obtidas a partir de um fluxo de arraste, que no caso consiste na rotação da placa superior de diâmetro definido a uma determinada frequência angular. Dentre as propriedades reológicas, a viscosidade é um dos parâmetros mais utilizados no estudo do comportamento de materiais poliméricos, uma vez que a maioria dos processos de transformação (processamento) são conduzidos sob fluxos de cisalhamento ⁶⁶. A FIGURA 5.14 apresenta as curvas de viscosidade complexa (η^*) em função da frequência angular (ω) para as amostras de PLA puro e PLA com diferentes proporções de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$.

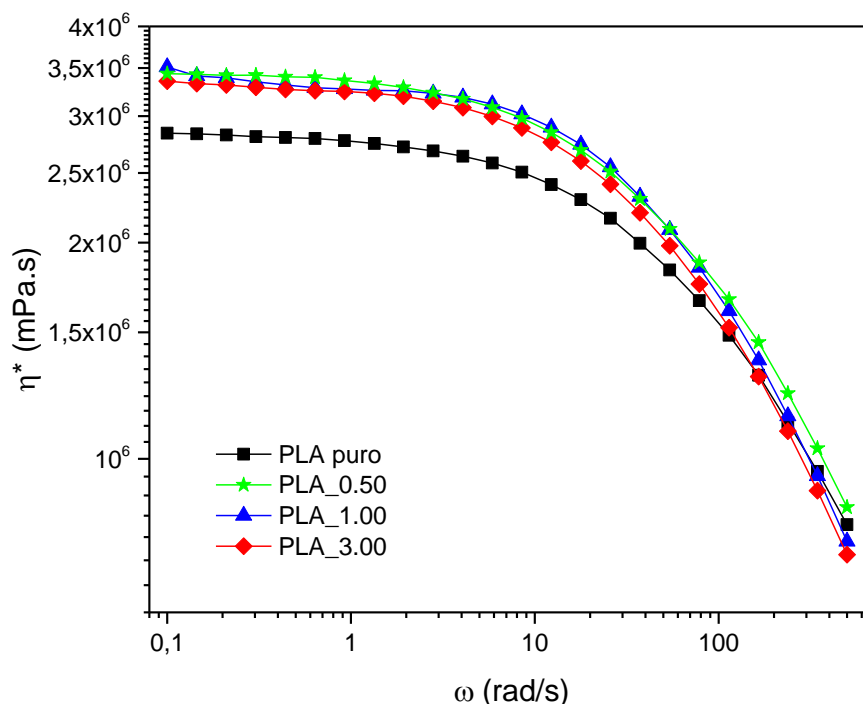


FIGURA 5.14 – Viscosidade complexa (η^*) em função da frequência angular (ω) à 190 °C e 1% de deformação.

A partir da análise de varredura de frequência angular é possível obter informações a respeito da viscosidade complexa de um material. Os valores de viscosidade complexa em função da frequência angular para materiais nanocompósito pode fornecer informações com relação a interação entre as suas componentes (polímero e partícula inorgânica).

Por essa técnica, as cadeias poliméricas são submetidas a um estiramento imposto pela taxa de cisalhamento sob o aumento da frequência angular. As cadeias macromoleculares, ao serem estiradas pelas condições impostas, tendem a voltar para o seu estado termodinamicamente mais estável, o estado emaranhado. Quando a frequência angular imposta é baixa, o estiramento dessas cadeias é mínimo e o que se observa nessas condições é a interação entre as componentes da amostra (como nanopartícula e polímero no caso do material nanocompósito). Essa resposta reológica é visualizada pelas alterações nos valores de viscosidade complexa quando menores frequências angulares são aplicadas.

Como pode ser observado na FIGURA 5.14, na região de menores frequências, houve um aumento nos valores de viscosidade complexa para todas as amostras contendo $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ quando comparados ao polímero puro. Como indicado por Sadeghipour et. al.⁶⁷, em sistemas binários (polímero-nanocarga) o aumento na viscosidade está relacionado a boa dispersão e distribuição da carga e os valores mais altos de η^* inicial podem indicar maior interação entre as nanopartículas e a matriz polimérica.

Na região de elevada frequência, as curvas de viscosidade complexa para todas as amostras tendem a convergir (FIGURA 5.14). Isso ocorre, pois, a influência das interações entre a partícula e o polímero é muito pequena em relação a influência da elevada frequência angular sobre o comportamento do material nessas condições. Logo, a resposta reológica observada nessa região é dada predominantemente pela estrutura molecular da matriz, ou seja, do polímero.

Quando ocorre uma separação entre as curvas nessa região de maiores frequências, é um indicativo de que houve alteração na estrutura macromolecular em decorrência da degradação do material. Contudo, como pode ser observado na FIGURA 5.14, a convergência entre as curvas aponta que não houve degradação do polímero com a incorporação de diferentes concentrações de nanopartículas de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, o que implica que a presença das partículas não induziu a degradação do PLA, corroborando com os resultados de DSC e TGA apresentados previamente de tal modo que, o menor valor de ΔT observados nas análises de termogravimetria não está relacionado a baixa adesão entre o polímero e a carga ou ao efeito direto da partícula no processo de degradação, mas sim com a diferença na capacidade calorífica de cada material.

A FIGURA 5.15 apresenta as curvas de módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') em função da frequência angular (ω).

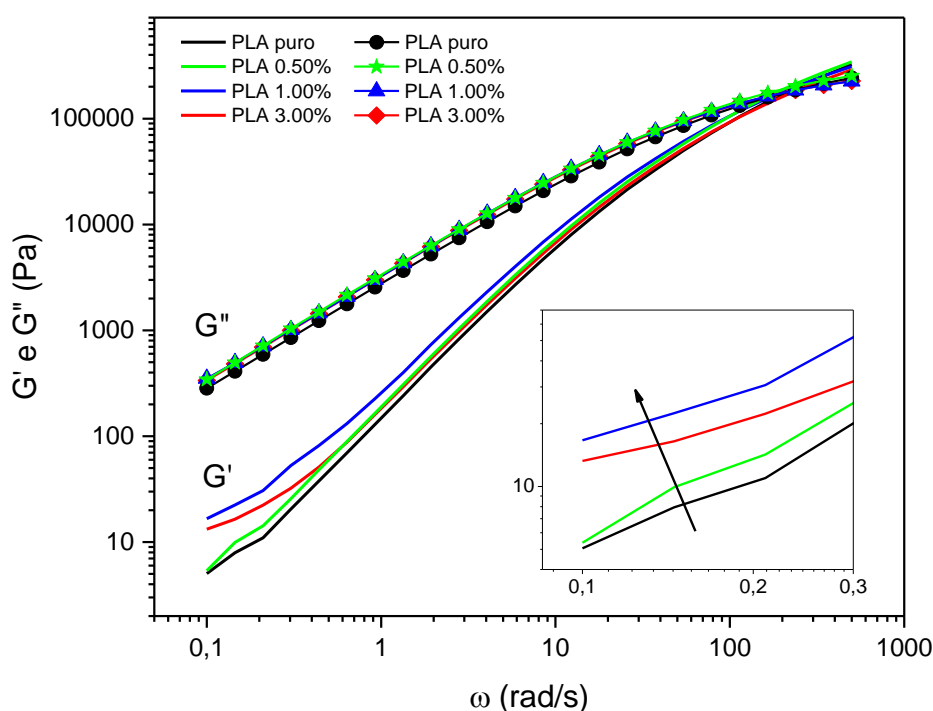


FIGURA 5.15 – Curvas de módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') em função da frequência angular (ω).

O termo G' está associado à componente elástica ou com o armazenamento de energia em cada ciclo enquanto o termo G'' está associado a

componente fora de fase com a deformação, ou seja, está relacionado à contribuição viscosa ou dissipação de energia ⁶⁵.

Como pode ser observado na FIGURA 5.15, a componente elástica (G') torna-se maior que a componente viscosa (G'') na região de maiores frequências, indicando um comportamento típico de sólido viscoelástico. Por outro lado, na região de menores frequências, em que $G'' > G'$, tem-se um comportamento de fluido viscoelástico ⁴⁹. Além disso, conforme o aumento de nanopartículas adicionadas, é observado um aumento de G' nas regiões de baixa frequência, o que pode indicar forte interação entre as nanopartículas e a matriz polimérica ⁶⁸. Como observado por Liu et. al. ⁶⁹, um aumento na concentração de nanopartículas incorporadas pode afetar a dinâmica de relaxação das cadeias poliméricas, tornando esse processo mais lento, aumentando a elasticidade do material (observado pelo aumento substancial de $G'(\omega)$).

Também é possível investigar se houve a formação de uma rede percolada por meio dos dados de reometria em regime oscilatório. O monitoramento da variação das declividades na zona terminal (quando $\omega \rightarrow 0$) das funções $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ permite avaliar o comportamento viscoelástico do nanocompósito. Por exemplo, para polímeros fundidos puros a declividade da curva $G'(\omega)$ é igual a 2 (significando que G' é proporcional a ω^2) e a inclinação da curva $G''(\omega)$ é igual a 1 (onde G'' é proporcional a ω) na zona terminal. Já em polímeros que apresentem comportamento de sólido, a declividade da curva $G'(\omega)$ é igual a zero. Desse modo, quando ocorre uma diminuição na inclinação dessas curvas, um material nanocompósito (contendo nanopartículas) passa a ter um comportamento semelhante à de um material sólido, significando que a adição de pequenas proporções de nanopartículas faz com que o polímero fundido puro passe de um comportamento de líquido para o de um sólido.

Zhao et. al. ⁷⁰ observaram que para o poliestireno (PS) puro e PS contendo baixa concentração de argila, não houve alteração das curvas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ e as amostras apresentaram um comportamento predominantemente viscoso no estado fundido ($G'' > G'$ e $G' \sim \omega^2$, $G'' \sim \omega^1$), como apresentado na FIGURA 5.16 (a). A incorporação de mais partículas à matriz polimérica resultou em uma mudança no espectro onde a declividade da curva $G'(\omega)$ diminuiu de 2 para 1 ($G' \sim \omega^1$, $G'' \sim \omega^1$) na zona terminal (região de menor frequência) (FIGURA 5.16 (b)). Conforme o aumento da incorporação de partículas, a amostra passou a apresentar um comportamento predominante de sólido ($G' > G''$) sob frequências muito baixas (FIGURA 5.16 (c)). Foi observado que a curva $G'(\omega)$ cruzou $G''(\omega)$ por duas vezes quando a concentração de partícula estava próxima à concentração crítica para formação de uma rede percolada. O primeiro cruzamento entre as curvas, que ocorre sob baixa frequência angular, é decorrente da boa interação entre o polímero e a carga na concentração estudada. Além disso, a inclinação da curva $G'(\omega)$ se aproximou de zero ($G' \sim \omega^0$) na zona terminal. Conforme aumento da frequência, o efeito dessa interação é superado e G'' volta a ser predominante.

Isso ocorre pois o sistema tem um tempo de relaxação reduzido sob elevada frequência. Na região de maior frequência, G' volta a ser maior que G'' . Se a dispersão das partículas fosse ainda maior, a curva G' passaria a ser predominantemente maior que G'' e um comportamento mais elástico seria observado, caracterizando a formação de uma rede percolada como ilustrado no esquema da FIGURA 5.16 (d). Nesse estudo, Zhao et. al.⁷⁰ concluíram que tanto o número de partículas (concentração) quanto o grau de dispersão são os principais fatores responsáveis por essas respostas viscoelásticas.

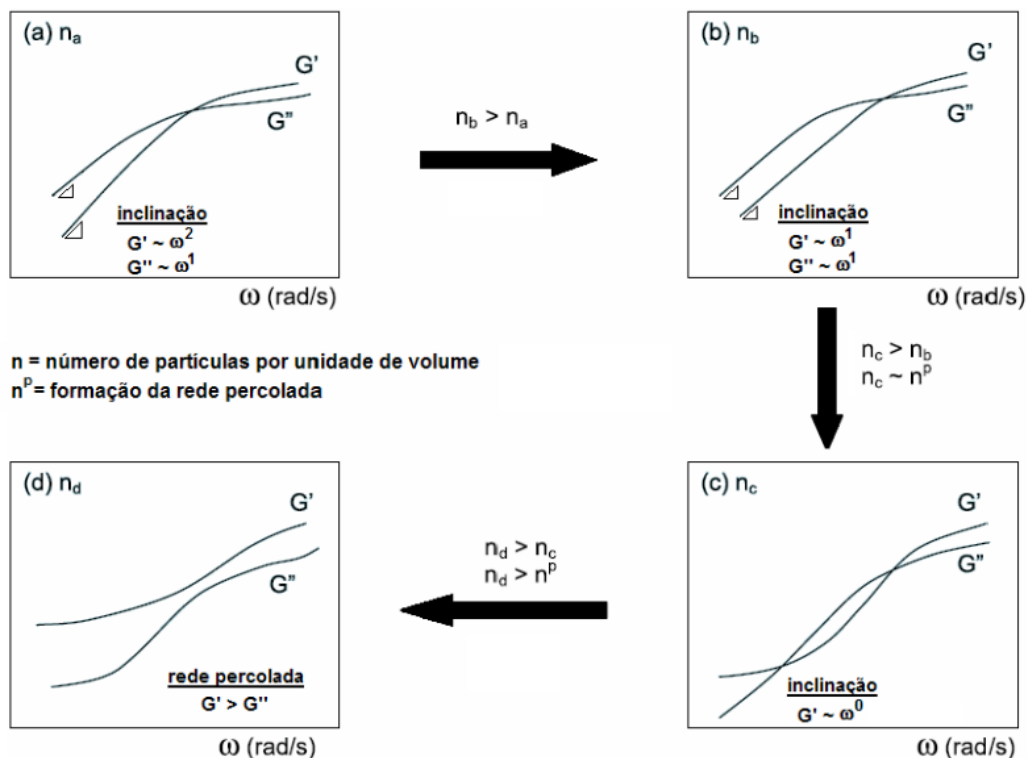


FIGURA 5.16 – Representação esquemática da resposta reológica de um nanocompósito ao aumento da concentração de partícula adicionada. Fonte: adaptado^{70,71}.

A TABELA 5.5 apresenta os valores do coeficiente angular (α) das curvas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ (FIGURA 5.15), na região correspondente ao intervalo entre 0,1 e 0,44 rad/s, ou seja, na zona terminal. Os desvios apresentados foram obtidos a partir do cálculo para obtenção do coeficiente angular.

