

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

CARACTERIZAÇÃO DE POLI(HEXAMETILENO BIGUANIDA) E SUAS
BLENDAS COM POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)

Gustavo Figueira de Paula

São Carlos

2012

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CARACTERIZAÇÃO DE POLI(HEXAMETILENO BIGUANIDA) E SUAS
BLENDAS COM POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)**

Gustavo Figueira de Paula

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2012

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

P324c Paula, Gustavo Figueira de
Caracterização de poli(hexametileno biguanida) e suas blendas com poli(álcool vinílico) / Gustavo Figueira de Paula. -- São Carlos : UFSCar, 2016. 166 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Polímeros. 2. Blendas poliméricas. 3. Propriedades. I. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha grande família,

para os que estão perto ou longe,

especialmente:

minha esposa Elza

meus filhos Victor, Otavio, Alice, Enzo.

Que este trabalho possa servir de inspiração e exemplo

para a conquista de seus espaços neste mundo.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2005),
Graduado em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2003).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE

GUSTAVO FIGUEIRA DE PAULA

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 31 DE JULHO DE 2012

BANCA EXAMINADORA



PROF. DR. LUIZ HENRIQUE CAPPARELLI MATTOSO

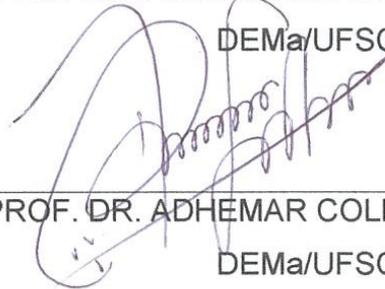
ORIENTADOR

EMBRAPA INSTRUMENTAÇÃO



PROF. DR. JOSÉ ALEXANDRINO DE SOUSA

DEMa/UFSCar



PROF. DR. ADHEMAR COLLÁ RÚVULO FILHO

DEMa/UFSCar



PROF. DR. OSVALDO NOVAIS DE OLIVEIRA JUNIOR

IFSC/USP



DR. ODÍLIO BENEDITO GARRIDO DE ASSIS

EMBRAPA INSTRUMENTAÇÃO

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos são para meus colegas que contribuíram para a execução deste trabalho com suas sugestões, discussões, idéias e trabalho, sem os quais certamente muito do que é aqui apresentado não teria se materializado. Agradeço particularmente ao Germano Netto e Juliano Oliveira, braços direito e esquerdo nestes últimos anos; à Alexandra Manzoli, Clarice Steffens, Rafela Paschoalin, Viviane Grassi, André Araújo, William Ferreira e Rodrigo Guerreiro, pelos momentos agradáveis e boas discussões compartilhados no laboratório.

Agradeço aos técnicos da EMBRAPA Instrumentação Adriana Thomazi, Viviane Soares, Silviane Hubinger, Joana Bresolim, Luiz Mattêo, Paulo Lasso, Gilmar Victorino e José Ferrazini pelo pronto apoio em todas as ocasiões em que se fizeram necessários.

Aos Drs. Cauê Ribeiro de Oliveira, José Manoel Marconcini e Wilson Tadeu Lopes da Silva agradeço pelas discussões e esclarecimentos ao longo do trabalho, e ao Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso pela orientação continuada ao longo dos últimos nove anos de trabalho conjunto.

Aos Prof. Drs. membros da banca de qualificação que contribuíram com sugestões para melhorias ao longo do trabalho, Adhemar Collà Rúvolo Filho, Rinaldo Gregório Filho e Ana Cândida Martins Rodrigues.

À Arch Química do Brasil pelas amostras de Vantocil IB utilizadas neste trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro e à EMBRAPA Instrumentação pelo apoio material e instrumental.

RESUMO

Neste trabalho foi realizada a caracterização físico-química de hidrocloreto de poli(hexametileno biguanida), PHMB, polímero sintético de baixo peso molecular utilizado como biocida de amplo espectro em formulações aquosas para finalidades industriais. Foram utilizadas as técnicas de Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS), Reometria de Torque, Espectroscopia de Impedância Elétrica, Goniometria, Espectroscopia UV/Vis e Calorimetria Diferencial Exploratória para estudar a interação polímero-solvente, onde se determinou que as propriedades apresentadas pelo material em solução são influenciadas predominantemente pela natureza das interações entre as hidroxilas do solvente e o contraíon cloreto do polímero. A natureza polimérica não altera o comportamento do grupo biguanida como evidenciado pela formação de complexos com metais de transição de modo similar à biguanida monomérica e seus derivados. PHMB em solução comporta-se como um surfactante ($CMC \sim 1-3 \cdot 10^{-2}$ mol/L a 25 °C) e a tendência de formar misturas afeta a forma como o filme é formado. Misturas com poli(álcool vinílico), PVOH, com alto grau de hidrólise (99%) foram estudadas por DSC, DRX, FT-NIR, Reometria de Torque e Condutividade Elétrica; apresentaram miscibilidade no estado amorfo, com comportamento de solução regular em solução e no estado sólido. As misturas apresentaram até 30% de cristalinidade, devida ao PVOH com inclusões de PHMB. Confirmou-se a hipótese de que o PVOH comporta-se como um solvente sólido para o PHMB, aspecto bastante útil para estudo das propriedades deste último visando o desenvolvimento de novas aplicações para este material. Valendo-se desta solubilidade, mantas de nanofibras eletrofiadas desta mistura foram produzidas e caracterizadas por MEV. Após aperfeiçoamento das propriedades, principalmente do controle da taxa de solubilização das mantas, pode-se encontrar aplicação prática, por exemplo, como bandagens para tratamento auxiliar na cicatrização de ferimentos e cirurgias externas.

CHARACTERIZATION OF POLY(HEXAMETHYLENE BIGUANIDE) AND ITS BLENDS WITH POLY(VINYL ALCOHOL)

ABSTRACT

In this study, the physical-chemical characterization of poly(hexamethylene biguanide) hydrochloride, PHMB, was performed. It is a low molecular weight synthetic polymer with a broad-spectrum biocidal activity, widely used in aqueous formulations for industrial purposes. Dynamic Light Scattering, Torque Rheometry, Electrical Impedance Spectroscopy, Goniometry, UV/Vis Spectroscopy and Differential Scanning Calorimetry were used to probe the solvent-polymer interaction, determining that the properties presented by the material are strongly influenced by the nature of interactions between the hydroxyl groups of the solvent and the counter ion chloride from polymer. The polymeric nature of the material does not change the behavior of the biguanide group, whose properties remains unchanged compared to those of equivalent monomeric moiety, as evidenced by the formation of complexes with transition metals in nature very similar to biguanide and its derivatives. The polymer in solution behaves largely as a surfactant, and the tendency of micelle formation affects their film-forming properties. Blends with poly(vinyl alcohol) with high degree of hydrolysis (99%), PVOH, were studied by DSC, XRD, FT-NIR, Torque Rheometry and Electrical Conductivity; it showed miscibility in amorphous state, exhibiting regular solution behavior. The blends were semi-crystalline up to 30% of mass fraction, composed by PVOH crystals with small inclusion of PHMB. The hypothesis that PVOH behaves as a solid solvent for PHMB was confirmed, which looks very useful for studying the properties of the latter aiming the development of new applications for this material. Electrospun mats of nanofibers were produced, and after further improvements, can be used as auxiliary treatment to heal wounds and external surgical interventions.

PUBLICAÇÕES

- PAULA, G.F.; NETTO, G.I.; MATTOSO, L.H.C. Physical and Chemical Characterization of Poly(hexamethylene biguanide) Hydrochloride. *Polymers*, v.3, p.928-941, 2011. DOI: 10.3390/polym3020928

- COSTA, R.G.F.; OLIVEIRA, J.E.; PAULA, G.F.; PICCIANI, P.H.S.; MEDEIROS, E.S.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L.H.C. Eletrofiação de polímeros em solução. Parte I: Fundamentação e Teórica. *Polímeros*, v.22, p.1-8, 2012. DOI: 10.1590/S0104-14282012005000026

- COSTA, R.G.F.; OLIVEIRA, J.E.; PAULA, G.F.; PICCIANI, P.H.S.; MEDEIROS, E.S.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L.H.C. Eletrofiação de polímeros em solução. Parte II: Aplicações e Perspectivas. *Polímeros*, v.22, p. 178-185, 2012. DOI: 10.1590/S0104-14282012005000018

- SOUZA, A.L.; CERIDÓRIO, L.F.; PAULA, G.F.; MATTOSO, L.H.C.; OLIVEIRA Jr, O.N. Understanding the biocide action of poly(hexamethylene biguanide) using Langmuir monolayers of dipalmitoyl phosphatidylglycerol. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v.132, p. 117-121, 2015. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2015.05.018

- CORREA, A.A.; PAULA, G.F.; PEREIRA, R.C.T.; NAIME, J.M.; MATTOSO, L.H.C.; BULHÕES, L.O.S. Língua eletrônica para café usando sensores de PHMB/PEDOT-PSS, PHMB/Ftalocianina e microeletrodo sem filme. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 30. Anais... Águas de Lindóia-SP, 2007

- TOLEDO, R.A.; SILVA JUNIOR, P.R.V.; PAULA, G.F.; MATTOSO, L.H.C.; VAZ, C.M.P. Utilização do microeletrodo de Au modificado com PHMB para análise de metil paration. In: WORKSHOP DA REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO, 3. Anais... Londrina-PR, 2007.

- PAULA, G.F.; NETTO, G.I.; MATTOSO, L.H.C. Filmes automontados de PHMB/PEDOT:PSS para sensores eletroquímicos de paladar. In:

WORKSHOP DA REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO, 5. Anais... São Carlos-SP, 2009.

- PAULA, G.F.; NETO, G.I.; MATTOSO, L.H.C. Influence of polymer structure in solution on the impedance of adsorbed monolayers for electronic tongue sensors In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FOOD AND AGRICULTURE APPLICATIONS OF NANOTECHNOLOGIES. Anais... São Pedro-SP, 2010.

- RIBEIRO, C.; COSTA, R.G.F.; OLIVEIRA, J.E.; PAULA, G.F.; MATTOSO, L.H.C. Electrospinning of biodegradable nanofibers and nanocomposite fibers: a review of applications in agriculture. In: ENCONTRO DA SBPMAT, 10.; BRAZILIAN MRS MEETING, 10. Gramado-RS. Resumos... Rio de Janeiro: SBPMat, 2011.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xix
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 Sensores de paladar para Língua Eletrônica.....	7
2.2 Poli(hexametileno biguanida)	10
2.3 Cromotropismo de complexos metálicos	19
2.4 Poli(álcool vinílico)	20
2.5 Eletrofiação de Polímeros.....	23
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
3.1 Preparo de soluções.....	25
3.2 Complexação de PHMB com metais	27
3.3 Fabricação de filmes por evaporação de solvente	27
3.4 Fabricação de mantas eletrofiadas de nanofibras das blendas.....	27
3.5 Caracterização das soluções.....	28
3.6 Caracterização dos filmes e mantas eletrofiadas	29
3.7 Deconvolução espectral e simulação computacional	31
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	33

4.1	Caracterização Físico-Química do PHMB.....	33
4.1.1	Distribuição de peso molecular.....	34
4.1.2	Influência de pH e força iônica.....	36
4.1.3	Solubilidade e interação polímero-solvente.....	37
4.1.4	Estrutura do polímero em solução.....	51
4.1.5	Espectroscopia de infravermelho próximo.....	64
4.1.6	Análise térmica.....	68
4.1.7	Difratometria de raios-X.....	80
4.1.8	Complexos com metais de transição.....	81
4.1.9	Cromotropismo dos complexos metálicos de PHMB.....	93
4.2	Caracterização do PVOH.....	96
4.3	Caracterização das blendas de PVOH/PHMB.....	104
4.3.1	Condutividade Elétrica das Soluções.....	105
4.3.2	Índice de refração das Soluções.....	109
4.3.3	Viscosidade Dinâmica das Soluções.....	110
4.3.4	Espectroscopia de Infravermelho Próximo dos Filmes.....	114
4.3.5	Calorimetria Diferencial Exploratória dos Filmes.....	119
4.3.6	Difração de Raios-X dos Filmes.....	124
4.3.7	Complexação de metais pela blenda PVOH/PHMB.....	127
4.4	Mantas Eletrofiadas de PVOH/PHMB.....	128
4.5	Atividade biocida dos filmes.....	138
4.6	Discussão geral.....	140
5	CONCLUSÕES.....	145
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	147
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	149

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 Resultados das simulações de distribuição de peso molecular mais provável para o PHMB utilizando diferentes condições de contorno	35
Tabela 4.2 Variação do pH de soluções de PHMB 24 horas após ajuste	36
Tabela 4.3 Parâmetros de Solubilidade de Hansen para solventes selecionados [101].....	38
Tabela 4.4 Parâmetros das gaussianas modeladas por deconvolução das curvas de absorção de ultravioleta do PHMB em diferentes solventes.....	41
Tabela 4.5 Deslocamentos batocrômicos das gaussianas modeladas em função da alteração do solvente	41
Tabela 4.6 Coeficientes de absorção molar e razões entre os coeficientes do PHMB em diferentes solventes, com cromóforos associados a cada transição	42
Tabela 4.7 Comparação entre comprimentos de onda de máxima absorção calculados e experimentais para PHMB	47
Tabela 4.8 Níveis energéticos simulados para o sistema PHMB(HCl).7H ₂ O e bandas obtidas por deconvolução gaussiana dos espectros de excitação e emissão de fluorescência em água (entre parênteses).....	48
Tabela 4.9 CMC de PHMB obtida por espalhamento de luz dinâmico em função da temperatura e da força iônica, em solução aquosa, e comparação com CMC obtida por outras técnicas	63
Tabela 4.10: Assinalação de bandas para o espectro de infravermelho próximo de PHMB puro.....	67
Tabela 4.11 Coloração característica de complexos de PHMB com cátions de metais de transição em solução aquosa	82
Tabela 4.12 Bandas de absorção no ultravioleta-visível de diferentes complexos de Mn(III) e Mn(IV)	84
Tabela 4.13 Assinalação de bandas no ultravioleta-visível para o produto da mistura de PHMB com AgNO ₃	91
Tabela 4.14 Transições cromáticas e estruturais dos complexos termocrômicos de PHMB com Ni(II) e Cu(II)	94

Tabela 4.15 Parâmetros de transição de fase do PVOH antes (pó) e após (filme) processamento por dissolução e evaporação do solvente	100
Tabela 4.16 Assinalação das bandas observadas no espectro e absorção de infravermelho próximo do filme de PVOH puro	103
Tabela 4.17 Parâmetros físico-químicos das soluções e filmes das blendas de PVOH/PHMB obtidos experimentalmente a 25 °C	105
Tabela 4.18 Comparação entre cristalinidade estimada por DRX e por DSC após correção da perda de água.....	126
Tabela 4.19 Planejamento experimental para eletrofiação de mantas de PVOH/PHMB	128
Tabela 4.20 Planejamento experimental para estudo do efeito do campo elétrico na eletrofiação de mantas de PVOH/PHMB	133
Tabela 4.21 Dimensão dos halos de inibição das amostras de PVOH/PHMB após 24 horas de incubação sobre cultura de <i>E. coli</i>	138

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Micrografia de MEV-FEG de filme automontado com 10 bicamadas de PHMB alternado com PEDOT/PSS, sobre silício, ilustrando nanoporosidade formada espontaneamente (resultado não publicado)	10
Figura 2.2 Estrutura molecular do mero de hidrocloreto de poli(hexametileno biguanida) (a) e de seus monômeros: hidrocloreto de hexametilenodiamina (b) e dicianamida de sódio (c)	12
Figura 2.3 Ilustração da transição gel-sol de membrana fosfolipídica induzida por temperatura ou pela complexação com PHMB	15
Figura 4.1 Absorção na faixa do ultravioleta para PHMB monoprotonado em diferentes solventes hidroxilados	39
Figura 4.2 Deconvolução gaussiana dos espectros de ultravioleta de PHMB monoprotonado em diferentes solventes hidroxilados	40
Figura 4.3 Coeficiente de absorção molar das bandas obtidas por deconvolução dos espectros de absorção de ultravioleta de PHMB monoprotonado em água	42
Figura 4.4 Espectros de excitação e emissão de fluorescência de PHMB monoprotonado em diferentes solventes ($4,84 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)	45
Figura 4.5 Geometria otimizada do mero de PHMB monoprotonado com sete moléculas de água solvatando o complexo. Ciano: C; branco, H; vermelho, O; azul, N; verde, Cl.....	46
Figura 4.6 Espectro ultravioleta simulado para geometria ilustrada na Figura 4.5, com listagem das transições simuladas.....	47
Figura 4.7 Esquema estrutural de uma micela de surfactante. Em azul a região hidrofóbica, em vermelho a região hidrofílica.....	52
Figura 4.8 Curva de tensão interfacial de PHMB em água em função da concentração. O ponto assinalado pela seta indica a concentração micelar crítica (CMC)	54
Figura 4.9 Capacitância em 1 KHz em função da concentração de PHMB em água	56
Figura 4.10 Distribuição volumétrica (a) e de intensidade de espalhamento (b) de tamanhos de partícula de PHMB puro em água a 25 °C	59

Figura 4.11 Regressão de leis de potência para a dependência do tamanho de partícula de PHMB com a concentração, (a) sem KCl e (b) com KCl adicionado, para diferentes temperaturas.....	60
Figura 4.12 Tamanho médio das partículas de PHMB em função da (a) concentração para média das temperaturas, com e sem KCl; e (b) em função da temperatura, para média das concentrações.	62
Figura 4.13 Espectro de transmissão de infravermelho próximo de filme de PHMB sobre placa de quartzo.....	66
Figura 4.14 Experimentos de perda de massa em condição isotérmica para PHMB monoprotonado. As linhas sólida e tracejada são guias para os olhos. Dados obtidos da referência [8].....	70
Figura 4.15: Termogravimetria de PHMB puro, indicando principais regiões de perda de massa (fluxo de N ₂ , aquecimento a 10 °C.min ⁻¹).....	71
Figura 4.16 Deconvolução do termograma de perda de massa de PHMB puro, identificando as regiões correspondentes da Figura 4.15	72
Figura 4.17 Termogramas de DSC de PHMB puro (N ₂ , 10 °C/min). (a) Aquecimento até 200 °C. (b) Aquecimento até 250 °C, primeiro ciclo, e (c) segundo ciclo.....	76
Figura 4.18 Termogramas de DSC de PHMB ilustrando a ausência de transições sub-T _g . Para maior clareza, foi removida a primeira rampa de aquecimento.	79
Figura 4.19 Difratoograma de raios-x de filme de PHMB monoprotonado obtido por evaporação de solução aquosa, não-tratado termicamente	80
Figura 4.20 Estrutura cristalina do PVOH atático [147]	97
Figura 4.21 Termogramas de DSC do primeiro ciclo de aquecimento de PVOH antes (em pó) e após (em filme) processamento em água e secagem por evaporação do solvente.....	99
Figura 4.22 Difratoograma de raios-x do filme de PVOH preparado a partir de evaporação de água.....	101
Figura 4.23 Espectro de absorção de infravermelho próximo de filme de PVOH puro	102

Figura 4.24 Variação da condutividade elétrica de soluções de blendas de PVOH/PHMB em função da composição.....	106
Figura 4.25 Potencial zeta em função da composição da blenda em solução aquosa	107
Figura 4.26 Condutividade e potencial zeta das soluções das blendas em função do diâmetro hidrodinâmico (acima) e condutividade das blendas com ajuste por Lei de Potências, sem os pontos equivalentes aos polímeros puros (abaixo)	108
Figura 4.27 Índice de refração da solução das blendas em função do teor de PHMB.....	109
Figura 4.28 Curva mestre de viscosidade das blendas de PVOH e PHMB em diferentes taxas de cisalhamento, em água a 25 °C.....	111
Figura 4.29 Viscosidade específica normalizada pela concentração para PHMB em solução de PVOH+Água	112
Figura 4.30 Viscosidade dinâmica e diâmetro hidrodinâmico em função da composição da blenda (acima); viscosidade em função do diâmetro hidrodinâmico (abaixo).....	113
Figura 4.31 Espectros de absorção de infravermelho próximo das blendas de PVOH/PHMB.....	115
Figura 4.32 Anomalias do comprimento de onda de máxima intensidade em algumas bandas de absorção de hidroxilas	117
Figura 4.33 Variação da temperatura de transição vítrea obtida no primeiro ciclo térmico de DSC, em função da composição da blenda.	120
Figura 4.34 Termogramas das diferentes composições da blenda PVOH/PHMB e dos polímeros puros. A composição 50/50 é mostrada nos dois gráficos....	122
Figura 4.35 Temperaturas de fusão e recristalização das blendas em função da composição	123
Figura 4.36 Cristalinidade das blendas de PVOH/PHMB mensurada pela área dos picos cristalinos do difratograma de raios-X.....	125
Figura 4.37 Micrografias das mantas eletrofiadas de PVOH/PHMB contendo 10% em massa de polímero na solução. Ampliação: 5000x.....	129

Figura 4.38 Micrografias das mantas eletrofiadas de PVOH/PHMB contendo 8% e 12% em massa de polímero na solução. Ampliação: 5000x	131
Figura 4.39 Micrografias das mantas eletrofiadas de PVOH/PHMB a 15 e 20 KV contendo 20 e 30% em massa de PHMB. Ampliação: 5000x.....	134
Figura 4.40 Micrografias das mantas eletrofiadas de PVOH/PHMB a 15 e 20 KV contendo 40 e 50% em massa de PHMB. Ampliação: 5000x.....	135
Figura 4.41 Micrografias das mantas eletrofiadas com 60/40 de PVOH/PHMB preparadas sob diversas condições experimentais. Ampl.: 5000x	136
Figura 4.42 Halos de inibição nas culturas de <i>E. coli</i> para as blendas: (a-c) PVOH 60/40 PHMB; (d-f) PVOH 40/60 PHMB e (g-i) PHMB puro.	140

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

SÍMBOLOS

$\%C$ – Fração cristalina do material (% em massa)

c – concentração de polímero em solução (g.dL^{-1})

D_H - volume hidrodinâmico (nm)

I – corrente elétrica (ampere)