TABELA 5.5 – Coeficiente angular (α) das curvas de G' e G'' com relação a frequência (ω) para as amostras de PLA puro e nanocompósito.

Amostra	Curva $G'(\omega^\alpha)$		Curva $G''(\omega^\alpha)$	
	R^2	α	R^2	α
PLA puro	0,980	$1,342 \pm 0,0946$	1	$0,989 \pm 0,000652$
PLA_0.50	0,991	$1,441 \pm 0,0703$	0,999	$0,993 \pm 0,00129$
PLA_1.00	0,980	$1,089 \pm 0,0775$	0,999	$0,964 \pm 0,00595$
PLA_3.00	0,974	$0,912 \pm 0,0737$	1	$0,982 \pm 0,000989$

Como pode ser observado, a inclinação da curva de $G'(\omega)$ diminui conforme a concentração de partícula incorporada aumenta. A inclinação da curva de $G''(\omega)$, por sua vez, permanece praticamente inalterada e portanto, não é influenciada pelas concentrações de partícula.

A diminuição na inclinação de G' sugere que há uma boa interação entre o polímero e a partícula e que, se a análise fosse realizada em frequências muito mais baixas do que as utilizadas, seria possível visualizar o segundo cruzamento entre as curvas na região da zona terminal.

5.5 - Avaliação das modificações químicas provocadas pela exposição ao plasma de oxigênio

A tendência que um líquido apresenta de espalhar-se ou aderir-se sobre uma superfície sólida na presença de outra fase imiscível (como o ar) é denominada molhabilidade e essa depende das forças adesivas que ocorrem entre um sólido e um líquido e das forças coesivas no líquido. As forças de adesão, correspondem às forças atrativas presentes entre as moléculas de um líquido e uma superfície sólida, enquanto as forças de coesão, são as forças atrativas presentes entre as moléculas de um líquido.

Assim, quando um líquido se espalha completamente sobre a superfície de um sólido, tem-se que as forças de coesão líquido/líquido são consideravelmente menores que as forças de adesão sólido/líquido e, portanto, o líquido é capaz de molhar o sólido completamente. Por outro lado, se o líquido não se espalha completamente sobre a superfície de um sólido, forma-se uma gota com um ângulo de contato (θ) entre o líquido (gota) e a superfície sólida. Esse ângulo de contato (θ) representa uma medida quantitativa do processo de molhabilidade (FIGURA 5.17 (a)).

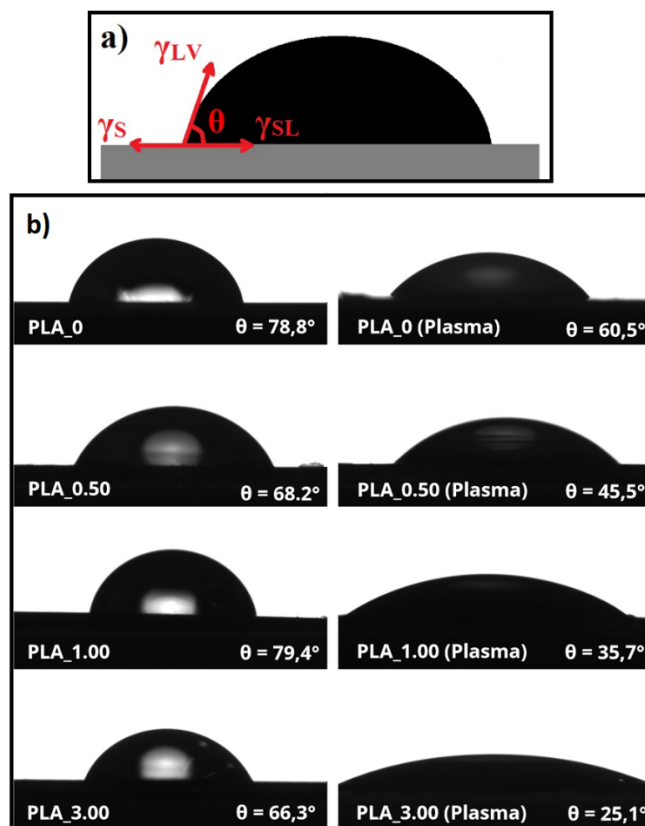


FIGURA 5.17 – a) Representação da medição do ângulo de contato (θ) entre uma gota líquida e uma superfície sólida e b) ângulo de contato entre os compósitos (sem e com modificação a plasma) e a água, bem como seus respectivos valores.

Na FIGURA 5.17 (a), γ_s , γ_{LV} e γ_{SL} são respectivamente a energia superficial do sólido, do líquido em equilíbrio com o vapor e a energia de interface do sólido com o líquido.

Considerando que a gota esteja em equilíbrio, pode-se determinar o ângulo de contato (θ) por meio da relação entre as energias das três interfaces segundo a equação de Young (equação 5.5.1).

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos(\theta) \quad (\text{Eq. 5.5.1})$$

O trabalho de adesão entre o sólido e o líquido (W_a) pode ser expressa pela equação de Dupré (equação 5.5.2).

$$W_a = \gamma_{LV} + \gamma_s - \gamma_{SL} \quad (\text{Eq. 5.5.2})$$

Combinando-se as equações (5.5.1) e (5.5.2), obtém-se a equação de Young-Dupré (equação 5.5.3).

$$W_a = \gamma_{LV}(\cos(\theta) + 1) \quad (\text{Eq. 5.5.3})$$

Os valores de ângulo de contato para as amostras de PLA e PLA contendo diferentes concentrações de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, sem tratamento e com tratamento de exposição a plasma de oxigênio por 5 minutos, utilizando água

deionizada e diiodometano como líquido sonda, podem ser observados na FIGURA 5.18 (a) e (b) respectivamente.

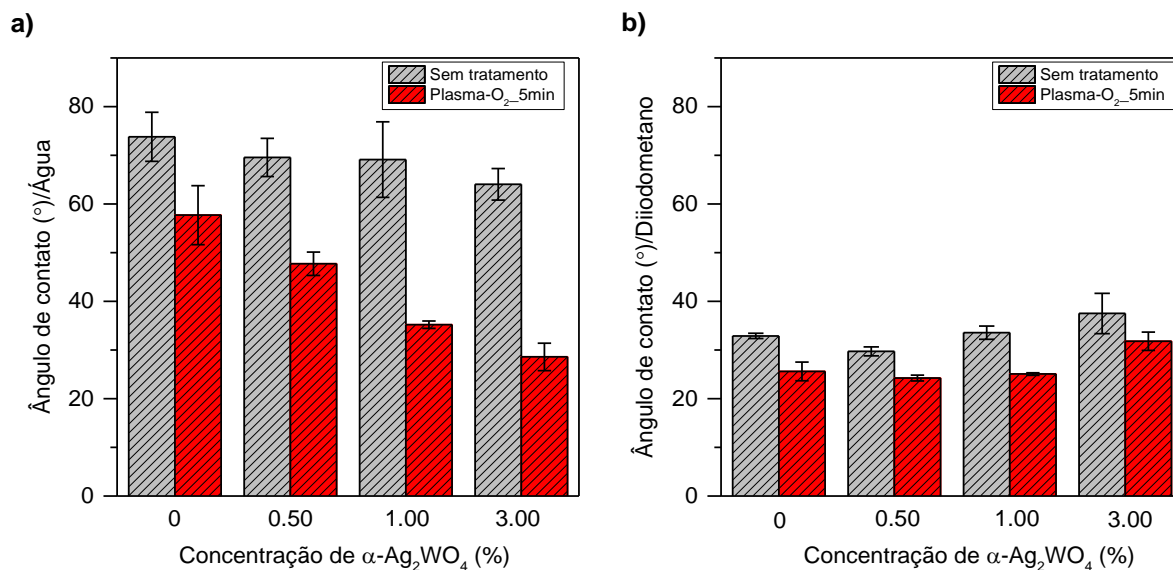


FIGURA 5.18 – Resultados de ângulo de contato para as amostras de PLA com diferentes concentrações de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ tratadas por plasma *etching*, utilizando como líquido sonda: a) água e b) diiodometano.

Analisando os resultados obtidos para as amostras sem a influência do tratamento a plasma, observa-se que a superfície do filme de PLA puro apresenta um caráter hidrofóbico quando em contato com o líquido polar (água) (FIGURA 5.18 (a)) devido à baixa molhabilidade superficial e menor interação superfície-líquido comprovada pelo valor do ângulo de contato ($\theta = 73,8^\circ$). Por outro lado, para líquidos apolares (diiodometano) observa-se uma maior interação entre líquido-superfície o que leva a uma alta molhabilidade superficial e baixo ângulo de contato como apresentado na FIGURA 5.18 (b).

De acordo com a literatura ⁹, o caráter hidrofóbico do PLA (cujo ângulo de contato com a água varia em torno de 70 a 80°), pode propiciar a adsorção de proteínas que por sua vez pode promover a adesão de bactérias. Desse modo, dependendo da aplicabilidade a que se deseja destinar o material, modificações superficiais, como exposição a plasma, podem ser implementadas a fim de se aumentar a biocompatibilidade e as propriedades bactericidas na interface.

O efeito na molhabilidade das superfícies dos filmes de nanocompósito de PLA quando o tratamento a plasma é empregado pode ser observado nas FIGURAS 5.17 e 5.18. Quando as amostras são submetidas a cinco minutos de exposição a plasma de oxigênio, observa-se uma diminuição do ângulo de contato, quando comparada as amostras sem tratamento, tanto para líquidos polares (FIGURA 5.18 (a)) quanto apolares (FIGURA 5.18 (b)), indicando um aumento da molhabilidade e melhor interação sólido-líquido que pode ser explicado devido a modificações químicas, como a incorporação de

grupos funcionais na superfície do compósito. Esse aumento na hidrofiliicidade da superfície de filmes de PLA tratados a plasma de oxigênio foi observado em vários estudos ^{9,72,73}.

Além disso, a partir dos dados de ângulo de contato, é possível observar que há uma relação direta entre a diminuição do ângulo de contato com o tratamento a plasma e a incorporação de diferentes concentrações de tungstato de prata. Conforme o aumento na concentração de partículas, é possível observar uma maior diminuição no ângulo de contato com água para as amostras tratadas quando comparada a suas equivalentes não tratadas, e essa diminuição é maior quando comparada a do polímero puro. Essa característica é um indício de que o tratamento a plasma é capaz de expor as partículas que usualmente se encontram recobertas pela matriz polimérica, logo, o efeito *etching* promove a lixiviação da superfície expondo essas partículas. Como resultado, uma diminuição no ângulo de contato com o líquido polar (água) é observada conforme aumento de concentração de nanopartículas incorporadas. Entretanto, é preciso ressaltar que o caráter hidrofílico adquirido por meio da exposição da superfície ao plasma de oxigênio não é permanente ⁹.

No interior de um líquido, os átomos e moléculas que o compõe movem-se livremente a fim de ocuparem uma posição de menor energia potencial (princípio de mínima energia), ou seja, em que as forças de atração e repulsão, que agem em todas as direções, possam estar em equilíbrio. Na superfície, entretanto, os átomos e moléculas exibem forças direcionadas apenas para o interior do líquido (FIGURA 5.19). Por esta razão, as superfícies são sempre as regiões de maior energia. A diferença entre as energias das espécies na parte mais superficial e na parte interna do líquido é denominada tensão superficial.

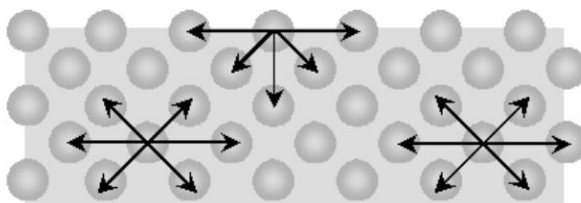


FIGURA 5.19 – Representação das forças atuando sob os átomos ou moléculas da superfície e do interior de um material. Fonte: ⁷⁴.

Fowkes⁷⁵ propôs que a energia de superfície poderia ser determinada por meio da soma das contribuições de interações polares (γ^p) e dispersivas (γ^d) (equação 5.5.4).

$$\gamma = \gamma^p + \gamma^d \quad (\text{Eq. 5.5.4})$$

Fowkes⁷⁵ considerava que apenas as interações dispersivas contribuíam para o trabalho de adesão conforme a equação 5.5.5.

$$W_a = 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2} \quad (\text{Eq. 5.5.5})$$

Com isso, a equação de Young-Dupré também pode ser representada pela equação 5.5.6.

$$\gamma_l(\cos(\theta) + 1) = 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2} \quad (\text{Eq. 5.5.6})$$

Owens e Wendt⁷⁶ estenderam a equação de Fowkes de modo a considerar as componentes polares (equação 5.5.7).

$$W_a = 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_l^p)^{1/2} \quad (\text{Eq. 5.5.7})$$

Essa equação combinada à de Young-Dupré, resulta na equação 5.5.8.

$$\gamma_l(\cos(\theta) + 1) = 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_l^p)^{1/2} \quad (\text{Eq. 5.5.8})$$

Souheng Wu⁵¹ propôs uma equação aproximada para o cálculo da tensão superficial de superfícies poliméricas (equação 5.5.9), baseando-se em média harmônica.

$$\gamma_l(\cos(\theta) + 1) = \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (\text{Eq. 5.5.9})$$

Para se determinar a tensão superficial e as componentes polares e dispersivas dos filmes de nanocompósito de PLA/ α -Ag₂WO₄ com e sem tratamento à plasma de oxigênio, utilizou-se a equação de Souhen Wu (equação 5.5.9) substituindo-se os valores de ângulo de contato que foram obtidos por meio das medidas em goniômetro e os valores tabelados de tensão superficial e das componentes polares e dispersivas dos líquidos sonda (água e diiodometano)⁷⁷ apresentados na TABELA 5.6.

TABELA 5.6 – Tensão superficial e as componentes polares e dispersivas dos líquidos sonda (água e diiodometano).