IPD – Índice de polidispersividade (adimensional)

\overline{M}_n – peso molecular numérico médio (g.mol^{-1})

\overline{M}_w – peso molecular ponderal médio (g.mol^{-1})

n_m – número de meros na cadeia

p - fração de monômeros já reagidos na polimerização (adimensional)

T_c - temperatura de cristalização ($^{\circ}\text{C}$)

T_{evap} – temperatura de máximo da banda de evaporação de água no termograma de DSC ($^{\circ}\text{C}$)

T_g - temperatura de transição vítrea ($^{\circ}\text{C}$)

T_m - temperatura de fusão cristalina ($^{\circ}\text{C}$)

U - diferença de potencial elétrico (volt)

\overline{X}_n – grau de polimerização numérico médio (adimensional)

\overline{X}_w – grau de polimerização ponderal médio (adimensional)

δ_d - parâmetro de solubilidade dispersivo de Hansen ($\text{MPa}^{1/2}$)

δ_p - parâmetro de solubilidade de polaridade de Hansen ($\text{MPa}^{1/2}$)

δ_h - parâmetro de solubilidade de interação de hidrogênio de Hansen ($\text{MPa}^{1/2}$)

xx

δT - parâmetro de solubilidade Total de Hansen ($\text{MPa}^{1/2}$)

ϵ_r – permissividade (elétrica) relativa (adimensional)

ϵ_λ - coeficiente de absorção molar decádico ($\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)

γ - tensão superficial ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$)

η_D^{25} - índice de refração a 25 °C no comprimento de onda da linha espectral D do sódio, 589.5 nm (adimensional)

$d\eta/dc$ - taxa de variação de η_D^{25} com a variação de c ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$)

η_{sp}^{25} - viscosidade específica da solução polimérica a 25 °C (adimensional)

λ - comprimento de onda da luz (nm)

λ_{max} - comprimento de onda da luz no ponto de máximo da banda de absorção ou emissão (nm)

μ_I - mobilidade iônica em solução aquosa ($\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

μ - viscosidade dinâmica (mPa.s)

σ_{DC} – condutividade elétrica em corrente contínua ($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)

ζ - potencial zeta (eletrocinético) (mV)

ABREVIATURAS

bnpbig – N^1, N^5 -bis(*n*-propil)biguanida

CMC – Concentração Micelar Crítica

DLS – *Dynamic Light Scattering* (Espalhamento de Luz Dinâmico)

DMF – *N,N*-dimetilformamida

DMSO – dimetilsulfóxido

DSC – *Differential Scanning Calorimetry* (Calorimetria Diferencial Exploratória)

FT – *Fourier Transform* (Transformada de Fourier)

MIR – Infravermelho médio

NIR – Infravermelho próximo

NPAg – Nanopartícula de prata metálica

PHMB – Hidrocloro de Poli(hexametileno biguanida)

PVOH – Poli(álcool vinílico)

PTFE – Politetrafluoretileno (Teflon[®])

SEC – *Size Exclusion Chromatography* (Cromatografia por Exclusão de Tamanho)

UFC – Unidades formadoras de colônia

1 INTRODUÇÃO

Uma maneira muito efetiva de inovar na área de materiais é através da descoberta de novos usos para materiais já conhecidos. Especificamente na área de materiais poliméricos, existe uma miríade de polímeros com as mais variadas estruturas químicas e aplicações, desde homopolímeros tradicionais como polietileno para sacolas plásticas, a copolímeros especiais com regioregularidade¹ controlada para aplicações como semicondutores orgânicos [1]. Criar novos materiais para certa aplicação permite obter o máximo de desempenho nesta aplicação, porém, esta é em geral a rota mais cara, lenta e difícil de obter uma solução industrial.

Um caminho alternativo é buscar entre as opções já existentes e caracterizadas a que melhor se aproxima das necessidades da aplicação e realizar pequenas modificações ou adições para ajustar finamente as propriedades de interesse. A mistura de diferentes polímeros gerando um terceiro material, denominada blenda polimérica, é uma maneira clássica de se obter propriedades únicas a partir de materiais pré-existentes [2]. O estudo e desenvolvimento de blends poliméricas é um universo muito rico dentro da ciência de polímeros, oferecendo uma infinidade de possibilidades ao cientista e engenheiro de materiais.

Quando da seleção de um material para solução de um problema existente, deve-se lançar mão do tripé fundamental da ciência e engenharia de materiais, a correlação estrutura-propriedade-processamento [3]. Nos trabalhos executados ao longo dos anos no Laboratório de Novos Materiais e Sensores da EMBRAPA Instrumentação, no qual sensores químicos para análise de líquidos e gases são desenvolvidos utilizando filmes finos de polímeros como materiais transdutores, este tripé é particularmente importante pelas

¹ Controle da isomeria do mero polimerizado, propriedade fundamental em polímeros para aplicação eletrônica e fotônica.

² Considera-se aqui apenas as composições desenvolvidas no Laboratório de Novos Materiais e Sensores da EMBRAPA Instrumentação, passíveis de avaliação quanto à resistência ao desgaste por ciclos sucessivos de uso.

³ Anteriormente, Baytron[®] P, produzido pela Bayer AG

⁴ Mais propriamente, um complexo polieletrólítico

características não convencionais do processo de fabricação e do uso dos dispositivos.

Primeiramente, os polímeros devem ser solúveis em água para permitir a fabricação pelo processo de automontagem camada-a-camada (*layer-by-layer self-assembly*) sem necessidade de utilizar solventes orgânicos voláteis, por questões ambientais [4]. Segundo, após a fabricação os filmes prontos devem ser insolúveis em água, pois a maioria das aplicações visadas, na área de alimentos e bebidas, consiste da análise de fluidos aquosos ou alcoólicos contendo água; a insolubilidade é crucial para que os filmes não sejam destruídos ainda durante a análise. Este paradoxo químico deve ser resolvido pela aplicação de conhecimentos de ciência e engenharia de superfícies e interfaces, de modo a criar uma estrutura, a partir de uma combinação de materiais, que possa ser transformada durante seu processamento, de algo solúvel a algo insolúvel em água.

Além de resolver o paradoxo da solubilidade, é necessário garantir que o filme formado tenha capacidade interagir com os compostos presentes no líquido (ou gás) sob análise. Um material quimicamente inerte resolve a questão de solubilidade, porém não apresenta sensibilidade para ser utilizado como transdutor químico. Um material muito reativo apresentará alta sensibilidade a determinados analitos, porém será facilmente degradado durante o uso. Faz-se necessário então um equilíbrio muito peculiar de estrutura química e condições de processo para que se obtenha um material com a combinação adequada de propriedades para esta aplicação em questão.

Uma inovação da dissertação de mestrado [5] que precedeu esta tese de doutorado foi a substituição dos polímeros condutores usualmente utilizados para construção dos filmes – polications derivados de anilina – por policação eletricamente isolante, porém com ótimas propriedades de formação de filme, substituindo por outro lado o poliânion isolante por um complexo polieletrólítico condutor – poli(3,4-etilenodioxifenol) complexado (dopado) por poli(ácido estirenosulfônico) – PEDOT/PSS. Filmes finos de polianilina possuem propriedades muito interessantes para aplicação em sensores, porém possuem

tendência de alteração irreversível de propriedade na presença de muitas substâncias. Por outro lado, poucos polímeros condutores são processáveis por solução aquosa, e os derivados etoxilados de anilina são exceção [6].

Como os polímeros condutores (com raras exceções) são sempre catiônicos, não havia muitas alternativas de materiais processáveis com a combinação de propriedades de interesse. Neste ponto é que a inovação na arquitetura molecular foi decisiva: substituiu-se o polication condutor por outro isolante, e o poliânion que normalmente era um dentre diversos ácidos poliméricos isolantes, pelo complexo polimérico condutor, que por conter excesso de poliácido, possui carga elétrica líquida negativa. Derivados de politiofeno são muito mais estáveis que derivados de polianilina, e possuem condutividade elétrica superior [7]. Com esta alteração de arquitetura, ganhos significativos de resistência ao desgaste foram obtidos ao mesmo tempo em as propriedades elétricas de interesse foram incrementadas.

Neste contexto que se vislumbrou o potencial de uso de um material sintético comercial, sal de hidrocloreto de poli(hexametileno biguanida) – PHMB, polímero de baixo peso molecular e alta solubilidade em água que encontra emprego em nível mundial como agente biocida de amplo espectro [8]. Este possui características específicas que são essenciais para um material a ser aplicado como base para construção de filme transdutor de sinal para sensores: alta solubilidade em água; baixa toxicidade; ampla disponibilidade comercial; preço baixo; alta estabilidade frente a variações de pH, força iônica e temperatura; capacidade complexante para diversas substâncias.

Este elenco de propriedades justificou sua aplicação neste trabalho de doutorado como base para criação dos filmes alternados com PEDOT/PSS, com excelentes resultados; os filmes são formados com facilidade em ampla faixa de variação das propriedades físico-químicas da solução de deposição, e ainda assim os filmes apresentam alta resistência à redissolução e boas propriedades elétricas, fatos comprovados por milhares de análises em café, atuando como sensor de qualidade da bebida [9], [10].

A decisão de aplicação de PHMB para fabricação de camadas transdutoras para sensores de paladar ocorreu após avaliação da estrutura do material, avaliação de algumas propriedades básicas, e suposições acerca de seu comportamento em solução e após complexado – as quais se mostraram corretas – e na crença de que a aplicação adequada do tripé básico de estrutura-propriedade-processamento seria efetiva para melhoria dos dispositivos. Esta crença foi confirmada com sucesso na medida em que esta composição de polímeros ainda é, após anos de pesquisas, uma das mais bem sucedidas para construção de sensores de paladar de alta resistência ao desgaste².

A despeito deste sucesso, o uso deste material noutra aplicação que não como biocida é completamente original, com praticamente nenhum conhecimento existindo sobre suas potenciais aplicações eletro-eletrônicas, como material puro ou combinado com outros polímeros e/ou outros materiais. Raras exceções são estudos preliminares, contemporâneos aos nossos, sobre aplicações deste material para construção de filmes automontados com aplicação biocida [11] ou como membranas de troca de prótons [12].

Para preencher esta lacuna de conhecimento, buscou com este trabalho caracterizar o PHMB acerca de suas propriedades básicas em solução e no estado sólido, visando à combinação deste com outros polímeros para futura aplicação em dispositivos sensores aperfeiçoados e, possivelmente, noutras aplicações técnicas, notadamente em dispositivos eletro-eletrônicos e em embalagens inteligentes. De certa forma este trabalho é um “passo para trás” na linha de desenvolvimento de dispositivos, mas é um passo extremamente necessário para que se preencham lacunas de conhecimentos muito relevantes para futuros projetos contendo este material.

² Considera-se aqui apenas as composições desenvolvidas no Laboratório de Novos Materiais e Sensores da EMBRAPA Instrumentação, passíveis de avaliação quanto à resistência ao desgaste por ciclos sucessivos de uso.

Esta pesquisa teve então como objetivos:

1. Elucidar a maneira como o PHMB interage com solventes próticos e apróticos, em especial com a água;
2. Estudar sua conformação em solução aquosa e similaridade em relação à sua forma monomérica, biguanida, através da formação de complexos metálicos;
3. Estudar as propriedades da blenda com PVOH com alto grau de hidrólise em solução aquosa e em filmes;
4. Confirmar a natureza miscível da blenda, visando utilizar PVOH como solvente sólido modelo para futuros estudos com PHMB;
5. Obter nanoestruturas baseadas nesta blenda com potencial para aplicação comercial.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Sensores de paladar para Língua Eletrônica

Língua Eletrônica é uma denominação dada a arranjos de múltiplos sensores designados especificamente para simulação do sentido humano do paladar [13]. Estes sensores possuem enorme potencial de aplicação principalmente nas indústrias de alimentos e bebidas, porém podem também ser aplicados no controle de qualidade de água e produtos químicos.

A EMBRAPA Instrumentação de São Carlos desenvolve desde 2001 instrumento idealizado para análise de alimentos e bebidas relevantes para o agronegócio brasileiro, bem como para análise de água potável e não-potável, com implicações para sanidade humana, animal, vegetal e ambiental. Tecnologia patenteada internacionalmente [14], [15], foi agraciada em 2001 com o “Prêmio Governador do Estado”, concedido pelo Serviço Estadual de Assistência aos Inventores da Secretaria de Ciência, e Tecnologia e Desenvolvimento Econômico de São Paulo, na categoria Invento Brasileiro [16]. Tal invento adquiriu grande repercussão a nível mundial, recebendo menção na revista Nature na seção de notícias [17].

Os sensores da Língua Eletrônica são compostos por duas partes básicas: eletrodos interdigitados de ouro fabricados por evaporação sobre máscara litográfica [18] e filmes finos depositados por processos de automontagem (*self-assembly*), notadamente Langmuir-Blodgett e automontagem camada-a-camada (*Layer-by-Layer Self-Assembly*), por interação eletrostática ou de hidrogênios [19].

Ao longo dos anos, dezenas de diferentes materiais e suas combinações foram avaliados como filmes transdutores de sinais eletroquímicos - de informação qualitativa ou quantitativa de paladar para impedância elétrica, técnica analítica utilizada pelo instrumento de sondagem. Grande ênfase foi dada ao uso da técnica de automontagem camada-a-camada utilizando polianilina e derivados como polycation com diferentes dopantes [20], e poliânions eletricamente isolantes ou lipídeos [14], [21]. O uso de polímeros

condutores é fator primordial para obtenção de alta sensibilidade, porém derivados de polianilina apresentam baixa estabilidade com o número de utilizações em função da reatividade da polianilina perante ácidos e compostos aromáticos, particularmente fenólicos [22]. Ganhos de estabilidade poderiam ser obtidos pela substituição de polianilinas por outros polímeros condutores, que via de regra são catiônicos (dopagem p), com raras exceções [23] – a mais notável é a classe dos polifluorenos, que após dopagem por bases tornam-se aniônicos (dopagem n) [24], [25]. Porém esbarra-se na baixa processabilidade destes materiais, principalmente em solução aquosa. Dopantes complexos e solventes orgânicos perigosos/tóxicos são necessários em muitos casos.

Uma das exceções e de amplo sucesso comercial é o produto comercialmente denominado Clevios[®] P³ da Heraeus Holding GmbH, que consiste de uma blenda polieletrólítica de poli(ácido estireno sulfônico), PSS, com poly(3,4-etilenodioxitiofeno), PEDOT, um derivado de politiofeno. Derivados de politiofeno são de longa data reconhecidos como materiais de alta condutividade e estabilidade, porém muito baixa processabilidade [26]. A blenda PEDOT/PSS⁴ é uma exceção, pois o excesso de PSS (proporção 5/2 em peso) torna o complexo dispersável em água. Com condutividade que pode ultrapassar 100 S/cm em filmes finos com alta transparência, é amplamente utilizado como eletrodo para desenvolvimento de telas, dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs e PLEDs), nanocompósitos condutores, entre outras aplicações [7].

Apesar de PEDOT ser um polication, o complexo com PSS possui carga eletrostática líquida negativa, e seu comportamento na automontagem é, portanto, correspondente ao de poliânion. Seu uso na Língua Eletrônica depende da alternância da deposição com um polication, por exemplo, um derivado de polianilina solúvel em água, como é o caso da poli(*o*-etoxianilina) (POEA); este filme foi fabricado com 10 bicamadas e nesta configuração

³ Anteriormente, Baytron[®] P, produzido pela Bayer AG

⁴ Mais propriamente, um complexo polieletrólítico

apresenta a máxima capacitância, até onde conhecemos, dentre todos os filmes para a Língua Eletrônica (resultados não publicados).

Porém, a instabilidade da POEA frente a muitos ciclos de uso na forma de automontado se mantém mesmo quando alternada com PEDOT/PSS, e a despeito da alta sensibilidade obtida com o ganho de capacitância, outras alternativas foram avaliadas especificamente selecionando materiais catiônicos para serem alternados com PEDOT/PSS como material condutor eletrônico [10]. Uma das alternativas avaliadas foi o hidrocloreto de Poli(hexametileno biguanida) (PHMB), oligômero solúvel de água derivado de biguanida, uma poliamina formada pela fusão de duas guanidinas. Este oligômero possui uma amina quaternária quando protonado por ácidos, e comercialmente é disponível na forma de sal de cloreto. Apesar de ser eletricamente isolante, o desempenho do policomplexo PHMB/PEDOT/PSS é surpreendentemente similar ao de POEA/PEDOT/PSS, que combina dois polímeros condutores com um condutor protônico (PSS). PHMB é condutor protônico [12], e este comportamento pode ajudar neste desempenho.

Porém, outro fator foi descoberto pelo autor deste trabalho como provável causa do bom desempenho desta nova composição como sensor capacitivo: quando fabricado por automontagem a partir de soluções de PHMB em pH neutro, os filmes de PHMB/PEDOT/PSS apresentam porosidade em escala nanométrica (Figura 2.1). Com isto, a área superficial aumenta sensivelmente, resultando em valores de capacitância muito elevados quando eletrólito aquoso é utilizado (KCl 1 mM), calculados como sendo da ordem de 100 F/g em água (resultados não publicados), valores equiparáveis a supercapacitores descritos na literatura [27].

Além da alta capacitância, esta combinação de materiais apresenta também alta resistência ao desgaste, medida pela perda de massa em função do número de utilizações. Centenas de análises podem ser realizadas com muito pequena perda de massa (e conseqüente alteração elétrica), desempenho muito superior ao obtido com derivados de polianilina como polycation. Este desempenho é atribuído ao uso de PHMB como polycation, na

medida em que o filmes contendo outros poliânions (PSS sem PEDOT, poli(metacrilato de sódio), ftalocianina tetrassulfonada) também apresentam estabilidade muito melhorada [10].

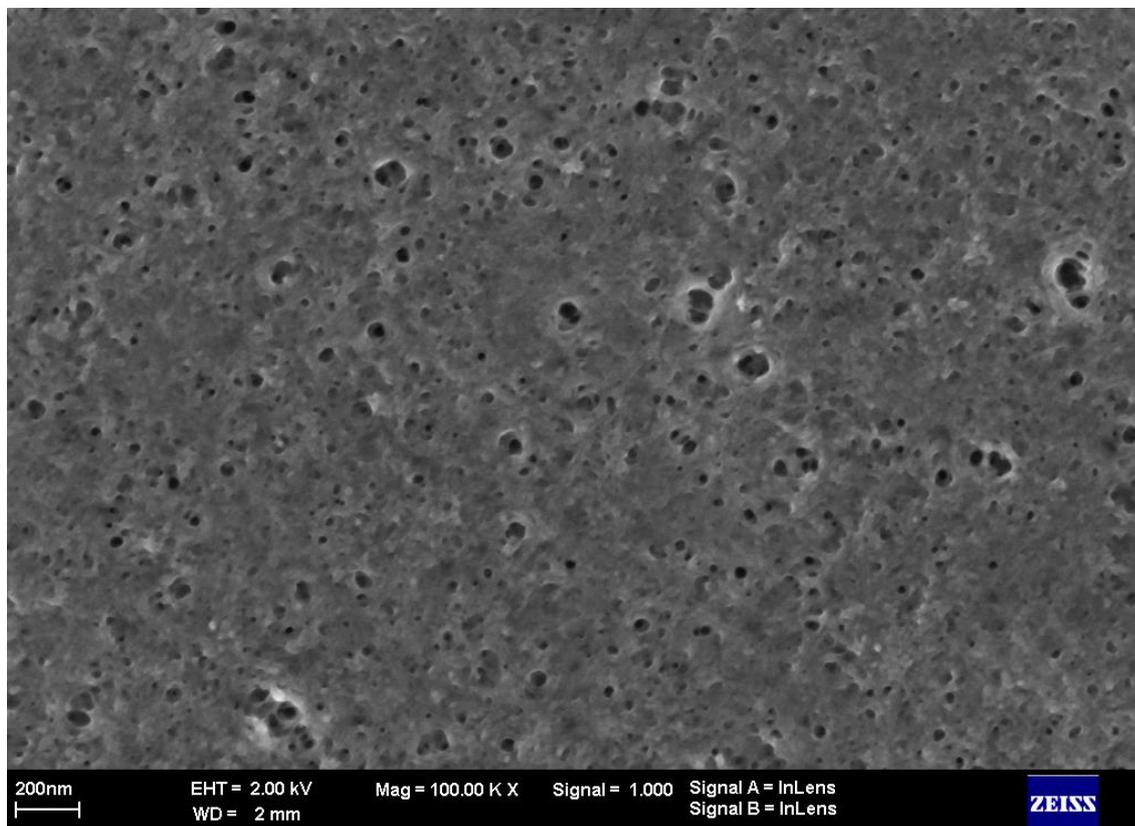


Figura 2.1 Micrografia de MEV-FEG de filme automontado com 10 bicamadas de PHMB alternado com PEDOT/PSS, sobre silício, ilustrando nanoporosidade formada espontaneamente (resultado não publicado)

Estes resultados estão sendo explorados mais detalhadamente nos laboratórios da EMBRAPA Instrumentação e encontram-se parcialmente publicados [28], [29], [30]. Como etapa básica para compreensão detalhada deste sistema, faz-se necessária uma compreensão mais aprofundada do PHMB em solução aquosa e em blenda obtidas por processamento em solução.

2.2 Poli(hexametileno biguanida)

Poli(hexametileno biguanida), PHMB, na forma de sal de hidrocloreto, é um polímero sintético conhecido há muitas décadas por sua atividade biocida

de amplo espectro [31]. Essencialmente é uma forma polimérica de biguanida, molécula composta de duas guanidinas unidas por um nitrogênio comum. Como esperado para um derivado de guanidina, a biguanida é uma base orgânica muito forte, com alta afinidade por prótons [32]. Reage prontamente com ácidos formando sais que dependendo da natureza do ânion podem ser extremamente solúveis ou totalmente insolúveis em água [33], [34].

A molécula de biguanida, bloco estrutural básico do PHMB, é um agente quelante estudado há mais de um século. O primeiro relato de complexo metálico de biguanida surgiu juntamente com o relato original da síntese desta molécula [35] em 1879, pois a precipitação de complexo insolúvel de cobre foi uma forma encontrada para purificar o produto da síntese. Diversas rotas de síntese existem para a produção de biguanida e seus derivados [36], porém uma das mais simples é a reação de cloreto de amônio com dicianamida de sódio a quente, produzindo biguanida com rendimento de 45% [37]. Derivados de biguanida podem ser produzidos por esta mesma rota, ou através de métodos desenvolvidos mais recentemente, como reação assistida por microondas [38].

A síntese do PHMB não é realizada a partir da biguanida, mas assim como a síntese desta, pela condensação de aminas e dicianamida; utilizando hidrocloreto de aminas bifuncionais, uma polimerização por etapas ocorre com a eliminação de cloreto de sódio, resultando no polímero na sua forma monoprotonada [39]. As estruturas de um mero de PHMB e dos monômeros estão ilustradas na Figura 2.2.

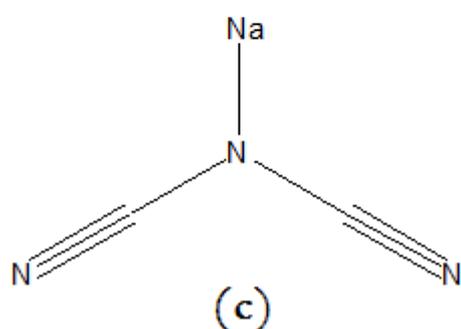
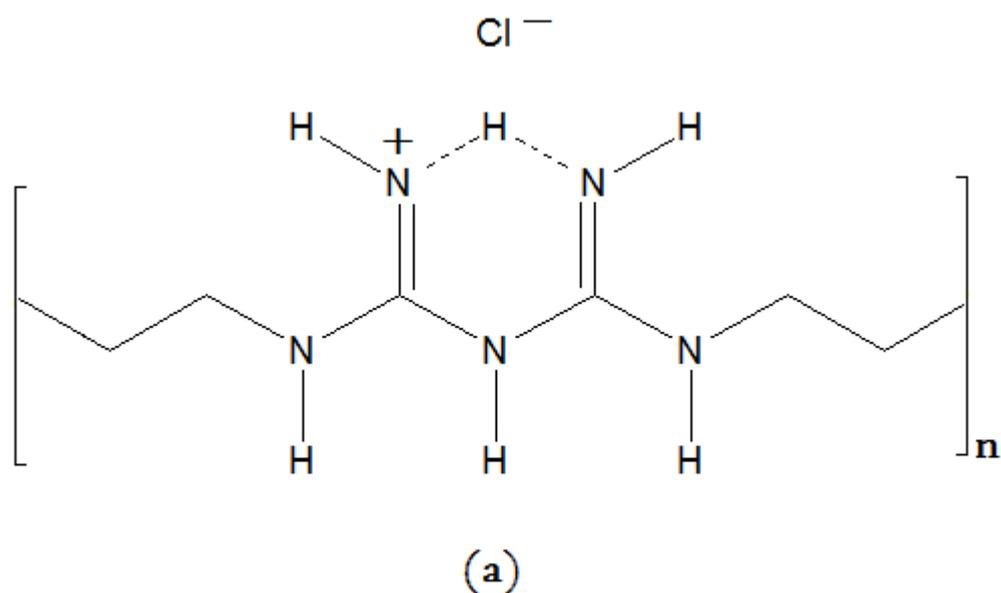


Figura 2.2 Estrutura molecular do mero de hidrocloreto de poli(hexametileno biguanida) (a) e de seus monômeros: hidrocloreto de hexametenodiamina (b) e dicianamida de sódio (c)

A síntese pode ser realizada em solução ou a quente pela fusão dos componentes [34], [39] sendo que o primeiro método é utilizado para produção comercial de PHMB por resultar em reação mais controlável e na possibilidade de interromper a reação no ponto adequado para produção do polímero com o grau de polimerização mais adequado à sua aplicação. Adicionalmente, ao invés de partir dos monômeros, a síntese é realizada a partir da pré-

condensação da diamina e da dicianamida para formar 1,6-di(N^3 -ciano- N^1 -guanidino)hexano, este sendo efetivamente o monômero bifuncional utilizado para síntese industrial do PHMB em meio alcoólico a quente [40].

Comercialmente PHMB é utilizado como agente antimicrobiano de amplo espectro [8], comercializado em todo o mundo por diversas empresas: Arch Chemicals (EUA), Mareva (França), Ningbo Est Chemical (China), Ningbo Jinteng Chemical (China), Bausch and Lomb (EUA), Lohmann & Rauscher (Alemanha), ente outras.

A atividade antimicrobiana de PHMB pode ser considerada uma obra-prima de engenharia de materiais pelo que será exposto a seguir. Sua eficácia, no entanto, não resulta de um detalhado projeto de reconhecimento molecular, mas de genuína tentativa e erro em síntese e testes, pois a síntese original data da década de 1950 [31], período em que grande parte das ferramentas disponíveis aos bioquímicos modernos nem mesmo eram sonhadas. A descoberta da atividade biocida de biguanidas foi feita por acaso, resultado da busca por compostos com atividade antimalária mais eficazes, por conta da descoberta de que alguns derivados de biguanida eram eficazes no combate ao parasita *Plasmodium*⁵ causador da doença [41].

A atividade biocida está relacionada à basicidade do grupo biguanida, que interage com os terminais polares dos fosfolípidos das membranas celulares [42]. A estrutura de duas aminas paralelas, formando uma “pinça catiônica” permite que uma interação muito forte aconteça com o grupo fosfato dos fosfolípidos, causando intensa interação e fixação na membrana. Esta interação é mais forte, por exemplo, do que a ligação de uma guanidina ao fosfato, pois a biguanida duplamente ligada ao fosfato perde sua solubilidade em água, tornando-se para efeitos práticos parte da membrana lipídica. Por si, esta interação tem pouco efeito na membrana celular, motivo pelo qual a molécula de biguanida (monomérica) não possui atividade biocida. A atividade

⁵ Protozoário parasita unicelular, transmissível pela picada de mosquitos do gênero *Anopheles*, infecta os eritrócitos causando a malária. Quatro espécies infectam humanos: *P. falciparum*, *P. vivax*, *P. ovale* e *P. malariae* [Fonte: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Plasmodium>, 01/07/2012].

depende da existência de substituínte nas posições $N^{1,5}$ capazes de interagir com fosfatos de lipídeos adjacentes, de modo a induzir mobilidade lateral na estrutura da membrana. Um excelente substituínte é outro grupo biguanida, porém a estrutura de duas biguanidas conjugadas não só é de síntese muito complexa, como é extremamente rígida e não causaria mobilidade dos fosfolipídeos. Assim, adicionam-se cadeias alquílicas saturadas que funcionam como “molas” entre as biguanidas adjacentes, permitindo que estas se liguem a fosfatos de lipídeos adjacentes e causem uma alteração estrutural da bicamada lipídica. Quanto mais grupos biguanidas estiverem ligados por espaçadores flexíveis, mais eficaz será a alteração estrutural. Outra função das cadeias alquílicas é favorecerem a interação do polímero com a porção lipídica da membrana celular, auxiliando na sua desestruturação e facilitando a inserção da macromolécula polimérica no interior da célula [43]. Neste ponto, poderíamos considerar a introdução de cadeias etoxídicas, que também possuem alta flexibilidade; porém a natureza apolar do espaçador e o comprimento da cadeia são características essenciais, que serão discutidas pouco mais à frente.

A porção lipídica da membrana celular possui viscosidade estimada em torno de $100 \text{ mPa}\cdot\text{s}^{-1}$, e a difusividade dos fosfolipídeos estimada em $10^{-7} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ (a $37 \text{ }^\circ\text{C}$) [43], ou seja, é uma estrutura de alta mobilidade. Para células de procariontes⁶ existe uma parede celular formada por peptidoglicanas⁷ que confere rigidez à célula. Para as células de metazoários⁸, existe colesterol integrado à bicamada lipídica, que diminui a mobilidade dos fosfolipídeos por interação com as cadeias hidrofóbicas no interior da membrana. Uma peculiaridade das membranas lipídicas é possuírem uma transição de fase do tipo gel-sol em temperaturas pouco acima da fisiológica [43]. Esta transição advém do aumento da mobilidade das longas cadeias hidrofóbicas no interior da bicamada lipídica, que perdem a interação então existente por forças de

⁶ Organismos sem membrana revestindo o material genético, por exemplo, bactérias.

⁷ Polissacarídeos reticulados por peptídeos, formando uma matriz tridimensional rígida.

⁸ Eucariontes pluricelulares heterotróficos blastulários com digestão interna – praticamente todos os animais à exceção de alguns filos obscuros.

Van der Waals, e passam do estado gel para o estado sol, onde estão sujeitas a desestruturação e perda da conformação estável da bicamada. A presença da estrutura rígida do colesterol convenientemente inserida entre as cadeias hidrofóbicas torna a membrana mais rígida como um todo e pouco suscetível a esta transição de fase.

A presença do colesterol nas células dos metazoários, e a correspondente ausência nas células dos procariontes, torna estes últimos suscetíveis ao PHMB (e os metazoários resistentes), pois a desestruturação que o PHMB causa na membrana lipídica é justamente pela indução da transição de fase gel-sol, equivalente ao aumento da temperatura, que induz a formação de falhas estruturais que levam ao aumento da permeabilidade da membrana celular e, conseqüentemente, perda de sais e fluidos celulares essenciais. Esta perda de material celular é potencialmente mortal à célula, porém muitos microorganismos possuem mecanismos de recuperação para estes danos celulares [44]. Na Figura 2.3 está ilustrada simplificada a transição de fase gel-sol de uma membrana fosfolipídica.

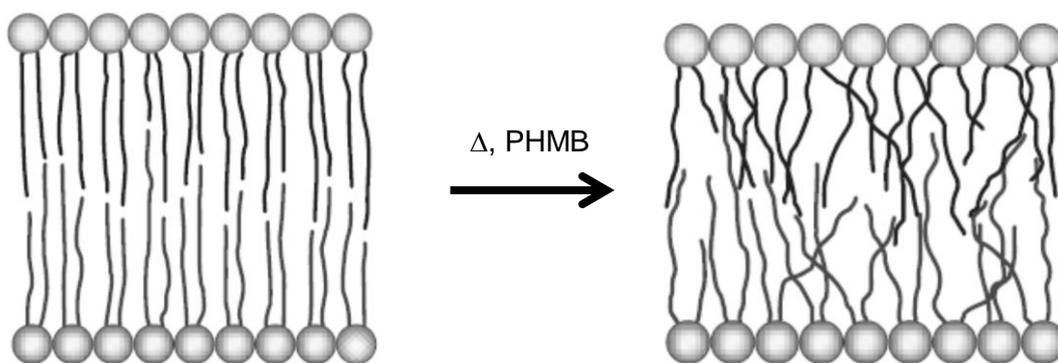


Figura 2.3 Ilustração da transição gel-sol de membrana fosfolipídica induzida por temperatura ou pela complexação com PHMB

A perda de material celular é apenas a primeira parte da atividade biocida de PHMB. Um segundo aspecto essencial é a capacidade do material de penetrar a célula através das falhas induzidas na membrana e se complexar com o DNA e RNA causando a precipitação do material genético [45]. Nesta etapa, a cadeia hexametilênica do polímero possui papel essencial, pois o comprimento correspondente a 13,5 ligações C-C é o comprimento ideal

para precipitação do DNA [45], além do já citado efeito de interação da cadeia hidrofóbica com a porção lipídica da membrana, que por conta da mobilidade da cadeia polimérica, é forçada à desestruturação. A distância entre aminas protonadas em grupos biguanida adjacentes (levando em conta a ressonância do próton) pode variar de 10 a 14 ligações⁹, ou seja, o espaçador flexível com cadeia de seis carbonos possui tanto flexibilidade quanto comprimento ideais para causar máximo dano celular. Complementarmente, a natureza hidrofóbica da cadeia metilênica torna a precipitação do DNA ainda menos reversível. Foi também determinado que linhagens da bactéria *Escherichia coli* selecionadas para resistência à PHMB apresentam, dentre outras alterações, mutações específicas nos mecanismos de reparo do código genético [44].

A ligação do PHMB ao material genético da célula depende da difusão do polímero para o interior da mesma através das falhas induzidas na membrana celular. Para um material polimérico convencional é muito difícil que tal difusão ocorra em função do grande volume hidrodinâmico de uma cadeia polimérica em um bom solvente, como é o caso da água em pH fisiológico para o PHMB. Portanto, somente será possível esta difusão se o tamanho da cadeia for muito pequeno, ou seja, se o PHMB for composto por oligômeros de baixo peso molecular. Industrialmente, a síntese é controlada para que o material apresente comprimento máximo de cadeia bastante curto, com mínimo de 2 e máximo variando de 40 a 50 meros, e grau de polimerização médio de 11-12 meros [8], [45], [46], [47], [48]. Ocorre, porém, que os valores citados na literatura são por vezes discrepantes e não explicitam a qual grau de polimerização se refere – numérico, ponderal, viscosimétrico, etc. O consenso é que a distribuição de peso molecular ideal para atividade biocida máxima consiste de mistura de cadeias curtas com cadeias mais longas, porém com limite máximo de 40-50 meros.

A sinergia entre cadeias de tamanhos diferentes decorre da necessidade de cadeias mais longas para induzir transição de fase e falha da membrana

⁹ Valores determinados experimentalmente neste trabalho por simulação computacional através de dinâmica molecular, no vácuo.

celular, e cadeias curtas para difundirem-se para o interior da célula e complexar-se com o material genético. Com isto, o processo industrial de síntese é ajustado para que esta distribuição de peso molecular seja obtida. Deste controle da síntese decorre um aspecto interessante, que é a presença de três grupos terminais de cadeia ao invés de apenas os dois grupos esperados pela natureza bifuncional do monômero para policondensação: além de grupo amina e grupo cianoamina, ocorre também um grupo cianoguanidina, que somente poderia ocorrer no final da cadeia se a molécula de biguanida fosse rompida ao meio após a síntese. Como este rompimento é muito improvável em condições ambientais normais de uso do material, a explicação razoável é que exista um equilíbrio entre polimerização e despolimerização do material durante a síntese, realizada em alta temperatura. Através do emprego da técnica de Espectrometria de Massa por MALDI-TOF¹⁰, O'Malley e colaboradores [49] detectaram todas as combinações existentes de três grupos finais de cadeia de PHMB e também a presença de oligômeros de seis meros ou menos, difíceis de detectar por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC). Com isso, confirmaram a existência do equilíbrio de polimerização-despolimerização na síntese do PHMB, que distorce a distribuição esperada de pesos moleculares e gera confusão na determinação do grau de polimerização correto. Resultados similares foram obtidos por Albert e colaboradores para oligoguanidinas de estrutura e atividade similares ao PHMB [50].

Desta revisão pode-se perceber que o PHMB é um polímero que possui uma estrutura finamente talhada para fornecer a máxima eficácia em termos de atividade biocida, única aplicação comercial para o qual é utilizado atualmente. É comprovadamente eficaz contra bactérias (Gram-positivas, Gram-negativas e multiresistentes), fungos, vírus e algas, porém seguro para uso humano externo, sendo cada vez mais utilizado para assepsia de ferimentos e pós-operatório [51], [52], [53], [54]. Tem como possível aplicação adicional o uso como biocida em enxaguatórios bucais, porém sem vantagens aparentes em

¹⁰ Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry

relação à dibiguanida mais comumente utilizada para esta finalidade, digluconato de clorexidina [55], [56].

Algumas outras possíveis aplicações de PHMB poderiam ser inferidas a partir de alguns estudos publicados onde biguanida ou PHMB são avaliados para aplicações além dos usos atuais como biocida: preservantes de madeira à base de complexos de biguanida com boro, onde o boro também possui ação biocida [57]; catalisador para reações de transesterificação, na forma de derivados *N*-alquilados [58]; como membrana condutora de prótons para células de combustível com eletrólito sólido polimérico [59]. Nenhuma destas aplicações, no entanto, existe comercialmente.

O PHMB, tal qual a biguanida, também é um quelante de metais de transição [39]. Esta propriedade já foi estudada como mecanismo para detecção rápida do material em água de piscinas através da reação colorimétrica competitiva pela quelação de níquel com 1,2-ciclohexanodiona dioxima (nioxima) [60]. O complexo de nioxima com níquel(II) apresenta absorção intensa no verde, enquanto que o complexo com PHMB apresenta absorção na região do azul, de modo que uma análise quantitativa pode ser realizada por espectrofotometria. Outra possível aplicação é o uso de complexos com prata trivalente, que apresenta excepcional capacidade biocida [61]; após redução completa dos íons de prata, não somente as partículas metálicas possuem atividade biocida, como também o derivado de biguanida, agora na forma protonada, também mantém sua atividade. Fora estas aplicações, não são descritas outras possibilidades do uso de complexos de polibiguanidas com metais.

Levando em conta as propriedades quelantes de metais do PHMB e sua afinidade por compostos aniônicos, Toledo et al. [62], por sugestão e com auxílio do autor, modificaram superfície de microeletrodo de ouro com monocamadas de PHMB depositados por processo de adsorção simples e rápido, que permitiu ganhos de reposta eletroquímica pelo efeito de pré-

concentração do analito metil parathion¹¹ próximo à superfície do eletrodo. A adesão do PHMB ao ouro metálico, ausência de resposta eletroquímica do polímero na janela de potencial utilizada e afinidade pelo analito aniônico são as propriedades que permitem às monocamadas de polímero incrementar a resposta eletroquímica em corrente das medidas de voltametria de onda quadrada em relação ao eletrodo de ouro não modificado. Apesar do resultado promissor, esta é uma linha de investigação que permanece praticamente inexplorada.

Este resultado e as investigações citadas na seção anterior sobre uso de PHMB como filme para transdutores poliméricos de paladar demonstram que este material possui inequivocamente potencial como componente essencial de sistemas eletroquímicos de sensoriamento, justificando a análise mais aprofundada de suas características físico-químicas em solução e no estado sólido.

2.3 Cromotropismo de complexos metálicos

Cromotropismo é um termo amplo que se refere à propriedade de alguns materiais de alterar sua coloração em função de alteração estrutural em nível molecular. A alteração de cor é causada por alteração do estado energético das moléculas por conta da interação com meio por via ótica, elétrica, magnética, térmica, mecânica ou química, sendo que cada uma destas vias dá origem a um fenômeno com denominação específica, respectivamente: fotocromismo, eletrocromismo, magnetocromismo, termocromismo, mecanocromismo e solvatocromismo. O termo hidrocromismo ou higrócromismo também é por vezes encontrado, sendo casos particulares de solvatocromismo. O termo halocromismo denomina materiais que alteram a cor em função do pH especificamente, sendo então o halocromismo um tipo particular de cromotropismo químico, diferente do solvatocromismo.

¹¹ *o,o*-dimetil *o*-(4-nitrofenil) fosforotioato, pesticida organofosforado inibidor de da enzima acetilcolinesterase. Utilizado pincipalmente como inseticida e acaricida, porém em processo de banimento mundial pela alta toxicidade a humanos e outros animais.

O “Livro de Ouro” da IUPAC¹² [63] registra apenas os termos fotocromismo, termocromismo e solvatocromismo, porém na literatura os demais termos são encontrados em publicações que exploram estes fenômenos em particular [64], [65], [66].

Propriedades cromotrópicas são características fascinantes por conta da extrema relevância do sentido da visão para os seres humanos, porém, são de aplicação prática restrita. As principais aplicações são para tintas de segurança e recreacionais, mostradores elétricos, sensores óticos e lentes fotossensíveis [67], [68], além é claro, dos amplamente utilizados indicadores colorimétricos de pH, tais como fenolftaleína, alaranjado de metila, entre outros.

Uma aplicação interessante da propriedade cromotrópica de um material é a possibilidade de sondar o microambiente em torno da molécula através de espectrofotometria. No caso particular de complexos organometálicos, a variação de cor pode ocorrer pela alteração da geometria do complexo, como ocorre com frequência em complexos de cobre e níquel [69], [70].

Biguanidas e derivados são excelentes quelantes de metais de transição, amplamente estudados há décadas [37]; formam complexos intensamente coloridos, sendo que níquel e cobre são os metais que formam os complexos mais estáveis [71]. Porém, não existe na literatura nenhuma menção à cromotropismo de complexos de biguanida ou derivados. Deste modo, esta propriedade será objeto de estudo desta tese, utilizando PHMB como derivado de biguanida.

2.4 Poli(álcool vinílico)

Exceto quando referenciado particularmente, as informações deste tópico foram obtidas da referência [72].

Poli(álcool vinílico), comumente denominado PVA ou PVOH, é um polímero sintético obtido pela hidrólise alcalina de poli(vinil acetato), que por

¹² International Union of Pure and Applied Chemistry, União Internacional de Química Pura e Aplicada

sua vez é sintetizado por reação de poliadição radicalar. Comumente se utiliza a abreviação PVA para o poli(vinil álcool) e PVAc para o poli(vinil acetato), porém este é um aspecto bastante confuso na literatura, com diversas formas sendo empregadas para designar o poli(vinil álcool): PVA, PVOH, PVAL; para evitar qualquer possibilidade de confusão, adotou-se neste trabalho a abreviação PVOH com intuito de explicitar a função álcool presente no polímero e inibir qualquer confusão com o seu precursor, PVAc.

PVOH pode ser parcialmente ou totalmente hidrolisado, e o grau de hidrólise altera sensivelmente suas propriedades; o aumento do grau de hidrólise aumenta a cristalinidade e resistência mecânica do polímero, e dificulta também sua solubilização, exigindo água quente para destruir completamente os cristais. Embora seja atático, a abundância de hidroxilas permite que extensas redes tridimensionais de interações de hidrogênio sejam formadas, induzindo empacotamento denso e cristalização espontânea a frio. Quanto maior o grau de hidrólise, maior presença de hidroxilas, de cristalinidade, e maior energia necessária para que o solvente (água) rompa o retículo cristalino e se posicione entre as macromoléculas.

Possui alta transparência, brilho, adesividade, é intrinsecamente dissipativo de eletricidade estática mesmo em ambientes com pouca umidade atmosférica; facilmente processável por solução, possui custo relativamente baixo, é biodegradável e possui boas propriedades de barreira a oxigênio.