Líquido Sonda	γ_l (mN/m)	γ_l^d (mN/m)	γ_l^p (mN/m)
Água	72,8	21,8	51,0
Diiodometano	50,8	0	50,8

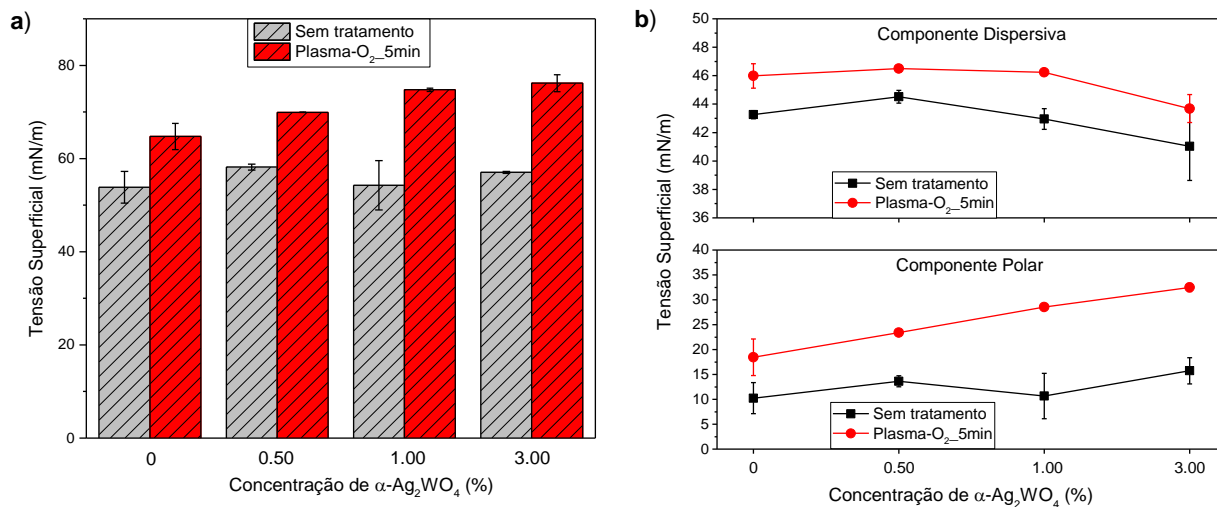


FIGURA 5.20 – a) Tensão superficial e b) Componentes polares e dispersivas dos filmes de PLA contendo diferentes concentrações mássicas de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ com e sem tratamento a plasma de oxigênio.

Quando a superfície dos filmes de nanocompósito é exposta a plasma de oxigênio, observa-se que a tensão superficial apresenta uma tendência a aumentar (FIGURA 5.20 (a)) conforme mais partículas são incorporadas. Esse aumento sugere que possa ter havido incorporação de grupos polares na superfície resultante do tratamento a plasma. Além disso, a componente dispersiva das amostras tratadas (FIGURA 5.20 (b)) aparenta não ser influenciada pelas diferentes concentrações de partícula. Entretanto, a componente polar aumenta conforme maior concentração de partícula incorporada quando a superfície dos filmes é exposta ao plasma. Com isso, o aumento observado nos valores de tensão superficial para as amostras tratadas se deve principalmente a esse aumento da componente polar conforme maior concentração de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, uma vez que a componente dispersiva permaneceu praticamente constante. Esses resultados apontam que, o aumento observado na tensão superficial das amostras tratadas a plasma se deve as partículas mais expostas sob a superfície dos filmes por conta do efeito *etching* do plasma, o que faz com que a densidade eletrônica na superfície seja modificada fazendo com que ela se torne eletricamente mais carregada.

Ademais, como pode ser observado na FIGURA 5.20 (b), houve um aumento nos valores das componentes polares (γ_s^p) e dispersivas (γ_s^d) para todas as amostras submetidas ao tratamento a plasma quando comparado àquelas não tratadas, sendo esta última maior, em magnitude, que as componentes polares.

A FIGURA 5.21 apresenta o espectro de transmitância na região do infravermelho em modo refletância atenuada (FTIR-ATR) das amostras de filmes de nanocompósito de PLA com e sem tratamento a plasma de oxigênio.

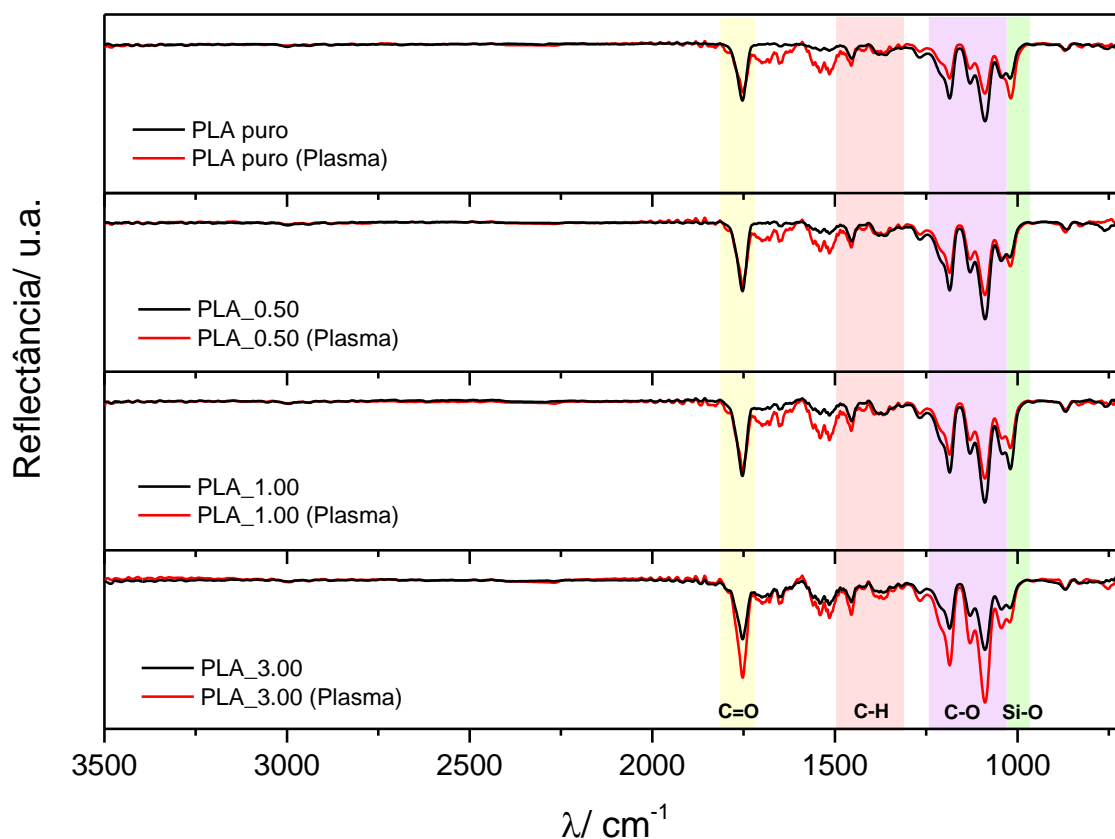


FIGURA 5.21 – Espectros normalizados de FTIR-ATR para as amostras de filmes de PLA sem (curvas em preto) e com (curvas em vermelho) tratamento por plasma de oxigênio.

Para todas as amostras, com e sem tratamento à plasma de oxigênio, é possível identificar as seguintes regiões de transmitância: estiramento -C=O em 1753 cm^{-1} , frequências de deformação angular associadas ao modo de vibração assimétrico de -CH_3 em 1454 cm^{-1} , em 1267 cm^{-1} tem-se a deformação CH e estiramento COC, deformação axial assimétrica e simétrica COC em 1186 cm^{-1} e 1089 cm^{-1} , em 1130 cm^{-1} deformação angular assimétrica -CH_3 , estiramento C- CH_3 em 1043 cm^{-1} e estiramento C-COO em 868 cm^{-1} ^{78,79}. Todas essas regiões são características da matriz polimérica. Devido às baixas concentrações de partículas incorporadas à matriz, não foi possível observar as bandas referentes ao $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. Contudo, em 1020 cm^{-1} é possível observar uma banda referente ao modo vibracional Si-O decorrente da presença de talco na composição dos *pellets* de PLA como relatado anteriormente⁸⁰. A intensidade dessa banda para as amostras de PLA puro, 0,5 e 3% torna-se mais proeminente com a exposição ao plasma, sendo um indicativo de que o tratamento é capaz de expor essas partículas na superfície.

Armentano et. al.⁸¹ empregaram a análise de FTIR-ATR para avaliar a incorporação de grupos funcionais na superfície de filmes de PLA puro tratadas por cinco minutos à plasma de oxigênio. Foi relatado que os espectros das amostras de PLA apresentaram diferenças mínimas entre aquela que passou pelo tratamento de superfície e a que não foi exposta à plasma. Com isso, os autores concluíram que a modificação à plasma de oxigênio não afetou as propriedades de *bulk* de suas amostras, uma vez que os picos característicos da matriz polimérica foram mantidos. Semelhantemente, Luque-Agudo et. al.⁹, ao estudarem o efeito de dez minutos de tratamento a plasma de oxigênio de baixa pressão sob as propriedades de superfície de filmes de PLA, relataram que as bandas apresentadas pelo espectro de FTIR da amostra tratada a plasma eram as mesmas que as apresentadas no espectro da amostra não tratada.

Neste trabalho, os modos vibracionais característicos da matriz de PLA são os mesmos em todas as amostras, indicando que não houve formação de ligação diferente daquelas já presentes na matriz com a exposição ao plasma. Isso ocorre pois, o tratamento a plasma atinge as camadas atômicas mais externas da superfície de um material (até 10 nm) sem interferir nas propriedades de *bulk*²⁵ e a técnica de FTIR-ATR obtém espectros a partir de 100 nm de profundidade da superfície⁷³, logo, mudanças realizadas nas camadas atômicas mais externas (superficiais) podem não ser detectadas. Além disso, as espécies formadas pela reação do plasma de oxigênio com os sítios ativos da cadeia polimérica (PLA) irão exibir em sua estrutura grupos funcionais já presentes na matriz⁹, como grupos carbonila e carboxila. Nessas condições, portanto, ainda que sejam formadas novas espécies em decorrência do plasma de oxigênio, o espectro dos filmes pode permanecer inalterado.

Para as amostras de PLA puro e PLA contendo 0,5 e 1% em massa de α -Ag₂WO₄ é possível observar uma ligeira diminuição na intensidade da banda referente ao estiramento C=O e um aumento na intensidade dessa mesma banda para a amostra de PLA contendo 3% em massa de partícula. Hirotzu et. al.⁷² relataram que a diminuição na intensidade da banda referente ao estiramento C=O pode estar relacionada a clivagem do grupo ester e a separação da carbonila das cadeias de PLA devido ao efeito *etching* do plasma. Por outro lado, um aumento na intensidade da banda C=O após exposição ao plasma pode ser um indicativo de que processos oxidativos ocorreram na superfície⁸². Contudo, como mencionado anteriormente, a técnica de FTIR-ATR pode não ser a mais adequada para uma investigação mais precisa e detalhada das modificações químicas provocadas pelo plasma na superfície devido as limitações no alcance da técnica.

Por fim, os espectros de FTIR-ATR obtidos neste trabalho (FIGURA 5.21) indicam que não houve deslocamento e/ou alargamento/estreitamento das bandas tanto para as amostras tratadas quanto para as não tratadas independentemente da concentração de partícula incorporada quando comparadas ao polímero puro. O deslocamento da banda em materiais

compósito é um indicativo de miscibilidade e de interação química entre os materiais que o constituem, isto é, o polímero e a carga, podendo estar associado a mudanças na estrutura cristalina^{7,83-85}. Logo, neste trabalho, a interação observada previamente nos ensaios de reologia por meio do aumento nos valores de viscosidade complexa pode estar mais associada a uma interação física do que química entre as componentes.

A análise de XPS foi utilizada para se obter uma análise química mais detalhada da superfície das amostras, uma vez que essa técnica é capaz de extrair informações em uma escala nanométrica em relação a camada mais externa que compõe a superfície ou mais especificamente próximo a 50 Å de profundidade⁷³. A FIGURA 5.22 apresenta os espectros de XPS para o nível 1s do carbono (C 1s) e do oxigênio (O 1s) das amostras tratadas e não tratadas.

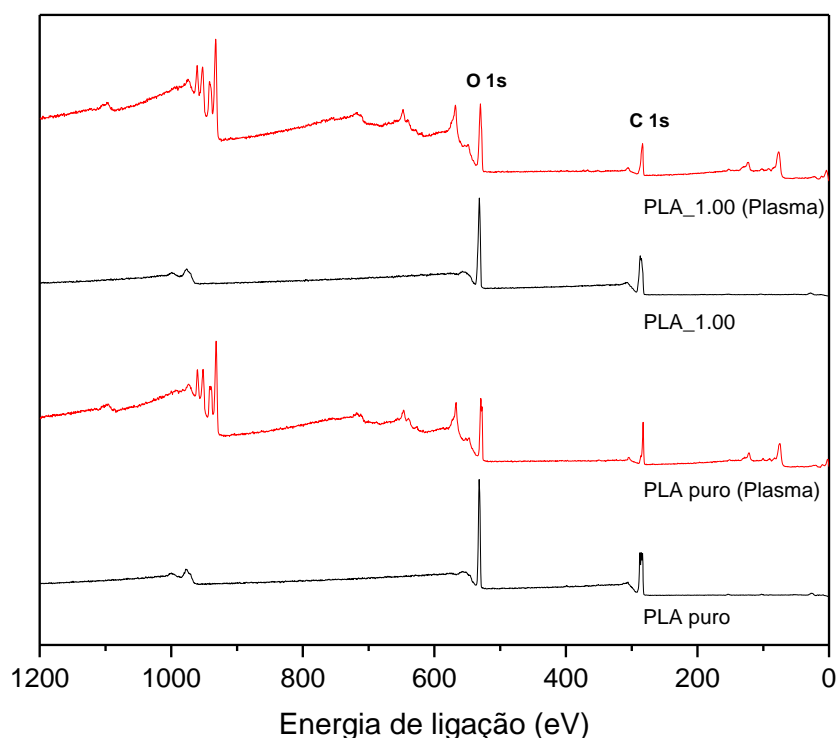


FIGURA 5.22 – Espectro de XPS (*survey*) para os níveis 1s do carbono e 1s do oxigênio das amostras de PLA puro e PLA contendo 1% em massa de α -Ag₂WO₄, com e sem tratamento a plasma de oxigênio.