Tal combinação de propriedades e o fato de ser reticulável em condições brandas permite que uma ampla gama de aplicações exista: aditivo para fabricação de papel, compensados de madeira, tecidos à base de algodão; filmes solúveis para embalagens, principalmente para sabão em pó e pesticidas, onde a aplicação de ambos é feita com o produto previamente dosado e sem que seja necessária a abertura da embalagem, o que diminui riscos de contaminação; a embalagem dissolve-se juntamente com o produto diretamente no tanque de aplicação.

Utilizado também como emulsificante/estabilizante, como aditivo para concreto, como filme reticulado para impressão, e pode ser usado como fibra para tecidos, embora seja uma aplicação de pouca importância comercial atualmente. A maior aplicação industrial em volume, no entanto, ainda é para fabricação de poli(vinil butiral), através da reação de PVOH com aldeído butírico, resultando num polímero de excelente propriedade mecânica, adesividade e transparência, utilizado como filme intermediário em pára-brisas multicamada para veículos [73].

A solubilidade em água do PVOH, aliada às suas excelentes propriedades mecânicas quando seco e possibilidade de alteração química em condições brandas, tornam este material interessante como modelo para estudo de novos processos, blendas e compostos. Um destaque para o PVOH é na produção de nanofibras por eletrofição, onde este material é amplamente utilizado justamente por esta combinação de propriedades [74], [75], [76], [77].

PVOH também pode ser utilizado para complexar metais de transição por conta da capacidade das hidroxilas de atuarem como ligantes [78], [79], [80]. Esta propriedade pode também ser utilizada, dentre outras aplicações, para tornar o PVOH resistente à ação microbiana, pela incorporação de íons de prata ou cobre, intrinsecamente biocidas [76], [78].

PHMB pode ser adicionado a PVOH para dar a este propriedade antimicrobiana, porém nenhum estudo foi encontrado onde a avaliação de blendas entre estes materiais, ou entre qualquer outro polímero e PHMB, fosse realizado. Apenas patentes citando a aplicação de PHMB em formulações à base de PVOH são encontradas [81], porém com o PHMB sendo utilizado como aditivo em teores muito baixos, em função da sua eficácia biocida em teores abaixo de 0,1% em peso. Na patente citada em [81], PVOH é utilizado para evitar que o PHMB (e outros polímeros catiônicos) deposite-se sobre dispositivos médicos ou outras superfícies por interações eletrostáticas. É descrita nesta patente a propriedade do PVOH de se ligar reversivelmente ao PHMB para que impeça o mesmo de se migrar da solução contendo os polímeros para a superfície sólida em contato, mas sem que o mesmo perca

sua atividade biocida. Esta aplicação é um indício de que PVOH interage de maneira particular com o PHMB, tendo propriedades que indicam compatibilidade da mistura destes polímeros.

No presente trabalho, o objetivo é explorar mais a fundo esta compatibilidade visando elucidar este mecanismo de interação, e estudar o comportamento das blendas em variadas composições de PHMB, não só no limite de baixas concentrações (como aditivo ao PVOH).

2.5 Eletrofiação de Polímeros

A técnica de eletrofiação consiste na aplicação de potencial elétrico elevado, tipicamente na ordem de kilovolts, a uma solução polimérica ou polímero fundido com intuito de provocar a ejeção eletrostática de porções do material, que se estira uniaxialmente paralelamente ao campo elétrico, e percorre o espaço que separa o eletrodo onde se encontra o material polimérico e o contraeletrodo. Enquanto percorre este espaço, da ordem de centímetros, a massa estirada se consolida por evaporação do solvente ou por resfriamento, tomando a forma de fibras muito finas e longas – nanômetros a micrômetros de espessura, milímetros a centímetros de comprimento – resultando em altíssima razão de aspecto, podendo chegar a $l/d > 10.000^{13}$.

As bases da técnica de eletrofiação foram lançadas em 1914 por Zeleny [82], no trabalho que descreve um aparato utilizado para estudar os campos elétricos em gotas líquidas eletrificadas, e métodos para medir o potencial elétrico nestas gotas. Entre 1934 e 1938, Formhal [83], [84] patenteia processos de fabricação de fibras artificiais por eletrofiação. Outro passo importante foi dado por Sir Taylor em 1969 [85] na proposição de um modelo matemático para descrever a forma cônica que a gota na ponta de um capilar assume quando carregada eletricamente. Em sua homenagem, esta estrutura cônica é hoje denominada Cone de Taylor.

¹³ l/d , ou razão de aspecto, é a razão entre o comprimento l da fibra (do inglês, *length*) e seu diâmetro médio d .

Mais recentemente, Reneker & Doshi [86] em 1995 reavivaram o interesse pela técnica, que agora cresce em ritmo acelerado em termos de publicações científicas e aplicações industriais. Há um livro publicado especificamente sobre o assunto [87] descrevendo aspectos fundamentais da técnica e aplicações potenciais, bem como revisão recente da literatura, recém-publicada, resultante do levantamento bibliográfico em parte feito para a realização desta tese [88]. Recomenda-se a revisão destas referências para maior aprofundamento no assunto.

Particularmente ao interesse do presente trabalho, poucas explorações são reportadas na literatura científica. Uma das mais próximas ao objeto de estudo desta tese (PHMB) é o trabalho de Cheng e colaboradores [89] que descreve a fabricação de nanofibras com atividade biocida induzida pela aditivação do polímero matriz (acetato de celulose) com clorexidina, uma bis(biguanida) muito utilizada comercialmente como biocidade de amplo espectro. Outro trabalho correlato, porém de um grupo diferente [90], explora o uso de acetato de celulose e poliuretano para bandagens médicas para auxiliar na recuperação de ferimentos e pós-operatórios. Neste trabalho, PHMB é o agente biocida utilizado para garantir a assepsia dos tecidos. Este é o único trabalho conhecido em que PHMB é processado por eletrofiação, e também é bastante recente (2012), indicando que, provavelmente, este é apenas o primeiro de muitos trabalhos que virão sobre mantas eletrofiadas utilizando este material.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A água utilizada em todos os experimentos foi obtida de um sistema de ultrapurificação Barnstead Diamond™, deionizada, com resistividade de 18,2 MΩ. Todas as pesagens foram realizadas em balança semi-analítica Gehaka BG 2000 com duas casas decimais de precisão (para massas maiores que 10 g) e em balança analítica Shimadzu AUW-220-D com cinco casas decimais de precisão (para massas menores que 10 g). Medição da temperatura das soluções foi realizada utilizando termômetro de vidro com bulbo de mercúrio.

3.1 Preparo de soluções

Para o preparo de todas as soluções (de polímeros ou sais metálicos), a medição de volumes de 1 mL ou menos foram realizadas com uso de micropipetas marca HTL; volumes entre 1 e 10 mL foram mensurados com pipetas graduadas de vidro; volumes maiores que 10 mL foram mensurados com pipetas volumétricas ou provetas graduadas de vidro. Todos os preparos quantitativos foram completados em balões volumétricos de vidro. Demais preparos (qualitativos ou semi-quantitativos) foram realizados em béqueres de vidro.

Para o preparo de soluções de PHMB, partiu-se de uma solução comercial do produto Vantocil® IB (Arch Química do Brasil) com concentração nominal de 20% m/m de polímero em água. A concentração real desta solução inicial foi determinada gravimetricamente pela secagem a 105 °C até massa constante de alíquotas da solução pesadas analiticamente, obtendo-se 19,6% m/m de polímero em água. Solução com concentração 10% m/m de polímero foi obtida pela diluição da solução original com água ultrapura.

Para os estudos de tensão superficial, espalhamento de luz e dieletrometria, as soluções estoque foram filtradas em membrana polimérica Millex® (Millipore, USA) com diâmetro de retenção de 450 nm. Posteriormente realizaram-se diluições sucessivas para as concentrações desejadas com

auxílio de seringas graduadas e agulhas de aço inoxidável para evitar contaminação das soluções por poeira do ar.

Poli(álcool vinílico) em pó com grau de hidrólise >99% foi obtida da Sigma-Aldrich do Brasil (código do produto 341584) com $M_w=89.000-98.000$. As soluções de PVOH foram preparadas por agitação magnética de massa previamente pesada do polímero em água. As misturas do pó de polímero e água foram submetidas ao aquecimento em temperaturas entre 60 e 80 °C obtida por placa eletricamente aquecida, mantendo homogeneização constante da superfície da mistura com auxílio de bastão de vidro, para evitar a formação de “pele” seca de polímero na superfície, condição que cria gradiente de concentração ao longo da solução final. A homogeneização da superfície da mistura é essencial para obter uma solução livre de agregados macroscópicos.

Durante o aquecimento ocorre perda de parte do solvente (água), obrigando a determinação gravimétrica da concentração real da solução, realizada após o resfriamento por secagem em alta temperatura (105 °C) até massa constante. As soluções de PVOH possuem tendência de agregação, portanto, foram utilizadas em no máximo 24 horas após o preparo. Solução com concentrações próximas a 10% m/m foram obtidas usando este procedimento.

As soluções das blendas de PVOH/PHMB foram preparadas por mistura de alíquotas das soluções a 10% m/m de cada um dos polímeros, em proporções adequadas à formação de cada blenda. Como exemplo, a blenda com composição 20/80 m/m de PVOH/PHMB foi obtida pela mistura de 2,0 gramas de solução a 10% de PVOH com 8,0 gramas de solução a 10% de PHMB, totalizando 10 g de solução com 10% m/m da soma dos polímeros em água.

As soluções de sais metálicos foram preparadas a partir de reagentes de grau analítico diluídos em água ultrapura. Soluções de sais instáveis (AgNO_3 , KMnO_4 , FeCl_3) foram preparados imediatamente antes do uso; demais

soluções foram preparadas como estoque a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e diluídas conforme a necessidade.

3.2 Complexação de PHMB com metais

As reações de complexação de metais de transição por PHMB foram realizadas em condições ambientais normais pela simples adição lenta da solução de metal na solução de PHMB, sob agitação magnética. As soluções foram deixadas sob agitação por alguns minutos apenas, pois a reação de complexação é bastante rápida. O tempo entre o preparo e o uso foi variável em função das necessidades do experimento.

3.3 Fabricação de filmes por evaporação de solvente

As soluções das misturas de PHMB com PVOH foram evaporadas sobre filmes de poliéster ou placas de PTFE por períodos entre 24 e 36 horas a temperatura ambiente em gabinete não hermeticamente fechado. Após secagem completa os filmes foram retirados com auxílio de espátula de aço e acondicionados em sacos plásticos de polietileno. Os filmes de PHMB puro não puderam ser removidos integralmente por causa da alta adesividade e baixa resistência, sendo removidos em partes.

3.4 Fabricação de mantas eletrofiadas de nanofibras das blendas

O aparato de eletrofição utilizado para a fabricação de mantas de blendas de PVOH/PHMB consistiu de uma caixa acrílica dentro da qual foram alojados uma bomba de seringa BD Instruments, com a função de bombear as soluções poliméricas (misturas de PVOH e PHMB em água) no capilar (seringa de aço de 2 mm de diâmetro interno) ligado à fonte de alta tensão; e um coletor cilíndrico rotativo de alumínio aterrado, com a função de contra-eletrodo, para o qual as fibras são ejetadas por força do campo elétrico aplicado. O coletor é movél de modo que a distância que separa o capilar e o coletor possa ser variada conforme a necessidade do experimento.

A fonte de alta tensão permite regulagem da tensão aplicada na faixa de 0 – 60 KV, porém tensões máximas de 30 KV foram utilizadas neste trabalho.

3.5 Caracterização das soluções

Todas as caracterizações das soluções foram realizadas em temperatura de (25 ± 1) °C.

Índice de refração das soluções foi determinado em refratômetro digital Atago RX-5000 α com termostatização interna da janela ótica, com fonte de luz na linha espectral D do sódio (589 nm). Água ultrapura foi utilizada como referência para calibração.

Os espectros de absorção de ultravioleta-visível foram obtidos em um espectrofotômetro de duplo feixe Shimadzu UV-1601 PC utilizando cubetas de quartzo polido de 1,00 cm de caminho ótico, utilizando o solvente puro como referência. Os espectros de excitação e emissão de fluorescência foram obtidos em um espectrofotômetro de luminescência Perkin Elmer LS-50B utilizando cubetas de quartzo de quatro faces polidas de 1,00 cm de caminho ótico.

A tensão superficial das soluções de PHMB foi determinada pelo método de goniometria de gota pendente em um sistema KSV 101, utilizando a equação de Young-Laplace [91] para modelar a curvatura das gotas. Foi utilizada uma seringa de aço inoxidável de 0,71 mm de diâmetro externo.

A caracterização da concentração micelar crítica por dieletrometria foi realizada com um eletrodo interdigitado de ouro com 50 pares de trilhas de 10 μ m cada, espaçadas por 10 μ m, depositadas por evaporação de alvo de ouro 99,99% sobre camada de Ni:Cr 1:1 para melhorar adesão ao substrato de vidro ótico BK-7. O eletrodo foi previamente limpo em acetona e água ultrapura antes das medições. O espectro de impedância na faixa de 10 Hz a 100 KHz foi obtido em um analisador de impedância Solartron 1260A utilizando 10 mV como perturbação senoidal, com integração automática longa do sinal de corrente. Previamente às medidas das soluções, foi feita correção de circuito aberto em ar e curto circuito utilizando uma placa de ouro evaporado para curto-circuitar um eletrodo de geometria idêntica, especialmente dedicado a esta finalidade.

Medidas de espalhamento de luz dinâmico foram realizadas em um sistema Malvern Zetasizer Nano ZS equipado com laser vermelho de 633 nm, em cubetas descartáveis de acrílico com tampas de polietileno e seladas com filme de parafina. A injeção das soluções limpas nas cubetas foi realizada utilizando seringas com agulhas de aço previamente limpas. Cada medida foi feita em quintuplicata, com 100 integrações, com um minuto entre cada medida e cinco minutos de estabilização térmica em cada patamar de temperatura. As medições foram realizadas sempre da menor para a maior temperatura. A absorvância em 633 nm foi determinada a partir dos espectros de absorção de ultravioleta-visível de soluções de PHMB em água.

A viscosidade dinâmica das soluções foi avaliada em reômetro rotacional Brookfield LV DV-I utilizando adaptador para amostras pequenas preenchido com 7,0 mL de solução e cilindro (*spindle*) #18. As leituras com torque abaixo de 10% do valor de torque máximo foram desprezadas conforme recomendação do fabricante por apresentarem desvio muito grande em relação ao valor calibrado. As soluções foram avaliadas em todas as velocidades disponíveis no instrumento, iniciando-se sempre da menor rotação e incrementando progressivamente sem desligar o rotor. Aguardou-se cerca de 30 segundos para que a rotação se estabilizasse antes de ser tomada a leitura da viscosidade no mostrador do instrumento.

, e o índice de refração do PHMB puro foi obtido a a partir de extrapolação do índice de refração de diversas concentrações de PHMB em água, mensurados com auxílio de um refratômetro digital Atago RX-5000α com fonte de luz de 598 nm.

3.6 Caracterização dos filmes e mantas eletrofiadas

Os espectros de absorção de infravermelho próximo (NIR) foram obtidos em um espectrofotômetro FT-NIR Perkin Elmer Spectrum 100N utilizando um suporte para análise de filmes por transmissão. Os filmes foram depositados sobre uma placa de quartzo com a função de suporte mecânico. Para comparação, espectros de transmissão no infravermelho médio (MIR) foram

obtidos utilizando um espectrofotômetro FT-IR Perkin Elmer Spectrum 1000 utilizando filmes auto-sustentados. A qualidade dos espectros obtidos por NIR foi consideravelmente superior, e os espectros FT-IR não foram utilizados neste trabalho.

Análise termogravimétrica de uma amostra de 9,398 mg de PHMB dólido hidratado foi realizada em um analisador termogravimétrico TA Instruments Q500 TGA utilizando suporte de platina, sob fluxo de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, com aquecimento da temperatura ambiente até 600 °C. Calorimetria exploratória diferencial foi realizada em um DSC TA Instruments Q100 utilizando painéis de alumínio sem tampa e massas entre 3 e 9 mg, sob fluxo de nitrogênio e taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C.min⁻¹. Rampas de aquecimento até 200 ou 250 °C foram utilizadas para as composições contendo PHMB, e de 250 °C para as amostra de PVOH. Ao menos duas corridas distintas foram realizadas para cada amostra.

Difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro Shimadzu LabX XRD-6100 com fonte de radiação Cu_{Kα1} ($\lambda=0,154056$ nm) a 30 KV, 30 mA, na faixa θ -2 θ de 3 a 50° com passo de 0,02° e velocidade de 2°.min⁻¹.

Micrografias das mantas eletrofiadas foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura Zeiss DSM 960 com aceleração de 20 KV, utilizando amostras depositadas em base de alumínio e metalizadas com ouro por *sputtering* em metalizadora Balzes SCD050 imediatamente antes da análise. Antes da metalização as amostras foram secas em estufa a 60 °C por 20 horas e mantidas em dessecador sob baixo vácuo.

Avaliação da atividade biocida foi realizada para amostras de composição selecionadas, retiradas dos filmes na forma de discos cortados por compressão de matriz de corte de aço inoxidável sobre os filmes obtidos por evaporação do solvente. Cada placa de petri contendo meio de cultura recebeu três discos e foi incubada em estufa por 24 horas, sendo depois mensurada a dimensão do halo de inibição de crescimento em torno de cada disco (caso presente) com auxilia de paquímetro. Foi utilizada cultura de *Escherichia coli*

inoculada com alça de Drigalski (100 μL) a partir de solução de inoculação contendo 10^6 UFC/mL. O meio de cultura utilizado foi tripton a 30 g.L^{-1} com ágar microbiológico, 15 g.L^{-1} , em pH neutro. Os filmes foram adicionados após a inoculação do meio com a cultura bacteriana.

3.7 Deconvolução espectral e simulação computacional

A deconvolução dos espectros de ultravioleta e de fluorescência e dos termogramas de TGA e DSC foram realizadas com auxílio do programa PeakFit versão 4.12, utilizando gaussianas como função modelo. Foram utilizados os critérios de convergência padrão, e iterações suficientes para atingir a convergência do modelo. Todos os modelos atingiram $R^2 > 0,999$.

A estrutura eletrônica do mero de PHMB monoprotonado com cloreto como contraíon foi calculada tendo água como solvente, esta adicionada na forma de moléculas discretas adicionadas uma a uma progressivamente, tendo a quantidade de moléculas e geometria global otimizados para simular os espectros de ultravioleta-visível e a distribuição de níveis de energia de modo coerente com os resultados experimentais. Foi utilizado o software Hyperchem 8.0.3 para Windows; para otimização geométrica foi utilizado o método semi-empírico RM1 [92] para parametrização e o algoritmo Polak-Ribiere com convergência de $10^{-3} \text{ Kcal.}\text{\AA}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ para minimização da energia. A simulação da distribuição dos níveis de energia eletrônicos e do espectro de absorção ultravioleta-visível foi realizada utilizando o método semi-empírico ZINDO/S [93], [94]. Foi utilizado o método *Configuration Interaction (singly excited)* para determinar os estados excitados do sistema.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização Físico-Química do PHMB

PHMB é muito solúvel em água, e através de medidas de potencial zeta foi determinado que possui tendência de agregação na solução em função do seu potencial eletrocinético $\zeta = -18,2$ mV, que indica baixa repulsão eletrostática entre os agregados poliméricos em solução [95]; a condutividade elétrica $\sigma_{DC} = 22,7$ mS/cm (10% m/m em água, 25 °C) resultou num valor de mobilidade elétrica $\mu = -1,43 \cdot 10^{-8}$ m².V⁻¹.s⁻¹. Este valor de mobilidade é menor que o valor calculado para íons cloreto em soluções aquosas diluídas, $6,8 \cdot 10^{-8}$ m².V⁻¹.s⁻¹ [96] e pouco maior do que o obtido para dihidroclorato de 1-(4-piridil)-piridina, $0,9 \cdot 10^{-8}$ m².V⁻¹.s⁻¹ [97]. Considerando que o íon cloreto deve estar fortemente associado à amina protonada do grupo biguanida e que o valor da mobilidade mensurado para o PHMB é mais próximo ao de um composto orgânico nitrogenado protonado do que de um íon simples monoatômico, conclui-se que os oligômeros protonados de PHMB são os responsáveis pela condutividade iônica da solução. Como ocorre uma distribuição de comprimentos de cadeia para este polímero, a mobilidade iônica não é de fato um valor único, mas o valor médio de uma distribuição de mobilidades, ponderado pela distribuição de pesos moleculares do PHMB.

O índice de refração do material puro, determinado experimentalmente por extrapolação dos valores obtidos para diferentes concentrações em água, é $\eta_D^{25} = 1,5486$ e $d\eta/dc = 0,2161$ L.g⁻¹. Estes valores são parâmetros básicos para a determinação absoluta de peso molecular por espalhamento de luz estático, porém esta determinação de peso molecular não foi realizada no presente trabalho pela dificuldade em purificar as amostras comerciais num grau suficientemente adequado.

Densidade extrapolada a partir da densidade da solução aquosa a 20% m/m resulta em $\rho = 1,21$ g.cm⁻³, parâmetro fundamental para a determinação da fração volumétrica real de soluções. A viscosidade em água a 20% m/m é relatada na literatura como sendo $\mu = 5$ mPa.S [8]. Medição experimental em

viscosímetro rotacional de solução a 10% m/m a 100 rpm resultou em $\mu=2,1$ mPa.S, e a 20% m/m em $\mu=4,4$ mPa.S. Estes valores são, em ordem de grandeza, comparáveis à viscosidade dinâmica da água na mesma temperatura (25 °C), 0,89 mPa.s [98], e baixos demais para serem mensurados adequadamente com os viscosímetros disponíveis para este trabalho. Deste modo, os valores obtidos podem ser considerados apenas como aproximações.

O valor de densidade é comparável a de polímeros convencionais, porém a viscosidade é muito inferior, reflexo da natureza oligomérica deste material.

4.1.1 Distribuição de peso molecular

A distribuição de peso molecular do PHMB é difícil de mensurar devido a algumas particularidades deste material. Primeiramente, sendo um polieletrólito, sofre agregação com facilidade devido a interações de hidrogênio intermoleculares, o que altera o tempo de eluição numa coluna cromatográfica; apresenta proporção indefinida de grupos terminais de cadeia [49], [99], o que torna inviável usar o método de quantificação de terminais de cadeia por FTIR ou derivatização química; a inexistência de amostras de referência com peso molecular controlado não permite a caracterização por viscosimetria; por fim, o baixo peso molecular torna impraticável a determinação por sedimentação.

As técnicas mais adequadas seriam osmometria de membrana ou espalhamento de luz estático, porém ambas são bastante trabalhosas e requerem amostras de muito alta pureza. Na prática industrial, o peso molecular é obtido por cromatografia de exclusão de tamanho (SEC).

Dependendo da fonte bibliográfica consultada, os dados de peso molecular e grau de polimerização podem ser conflitantes, conforme já apresentado na seção de revisão da literatura. Para entender a fonte destes conflitos e obter valores mais coerentes, foi realizada uma simulação da distribuição de peso molecular mais provável [100] utilizando uma planilha de

cálculo eletrônica. Diferentes condições de contorno foram utilizadas, conforme dados disponíveis na literatura:

1. Grau de polimerização máximo (n_m): 40 meros;
2. Grau de polimerização numérico médio ($\overline{X_n}$) igual a 12;
3. Grau de polimerização ponderal médio ($\overline{X_w}$) igual a 12.

Os resultados simulados estão listados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Resultados das simulações de distribuição de peso molecular mais provável para o PHMB utilizando diferentes condições de contorno

Parâmetro alvo	$n_m = 40$	$\overline{X_w} = 12$	$\overline{X_n} = 12$
P	0,7470	0,8463	0,9166
$\overline{X_n}$	3,95	6,50	12,0
$\overline{X_w}$	6,90	12,0	23,0
Massa Molar do Mero (g.mol ⁻¹)	225,82	223,16	221,45
$\overline{M_n}$	868,5	1429	2634
$\overline{M_w}$	1517	2639	5049
IPD	1,75	1,85	1,92
n_m , 99,99% de massa cumulativa	40	70	134

Percebe-se claramente que em nenhuma das condições simuladas as distribuições coincidem com os valores listados na literatura: $\overline{M_w} \approx 2500$ g.mol⁻¹, $n_m \approx 40$, $\overline{X_n}$ (ou $\overline{X_w}$) ≈ 12 . Tendo em vista que o peso molecular de PHMB é tipicamente determinado por SEC, é razoável supor que o peso molecular reportado seja $\overline{M_w}$, o que obrigatoriamente leva à determinação de $\overline{X} = \overline{X_w}$.

Para que o número máximo de meros por cadeia seja 40, a única explicação razoável é que o polímero sofra reações espontâneas de despolimerização, o que é bastante coerente considerando a natureza dos finais de cadeia, que apresentam não somente as terminações tipo amina ou guanidina como seria esperado para uma polimerização em etapas, mas

apresenta também grupos nitrila [49], que somente poderiam ocorrer no caso de quebra da cadeia após a condensação dos monômeros.

Estas simulações, juntamente com a existência de um terceiro grupo terminal de cadeia, corroboram a tese de que a polimerização do PHMB não corresponde apenas à polimerização por etapas convencional, possuindo em paralelos processos de despolimerização e repolimerização em escala significativa.

4.1.2 Influência de pH e força iônica

Verificou-se experimentalmente que PHMB possui capacidade de tamponação de soluções resultante de sua característica polieletrólítica. O efeito tampão pode ser observado comparando o pH nominal de soluções de PHMB puro a 10^{-2} mol.L⁻¹ tratadas com HCl ou NaOH, com o pH efetivo após 24 horas (Tabela 4.2).

Tabela 4.2 Variação do pH de soluções de PHMB 24 horas após ajuste

	Adição de HCl			Sem Ajuste	Adição de NaOH		
pH Inicial	3,0	4,0	5,0	6,5	7,0	8,0	9,0
pH final	4,4	5,3	5,9	6,5	6,7	7,1	8,5
Diferença	+1,4	+1,3	+0,9	0	-0,3	-0,9	-0,5

Este efeito implica que o ajuste de pH das soluções deve ser feito em etapas sucessivas com intervalos longos de tempo de modo a permitir a estabilização do pH efetivo. Em condição de equilíbrio, o pH de uma solução de PHMB no estado monoprotonado se aproxima de 6,5, valor coerente com o ponto médio das constantes de equilíbrio, $pK_{a1} \approx 11,0$ e $pK_{a2} \approx 2,3$ ¹⁴ [39].

O polímero mantém-se solúvel até $pH \approx 11$ (nominal), a partir do qual a solução adquire um aspecto leitoso resultante da precipitação do polieletrólito na forma de base desprotonada. Com adição continuada de NaOH, o polímero

¹⁴ pK_{a2} estimado como sendo intermediário entre os valores mensurados para biguanida e fenilbiguanida, na proporção encontrada para o valor de pK_{a1}

deposita-se na parede do recipiente na forma de uma massa branca adesiva e insolúvel em água.

A estabilidade da solução sem ajuste de pH (10^{-2} mol.L⁻¹) foi testada experimentalmente ao longo de vários meses em solução com concentração de KCl de até 1,0 mol.L⁻¹. As soluções (em frascos de vidro ambar) mantiveram-se estáveis por mais de um ano, sem nenhuma deposição aparente ou surgimento de colônias de microorganismos, formação típica em soluções de KCl. Este último fato se deve à natureza biocida do PHMB; este experimento demonstra que o material não somente é estável em solução em condições de elevada força iônica como também mantém sua atividade antimicrobiana intacta.

4.1.3 Solubilidade e interação polímero-solvente

PHMB monoprotonado é solúvel em água em altas concentrações, sendo comercialmente distribuído na forma de solução a 20% m/m em água. Também é solúvel em metanol a esta concentração ou maior [46]. Em etanol, no entanto sua solubilidade é drasticamente reduzida a menos de 1% em peso, e em propanol é solúvel apenas em quantidades diminutas; é bastante solúvel em etileno glicol, glicerol, DMSO, mas pouco solúvel em DMF, como verificado experimentalmente.

Esta variação de solubilidade está associada à interação de hidrogênio entre hidroxilas do solvente com os contraíons cloreto do polímero, que é muito intensa para água e metanol, e substancialmente mais baixa para os demais solventes. DMSO e DMF não possuem hidroxilas, mas a elevada polaridade destas moléculas permite razoável solvatação do contraíon e, conseqüentemente, da molécula polimérica. Na tabela Tabela 4.3 estão listados os parâmetros de solubilidade e constante dielétrica para alguns solventes testados para PHMB; comparando-se dois bons solventes para PHMB, água e metanol, nota-se que ambos possuem constante dielétrica razoavelmente elevada e parâmetro de solubilidade de interação de hidrogênio δ_h elevado. Ambos os parâmetros para etanol e isopropanol são mais baixos, o

que implica em solubilidade consideravelmente menor. Comparando com glicerol, temos ambos os parâmetros ainda mais altos do que para o metanol, coerente com a excelente solubilidade de PHMB protonado neste solvente (determinado experimentalmente).

Tabela 4.3 Parâmetros de Solubilidade de Hansen para solventes selecionados [101]

Solvente	ϵ_r , 25 °C	δ_T	δ_d	δ_p	δ_h
Água	80,1	47,8	15,5	16,0	42,3
DMSO	46,7	26,7	18,4	16,4	10,2
Glicerol	46,0	36,1	17,4	12,1	29,3
Etilenoglicol	37,7	32,9	17,0	11,0	26,0
DMF	36,7	24,9	17,4	13,7	11,3
Metanol	32,7	29,6	15,1	12,3	22,3
Etanol	24,5	26,5	15,8	8,8	19,4
Isopropanol	20,0	24,6	16,0	6,8	17,4

A princípio, estes resultados poderiam ser utilizados para calcular os parâmetros de solubilidade de Hansen para o PHMB. Experimentos de viscosimetria em diferentes solventes para determinar a viscosidade específica podem ser utilizados para a determinação destes parâmetros [103]. Tais experimentos não foram realizados, mas são sugestões para trabalhos futuros.

Para melhor visualizar os efeitos de interação polímero solvente, foram avaliados os espectros de absorção de ultravioleta de PHMB na concentração $4,84 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ em água, metanol e etanol. A Figura 4.1 ilustra comparativamente a banda centrada na faixa de 236-238 nm; claramente ocorre um deslocamento batocrômico quando solvente alcoólico é usado, e também incremento de intensidade em etanol, por conta da fraca interação entre o polímero e o solvente. O deslocamento ipsocrômico de 0,1 nm entre as soluções de metanol e etanol está no limite de resolução do equipamento, não podendo ser considerado como efetivo.

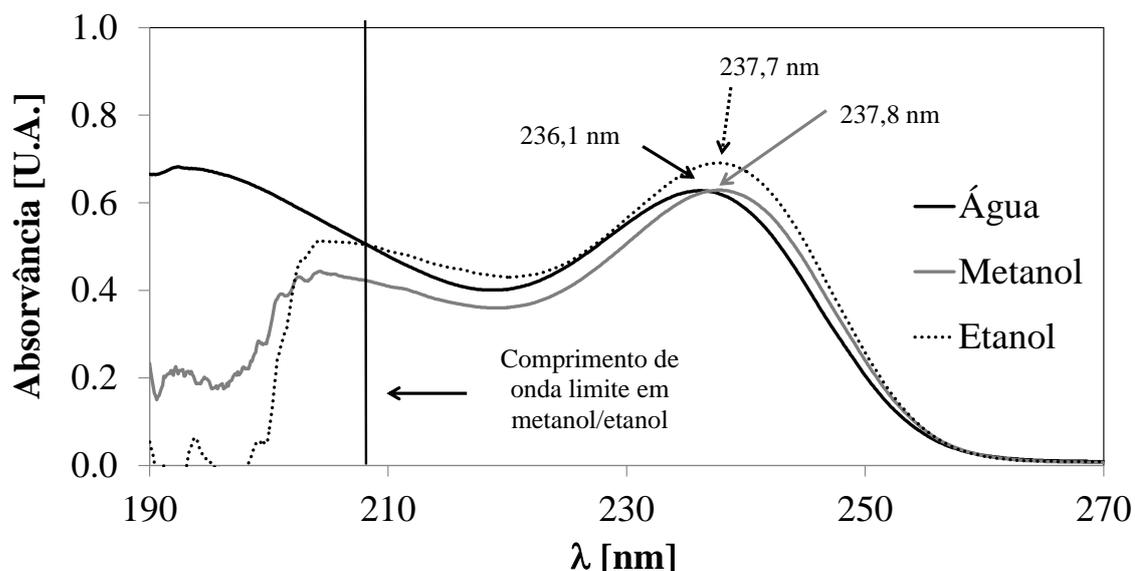


Figura 4.1 Absorção na faixa do ultravioleta para PHMB monoprotonado em diferentes solventes hidroxilados

Devido à intensa absorção abaixo de 210 nm para etanol e metanol, os espectros são adequadamente analisáveis por inspeção visual apenas até este comprimento de onda. No entanto, por deconvolução matemática utilizando gaussianas como funções constitutivas, pôde-se estimar o comprimento de onda de máxima absorção para cada banda nos três espectros, bem como verificar que são três, e não duas, as bandas de absorção do PHMB monoprotonado na faixa de 190-270 nm, como visto na Figura 4.2.

Visualmente, fica evidente que a banda centrada em 190-200 nm apresenta sensível redução de intensidade para os espectros obtidos em solventes alcoólicos. Os parâmetros das gaussianas modeladas estão listados na Tabela 4.4.

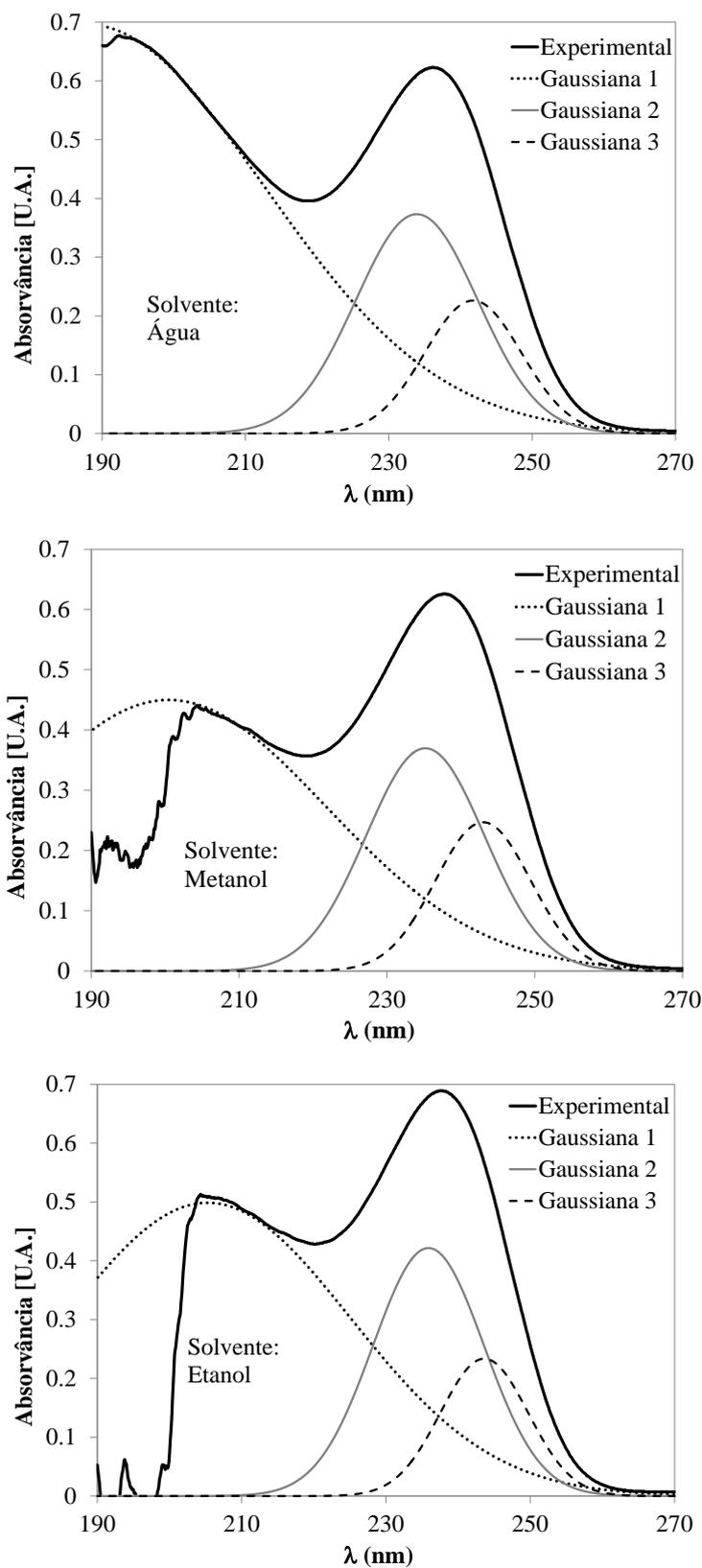


Figura 4.2 Deconvolução gaussiana dos espectros de ultravioleta de PHMB monoprotonado em diferentes solventes hidroxilados

Tabela 4.4 Parâmetros das gaussianas modeladas por deconvolução das curvas de absorção de ultravioleta do PHMB em diferentes solventes

Radical R (R-OH)	Gaussiana 1			Gaussiana 2			Gaussiana 3		
	A ₁	C ₁	L ₁	A ₂	C ₂	L ₂	A ₃	C ₃	L ₃
H	0,680	193,2	41,2	0,372	233,9	19,9	0,228	241,8	15,8
CH ₃	0,450	200,4	41,2	0,370	235,2	18,9	0,247	243,0	15,2
CH ₃ CH ₂	0,496	205,5	41,2	0,422	235,9	18,1	0,235	243,7	14,3

A: amplitude (U.A.); C: centro (nm); L: largura à meia altura (nm)

Menos evidente é o deslocamento batocrômico que ocorre para as três bandas, porém mais intensamente para a primeira, conforme os dados da Tabela 4.5. Claramente percebe-se que há uma variação mais intensa quando se passa de água para metanol, e bem menos intensa quando se passa de metanol para etanol. Tal variação segue muito bem a tendência de queda de ϵ_r e δ_h ; para validar esta tendência, foram repetidos os experimentos utilizando DMSO e DMF como solventes; infelizmente estes solventes absorvem muito intensamente abaixo de 300 nm, impossibilitando qualquer análise do espectro.

Tabela 4.5 Deslocamentos batocrômicos das gaussianas modeladas em função da alteração do solvente

$\Delta\lambda$, nm	Gaussiana 1	Gaussiana 2	Gaussiana 3
Água → Etanol	7,2	1,2	1,3
Etanol → Metanol	5,1	0,6	0,7

O coeficiente de absorção molar das bandas deconvoluídas de PHMB em água são calculados como os coeficientes angulares das retas de regressão linear, apresentados na Figura 4.3.

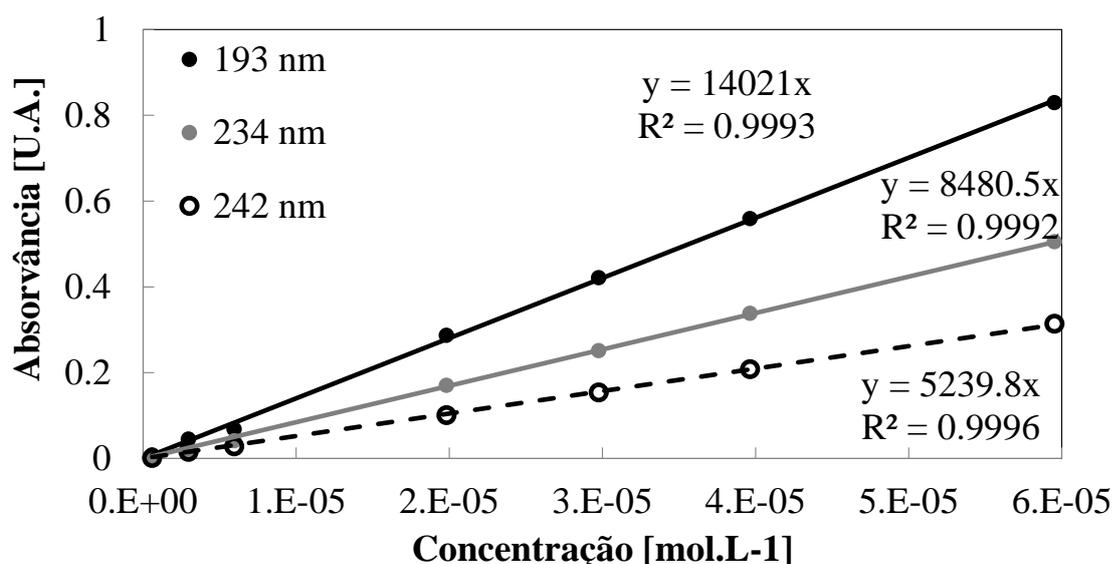


Figura 4.3 Coeficiente de absorção molar das bandas obtidas por deconvolução dos espectros de absorção de ultravioleta de PHMB monoprotonado em água

Na Tabela 4.6 estão listados os coeficientes de absorção molar e as razões dos coeficientes entre estes coeficientes para as três bandas identificadas.

Tabela 4.6 Coeficientes de absorção molar e razões entre os coeficientes do PHMB em diferentes solventes, com cromóforos associados a cada transição

Solvente	$\epsilon_{\lambda_{G1}}$ ($m^2 \cdot mol^{-1}$)	$\epsilon_{\lambda_{G2}}$ ($m^2 \cdot mol^{-1}$)	$\epsilon_{\lambda_{G3}}$ ($m^2 \cdot mol^{-1}$)
Água	1402	848,0	524,0
Metanol	930,4	768,8	509,9
Etanol	1025	871,5	486,0
Solvente	$\epsilon_{\lambda_{G1}}/\epsilon_{\lambda_{G2}}$	$\epsilon_{\lambda_{G2}}/\epsilon_{\lambda_{G3}}$	$\epsilon_{\lambda_{G1}}/\epsilon_{\lambda_{G3}}$
Água	1,65	1,62	2,68
Metanol	1,21	1,51	1,51
Etanol	1,18	1,79	1,79
			–C=N–
Cromóforo	–C \equiv NH–	–C=N–	($\pi \rightarrow \pi^*$) [103]
(Transição)	($\pi \rightarrow \pi^*$) [102]	($\pi \rightarrow \pi^*$) [103]	(pseudo-aromático)

A banda em 193-205 nm (gaussiana 1) é atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ das aminas primárias e secundárias, que por ressonância apresentam ligações π conjugáveis. O deslocamento batocrômico intenso que ocorre nesta região em função da exposição a diferentes solventes indica que estas aminas interagem fortemente com a água e fracamente com álcoois, através de interações de hidrogênio.

Em 234-236 nm (gaussiana 2) ocorre a banda correspondentes à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da dupla ligação -N=C-, que difere da banda centrada em 242-244 nm (gaussiana 3) observada após deconvolução por esta última ocorrer quando o grupo biguanida apresenta uma configuração pseudo-aromática, que leva a uma deslocalização eletrônica com consequente diminuição da energia necessária para a transição.

Na molécula de pirimidina¹⁵, com estrutura similar a um anel aromático baseado em biguanida, observa-se um máximo de absorção em 243 nm [103].

Pela razão de bandas percebe-se claramente que a conjugação do grupo biguanida aumenta em solventes alcoólicos por conta da menor interação dos álcoois com as aminas primárias protonadas: a maior razão de intensidades da banda de aminas secundárias em relação à ligação dupla do nitrogênio ao carbono associada à ressonância eletrônica indica que esta última ocorre em menor intensidade no material em água em relação ao material em solventes alcoólicos.

O deslocamento para o vermelho observado nas três bandas conforme se diminui a polaridade e capacidade de interação de hidrogênio do solvente é coerente com a diminuição da solubilidade do PHMB protonado. Isto ocorre por que diminui a interação das aminas do polímero com as hidroxilas do solvente, tornando a transição eletrônica fotoexcitada mais favorável já que os elétrons ficam mais presentes (deslocalizados) na estrutura da molécula. Porém, isto

¹⁵ Estrutura esquemática da molécula de pirimidina:



dificulta solubilização por reduzir a interação (via elétrons agora deslocalizados) com as hidroxilas do solvente.