Como pode ser observado em mais detalhes na FIGURA 5.23 (a) e (b), para as amostras sem tratamento, o pico de C 1s, ao ser deconvoluído, apresenta três componentes referentes aos grupos C-C e C-H em 283 eV, C-O em aproximadamente 285 eV e C=O em 287 eV e estão de acordo com a literatura⁸². A concentração dessas componentes, apresentada na TABELA 5.7, é estimada a partir da área sob cada curva respectiva. Além disso, os dados de XPS sugerem

que a composição química do PLA (com e sem partícula) tratado a plasma foi preservada, aparentemente não havendo formação de ligações diferentes daquelas pré-existentes na matriz.

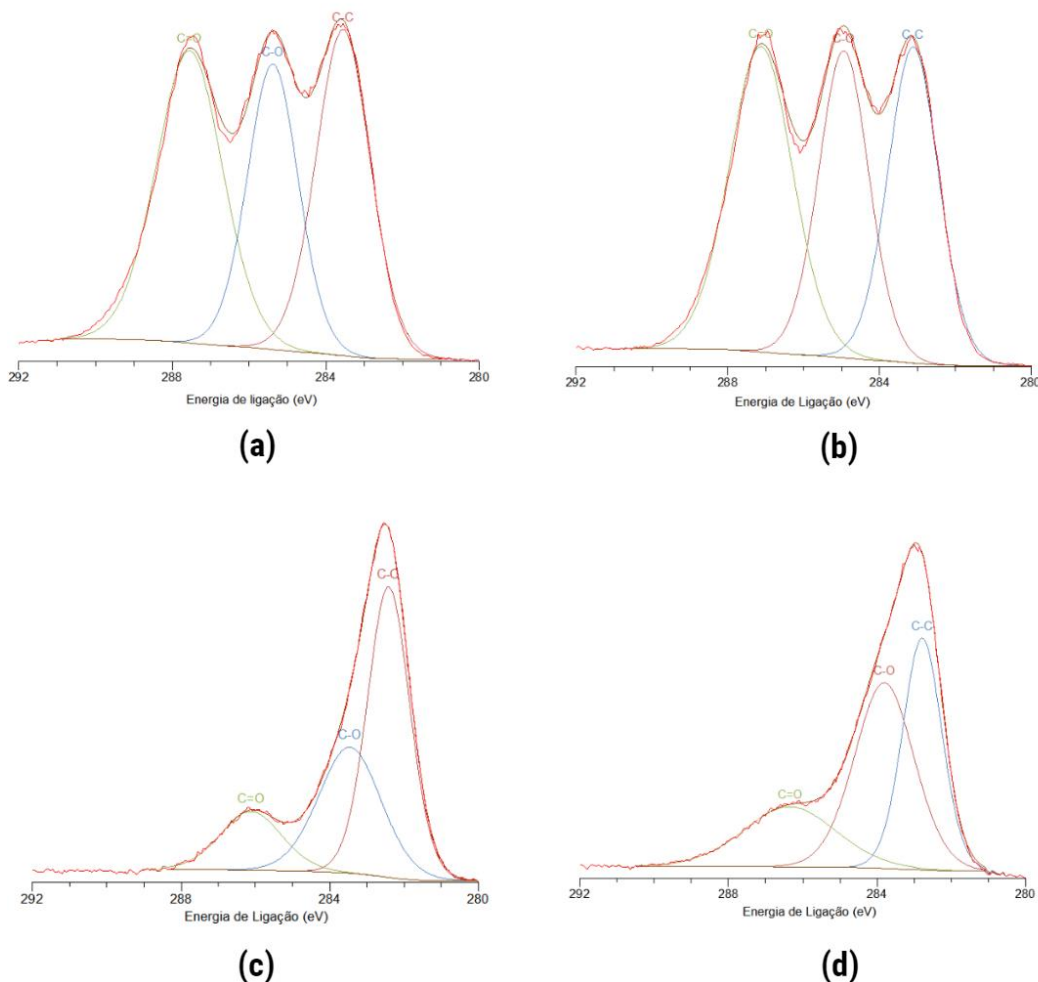


FIGURA 5.23 – Deconvolução do pico C1s para a amostra de filmes de a) PLA puro sem tratamento, b) PLA contendo 1% em massa de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ sem tratamento, c) PLA puro tratado a plasma de oxigênio e d) PLA contendo 1% em massa de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ tratado a plasma de oxigênio.

O espectro do nível 1s do oxigênio (FIGURA 5.24) é decomposto em outras duas componentes referentes as ligações C-O e C=O. Para as amostras que não passaram pelo tratamento a plasma (FIGURA 5.24 (a) e (b)), os picos em aproximadamente 532 eV, no espectro do nível 1s do oxigênio, são referentes aos átomos de oxigênio da ligação C-O. Nas amostras tratadas (FIGURA 5.24 (c) e (d)), este pico encontra-se em 530 eV. Os picos relacionados as ligações C=O encontram-se em 530 eV para as amostras não tratadas e em 527 eV para as amostras tratadas a plasma.

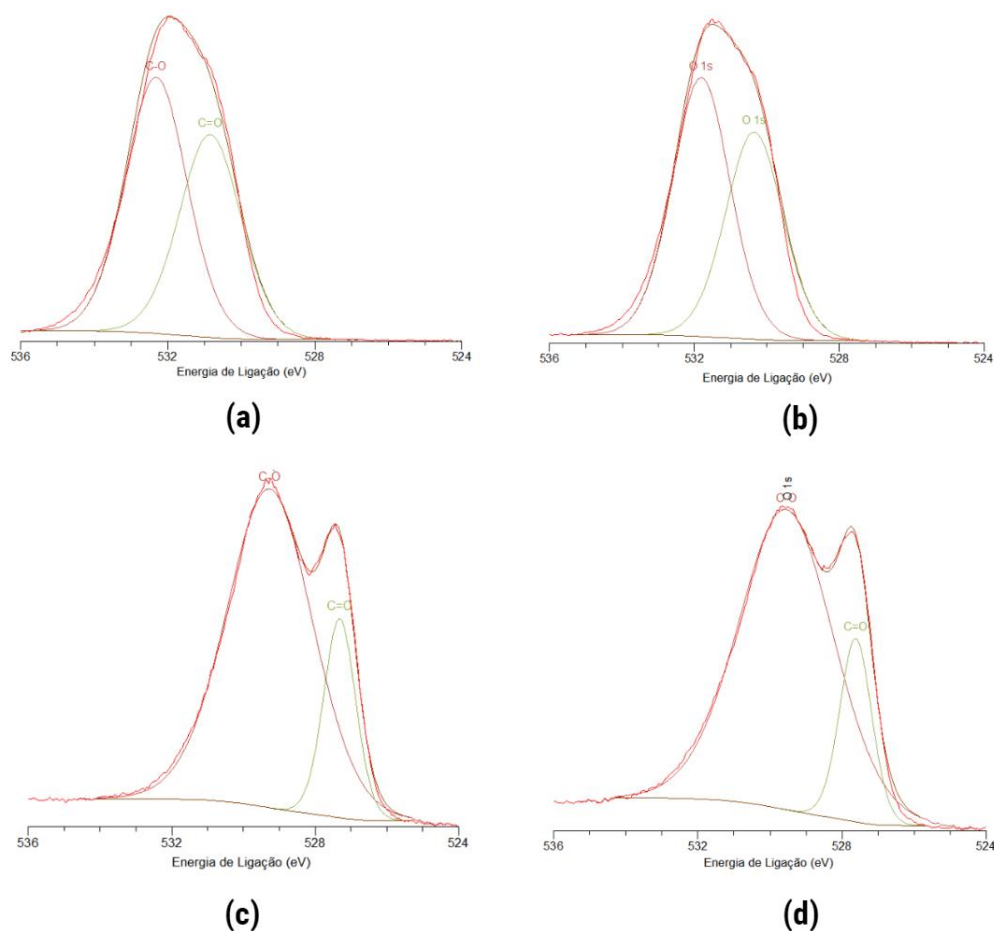


FIGURA 5.24 – Deconvolução do pico O1s para a amostra de filmes de a) PLA puro sem tratamento, b) PLA contendo 1% em massa de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ sem tratamento, c) PLA puro tratado a plasma de oxigênio e d) PLA contendo 1% em massa de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ tratado a plasma de oxigênio.

A TABELA 5.7 apresenta as concentrações dos átomos presentes na amostra e a razão entre os átomos de oxigênio e carbono (O/C). Para o cálculo de O/C, descontou-se a formação de óxido de cobre e a presença de outros contaminantes. A presença de cobre deve-se a uma contaminação por parte do eletrodo, constituído de cobre, utilizado no reator a plasma.

TABELA 5.7 – Composição atômica dos elementos presentes na superfície das amostras de PLA.

Amostra	Composição atômica (%)					
	C	O	N	Cu	Ag	O/C
PLA puro	67,31	32,36	0,33	-	-	0,48
PLA puro (Plasma)	53,73	37,61	-	3,66	-	0,70
PLA_1.00	66,27	33,73	-	-	-	0,51
PLA_1.00 (Plasma)	53,43	39,57	-	6,93	0,07	0,74

Como pode ser observado na TABELA 5.7, houve uma alteração na concentração dos elementos presentes no PLA, com aumento na concentração de

átomos de oxigênio e uma diminuição na concentração de átomos de carbono quando o tratamento a plasma foi aplicado sobre a superfície dos filmes, o que afeta diretamente na razão O/C observada. Essas alterações nas concentrações atômicas estão associadas a processos de oxidação e quebra da cadeia (degradação) polimérica durante a exposição ao plasma *etching* de oxigênio⁸². Esses processos podem ser observados na FIGURA 5.25. O aumento da razão O/C com o tratamento a plasma é um indicativo de que os processos oxidativos são predominantes em relação aos degradativos (cisão de cadeia) sobre a superfície dos filmes de PLA com e sem partícula.

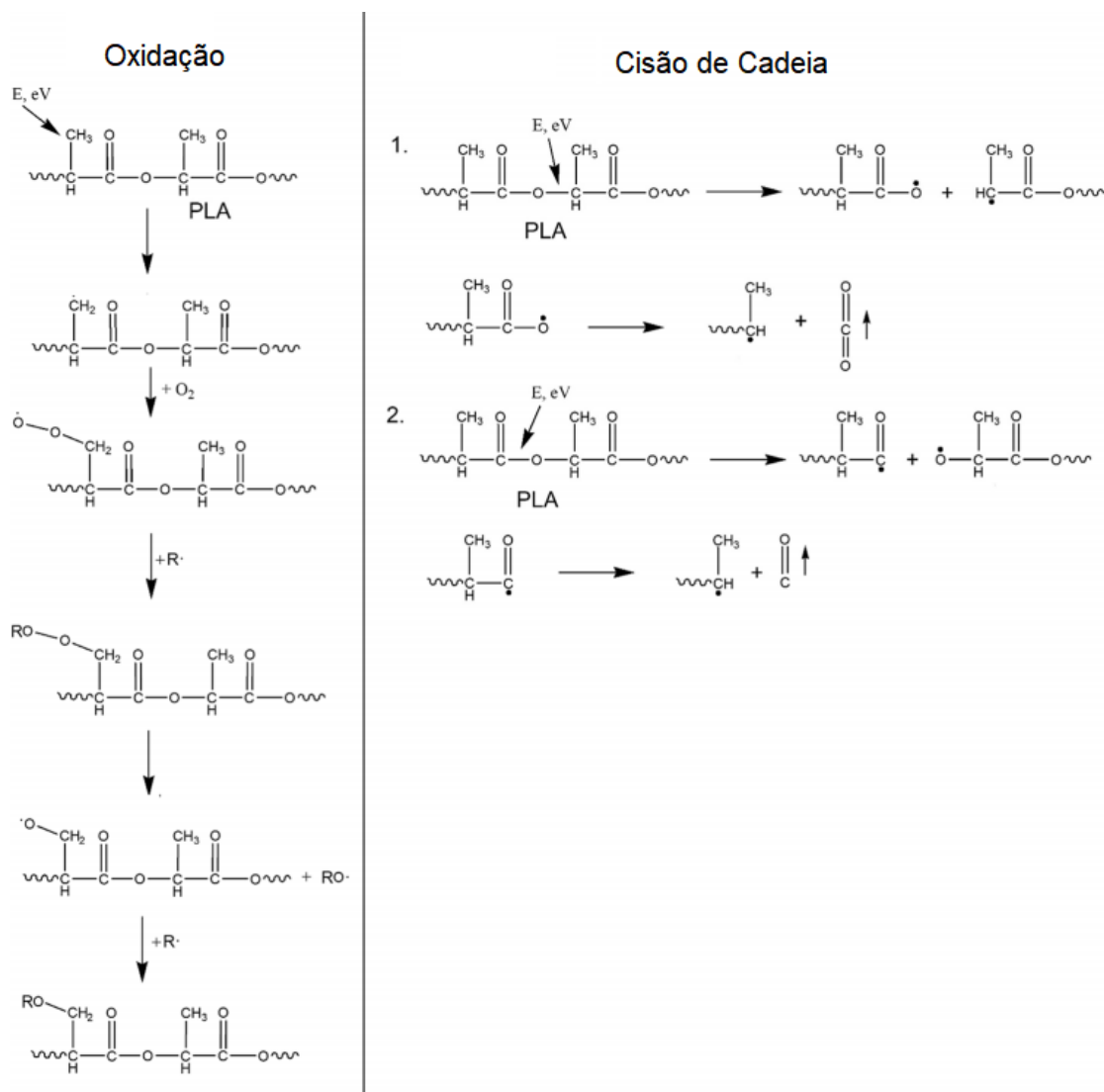


FIGURA 5.25 – Processos de oxidação e cisão de cadeia (mecanismo 1 e 2) do PLA durante o tratamento a plasma. Fonte: Adaptado⁸².

Como relatado anteriormente, durante o plasma *etching* pode ocorrer a remoção superficial do material por meio do bombardeamento químico das espécies que compõe o plasma com a consequente formação de grupos voláteis que são eliminados pelo sistema de vácuo. Essa remoção pode ser observada pela diminuição na composição de carbono após o tratamento (TABELA 5.7), indicando que houve quebra de ligação nas cadeias de PLA.