Foram realizados experimentos de emissão de fluorescência nas mesmas amostras utilizadas para absorção de ultravioleta, com vistas a verificar se estas mesmas tendências são observáveis. A técnica de fluorescência observará essencialmente as ligações $-C=N-$ do grupo biguanida, e o efeito de conjugação das duplas ligações. Na Figura 4.4 estão ilustrados os espectros de excitação e emissão em cada solvente, e os dados resumidos de cada espectro indicando comprimento de onda de máxima emissão e máxima excitação. Na comparação entre a emissão nos diversos solventes, fica nítida a maior eficácia da água e DMSO em extinguir (*quench*) a fluorescência por processos não radiativos por conta da forte interação do solvente com o grupo biguanida, sendo este o motivo para a baixa intensidade da banda de emissão em torno de 300 nm. Mais à frente será retomada a discussão sobre este aspecto.

Foi realizada uma simulação computacional do espectro ultravioleta-visível de mero de PHMB monoprotonado com cloreto como contraíon, solvatado por moléculas de água. As moléculas de água em torno no polímero foram incrementadas uma a uma até que o espectro teórico fosse comparável ao experimental; deste modo, sete moléculas de água foram utilizadas no modelo (Figura 4.5). A posição das moléculas de água foi inicialmente escolhida a partir da orientação obtida para duas moléculas de água em equilíbrio com a molécula de biguanida e com o íon cloreto; a adição de mais duas moléculas de água resultou em alinhamento das quatro moléculas ao redor do íon cloreto, em dois pares de interações $Cl\cdots H-O$; adicionalmente, uma molécula de cada par interage com hidrogênios da biguanida, com um terceiro hidrogênio interagindo com o íon cloreto. Duas moléculas de água adicionais interagem com os hidrogênios apontando lateralmente da molécula de biguanida, estas moléculas interagindo também com os pares de água acima citados.

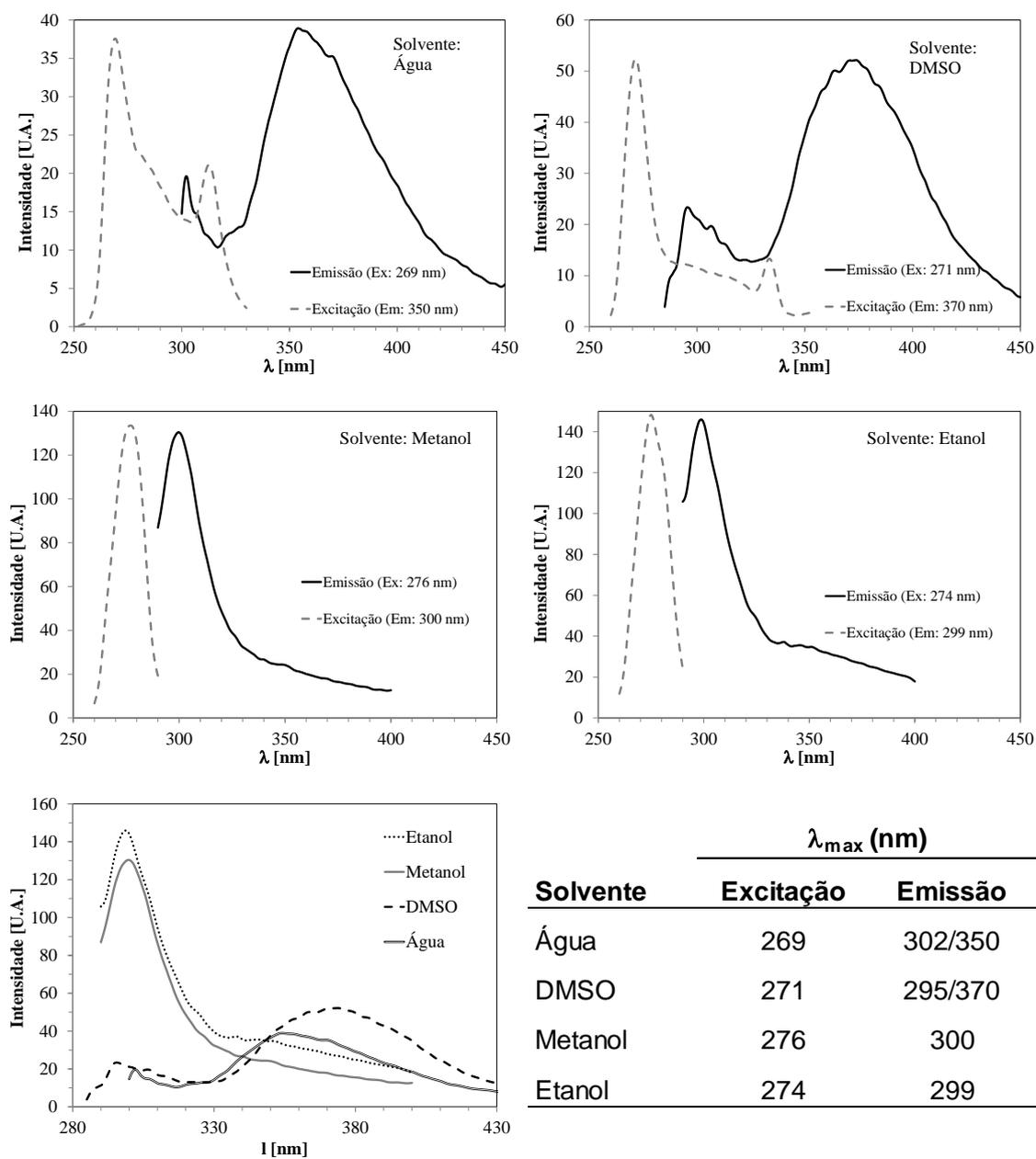


Figura 4.4 Espectros de excitação e emissão de fluorescência de PHMB monoprotonado em diferentes solventes ($4,84 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)

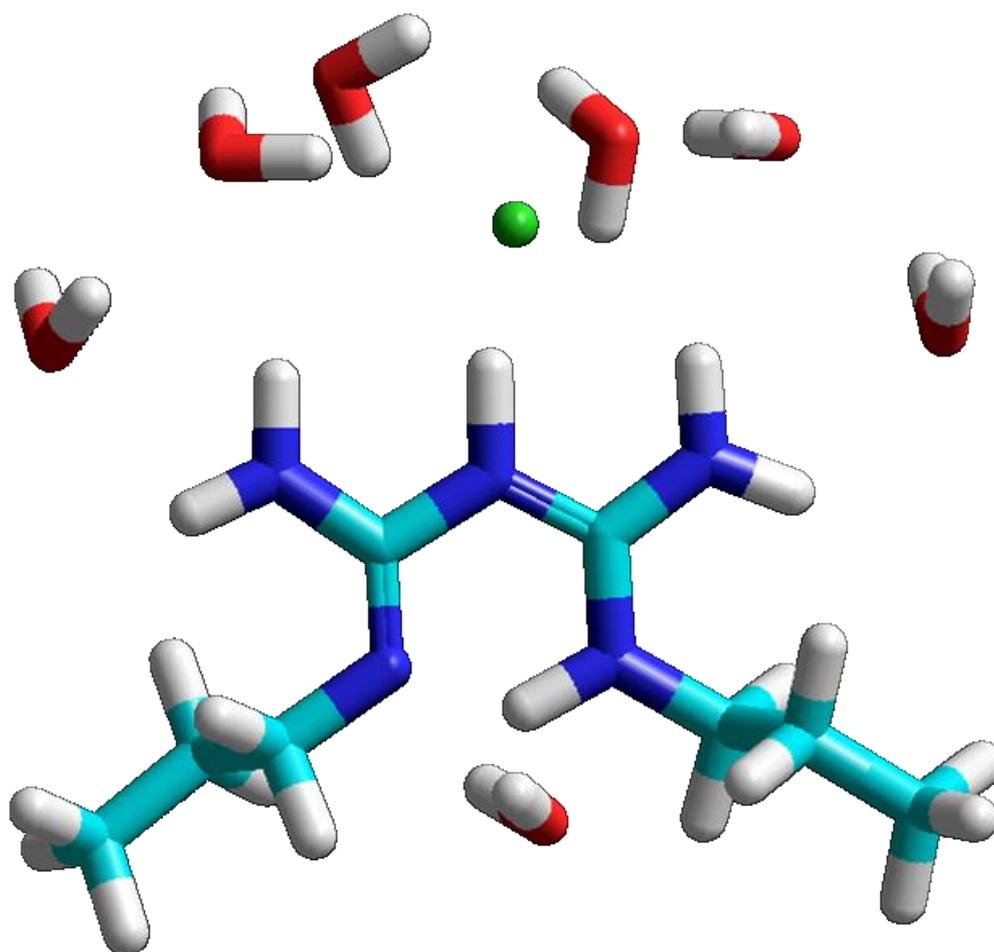


Figura 4.5 Geometria otimizada do mero de PHMB monoprotonado com sete moléculas de água solvatando o complexo. Ciano: C; branco, H; vermelho, O; azul, N; verde, Cl.

Através do cálculo da distribuição de potencial eletrostático na molécula, pôde-se perceber um excesso de carga parcial negativa resultante do par eletrônica do nitrogênio aprótico (N^1), voltado para a parte inferior da molécula. Neste ponto, ocorre interação com uma molécula de água via interação de hidrogênio; este nitrogênio também mantém interação com o hidrogênio oposto na molécula, ligado ao quinto nitrogênio (N^5) da molécula de biguanida.

O espectro ultravioleta simulado a partir desta geometria está apresentado na Figura 4.6, juntamente com os dados das transições calculadas. As transições correspondentes às bandas observadas experimentalmente estão assinaladas com setas.

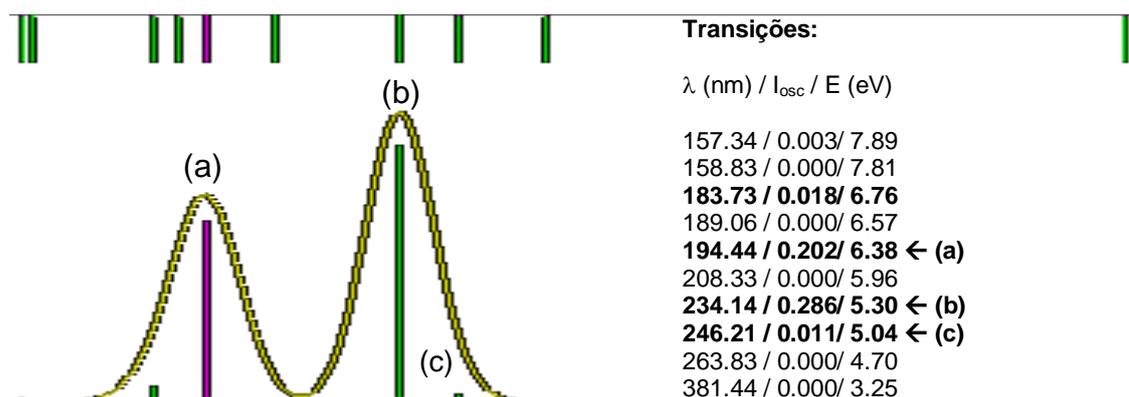


Figura 4.6 Espectro ultravioleta simulado para geometria ilustrada na Figura 4.5, com listagem das transições simuladas

Comparando as transições calculadas com os resultados experimentais obtidos por deconvolução da absorção de PHMB em água (Tabela 4.7), observa-se boa concordância dos valores de comprimento de onda.

Tabela 4.7 Comparação entre comprimentos de onda de máxima absorção calculados e experimentais para PHMB

λ_{max} (nm)	Gaussiana 1	Gaussiana 2	Gaussiana 3
Calculado	194,4	234,1	246,2
Experimental	193,2	233,9	241,8
Diferença	1,2	0,2	4,4

Os níveis energéticos calculados para esta geometria permitem também inferir o espectro de emissão de fluorescência. Considerando o comportamento observado experimentalmente na Figura 4.4 e os níveis energéticos simulados e listados na Tabela 4.8, por deconvolução gaussiana podemos comparar o espectro de emissão de fluorescência com os níveis energéticos e perceber bastante similaridade nos valores.

Tabela 4.8 Níveis energéticos simulados para o sistema PHMB(HCl).7H₂O e bandas obtidas por deconvolução gaussiana dos espectros de excitação e emissão de fluorescência em água (entre parênteses)

Nível LUMO	Energia (eV)	λ (nm) (Deconv)	Observação
48	6,768	183,4	
47	6,641	186,9	
46	6,450	192,4	Banda UV Observada -C \equiv NH- ($\pi \rightarrow \pi^*$)
45	6,238	199,0	
44	6,198	200,3	
43	6,185	200,7	
42	6,054	205,0	
41	5,989	207,3	
40	5,977	207,7	
39	5,853	212,1	
38	5,782	214,7	
37	5,589	222,1	
36	5,376	230,9	
35	5,311	233,7	Banda UV observada -C=N- ($\pi \rightarrow \pi^*$)
34	5,237	237,0	
33	5,171	240,0	
32	5,097	243,5	Banda UV observada -C=N- ($\pi \rightarrow \pi^*$), p.a.
31	5,003	248,1	
30	4,986	248,9	
29	4,927	251,9	
28	4,889	253,9	
27	4,759	260,8	
26	4,686	264,9 (265,0)	
25	4,599	269,9 (267,9)	Excitação para máxima emissão em ~350 nm
24	4,590	270,4 (271,6)	
23	4,550	272,8	
22	4,489	276,5 (276,6)	
21	4,485	276,7	
20	4,402	282,0 (281,5)	
19	4,260	291,4 (285,8)	
18	4,212	294,7 (290,5)	
17	4,166	297,9 (297,1)	
16	4,067	305,2 (302,7)	Excitação para máxima emissão em ~365 nm
15	4,032	307,9 (305,7)	

14	3,977	310,5 (312,5)	
13	3,838	323,4 (321,0)	
12	3,741	331,8 (331,6)	
11	3,729	332,9 (337,6)	
10	3,517	352,9 (350,0)	Máxima emissão para excitação em ~269 nm
9	3,386	366,6 (364,5)	Máxima emissão para excitação em ~305 nm
8	3,140	395,3 (395,0)	
7	2,826	439,2 (428,6)	
6	2,224	558,1	
5	1,802	688,8	
4	1,633	760,1	
3	1,386	895,6	(NIR)
2	0,259	4792	2086 cm ⁻¹ (MIR)
1	0,119	10430	958,7 cm ⁻¹ (MIR)
Ambiente	0,026	48297	207,04 cm ⁻¹ (FIR)

A comparação direta do espectro de emissão com os níveis de energia não é totalmente correta porque a otimização geométrica da molécula foi realizada no estado não excitado, portanto, apenas o espectro de excitação poderia ser adequadamente descrito. Porém, como uma primeira aproximação, a descrição obtida parece ser válida, e comprovaria a geometria do complexo solvatado ilustrada na Figura 4.5.

A despeito das aproximações adotadas nestas simulações descritas, observa-se boa concordância entre os resultados simulados e experimentais. Considerando o fato de que somente com a configuração de sete moléculas de água solvatando um mero (vide Figura 4.5) tal concordância é obtida, conclui-se que o mecanismo de solvatação do PHMB pela água pode ser explicado por esta simulação. Esta conclusão é reforçada pelo resultado de simulação obtido para a primeira esfera de hidratação de íon cloreto a 25 °C obtida por dinâmica molecular [96], onde 7,2 moléculas de água em média coordenam-se a cada íon em solução infinitamente diluída. Por comparação com o modelo aqui proposto, o íon cloreto coordena-se com uma amina do grupo biguanida e seis moléculas de água, satisfazendo assim a coordenação 7 como esperado para o íon diluído em água.

Expandindo para os demais solventes, podemos considerar que o comportamento do PHMB em DMSO é similar ao comportamento observado em água, pela similaridade dos espectros de excitação e emissão de fluorescência. Por outro lado, DMSO é um aceitador de prótons, nunca um doador; assim, podemos concluir que o mecanismo de solvatação de PHMB monoprotonado em água ou DMSO ocorre através da doação de prótons para o solvente, que se mantém intimamente associado ao polímero, operando ainda como dissipador da energia extra do estado excitado, extinguindo (*quenching*) a fluorescência.

Este mecanismo é coerente com os resultados obtidos para os espectros de fluorescência em álcool, e também com a solubilidade mais reduzida destes, principalmente em etanol. Álcoois podem formar etóxidos na presença de bases fortes, mas não aceitarão prótons em condições normais; assim, a interação entre polímero e solvente por cessão de prótons não ocorrerá em quantidades significativas em álcoois, explicando a baixa solubilidade. Mais que isso, pela má solvatação, a extinção da fluorescência pela transferência não radiativa da carga para o solvente não ocorre de modo eficiente como em água ou DMSO, causando uma emissão mais intensa.

A solubilidade moderada do PHMB observada em DMF pode ser então explicada por este mecanismo. O espectro ultravioleta de DMF não permite inspeção direta da solução por causa da forte absorção do solvente abaixo de 300 nm, e o solvente em si emite fluorescência, o que dificulta muito a inspeção do espectro do PHMB neste solvente. Mas pela estrutura aprótica deste, com um par eletrônico nucleofílico, o mecanismo de interação será muito similar ao do DMSO. A polaridade menor de DMF em relação ao DMSO coerentemente indica que este terá um caráter nucleofílico menor e, portanto, uma capacidade menor de solubilizar PHMB monoprotonado, fato observado experimentalmente.

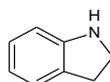
O trabalho de Esenturk [104] utilizando Indolina¹⁶ como sonda espectroscópica para fenômenos de solvatação demonstra os efeitos de DMSO e DMF, comparativamente a diversos outros solventes incluindo álcoois, em deslocar a banda de emissão de fluorescência para o vermelho, similar ao resultado observado experimentalmente para o PHMB. Os mecanismos de interação de hidrogênio entre indolina-solvente e biguanida-solvente devem ser similares, por causa da amina secundária que está presente em ambas as estruturas. Assim, conclui-se que o mecanismo proposto para interação entre solvente e biguanida, respaldado pelos resultados reportados para indolina, está correto.

4.1.4 Estrutura do polímero em solução

A obtenção de filmes ou outras estruturas à base de PHMB depende do processamento deste material a partir de solução aquosa, na medida em que esta é a forma na qual este material é comercializado, bem como a elevada higroscopicidade dificulta a eliminação completa da água para processamento a quente. Particularmente para desenvolvimento de dispositivos, o processamento a partir de soluções é uma rota prática e versátil [105].

O primeiro aspecto relevante a ser observado numa solução de PHMB em água é sua viscosidade, bastante baixa para uma solução de polímero: 5 mPa.s para uma solução a 20% m/m em água [8], mensurado experimentalmente como 2,1 mPa.s para uma solução a 10% m/m (100 rpm). Este valor é muito próximo à viscosidade dinâmica da água na mesma temperatura (25 °C), 0,89 mPa.s [98], porém baixo demais para ser mensurado adequadamente com o viscosímetro rotacional disponível para as medidas deste trabalho. Isto impediu que uma curva de viscosidade por taxa de cisalhamento completa pudesse ser determinada experimentalmente. Este valor baixo decorre da natureza oligomérica do material, que como já discutido

¹⁶ Estrutura da molécula de Indolina:



anteriormente neste trabalho, apresenta cadeias muito curtas com no máximo 40 meros, com máximo da distribuição em torno de 6 meros.

Outro aspecto bastante relevante é a estrutura do mero, que apresenta segmento hidrofóbico (cadeia alifática de seis metilenos) alternado com segmento hidrofílico (grupo biguanida protonada, com contraíon cloreto) – vide Figura 2.2. Quando em água, em função da flexibilidade das cadeias metilênicas, espera-se que o material adote uma conformação esférica, com as cadeias metilênicas voltadas para o centro, excluindo ao máximo a interação com a água, e os grupos biguanida voltados para o exterior da esfera, interagindo com o solvente. Tal conformação corresponde a uma típica micela de surfactante (Figura 4.7), porém com a distinção de ser formada por cadeias de oligômeros e não por moléculas anfifílicas discretas.

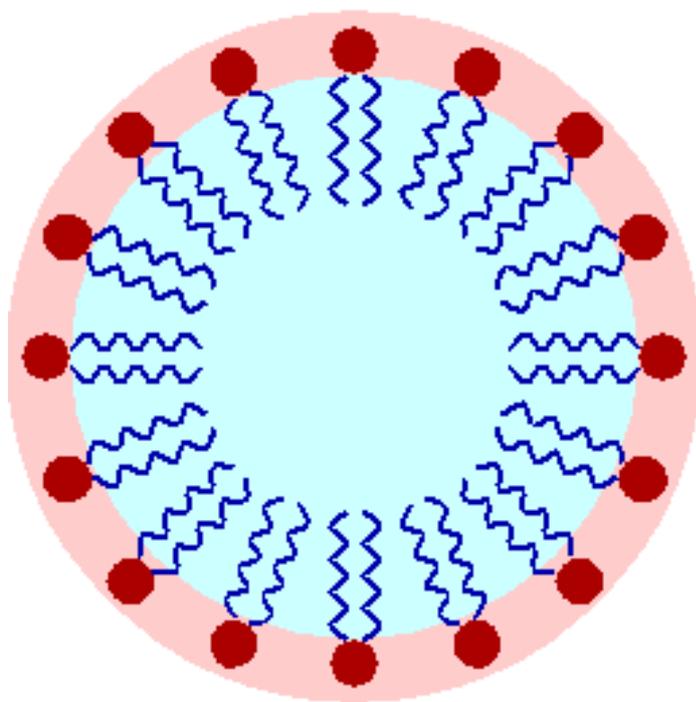


Figura 4.7 Esquema estrutural de uma micela de surfactante. Em azul a região hidrofóbica, em vermelho a região hidrofílica

Considerando a conformação particular que as cadeias devem ter para formar uma micela, a entropia associada é muito mais baixa do que na conformação aleatoriamente enovelada (*random-coil*); isto implica que a entalpia de hidratação deve ser alta para compensar a contribuição negativa da

entropia. Este pressuposto encontra suporte experimental pelo que se observou no estudo anterior de espectroscopia de PHMB em água em que sete moléculas de água interagem fortemente com os íons cloreto e com as aminas do grupo biguanida, além da alta solubilidade deste em água (>40% m/m [46]), atestando esta afinidade.