A presença de átomos de prata foi observada somente na amostra tratada a plasma contendo 1% em massa de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ (FIGURA 5.26), indicando que a remoção superficial das cadeias poliméricas pelo efeito *etching* pode expor as nanopartículas que usualmente encontram-se encobertas pela matriz, alterando a proporção de átomos eletronegativos na superfície, o que resulta em uma diminuição no ângulo de contato, como observado anteriormente. Resultados semelhantes foram relatados por Laput et al.⁸² em que uma redução no ângulo de contato com o líquido polar (água) foi observada para amostras de PLA contendo hidroxiapatita após o compósito ter sido exposto a plasma de argônio.

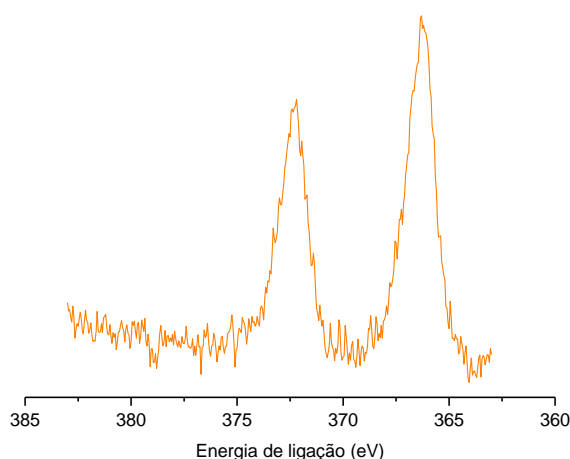


FIGURA 5.26 – Espectro de alta resolução do pico Ag 3d da amostra de PLA contendo 1% em massa de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$.

A TABELA 5.8 apresenta a porcentagem de grupos funcionais presentes na superfície das amostras tratadas e não tratadas a plasma de oxigênio. Como pode ser observado, não houve alterações significativas entre as amostras não tratadas, indicando que a presença da partícula não influencia na composição química da superfície. Entretanto, mudanças significativas podem ser observadas quando as amostras são submetidas ao tratamento a plasma, como redução na quantidade de ligações C=O (devido a formação de voláteis pela cisão de cadeia) e aumento de ligações do tipo C-O para ambas as componentes (C1s e O1s), sendo essas alterações mais significativas para a componente O1s. O aumento substancial de ligações do tipo C-O, ainda que tenha havido diminuição das ligações C=O, pode justificar o aumento na hidroflicidade observado nos resultados da análise de ângulo de contato para o polímero puro. Resultados semelhantes foram relatados por Alves et. al.⁷³ nos quais foram observados aumento de ligações C-O e diminuição de ligações C=O em amostras de filmes de PLA tratados a plasma de oxigênio.

Além disso, houve um aumento de ligações entre carbono (C-C) da componente C1s, sendo esse aumento mais expressivo para as amostras que não continham partícula.

TABELA 5.8 – Componentes presentes na superfície das amostras de PLA.

Amostra	Componentes C 1s (%)			Componentes O 1s (%)	
	C-O	C=O	C-C	C-O	C=O
PLA puro	28,14	37,54	34,32	55,81	44,19
PLA puro (Plasma)	33,12	15,10	51,79	81,12	18,88
PLA_1.00	30,40	38,10	31,50	55,54	44,46
PLA_1.00 (Plasma)	43,03	21,58	35,38	82,90	17,10

5.6 - Avaliação das modificações morfológicas provocadas pela exposição ao plasma de oxigênio

Com o intuito de verificar as alterações provocadas pelo plasma na morfologia da superfície dos filmes, foram realizadas análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A FIGURA 5.27 apresenta as micrografias das superfícies dos filmes de PLA e PLA/ α -Ag₂WO₄ com e sem tratamento a plasma. Os resultados apresentados na literatura apontam que a exposição da superfície de polímeros ao plasma promove um aumento na rugosidade superficial^{72,86,87}. Como pode ser observado a partir dos resultados obtidos neste trabalho, a superfície dos filmes não tratados é mais homogênea e uniforme quando comparada a superfície dos filmes expostos ao plasma, que apresentam uma superfície mais rugosa e irregular.

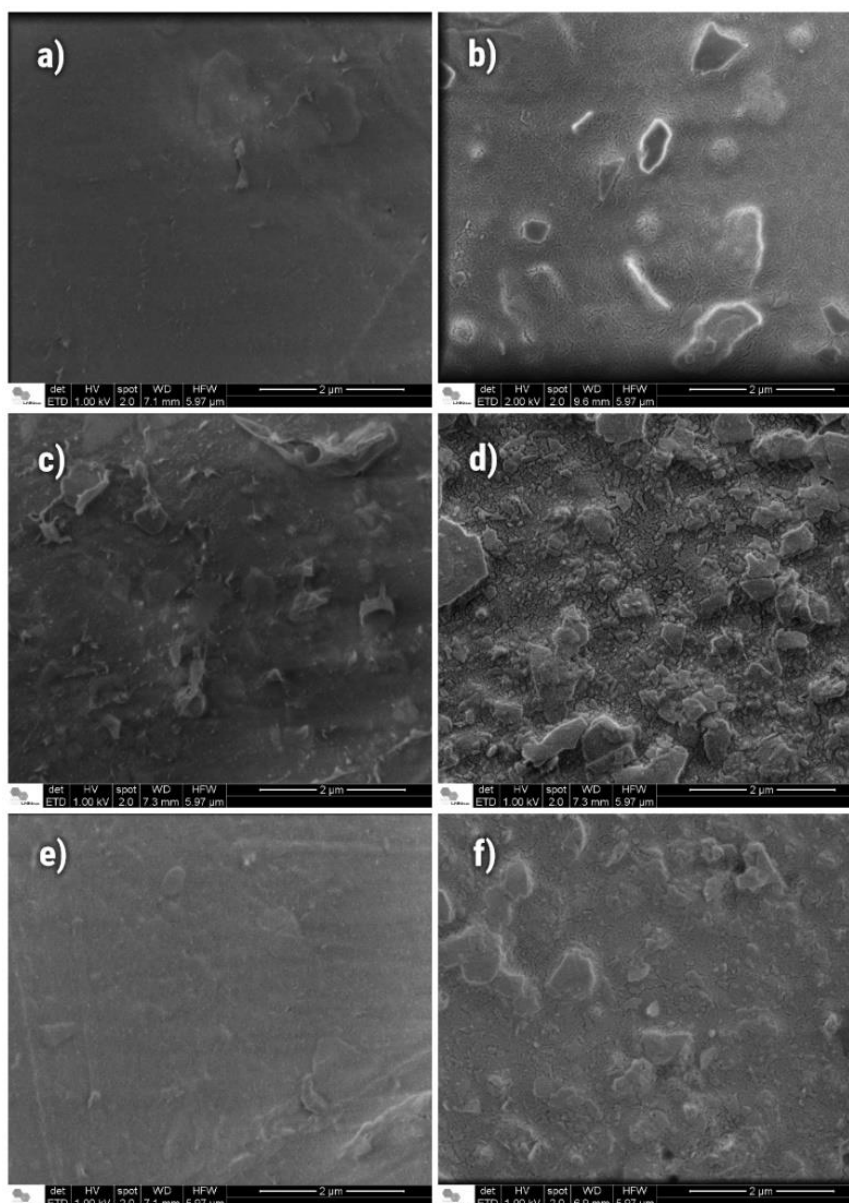


FIGURA 5.27 – Imagens obtidas por MEV das amostras de filmes de PLA a) puro, b) puro tratado a plasma, c) contendo 1% em massa de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, d) contendo 1% de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ tratado a plasma, e) contendo 3% em massa de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e f) contendo 3% de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ tratado plasma.

O aumento da rugosidade superficial decorre do efeito *etching* do plasma (FIGURA 5.27) que, além da funcionalização, pode provocar quebra de ligações, cisão de cadeia, degradação química e remoção física de fragmentos de baixa massa molar^{15,88}. A intensidade desse efeito depende da natureza do gás utilizado na formação do plasma¹⁵.

A FIGURA 5.28 apresenta as micrografias obtidas a partir das análises de microscopia de força atômica (AFM) das amostras de nanocompósito de PLA/ $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ sem tratamento e com tratamento a plasma de oxigênio. Como

verificado por Cruz et. al.⁸⁹, a exposição da superfície de filmes poliméricos ao plasma *etching* promove um aumento na nanorugosidade superficial.

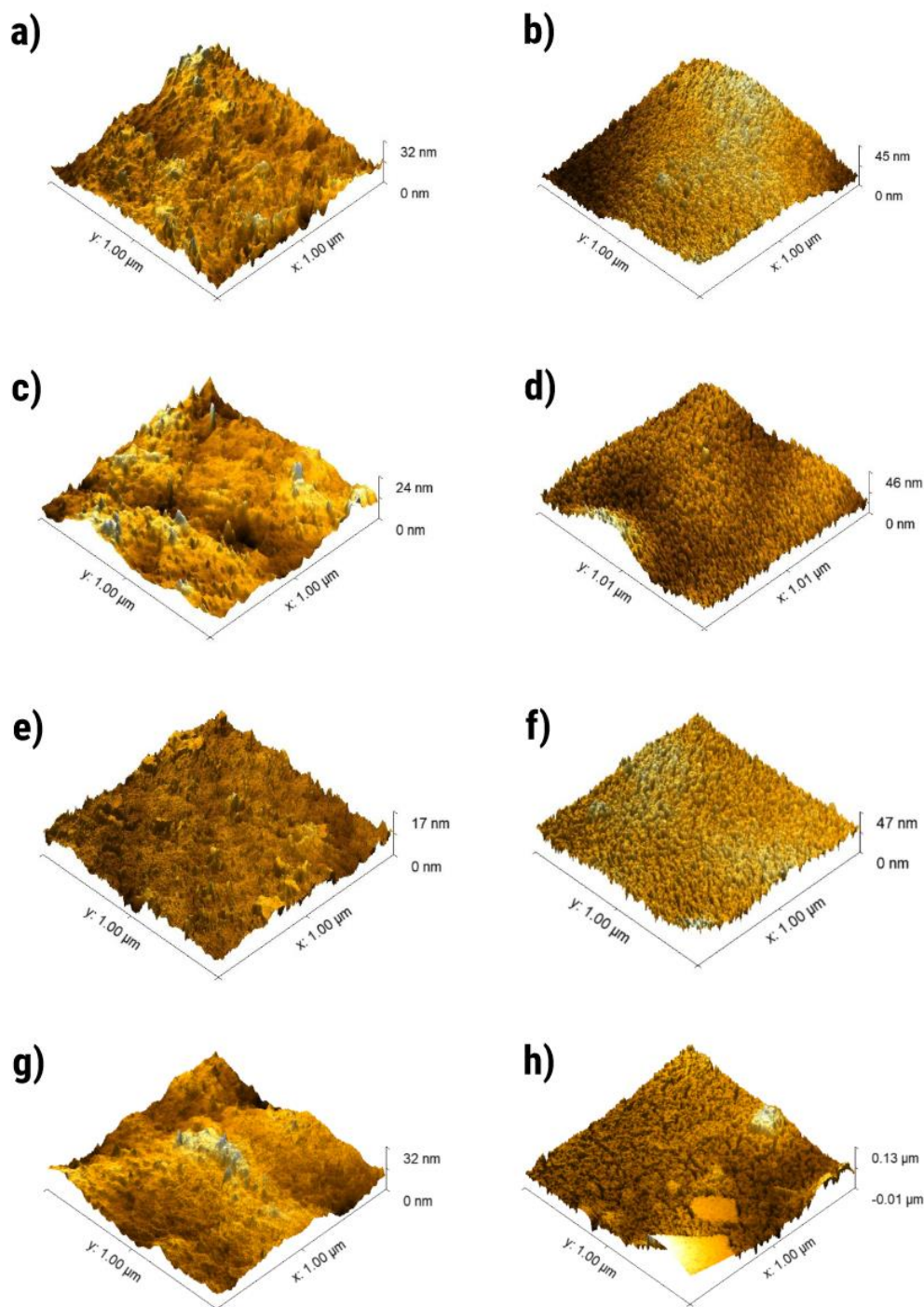


FIGURA 5.28 – Micrografias de AFM para as amostras de PLA a) puro, b) puro tratado a plasma e contendo c) 0,5% em massa de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, d) 0,5% de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ tratado a plasma, e) 1% em massa de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, f) 1% de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ tratado plasma, g) 3% em massa de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e h) 3% de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ tratado plasma.

Como pode ser observado, o tratamento a plasma de oxigênio produz um aumento da nanorugosidade superficial em todas as amostras. O plasma

etching, além de promover a incorporação de grupos funcionais, ou no caso, alterar a concentração de grupos pré-existentes, pode modificar significativamente a topografia e a rugosidade da superfície exposta. Isso ocorre pois, além da funcionalização, outros fenômenos como ablação, cisão de cadeia e ligação-cruzada ocorrem ao polímero devido a exposição ao plasma ⁸⁸.

5.7 - Avaliação das propriedades antimicrobianas dos filmes modificados e não modificados por plasma de oxigênio

O desenvolvimento de materiais híbridos que possam auxiliar no combate a disseminação de microrganismos patógenos vem ganhando destaque em decorrência das epidemias e pandemias cada vez mais frequentes, uma vez que uma das potenciais vias transmissoras são as superfícies ou objetos contaminados (fômites) ⁹⁰. Desse modo, com o intuito de se avaliar a potencial propriedade antimicrobiana do nanocompósito a base de PLA/ α -Ag₂WO₄ desenvolvido neste trabalho e a influência da exposição ao plasma da superfície desses filmes nas respostas antimicrobianas, foram conduzidos ensaios frente a diferentes microrganismos (*E. coli*, *S. aureus* e *C. albicans*) e em diferentes intervalos de contato com a superfície do nanocompósito (2, 4, 8 e 16h).