Um aspecto que advém imediatamente destas considerações é o efeito da temperatura nesta conformação. Pela equação de Gibbs [106]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.1)$$

se a entalpia de hidratação for considerada constante para variações pequenas de temperatura ($\Delta T \approx \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$), temos duas possibilidades em função da variação da componente entrópica:

1. Para temperaturas mais baixas, a variação entrópica é menos relevante, e sendo a entalpia constante, a formação de micelas será favorecida, tendendo a um diâmetro menor pela conformação mais compacta das cadeias alifáticas no interior da molécula;
2. Para temperaturas mais altas ocorre o oposto, ou seja, a variação entrópica é mais relevante, o que implica maior desordem conformacional das cadeias alifáticas e conseqüentemente menor estruturação das micelas; o diâmetro médio tende a aumentar, bem como alargar a distribuição de tamanhos de micela.

Estas considerações são puramente teóricas, devendo ser evidenciadas na prática. Para verificar estas afirmações foram conduzidos experimentos para tentar determinar se a formação de micelas efetivamente ocorre, e se o efeito da variação da temperatura corresponde, ao menos qualitativamente, à descrição feita pelo modelo.

Um primeiro experimento para evidenciar a formação de micelas é a determinação da tensão interfacial de uma solução de PHMB em água em função da concentração de PHMB. Na Figura 4.8 está representada a curva de tensão interfacial em função da concentração de PHMB em água.

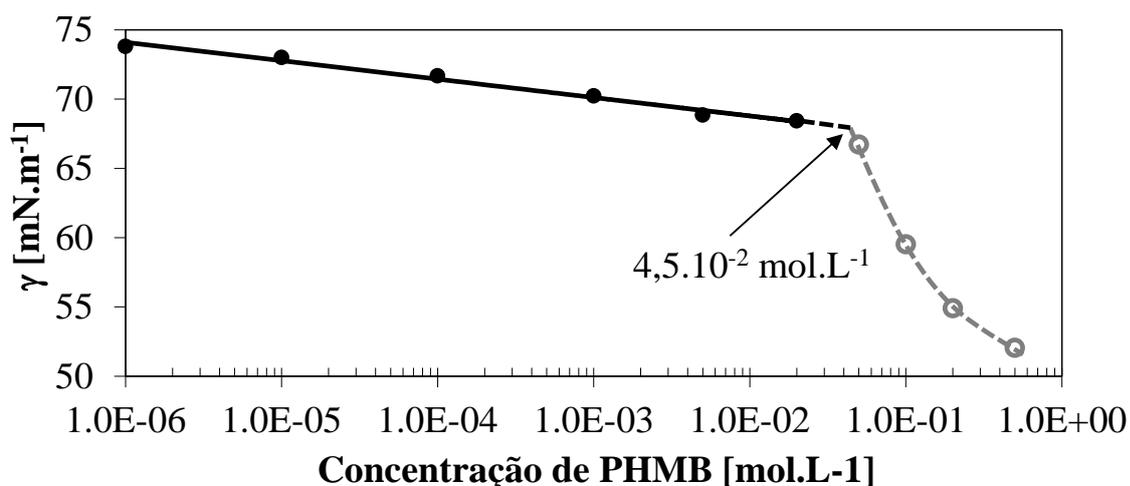


Figura 4.8 Curva de tensão interfacial de PHMB em água em função da concentração. O ponto assinalado pela seta indica a concentração micelar crítica (CMC)

Na região de baixa concentração, demarcada pela regressão logarítmica em preto, a tensão interfacial varia linearmente com o logaritmo da concentração. Quando a concentração atinge um valor crítico, uma mudança repentina ocorre neste comportamento, e a tensão interfacial cai exponencialmente em função do aumento logarítmico da concentração do polímero. Este comportamento é típico para surfactantes [107], e a concentração onde a transição ocorre é denominada concentração micelar crítica (CMC).

A explicação para esta transição de comportamento é a seguinte: na região de baixas concentrações, as moléculas do surfactante (em um bom solvente) estão suficientemente distantes, rodeadas por solvente, sem restrições de mobilidade. Quando uma interface é formada, tais moléculas se estruturam na interface de um modo relativamente independente e desordenado, formando uma camada muito fina e pouco densa. Tais interfaces são, por exemplo, a interface líquido-ar e a interface líquido-recipiente. Conforme aumenta a concentração de surfactante no meio, aumenta o ordenamento molecular nas interfaces, até que estas estejam saturadas de moléculas; inicia-se então um progressivo aumento da energia livre do sistema por conta da repulsão hidrofóbica entre o solvente e as cadeias apolares [108].

Na concentração correspondente à CMC, atinge-se o valor limite de concentração onde as interações hidrofóbicas e hidrofílicas mantêm equilíbrio entre as moléculas do surfactante e do solvente, e a estrutura de micela, que segrega os domínios hidrofóbicos em uma estrutura que exclui o solvente de sua proximidade, representa uma conformação de menor energia livre [108]. Com esta estrutura completamente diferente, as interfaces formadas pela solução agora são compostas por grandes agregados globulares com extensas esferas de solvatação, que possuem muito menor coesão entre si, tornando assim a interface como um todo mais frágil, menos coesa. Conforme a concentração do surfactante aumenta, o volume das micelas aumenta muito mais rapidamente, causando assim uma queda exponencial da coesão das interfaces.

No caso particular do PHMB em água, este valor crítico, calculado pela intersecção das curvas que descrevem os dois regimes (Figura 4.8), ocorre no valor aproximado de $4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, ou seja, esta é a CMC de PHMB quando calculado por este método.

No entanto, o método de goniometria por gota pendente apresentou algumas dificuldades em seu uso. Experimentalmente observou-se que as gotas que permitem cálculos mais próximos aos valores esperados para soluções de referência são aquelas próximas à condição de colapso, ou seja, gotas na iminência do rompimento pela coesão da interface. Tais gotas são muito sensíveis a qualquer mínima perturbação ambiental, inclusive vibrações naturais do solo e correntes de vento causadas pela respiração do operador. Tais gotas, mesmo antes do colapso, vibram de modo que a determinação de sua geometria pelo método de análise de imagens torna-se muito difícil e sujeito a erros não desprezíveis. Ainda assim, os valores são coerentes em termos de ordem de grandeza.

Para confirmar os resultados obtidos, utilizou-se outro método aplicável à determinação de CMC, a dieletrometria [109], [110]. Como figura de mérito, foi utilizada a capacitância em 1 KHz; como a geometria do eletrodo foi mantida constante, a capacitância neste caso é proporcional à permissividade relativa

(ϵ_r) do sistema eletrodo-polímero-solução. Porém o cálculo de ϵ_r não é trivial na medida em que a equação que descreve a capacitância do eletrodo interdigitado em função de sua geometria é extremamente complexa [111]. Como o importante neste caso é a variação relativa com a concentração de PHMB na solução, e não o valor absoluto de ϵ_r , optou-se por manter os resultados em unidades de capacitância, sem prejuízo da interpretação final dos resultados.

Na Figura 4.9 está ilustrado o comportamento da capacitância em 1 KHz em função da concentração de PHMB em água (25 °C, pH 6,5 – 7,0). Dois regimes de aumento da capacitância são nítidos, ambos variando exponencialmente com a concentração; porém, abaixo do ponto de transição (CMC), $3.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, o crescimento da capacitância ocorre em taxa menor. Nesta figura, o ponto marcado com o símbolo quadrado indica medida feita para concentração na região de transição entre os regimes de crescimento da capacitância, não seguindo claramente nenhum dos dois modelos exponenciais.

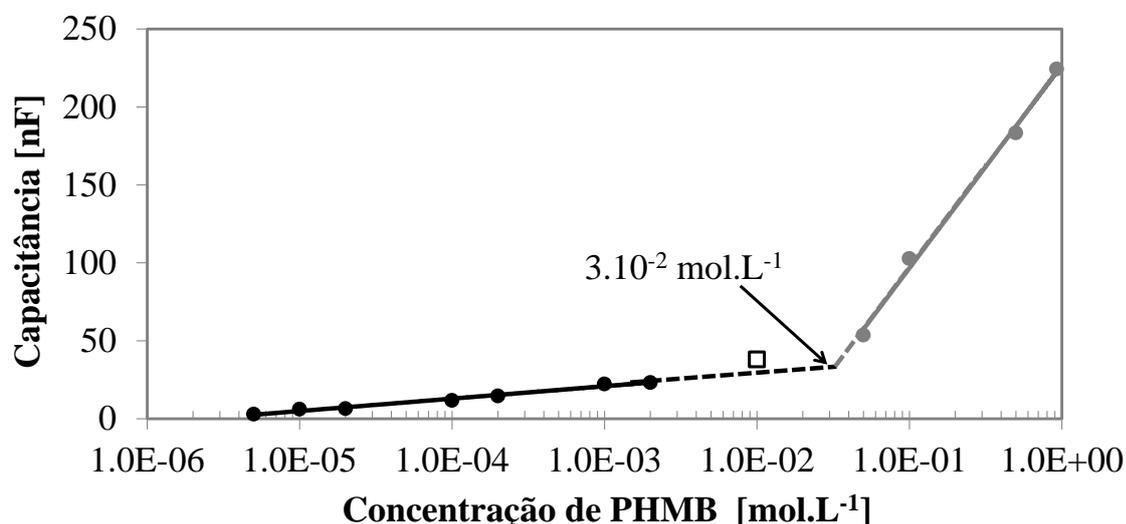


Figura 4.9 Capacitância em 1 KHz em função da concentração de PHMB em água

A explicação para esta diferença de taxa de incremento da capacitância ocorre pela maneira como o PHMB se adsorve sobre a superfície do eletrodo em cada caso. Abaixo da CMC, o material está pouco estruturado em solução,

e as cadeias em movimento Browniano atingem aleatoriamente a superfície do eletrodo, adsorvendo-se e levando à formação de uma camada desordenada denominada hemimicela [112]. Conforme a concentração aumenta, mais cadeias poliméricas adsorvem-se no eletrodo para uma dada parcela de tempo, tornando a camada adsorvida mais espessa, aumentando proporcionalmente a capacitância.

Quando a CMC é atingida, a estruturação do polímero em solução muda, e também muda a maneira como se adsorve no eletrodo: agora são micelas inteiras que se tornam adsorvidas, denominadas admicelas [113], não cadeias isoladas que interagem fracamente. A capacitância continua crescendo proporcionalmente à concentração, porém agora numa taxa muito mais alta, reflexo da alteração não somente da estrutura do polímero em solução, mas também da mudança da permissividade relativa do filme, que aumenta em função da região densa e livre de solvente que se forma dentro das micelas.

Em resumo, o aumento da capacitância observado nos dois regimes, em função da concentração, é dado pelo espessamento da camada adsorvida. O ponto de inflexão, que ocorre na CMC, decorre do aumento da permissividade dielétrica, maior para a admicela ordenada que para a hemimicela desordenada.

A CMC calculada por tensão superficial é ~50% maior que a calculada por dieletrometria; tais valores não são muito discrepantes se considerarmos que a concentração varia em ordens de grandeza. Mais que isso, levando em conta a natureza polidispersa do PHMB, não é estranho que a CMC seja na verdade não um valor exato bem definido, mas uma faixa difusa, muito sensível às condições experimentais da determinação.

Até então a natureza micelar do PHMB foi estimada em função dos resultados indiretos, porém coerentes, de dieletrometria e tensão superficial. Estes experimentos não permitem obter um parâmetro associado ao tamanho das micelas, e por questões práticas, também são difíceis de executar com controle estrito de temperatura com os equipamentos disponíveis para este

trabalho. Para complementar este estudo, foi realizada um conjunto de experimentos de espalhamento de luz dinâmico (DLS), variando a concentração de PHMB em água, a temperatura e a força iônica da solução. O equipamento disponível para experimentos de DLS possui célula termostaticada com precisão de décimo de grau Celsius. Num primeiro experimento, avaliou-se a distribuição de tamanho de partícula de soluções de PHMB puro em água a 25 °C. A distribuição de diâmetro sofre uma transição clara entre 10^{-3} e 10^{-2} mol.L⁻¹, passando de um diâmetro médio da ordem de 1 μm para abaixo de 1 nm. A Figura 4.10 ilustra as distribuições obtidas.

Pela distribuição de intensidade de espalhamento, percebe-se que a concentração de 10^{-2} mol.L⁻¹ é uma faixa de transição de tamanho de grandes agregados micrométricos para pequenas partículas nanométricas, coerente com a formação de micelas. Os grandes agregados observados em baixas concentrações correspondem a cadeias de PHMB que interagem entre si por interações de hidrogênio, formando estruturas de ordem de longa distância, porém muito fracamente ligadas.

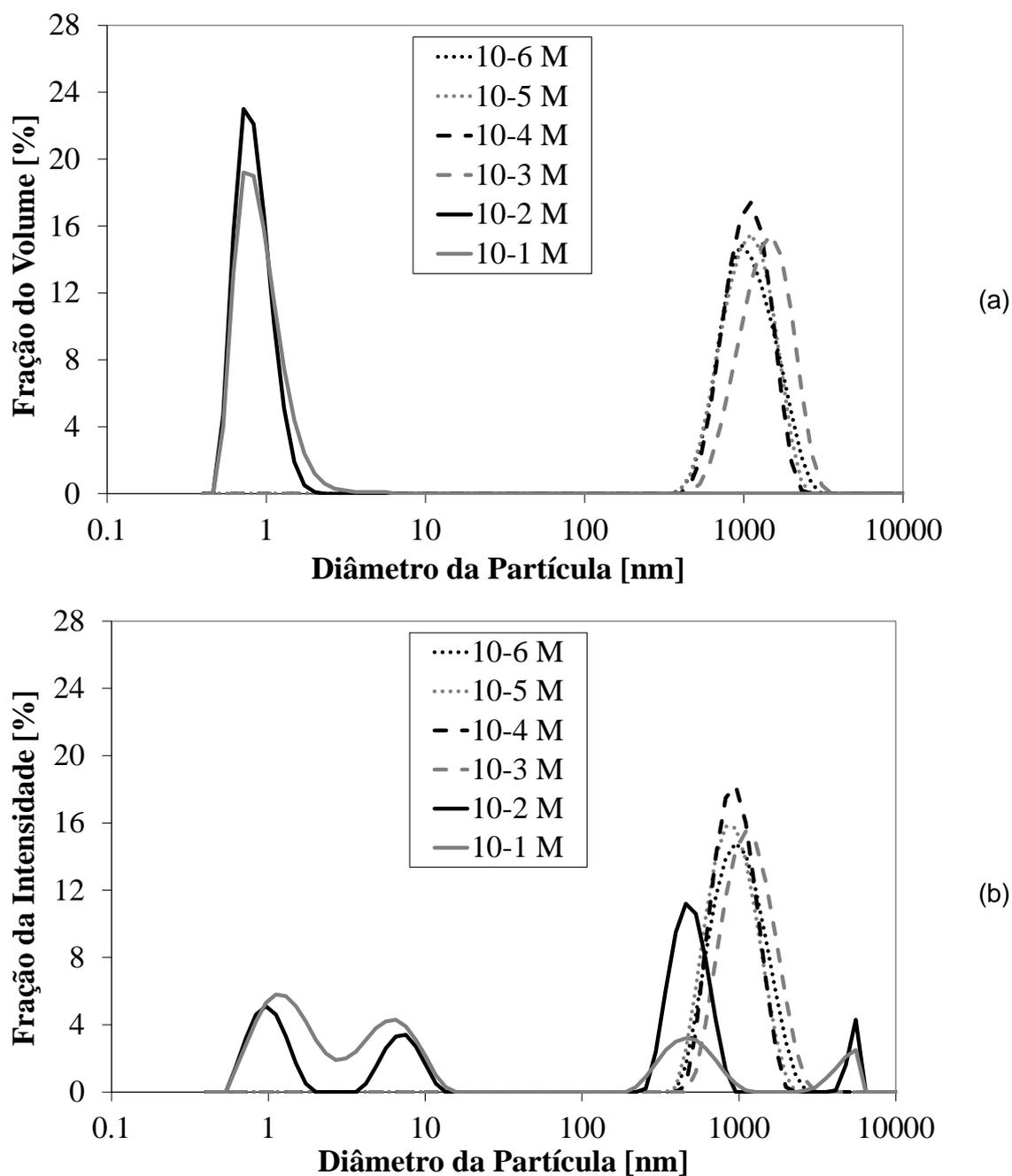


Figura 4.10 Distribuição volumétrica (a) e de intensidade de espalhamento (b) de tamanhos de partícula de PHMB puro em água a 25 °C

O efeito da adição de KCl em concentração (fixa para todas as amostras) de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ pode ser visto na Figura 4.11.

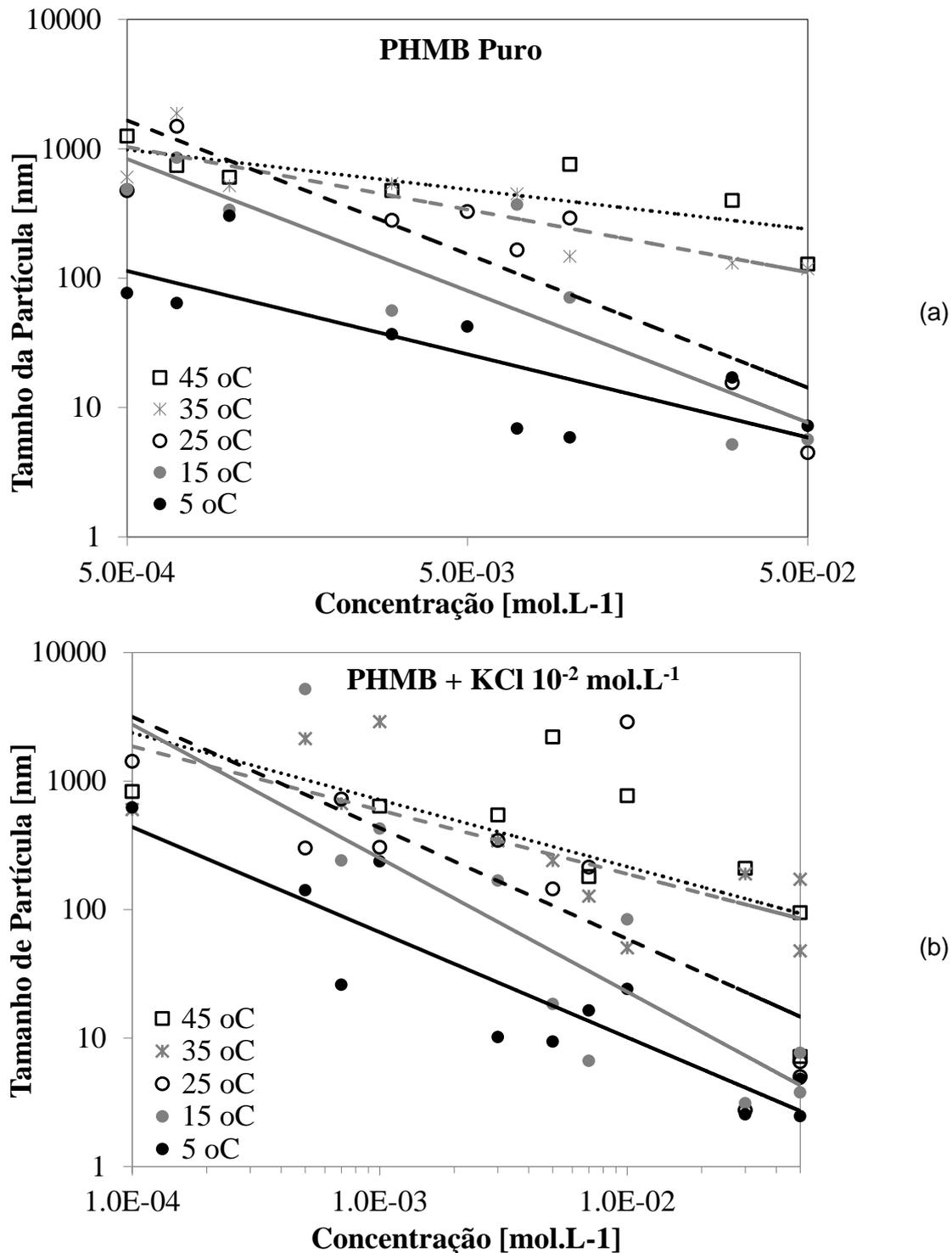


Figura 4.11 Regressão de leis de potência para a dependência do tamanho de partícula de PHMB com a concentração, (a) sem KCl e (b) com KCl adicionado, para diferentes temperaturas

Claramente os dados de tamanho para amostras contendo KCl possuem uma dispersão muito maior para as temperaturas mais altas. Porém não se observam muito mais efeitos óbvios, nem em função da concentração, nem em

função da temperatura. Para ambos os casos (com e sem KCl), é clara a tendência de diminuição do tamanho de partícula com o aumento da concentração, e também é nítido que o aumento da temperatura inibe este efeito, ou seja, para temperaturas mais altas, principalmente 35 e 45 °C, a queda no tamanho é menos acentuada.

Devido à elevada dispersão dos dados nestas medidas, a análise foi simplificada através do cálculo das médias de todos os pontos para (a) todas as temperaturas, para cada concentração e (b) todas as concentrações, para cada temperatura. Embora rigorosamente tal procedimento seja discutível, é uma ferramenta auxiliar para visualizar algumas tendências de comportamento.

Na Figura 4.12 podemos observar tendências claras de comportamento. Considerando a média de todas as temperaturas, para cada concentração, comparativamente com e sem KCl, temos que a adição de KCl não causa nenhuma alteração no tamanho médio de partícula de PHMB em água quando variando a concentração do polímero. Noutras palavras, para uma dada temperatura constante, não há variação da CMC pelo aumento da força iônica.