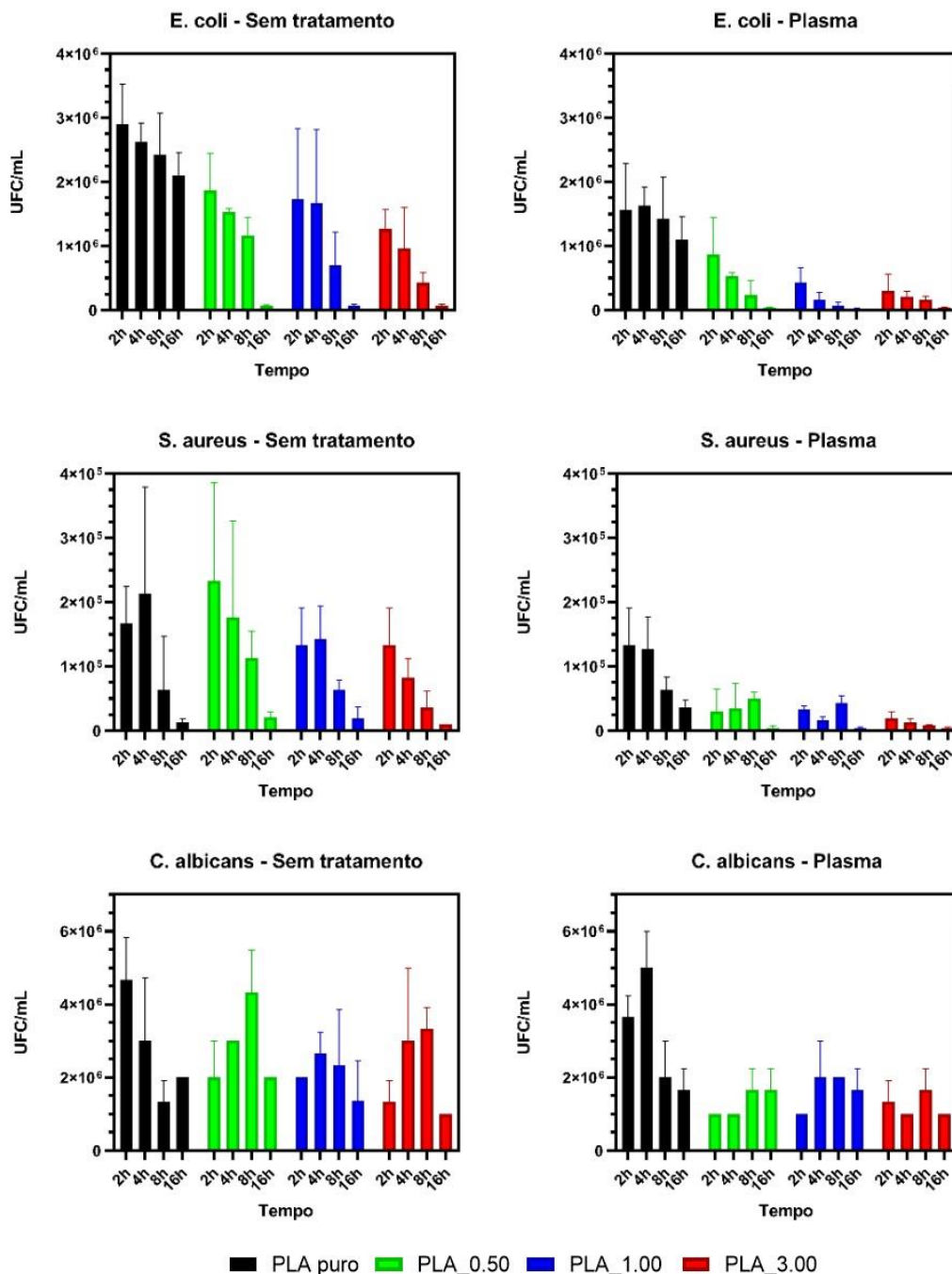


FIGURA 5. 29 – Análise antimicrobiana frente a *E. coli*, *S. aureus* e *C. albicans* dos filmes de PLA puro e PLA contendo diferentes concentrações de α -Ag₂WO₄ com e sem tratamento a plasma

Como pode ser observado (FIGURA 5.29), houve uma diminuição na concentração de unidades formadoras de colônia de *E. coli* para a amostra de PLA puro tratada, quando comparada a não tratada. Essa diminuição está possivelmente atrelada, dentre outros fatores, a presença de espécies reativas na superfície do filme geradas pela exposição ao plasma de oxigênio. Essas espécies reativas reagem com as componentes que constituem a parede bacteriana, promovendo a sua ruptura.

A maior inibição aparente de bactérias gram-positiva (*S. aureus*) frente as bactérias gram-negativa (*E. coli*) entre as amostras sem tratamento pode estar relacionada com a aderência desses microrganismos sob uma superfície abiótica. Como relatado por Goulter et. al.⁹¹, trata-se de um processo complexo que depende de vários fatores como as características da parede celular bacteriana, que relaciona hidrofobicidade, carga superficial, proteínas da membrana externa, presença de flagelo, fimbria e pili e das particularidades da superfície do substrato como sua morfologia e hidrofobicidade, por exemplo. Logo, todos esses fatores podem influenciar no processo de adesão de bactérias gram-negativa e gram-positiva de diferentes maneiras resultando em uma maior inibição aparente. Além disso, um outro fator que pode ter influenciado na maior inibição de *S. aureus* é uma interação específica que tenha ocorrido entre o nanocompósito (sua composição polímero-carga) e as componentes que constituem a parede celular espessa e complexa de bactérias gram-positivas, que não ocorre na mesma frequência e intensidade em bactérias gram-negativa justamente pela diferença na composição da parede celular de cada microrganismo. Como resultado dessa interação, bactérias gram-positiva seriam as mais afetadas. Além disso, o desvio padrão dos valores obtidos para os ensaios das amostras sem tratamento frente a *S. aureus* resulta em uma maior incerteza com relação aos resultados. Contudo, apesar dessa diferença na inibição, as amostras de nanocompósito apresentaram a mesma tendência de diminuir o número de colônias tanto de *E. coli* quanto de *S. aureus*, comprovando o efeito bactericida do material frente a ambos os microrganismos.

Essa resposta antimicrobiana está atribuída à geração de espécies reativas de oxigênio (ROS) no semicondutor (α - Ag_2WO_4) e ao estresse oxidativo provocado por essas espécies quando em contato com a parede celular bacteriana¹². O semicondutor, ao interagir com grupos do polímero, pode ter sua densidade eletrônica na banda de condução (BC) aumentada, o que aumenta seu caráter redutor. Desse modo, o semicondutor interage com o O_2 na BC, fazendo com que os elétrons excitados se encontrem na região proibida do *band gap*, resultando na formação do radical ($\bullet\text{O}_2^-$). Como resultado, um buraco (h^+) é gerado, o qual ao interagir com moléculas de água, forma radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e um próton ($\bullet\text{H}$). Este último, liberado na banda de valência (BV) interage com $\bullet\text{O}_2^-$ formando o radical ($\bullet\text{HO}_2$). Assim, essas espécies oxidantes formadas atacam as cadeias de carbono na parede celular dos microrganismos, danificando suas estruturas externas e internas, levando a morte celular^{12,35}.

Para as amostras sem tratamento contendo nanopartículas houve uma redução no crescimento de bactérias gram-positiva *E. coli* quando comparadas ao polímero puro, sendo essa redução mais expressiva para maiores concentrações (1 e 3% em massa) e/ou em maiores períodos de contato com a superfície (8 e 16 h). Essa tendência de diminuição gradual na concentração de unidades formadoras de colônia com o tempo também pode ser observada nos valores obtidos para as amostras tratadas no ensaio de *E. coli* e nas amostras de *S. aureus*.

Esse resultado indica que o contato prolongado com a superfície do nanocompósito é suficiente para gerar uma resposta bactericida mesmo não havendo a implementação de tratamentos complementares. Contudo, quando o tratamento a plasma é realizado sob a superfície dos filmes, é possível observar uma maior redução no crescimento desses microrganismos em intervalos de tempo ainda menores para todas as amostras quando comparadas as suas equivalentes não-tratadas, o que pode estar relacionado ao efeito *etching* do plasma de oxigênio que, como visto previamente, é capaz de modificar a topografia da superfície ao formar nanorugosidades em decorrência da interação com as espécies reativas do plasma. Como consequência dessa modificação, nanopartículas de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ tornam-se mais expostas na superfície dos filmes tratados, gerando uma resposta antimicrobiana mais expressiva ⁴⁶.

Entretanto, como houve uma redução na concentração de colônia de *E. coli* para a amostra de PLA puro tratada quando comparada a equivalente não-tratada no ensaio de 16 horas de contato, é necessário realizar uma análise mais detalhada para separar o efeito do plasma do efeito da partícula, a fim de confirmar a influência do plasma em expor as partículas.

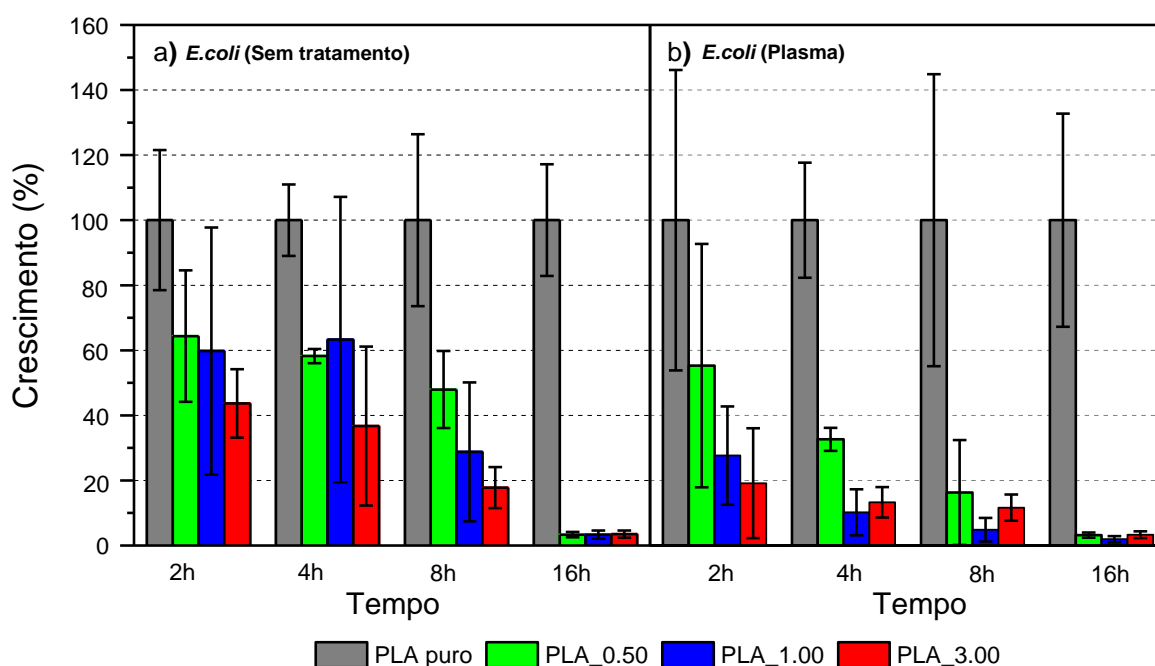


FIGURA 5.30 – Comparativo entre os resultados normalizados em relação ao polímero puro do ensaio de *E. coli* para as amostras a) sem tratamento e b) tratadas a plasma.

A FIGURA 5.30 apresenta os dados do ensaio de *E. coli* em porcentagem normalizados em relação ao polímero puro (considerando que 100% de crescimento tenha ocorrido) para cada tempo respectivo. Por exemplo, os valores obtidos para os nanocompósitos, em UFC/mL, em duas horas de ensaio antimicrobiano foram normalizados em relação ao PLA puro no mesmo intervalo e calculados em porcentagem.

A FIGURA 5.30 (a) apresenta os resultados das amostras sem tratamento, logo, nesse gráfico, pode-se inferir a influência das partículas na inibição bacteriana. Como pode ser observado, após duas horas em contato com a superfície do filme contendo a maior concentração de partícula (3% em massa) a concentração de *E.coli* caiu mais da metade em relação ao polímero puro. Nos ensaios realizados para maiores tempos de contato, isto é, 4, 8 e 16 h, a menor concentração de partícula adicionada (0,50% em massa) foi o suficiente para gerar uma resposta antimicrobiana. No ensaio realizado para 16 horas em contato com as superfícies do nanocompósito, aproximadamente 97% das bactérias foram inibidas, quando comparada ao polímero puro.

A FIGURA 5.30 (b), por sua vez, apresenta os resultados do ensaio de *E. coli* realizado para as amostras tratadas. O cálculo foi efetuado do mesmo modo como descrito anteriormente, normalizando-se os valores obtidos para o nanocompósito em relação ao polímero puro tratado. Logo, tal como para as amostras sem tratamento, nesse gráfico também pode ser inferida a influência das partículas na inibição bacteriana, uma vez que a influência do plasma está sendo desconsiderada pois as amostras tratadas estão sendo comparadas entre si. Desse modo, considerando que não tenha havido influência do plasma, era esperado um resultado para inibição/crescimento semelhante as amostras não-tratadas. Contudo, como pode ser observado, no ensaio realizado em quatro horas de contato com a superfície tratada, houve uma maior redução na concentração de colônias para a amostra de PLA contendo 0,50% de partícula do que a sua equivalente não-tratada. Esse resultado é um indicativo de que o plasma contribui, juntamente com a partícula, para inibir o crescimento dos microrganismos na superfície dos filmes. Esse efeito sinérgico também é um indicativo de que o tratamento a plasma, ao expor as partículas na superfície, é capaz de potencializar o efeito antimicrobiano do material.

Com relação ao efeito antimicrobiano do nanocompósito frente a *C. albicans*, de um modo geral, a concentração de colônias caiu quase a metade quando as amostras passaram pelo tratamento a plasma, contudo, essa inibição não foi tão expressiva quanto aquela observada para as bactérias gram-negativa e gram-positiva. Isso se deve a maior complexidade celular do fungo em relação as bactérias. Além disso, é sabido que *C. albicans* pode mudar a sua forma de levedura para pseudo-hifa ou hifa em que esta última é considerada de maior virulência, pois suas células podem provocar infecções em hospedeiros e invadir tecidos. Em um estudo realizado por Foggi et.al¹⁰, foi relatado que quando células de *C. albicans* foram expostas a micropartículas de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, não foi encontrado formação de hifas, indicando uma redução na virulência do microrganismo quando em contato com o material.

6 - Conclusões

A síntese do tungstato de prata resultou em partículas de dimensão nanométrica na fase α porém, sem uma morfologia definida. A incorporação das diferentes concentrações de nanopartículas em matriz de PLA foram comprovadas por meio dos resultados de DRX e FT-Raman.

As análises de DSC apontaram que a nanopartícula não influenciou nas propriedades térmicas do polímero como um todo, o que é um indício de que sua presença não provocou a degradação do polímero nas condições avaliadas. Foi constatado um aumento da temperatura inicial de perda de massa (T_i) quando α -Ag₂WO₄ foi incorporado, indicando que as partículas retardaram o início do processo de degradação nas condições utilizadas. Por essa mesma análise, pôde-se observar que a presença das nanopartículas acelerou o processo de degradação do PLA conforme observado pelos valores de ΔT .

As análises reológicas apontaram que houve boa dispersão das partículas na matriz e boa interação entre o polímero e a carga conforme indicado pelo aumento nos valores de viscosidade complexa na região de menores frequência. O aumento de G' na região de baixa frequência também é um indicativo de maior interação entre o polímero e a carga, tendendo a formação de uma rede percolada conforme observado pela diminuição da inclinação das curvas de G' com o aumento de partículas incorporadas. Na região de maiores frequências, pôde ser observado que a estrutura molecular do polímero foi preservada com a adição α -Ag₂WO₄ nas condições avaliadas, o que corrobora com os resultados de DSC em que a presença da partícula não provocou a degradação do polímero.

A incorporação de α -Ag₂WO₄ não influenciou no grau de cristalinidade (X_C) e na temperatura de cristalização (T_C) do polímero sob regime dinâmico de resfriamento, indicando que a partícula não atua como agente nucleante nessas condições. Por outro lado, quando na presença de um fluxo de cisalhamento em reômetro de placas paralelas, a partícula afeta a cristalização isotérmica do PLA, como observado pela diminuição no tempo de indução das amostras contendo α -Ag₂WO₄ quando uma taxa de 0,1 s⁻¹ foi utilizada, sendo essa redução mais expressiva para a amostra contendo 1% em massa de α -Ag₂WO₄ para ambas as taxas de cisalhamento avaliadas.

O tratamento a plasma *etching* modificou a molhabilidade superficial dos filmes de nanocompósito como observado pelos valores de ângulo de contato com diferentes líquidos sonda. A relação direta entre o tratamento a plasma e as diferentes concentrações de α -Ag₂WO₄ nos valores de ângulo de contato evidenciaram que devido ao efeito *etching* o plasma pôde expor as partículas na superfície. Esses resultados reforçam aqueles obtidos por XPS em que, a exposição ao plasma de oxigênio além de provocar a modificação química da superfície dos filmes, como observado pela mudança na proporção de átomos que

compõem a superfície, também foi capaz de mudar a composição atômica superficial ao expor as partículas de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ conforme evidenciado pelo surgimento da curva referente a energia de ligação Ag 3d somente para a amostra de filme contendo 1% em massa exposta ao plasma. Ainda, com relação as modificações químicas provocadas pelo plasma de oxigênio, análises de FTIR-ATR demonstraram que não houve formação de ligações diferentes daquelas pré-existentes na matriz polimérica, devido à ausência de modos vibracionais distintos daqueles apresentados pela matriz, o que corrobora com os resultados de XPS em que, embora tenha havido mudança na proporção de átomos de carbono e oxigênio na superfície dos filmes tratados, as ligações químicas são as mesmas das amostras sem tratamento (isto é, C-C, C-O e C=O).

Por meio das análises de MEV e AFM foi possível observar que a exposição ao plasma *etching* também pode provocar mudanças na topografia dos filmes de nanocompósito. Nas micrografias obtidas por MEV foi possível identificar um aumento na irregularidade da superfície a nível micrométrico e por meio da técnica de AFM pôde-se concluir que houve a formação de nanorugosidades sobre a superfície. Essas alterações na morfologia da superfície verificadas pelas micrografias, corroboram com os resultados prévios que evidenciam a exposição das partículas sob a camada superficial dos filmes.

Por fim, as análises antimicrobianas realizadas para os filmes de nanocompósito tratados e não tratados demonstraram que o material apresenta atividade bactericida (contra bactérias gram-negativa e gram-positiva) e fungicida. Quando o tratamento a plasma é implementado essa resposta antimicrobiana é potencializada e uma maior inibição é observada, indicando que a técnica é capaz de expor as partículas na superfície. Todos esses resultados apontam para a promissora implementação do tratamento a plasma como uma ferramenta capaz de alavancar os efeitos antimicrobianos de um material nanocompósito, ampliando seus horizontes de aplicação.

7 - Referências Bibliográficas

1. REINA, G.; PENG, S.; JACQUEMIN, L.; ANDRADE, A. F. & BIANCO, A. "Hard Nanomaterials in Time of Viral Pandemics". *ACS Nano*, **14** (8): 9364, 2020.
2. YEUNG, J. & CHEUNG, E., *Brucelose: Surto infectou milhares de pessoas após vazamento de fábrica na China*. *CNN Brasil*, 18 de set. de 2020. Disponível em: <<https://www.cnnbrasil.com.br/internacional/surto-bacteriano-infectou-milhares-de-pessoas-apos-vazamento-de-fabrica-na-china/>>. Acesso em: 30 de ago. de 2021.
3. GARATTONI, B., "Fungo negro" associado à Covid-19 avança na Índia, com 30 mil casos e 2 mil mortes. *Super Interessante*, 22 de jun. de 2021. Disponível em: <<https://super.abril.com.br/blog/bruno-garatttoni/fungo-negro-associado-a-covid-19-avanca-na-india-com-30-mil-casos-e-2-mil-mortes/>>. Acesso em: 30 de ago. de 2021.
4. JOSÉ, N. & PRADO, L. "Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações". *Quimica Nova - QUIM NOVA*, **28** 2005.
5. JAWAD, A. "A Review of Antiviral Polymer Nano Composites (PNC) in Biomedical Applications; Coronavirus Pandemic Situation". **5**: 000176, 2021.
6. HAMAD, K. "Properties and Medical Applications of Polylactic Acid: A Review". *eXPRESS Polymer Letters*, **9** 2015.
7. WU, J.; ZOU, X.; JING, B. & DAI, W. "Effect of Sepiolite on the Crystallization Behavior of Biodegradable Poly(lactic acid) as an Efficient Nucleating Agent". *Polymer Engineering & Science*, **55** 2014.
8. FENG, Y.; MA, P.; XU, P.; WANG, R.; DONG, W.; CHEN, M. & JOZIASSE, C. "The crystallization behavior of poly(lactic acid) with different types of nucleating agents". *International journal of biological macromolecules*, **106**: 955, 2018.
9. LUQUE-AGUDO, V.; HIERRO-OLIVA, M.; GALLARDO-MORENO, A. M. & GONZÁLEZ-MARTÍN, M. L. "Effect of plasma treatment on the surface properties of polylactic acid films". *Polymer Testing*, **96**: 107097, 2021.
10. FOGGI, C. C.; FABBRO, M. T.; SANTOS, L. P. S.; DE SANTANA, Y. V. B.; VERGANI, C. E.; MACHADO, A. L.; CORDONCILLO, E.; ANDRÉS, J. & LONGO, E. "Synthesis and evaluation of α -Ag₂WO₄ as novel antifungal agent". *Chemical Physics Letters*, **674**: 125, 2017.
11. MACEDO, N. G.; GOUVEIA, A. F.; ROCA, R. A.; ASSIS, M.; GRACIA, L.; ANDRÉS, J.; LEITE, E. R. & LONGO, E. "Surfactant-Mediated Morphology and Photocatalytic Activity of α -Ag₂WO₄ Material". *The Journal of Physical Chemistry C*, **122** (15): 8667, 2018.

12. NOBRE, F. X.; BASTOS, I. S.; DOS SANTOS FONTENELLE, R. O.; JÚNIOR, E. A. A.; TAKENO, M. L.; MANZATO, L.; DE MATOS, J. M. E.; ORLANDI, P. P.; DE FÁTIMA SOUZA MENDES, J.; BRITO, W. R. & DA COSTA COUCEIRO, P. R. "Antimicrobial properties of α -Ag₂WO₄ rod-like microcrystals synthesized by sonochemistry and sonochemistry followed by hydrothermal conventional method". *Ultrasonics Sonochemistry*, **58**: 104620, 2019.
13. XIAO, L.; WANG, B.; YANG, G. & GAUTHIER, M. "Poly (lactic acid)-based biomaterials: synthesis, modification and applications". *Biomedical science, engineering and technology*, **11**: 247, 2012.
14. INAGAKI, N.; NARUSHIMA, K.; TSUTSUI, Y. & OHYAMA, Y. "Surface modification and degradation of poly(lactic acid) films by Ar-plasma". *Journal of Adhesion Science and Technology*, **16** (8): 1041, 2002.
15. SONG, A. Y.; OH, Y. A.; ROH, S. H.; KIM, J. H. & MIN, S. C. "Cold Oxygen Plasma Treatments for the Improvement of the Physicochemical and Biodegradable Properties of Polylactic Acid Films for Food Packaging". *Journal of food science*, **81** (1): E86, 2016.
16. FRIEDRICH, J. *The plasma chemistry of polymer surfaces: advanced techniques for surface design*. ed. John Wiley & Sons, 2012. p.
17. SHIVAKUMAR, K.; LINGAIAH, S.; SADLER, R.; RAFAILOVICH, M.; SI, M. & SOKOLOV, J. *Plasma etching to enhance visibility of nanoparticles in nanocomposites*. in *46th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics and Materials Conference*. 2005.
18. AURAS, R. A.; LIM, L.-T.; SELKE, S. E. & TSUJI, H. *Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications*. ed. John Wiley & Sons, 2011. p.
19. *What are bioplastics?*. **European Bioplastics**, c2018. Disponível em: <<https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/>>. Acesso em: 30 de ago. de 2021.
20. JAMSHIDIAN, M.; TEHRANY, E. A.; IMRAN, M.; JACQUOT, M. & DESOBRY, S. "Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies". *Comprehensive reviews in food science and food safety*, **9** (5): 552, 2010.
21. CANEVAROLO JR, S. V. "Ciência dos polímeros". Artiliber editora, São Paulo: 24, 2002.
22. CHENG, Y.; DENG, S.; CHEN, P. & RUAN, R. "Polylactic acid (PLA) synthesis and modifications: a review". *Frontiers of Chemistry in China*, **4** (3): 259, 2009.
23. HUIJSER, S. "Synthesis and characterization of biodegradable polyesters: polymerization mechanisms and polymer microstructures revealed by MALDI-ToF-MS". 2009.
24. RASAL, R. M.; JANORKAR, A. V. & HIRT, D. E. "Poly(lactic acid) modifications". *Progress in Polymer Science*, **35** (3): 338, 2010.

25. MORENT, R.; DE GEYTER, N.; DESMET, T.; DUBRUEL, P. & LEYS, C. "Plasma Surface Modification of Biodegradable Polymers: A Review". *Plasma Processes and Polymers*, **8** (3): 171, 2011.
26. CVRČEK, L. & HORÁKOVÁ, M. "Chapter 14 - Plasma Modified Polymeric Materials for Implant Applications". IN: *Non-Thermal Plasma Technology for Polymeric Materials*. THOMAS, S.; MOZETIČ, M.; CVELBAR, U.; ŠPATENKA, P. & K.M, P. (Eds.). Elsevier, 2019. p. 367.
27. KULKARNI, R. K.; PANI, K. C.; NEUMAN, C. & LEONARD, F. "Polylactic acid for surgical implants". *Archives of surgery*, **93** (5): 839, 1966.
28. CUTRIGHT, D. E. "Fracture reduction using a biodegradable material, polylactic acid". *J Oral Surg*, **29**: 393, 1971.
29. CUTRIGHT, D. E. & HUNSUCK, E. E. "Tissue reaction to the biodegradable polylactic acid suture". *Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology*, **31** (1): 134, 1971.
30. CRUZ, S.; ONOUE, L.; PARANHOS, C. & LONGO, E. "Effect of sepiolite on the quiescent and non-quiescent crystallization behaviour of the biodegradable poly(lactic acid) prepared via casting and melting". *Express Polymer Letters*, **13**: 825, 2019.
31. CAVALCANTE, L. S.; ALMEIDA, M. A. P.; AVANSI, W.; TRANQUILIN, R. L.; LONGO, E.; BATISTA, N. C.; MASTELARO, V. R. & LI, M. S. "Cluster Coordination and Photoluminescence Properties of α -Ag₂WO₄ Microcrystals". *Inorganic Chemistry*, **51** (20): 10675, 2012.
32. QIAO, S. Z.; LIU, J. & QING LU, G. "Chapter 21 - Synthetic Chemistry of Nanomaterials". IN: *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*. XU, R.; PANG, W. & HUO, Q. (Eds.). Amsterdam, Elsevier, 2011. p. 489.
33. GEDANKEN, A. "Ultrasonic Processing to Produce Nanoparticles". IN: (Eds.). 2001. p. 9450.
34. WANG, Q.; GUO, X.; WU, W. & LIU, S. "Preparation of Fine Ag₂WO₄ Antibacterial Powders and Its Application in the Sanitary Ceramics". *Advanced Materials Research*, **284-286**: 1321, 2011.
35. ASSIS, M.; ROBELDO, T.; FOGGI, C. C.; KUBO, A. M.; MÍNGUEZ-VEGA, G.; CONDONCILLO, E.; BELTRAN-MIR, H.; TORRES-MENDIETA, R.; ANDRÉS, J.; OLIVA, M.; VERGANI, C. E.; BARBUGLI, P. A.; CAMARGO, E. R.; BORRA, R. C. & LONGO, E. "Ag Nanoparticles/ α -Ag₂WO₄ Composite Formed by Electron Beam and Femtosecond Irradiation as Potent Antifungal and Antitumor Agents". *Scientific Reports*, **9** (1): 9927, 2019.
36. LANGMUIR, I. "Oscillations in Ionized Gases". *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **14** (8): 627, 1928.
37. FRIDMAN, A. *Plasma chemistry*. ed. Cambridge university press, 2008. p.

38. ALVES, D. P., Caracterização de Plasmas Frios por Espectroscopia. Centro de Ciências Agrárias e Engenharias - Universidade Federal do Espírito Santo, 2019. Dissertação de Mestrado, 75 p.
39. BITTENCOURT, J. A. Fundamentals of plasma physics. ed. Springer Science & Business Media, 2004. p.
40. SAKUDO, A.; YAGYU, Y. & ONODERA, T. "Disinfection and Sterilization Using Plasma Technology: Fundamentals and Future Perspectives for Biological Applications". International journal of molecular sciences, **20** (20) 2019.
41. JORDÁ-VILAPLANA, A.; FOMBUENA, V.; GARCÍA-GARCÍA, D.; SAMPER, M. D. & SÁNCHEZ-NÁCHER, L. "Surface modification of polylactic acid (PLA) by air atmospheric plasma treatment". European Polymer Journal, **58**: 23, 2014.
42. MIR, S. A.; SIDDIQUI, M. W.; DAR, B. N.; SHAH, M. A.; WANI, M. H.; ROOHINEJAD, S.; ANNOR, G. A.; MALLIKARJUNAN, K.; CHIN, C. F. & ALI, A. "Promising applications of cold plasma for microbial safety, chemical decontamination and quality enhancement in fruits". Journal of Applied Microbiology, **129** (3): 474, 2020.
43. ZIA, A.; WANG, Y.-Q. & LEE, S. "Effect of Physical and Chemical Plasma Etching on Surface Wettability of Carbon Fiber-Reinforced Polymer Composites for Bone Plate Applications". Advances in Polymer Technology: 21480, 2014.
44. WANG, J. H. "5 - Surface preparation techniques for biomedical applications". IN: Coatings for Biomedical Applications. DRIVER, M. (Eds.). Woodhead Publishing, 2012. p. 143.
45. PULIYALIL, H. & CVELBAR, U. "Selective Plasma Etching of Polymeric Substrates for Advanced Applications". Nanomaterials (Basel), **6** (6): 108, 2016.
46. ESPAÑA-SÁNCHEZ, B. L.; RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, J. A.; GONZÁLEZ-MORONES, P.; NEIRA-VELÁZQUEZ, M. G.; FRANCO-BÁRCENAS, B.; ANAYA-VELÁZQUEZ, F.; MENDOZA-MACÍAS, C. L.; ÁVILA-ORTA, C. A. & PADILLA-VACA, F. "Nanocomposites based on polypropylene and copper nanoparticles: Preparation, surface activation by plasma and antibacterial activity". Acta Universitaria, **24** (3): 13, 2014.
47. SILVA, L. K. R., Propriedades Estruturais, ópticas e morfológicas de micro e nanocristais α -Ag₂WO₄ preparados pelo método sonoquímico com diferentes ácidos orgânicos. Centro de Ciências da Natureza - Universidade Federal do Piauí, 2019. Dissertação de Mestrado, 78 p.
48. *Amplitude sweeps*. Anton Paar, c2021. Disponível em: <<https://wiki.anton-paar.com/br-pt/varreduras-de-amplitude/>>. Acesso em: 01 de set. de 2021.

49. *Basics of rheology*. Anton Paar, c2021. Disponível em: <<https://wiki.anton-paar.com/br-pt/fundamentos-da-reologia/>>. Acesso em: 01 de set. de 2021.
50. CRUZ, S.; ZANIN, M. & MORAES, M. "Accelerated Aging and Contact with Food Simulants in Adhesion of Amorphous Hydrogenated Carbon Films Obtained by the PECVD Process from Recycled PET from Packaging". *Journal of Applied Polymer Science* **111**: 281, 2009.
51. WU, S. "Calculation of interfacial tension in polymer systems". *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, **34** (1): 19, 1971.
52. *New ways for reducing bacterial & viral presence on touch surfaces*. ISKU, 24 de jan. de 2018. Disponível em: <<https://d3bsr111nhttx2.cloudfront.net/app/uploads/12154006/whitepaperlsku.pdf>>. Acesso em: 01 de set. de 2021.
53. TÁBI, T.; HAJBA, S. & KOVÁCS, J. G. "Effect of crystalline forms (α' and α) of poly(lactic acid) on its mechanical, thermo-mechanical, heat deflection temperature and creep properties". *European Polymer Journal*, **82**: 232, 2016.
54. HSIEH, Y.-T.; NOZAKI, S.; KIDO, M.; KAMITANI, K.; KOJIO, K. & TAKAHARA, A. "Crystal polymorphism of polylactide and its composites by X-ray diffraction study". *Polymer Journal*, **52** (7): 755, 2020.
55. PIVSA-ART, W. & PIVSA-ART, S. "Effect of Talc on Mechanical Characteristics and Fracture Toughness of Poly(lactic acid)/Poly(butylene succinate) Blend". *Journal of Polymers and the Environment*, **27** (8): 1821, 2019.
56. CASTILLO, L. A. & BARBOSA, S. E. "Comparative analysis of crystallization behavior induced by different mineral fillers in polypropylene nanocomposites". *Nanomaterials and Nanotechnology*, **10**: 1847980420922752, 2020.
57. BATTEGAZZORE, D.; BOCCHINI, S. & FRACHE, A. "Crystallization kinetics of poly(lactic acid)-talc composites". *eXPRESS Polymer Letters*, **5**: 849, 2011.
58. LONGO, E.; VOLANTI, D. P.; LONGO, V. M.; GRACIA, L.; NOGUEIRA, I. C.; ALMEIDA, M. A. P.; PINHEIRO, A. N.; FERRER, M. M.; CAVALCANTE, L. S. & ANDRÉS, J. "Toward an Understanding of the Growth of Ag Filaments on α -Ag₂WO₄ and Their Photoluminescent Properties: A Combined Experimental and Theoretical Study". *The Journal of Physical Chemistry C*, **118** (2): 1229, 2014.
59. BOUAMER, A.; BENREKAA, N.; YOUNES, A. & AMAR, H. "Characterization of the Polylactic acid stretched uniaxial and annealed by Raman spectrometry and Differential scanning calorimetry". *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **461**: 012006, 2018.

60. CANEVAROLO JR, S. V. "Técnicas de caracterização de polímeros". Artliber, São Paulo, **430** (2004) 2004.
61. D'HAESE, M.; LANGOUCHE, F. & VAN PUYVELDE, P. "On the Effect of Particle Size, Shape, Concentration, and Aggregation on the Flow-Induced Crystallization of Polymers". *Macromolecules*, **46** (9): 3425, 2013.
62. FITARONI, L. B.; DE LIMA, J. A.; CRUZ, S. A. & WALDMAN, W. R. "Thermal stability of polypropylene–montmorillonite clay nanocomposites: Limitation of the thermogravimetric analysis". *Polymer Degradation and Stability*, **111**: 102, 2015.
63. SAEIDLOU, S.; HUNEAULT, M. A.; LI, H. & PARK, C. B. "Poly(lactic acid) crystallization". *Progress in Polymer Science*, **37** (12): 1657, 2012.
64. FAVARO, M. M.; REGO, B. T.; BRANCIFORTI, M. C. & BRETAS, R. E. S. "Study of the quiescent and shear-induced crystallization kinetics of intercalated PTT/MMT nanocomposites". *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **48** (2): 113, 2010.
65. BRETAS, R. E. S. *Reologia de polímeros fundidos*. ed. Editora da UFSCar, 2005. p.
66. CRUZ, S.; FARAH, M.; ZANIN, M. & BRETAS, R. "Avaliação das propriedades reológicas de blendas de PEAD virgem/PEAD reciclado". *Polimeros-ciencia E Tecnologia - POLIMEROS*, **18** 2008.
67. SADEGHIPOUR, H.; EBADI-DEHAGHANI, H.; ASHOURI, D.; MOUSAVIAN, S.; HASHEMI-FESHARAKI, M. & SHAHBAZI GAHROUEI, M. "Effects of modified and non-modified clay on the rheological behavior of high density polyethylene". *Composites Part B: Engineering*, **52**: 164, 2013.
68. DURMUS, A.; KASGOZ, A. & MACOSKO, C. W. "Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology". *Polymer*, **48** (15): 4492, 2007.
69. LIU, J.; ZHANG, L.; CAO, D. & WANG, W. "Static, rheological and mechanical properties of polymer nanocomposites studied by computer modeling and simulation". *Physical Chemistry Chemical Physics*, **11** (48): 11365, 2009.
70. ZHAO, J.; MORGAN, A. B. & HARRIS, J. D. "Rheological characterization of polystyrene–clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion". *Polymer*, **46** (20): 8641, 2005.
71. PRATAVIERA, R., *Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poliuretano termoplástico reforçado com nanocristais de celulose*. Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia - Universidade Federal de São Carlos, 2014. Tese de Doutorado, 215 p.
72. HIROTSU, T.; NAKAYAMA, K.; TSUJISAKA, T.; MAS, A. & SCHUE, F. "Plasma surface treatments of melt-extruded sheets of poly (L-lactic acid)". *Polymer Engineering & Science*, **42** (2): 299, 2002.

73. ALVES, C.; YANG, Y.; MARTON, D.; CARNES, D.; ONG, J.; SYLVIA, V.; DEAN, D.; REIS, R. L. & AGRAWAL, C. "Plasma surface modification of poly(D,L-lactic acid) as a tool to enhance protein adsorption and the attachment of different cell types". *Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials*, **87**: 59, 2008.
74. *Ângulo de Contato e Energia de Superfície. UNESP Sorocaba, 03 de ago. de 2012. Disponível em:*
<<https://www.sorocaba.unesp.br/#!/pesquisa/laptec/linhas-de-pesquisa/caracterizacao-de-materiais/>>. Acesso em: 30 de ago. de 2021.
75. FOWKES, F. M. "Attractive forces at interfaces". *Industrial & Engineering Chemistry*, **56** (12): 40, 1964.
76. OWENS, D. K. & WENDT, R. C. "Estimation of the surface free energy of polymers". *Journal of applied polymer science*, **13** (8): 1741, 1969.
77. AL-JUMAILI, A.; BAZAKA, K. & JACOB, M. "Retention of Antibacterial Activity in Geranium Plasma Polymer Thin Films". *Nanomaterials*, **7**: 270, 2017.
78. KISTER, G.; CASSANAS, G. & VERT, M. "Effects of morphology, conformation and configuration on the IR and Raman spectra of various poly(lactic acid)s". *Polymer*, **39** (2): 267, 1998.
79. CHIENG, B. W.; IBRAHIM, N. A.; YUNUS, W. M. & HUSSEIN, M. Z. "Poly(lactic acid)/Poly(ethylene glycol) Polymer Nanocomposites: Effects of Graphene Nanoplatelets". *Polymers*, **6** (1) 2014.
80. MAI, Q.; ZHOU, H. & OU, L. "Flotation Separation of Chalcopyrite and Talc Using Calcium Ions and Calcium Lignosulfonate as a Combined Depressant". *Metals*, **11** (4): 651, 2021.
81. ARMENTANO, I.; CIAPETTI, G.; PENNACCHI, M.; DOTTORI, M.; DEVESCOVI, V.; GRANCHI, D.; BALDINI, N.; OLALDE, B.; JURADO, M. J.; ALAVA, J. I. M. & KENNY, J. M. "Role of PLLA plasma surface modification in the interaction with human marrow stromal cells". *Journal of Applied Polymer Science*, **114** (6): 3602, 2009.
82. LAPUT, O.; VASENINA, I.; SALVADORI, M. C.; SAVKIN, K.; ZUZA, D. & KURZINA, I. "Low-temperature plasma treatment of polylactic acid and PLA/HA composite material". *Journal of Materials Science*, **54** (17): 11726, 2019.
83. JALEH, B. & FAKHRI, P. "Chapter 5 - Infrared and Fourier transform infrared spectroscopy for nanofillers and their nanocomposites". IN: *Spectroscopy of Polymer Nanocomposites*. THOMAS, S.; ROUXEL, D. & PONNAMMA, D. (Eds.). William Andrew Publishing, 2016. p. 112.
84. LAROSA, C.; PATRA, N.; SALERNO, M.; MIKAC, L.; MERIJS MERI, R. & IVANDA, M. "Preparation and characterization of polycarbonate/multiwalled carbon nanotube nanocomposites". *Beilstein journal of nanotechnology*, **8**: 2026, 2017.

85. SILVA, S.; BRAGA, C.; FOOK, M.; RAPOSO, C.; CARVALHO, L. & CANEDO, E. "Application of Infrared Spectroscopy to Analysis of Chitosan/Clay Nanocomposites". IN: (Eds.). 2012. p. (22 pp).
86. ATAEEFARD, M.; MORADIAN, S.; MIRABEDINI, M.; EBRAHIMI, M. & ASIABAN, S. "Investigating the effect of power/time in the wettability of Ar and O₂ gas plasma-treated low-density polyethylene". *Progress in Organic Coatings* **64**: 482, 2009.
87. ALMAZÁN-ALMAZÁN, M. C.; PAREDES, J. I.; PÉREZ-MENDOZA, M.; DOMINGO-GARCÍA, M.; LÓPEZ-GARZÓN, F. J.; MARTÍNEZ-ALONSO, A. & TASCÓN, J. M. "Surface characterisation of plasma-modified poly(ethylene terephthalate)". *Journal of colloid and interface science*, **293** (2): 353, 2006.
88. DORAI, R. & KUSHNER, M. J. "A model for plasma modification of polypropylene using atmospheric pressure discharges". *Journal of Physics D: Applied Physics*, **36** (6): 666, 2003.
89. OLIVEIRA, É.; CRUZ, S. & AGUIAR, P. "Effect of PECVD deposition parameters on the DLC/PLC composition of a-C:H thin films". *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **23**: 1657, 2012.
90. RIBEIRO, L. K.; ASSIS, M.; LIMA, L. R.; COELHO, D.; GONÇALVES, M. O.; PAIVA, R. S.; MORAES, L. N.; ALMEIDA, L. F.; LIPSKY, F.; SAN-MIGUEL, M. A.; MASCARO, L. H.; GROTTTO, R. M. T.; SOUSA, C. P.; ROSA, I. L. V.; CRUZ, S. A.; ANDRÉS, J. & LONGO, E. "Bioactive Ag(3)PO(4)/Polypropylene Composites for Inactivation of SARS-CoV-2 and Other Important Public Health Pathogens". *The journal of physical chemistry. B*, **125** (38): 10866, 2021.
91. GOULTER, R. M.; GENTLE, I. R. & DYKES, G. A. "Issues in determining factors influencing bacterial attachment: a review using the attachment of *Escherichia coli* to abiotic surfaces as an example". **49** (1): 1, 2009.