Por outro lado, calculando-se o tamanho médio para todas as concentrações a uma dada temperatura, a variação do tamanho em função da temperatura sofre forte influência da concentração. O tamanho médio de partícula do PHMB, quando puro, cresce seguindo uma função quadrática com a temperatura na faixa 5 a 45 °C; com a adição de KCl, nenhum efeito significativo ocorre em 5 °C, mas em 15 °C ocorre um salto no tamanho médio, que se mantém quase constante desta temperatura em diante, até 45 °C.

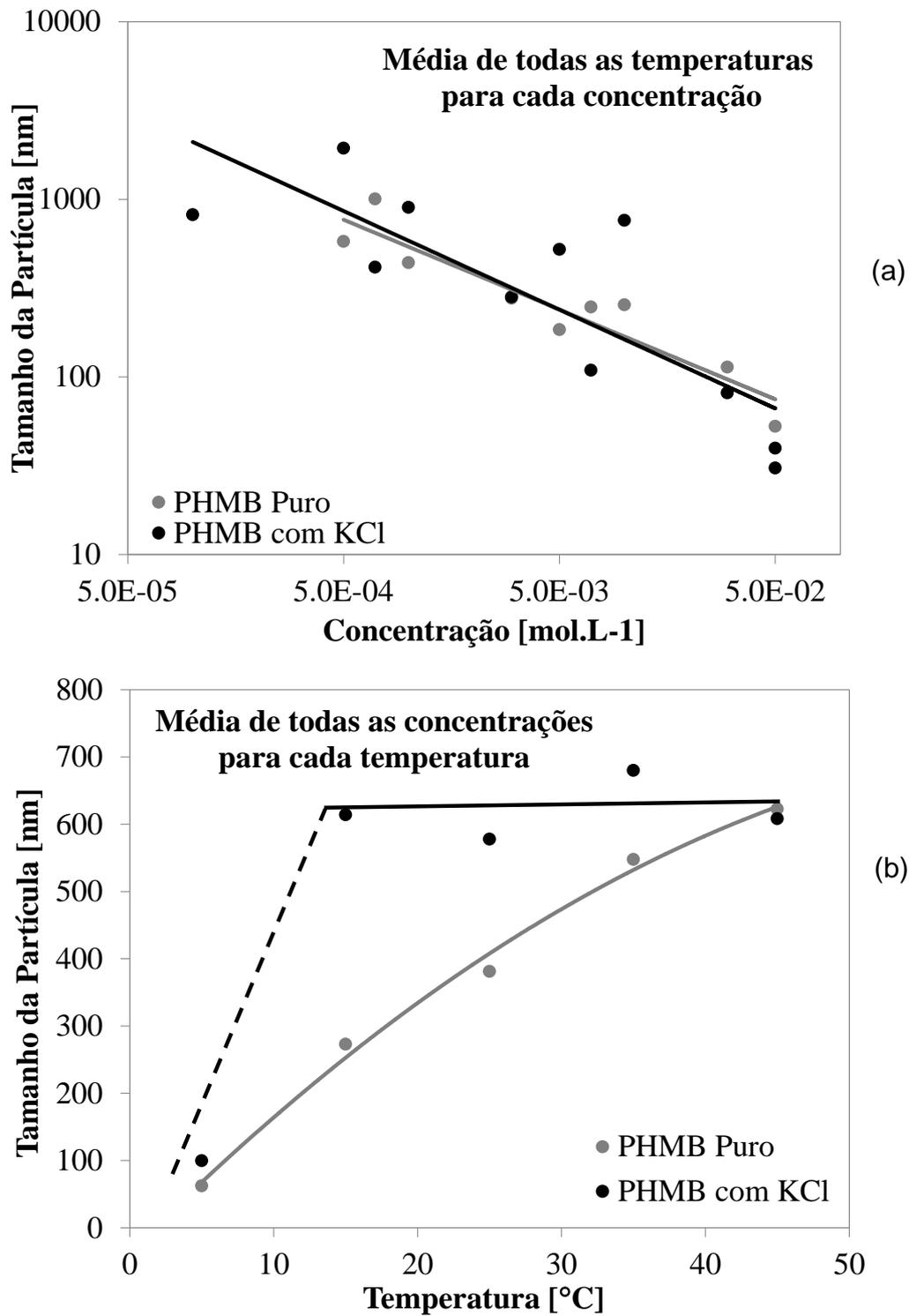


Figura 4.12 Tamanho médio das partículas de PHMB em função da (a) concentração para média das temperaturas, com e sem KCl; e (b) em função da temperatura, para média das concentrações.

A CMC, obtida por estes experimentos de espalhamento de luz, varia em função da temperatura e da adição de KCl. A Tabela 4.9 resume os dados obtidos. Percebe-se que para o PHMB puro a CMC está entre 0,7 e $5 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹, e com adição de KCl, somente se observa uma transição definida para a temperatura de 25 °C, entre 1 e $3 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. No geral, este valor está coerente com os resultados obtidos anteriormente por dieletrometria e tensão superficial por goniometria.

Tabela 4.9 CMC de PHMB obtida por espalhamento de luz dinâmico em função da temperatura e da força iônica, em solução aquosa, e comparação com CMC obtida por outras técnicas

Temperatura (°C)	CMC por DLS (mol.L ⁻¹)	
	PHMB Puro	PHMB + KCl 10^{-2} mol.L ⁻¹
5	---	---
15	1 a $3 \cdot 10^{-2}$	---
25	1 a $3 \cdot 10^{-2}$	1 a $3 \cdot 10^{-2}$
35	0,7 a $1 \cdot 10^{-2}$	---
45	3 a $5 \cdot 10^{-2}$	---
Tensão Superficial	$4,5 \cdot 10^{-2}$	---
Dieletrometria	$3 \cdot 10^{-2}$	---

Da discussão teórica sobre o efeito da temperatura feita no início desta seção, deduziu-se que o aumento da temperatura tenderia a perturbar as micelas, dificultando sua estruturação e aumentando o diâmetro médio destas. Embora os dados obtidos para cada temperatura apresentem muita dispersão dificultando uma interpretação precisa, as tendências apresentadas na Figura 4.11 e Figura 4.12 ilustram justamente a tendência prevista teoricamente. Na Figura 4.11 observa-se que o tamanho médio das partículas, nas temperaturas acima de 25 °C, diminui a uma taxa menor em função da concentração em comparação com temperaturas mais baixas, tanto para PHMB puro quanto para PHMB com KCl. As médias apresentadas na Figura 4.12 indicam também esta tendência.

O efeito do KCl é nítido em baixas concentrações de PHMB: o KCl blindando eletrostaticamente os grupos biguanida, diminuindo a interação entre cadeias, causando uma expansão dos agregados em solução. Esta expansão é traduzida em um tamanho de partícula médio maior do que para o PHMB puro, para qualquer temperatura. Em altas concentrações, poderia ser esperado um aumento do tamanho das partículas por conta da blindagem eletrostática, porém este resultado não é observado; ao contrário, há tendência de diminuição do tamanho em algumas temperaturas.

A explicação para esta contradição pode ser dada pelo fato de que o tamanho que é medido pela técnica de espalhamento de luz dinâmico é o raio hidrodinâmico, que leva em conta a esfera de hidratação associada à micela. Com adição de KCl, esta esfera de hidratação é menor, pois o sal compete com o cloreto contraíon do polímero pelo solvente, diminuindo efetivamente a esfera de hidratação. Com isso, embora a micela possa ter seu tamanho mantido ou mesmo aumentado, a redução da esfera de hidratação pode levar a uma medição de tamanho de partícula (raio hidrodinâmico) menor que o esperado.

Em resumo, as diferentes técnicas de medição apontam para um valor de CMC para o PHMB em torno de $1 \text{ a } 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, e o efeito do aumento da temperatura, como teoricamente esperado, é de dificultar a micelização e causar um aumento do tamanho médio de partícula. A adição de KCl implica em aumento do tamanho dos agregados em baixas concentrações de PHMB, mas o efeito em altas concentrações não é bem claro; possivelmente, o efeito aparente em alguns casos de diminuição do tamanho seja causado pela redução da esfera de hidratação e não da micela em si. Estudos mais detalhados, com medições mais precisas, podem determinar com maior exatidão estes fenômenos.

4.1.5 Espectroscopia de infravermelho próximo

A utilização neste trabalho da espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) ao invés da espectroscopia de infravermelho médio (MIRS) justifica-se

pela facilidade de preparo de amostras para esta primeira técnica e pela alta convolução e alargamento de bandas que ocorre no espectro de polibiguanidas e poliguanidinas (e de poliaminas em geral) na faixa do infravermelho médio [34]. Assim, a desvantagem relativa de NIR, que é a convolução de bandas, deixa de existir, tornando a técnica mais interessante por conta da facilidade em preparar e analisar as amostras. O fato de as vibrações harmônicas observadas no NIRS serem de menor intensidade que as fundamentais observadas no MIRS não é um problema porque a relação sinal/ruído de NIRS é muito superior à de MIRS. No geral, a avaliação de filmes de PHMB por NIRS mostrou-se experimentalmente mais satisfatória do que por MIRS, e os resultados usando MIRS não serão apresentados neste trabalho.

O espectro de infravermelho próximo de biguanida é dominado pelo sinal do grupo biguanida, na forma de diferentes combinações de vibrações, juntamente com sinais dos grupos C-H da cadeia metilênica. Sinais típicos de aminas ligadas são observados (1512 nm), assim como sinais de água livre e água ligada. Provavelmente a água está ligada ao cloreto (que não apresenta sinais no infravermelho próximo) e às aminas. A presença de diferentes bandas correspondendo a combinações de N-H/C=N decorre das diferentes formas tautoméricas possíveis para a biguanida [114], além de que cada carbono do grupo pode estar ligado a duas aminas secundárias com grupos laterais distintos. A Figura 4.13 ilustra o espectro de PHMB puro sobre quartzo e a indicação aproximada da posição das bandas determinadas por deconvolução gaussiana.

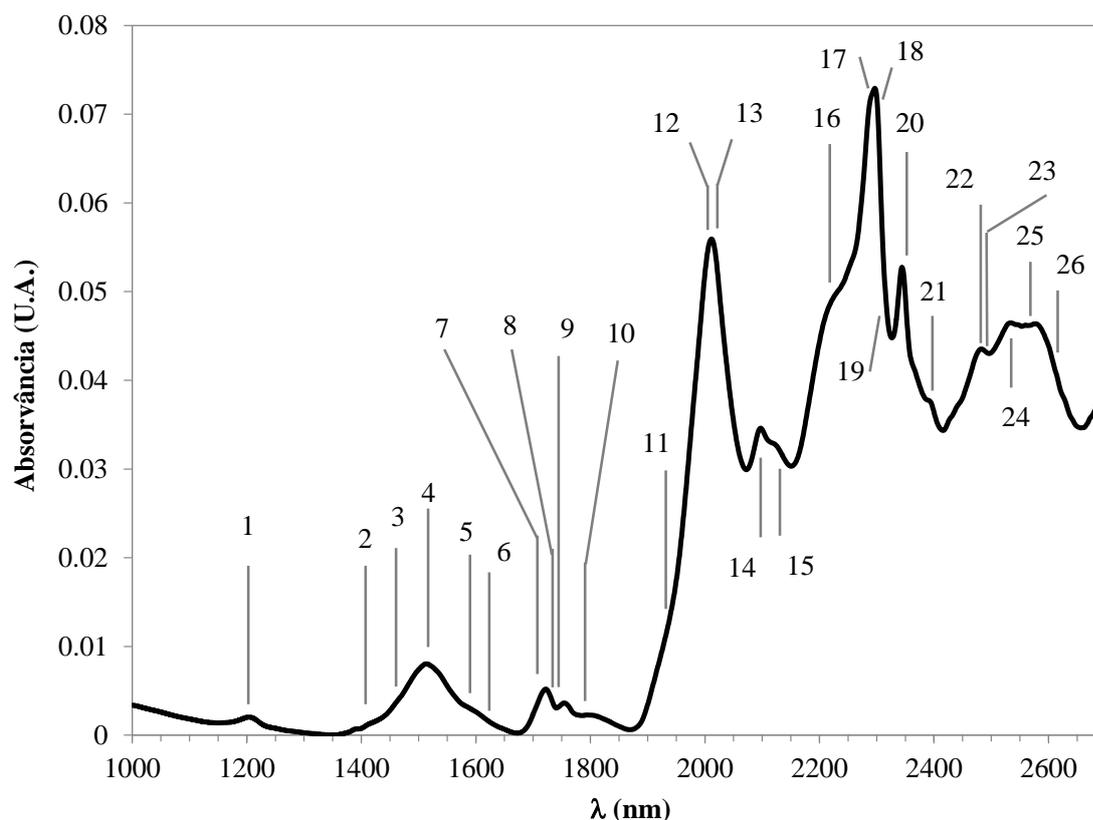


Figura 4.13 Espectro de transmissão de infravermelho próximo de filme de PHMB sobre placa de quartzo

Na Tabela 4.10 estas listadas as bandas determinadas pode deconvolução e as respectivas ligações químicas associadas.

A deconvolução espectral revela diversas bandas que não são obviamente aparentes por inspeção visual, característica típica de espectros de infravermelho próximo. Por deconvolução gaussiana, ao menos 26 bandas de absorção puderam ser identificadas, porém uma das bandas (2585 nm) não pôde ser assinalada a algum grupo, utilizando os dados disponíveis em [115] ou em outras fontes. A banda em 1645 nm poderia ser devida a vibração da ligação C-H de ligação H-C=C ($\lambda=1637-1675$ nm), identificada em norborneno e poli(estireno) em 1645 nm, porém este grupo funcional não é esperado em PHMB puro monoprotonado, conforme a estrutura ilustrada na Figura 2.2.

Tabela 4.10: Assinalação de bandas para o espectro de infravermelho próximo de PHMB puro

Banda	λ calculado (nm)	Ligação (Vibração)	Comentários
1	1205.4	C-H (3v)	Metileno
2	1408.8	O-H	Água não ligada
3	1428.7	N-H (2v)	Estiramento simétrico de amidas primárias
4	1515.2	N-H (2v)	Amidas ligadas
5	1598.7	N-H/C=N	Combinação
6	1644.9	C-H em H-C=C(?)	Possível defeito induzido por degradação térmica na síntese
7	1712.4	C-H	Metila
8	1725.6	C-H (2v)	Metileno
9	1735.5	C-H	Associado a aminas
10	1795.9	O-H	Combinação de água, ligada
11	1924.4	O-H	Combinação de água
12	2009.7	N-H/C=N	Combinação
13	2011.4	N-H/C=N	Combinação
14	2094.6	O-H (3 δ)	Água
15	2124.3	N-H/C=N	Combinação
16	2212.5	C=N/C-N/N-H	Combinação, amidas
17	2269.4	N-H/C=N	Combinação
18	2291.7	N-H/C=N	Combinação
19	2300.4	C-H (3 δ)	Amidas
20	2344.4	C-H	Combinações
21	2396.1	C-H	Associado a aromático
22	2473.2	C-N-C (2v)	Amida
23	2483.6	C-H/C-C	Combinação de estiramentos
24	2514.6	C-H	Aromático
25	2585.4	?	(Não assinalado)
26	2636.4	O-H	Estiramento da hidroxila ligada ao HCl por interação de hidrogênio [116], [117], [118]

No entanto, é possível que as reações de quebra de cadeia e repolimerização que ocorrem durante a síntese do PHMB causem a abstração de próton das cadeias hexametilênicas, levando à formação de insaturações localizadas. Uma inspeção mais minuciosa do espectro em busca de outras bandas particulares a este grupo funcional poderia confirmar esta hipótese, mas em princípio tais bandas adicionais (1170, 1620, 2170 nm) não são detectáveis antes ou após o processo de deconvolução. Dada a provável baixa taxa de ocorrência deste defeito estrutural, não foram feitas tentativas adicionais de determinar a presença destas insaturações.

A determinação das bandas características do material é fundamental para avaliar a interação com outros materiais no estado sólido, por exemplo, na fabricação de filmes multicamada ou blendas poliméricas [116].

4.1.6 Análise térmica

PHMB protonado é um material muito higroscópico, fato que dificulta a avaliação precisa das propriedades térmicas do polímero em função da variação de massa sofrida pelo material quando aquecido, por simples perda de água. Além disso, a água se liga tão fortemente à estrutura do material que efetivamente não é completamente removida exceto por aplicação de temperaturas muito acima da ebulição normal da água. Na literatura técnica [117], cita-se a eliminação da água ocorrendo provavelmente em torno de 117 °C (determinada por DSC); em ~180 °C, ocorrem processos de quebra do grupo biguanida, com posterior rearranjo do polímero, resultando em cadeias alifáticas ligadas a grupos guanidina ao invés de grupos biguanida. Esta reação é exotérmica, e atribui-se a este processo a larga banda exotérmica observada em termogramas de aquecimento de PHMB [39].

Importante notar que este rearranjo estrutural não compromete, segundo a literatura, a atividade biocida do material [8]. Este aspecto é relevante na medida em que a natureza biocida é ligada à presença dos grupos biguanida, o que indica que esta reação de rearranjo estrutural não ocorre muito extensivamente, do contrário a atividade biocida seria diminuída. Por outro

lado, grupos guanidina podem apresentar atividade biocida, tanto que polímeros similares ao PHMB, no caso, poli(hexametileno guanidina), são utilizados também como biocidas [118]. As propriedades térmicas deste polímero, tendo fostato como contraíon, foram determinadas e publicadas [119]. Com isso, pode-se pensar que a extensão do rearranjo estrutural é ampla, e a atividade biocida foi mantida por conta da atividade que a própria guanidina possui. Considerando ambas as hipóteses, não é possível estimar de antemão a extensão do rearranjo estrutural apenas pela manutenção da atividade biocida. Tal determinação demanda auxílio de técnicas espectroscópicas para sondar especificamente a relação entre grupos biguanida e guanidina presentes no material antes e após tratamento térmico acima de 180 °C.

Num estudo publicado pela Arch Chemicals Inc. [8], descreve-se que além do rearranjo estrutural que se manifesta como um sinal exotérmico que se pronuncia desde 160 °C e se estende daí em diante, em 235 °C ocorre um sinal exotérmico mais acentuado, onde se admite que reações de degradação possam ocorrer. No entanto, tais reações podem ou não envolver perda de massa. Dois experimentos de cinética de perda de massa por TGA, um em 242 e outro em 287 °C (em ar ambiente), indicam perda de massa constante no primeiro caso durante a primeira hora, com a massa mantendo-se constante por todo o restante do tempo até duas horas completas de experimento. Já em 287 °C, a perda de massa é maior e se mantém crescente até o final do experimento. A Figura 4.14 reproduz dados da referência [8] para facilitar a compreensão dos resultados.

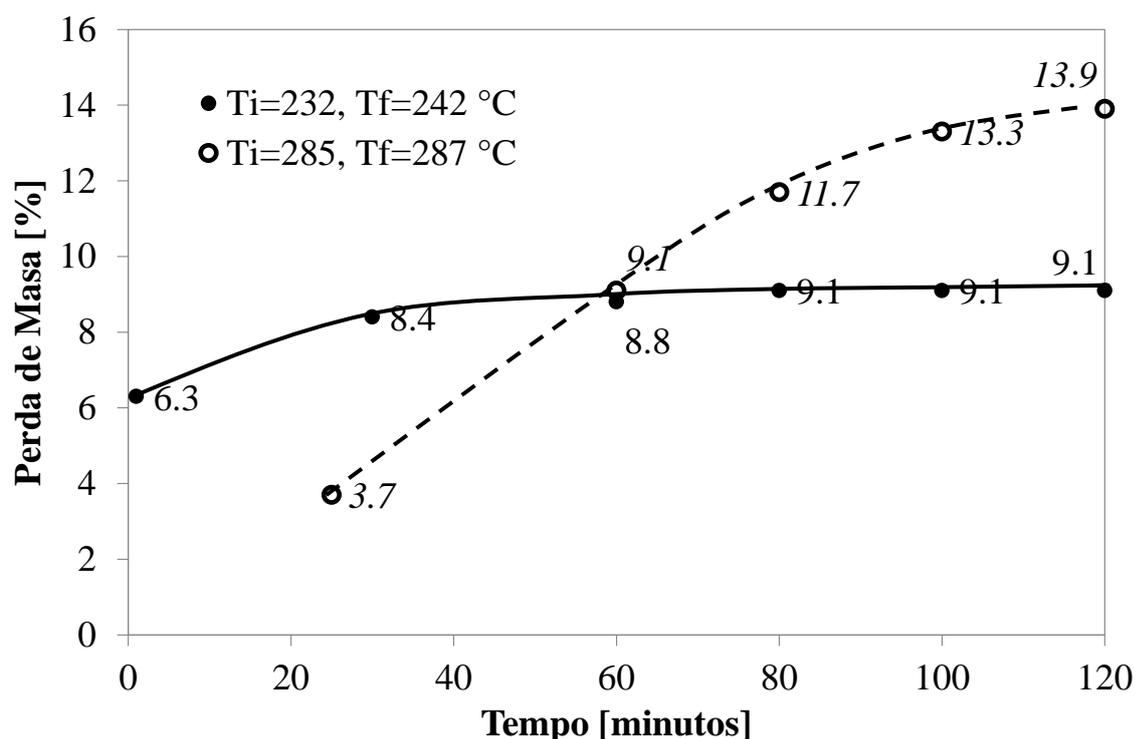


Figura 4.14 Experimentos de perda de massa em condição isotérmica para PHMB monoprotonado. As linhas sólida e tracejada são guias para os olhos. Dados obtidos da referência [8]

Crucial para o entendimento fenomenológico, neste caso, é o experimento de espectrometria de massas realizado no mesmo estudo para avaliar os gases emitidos durante o aquecimento do PHMB na faixa 25-245 °C. No aquecimento até 120 °C foi detectada a emissão de vapor de água, que cessa com a continuidade do aquecimento, e volta a ser emitido em 245 °C. Nenhum outro gás foi detectado. Isto implica que as perdas de massa observadas nestes experimentos de cinética se devem exclusivamente à água no primeiro experimento, mas no segundo, à perda de água durante a primeira hora, e outros gases provenientes da decomposição do polímero, após a primeira hora de aquecimento.

A análise termogravimétrica do mesmo produto comercial foi realizada e ilustrada na figura Figura 4.15.

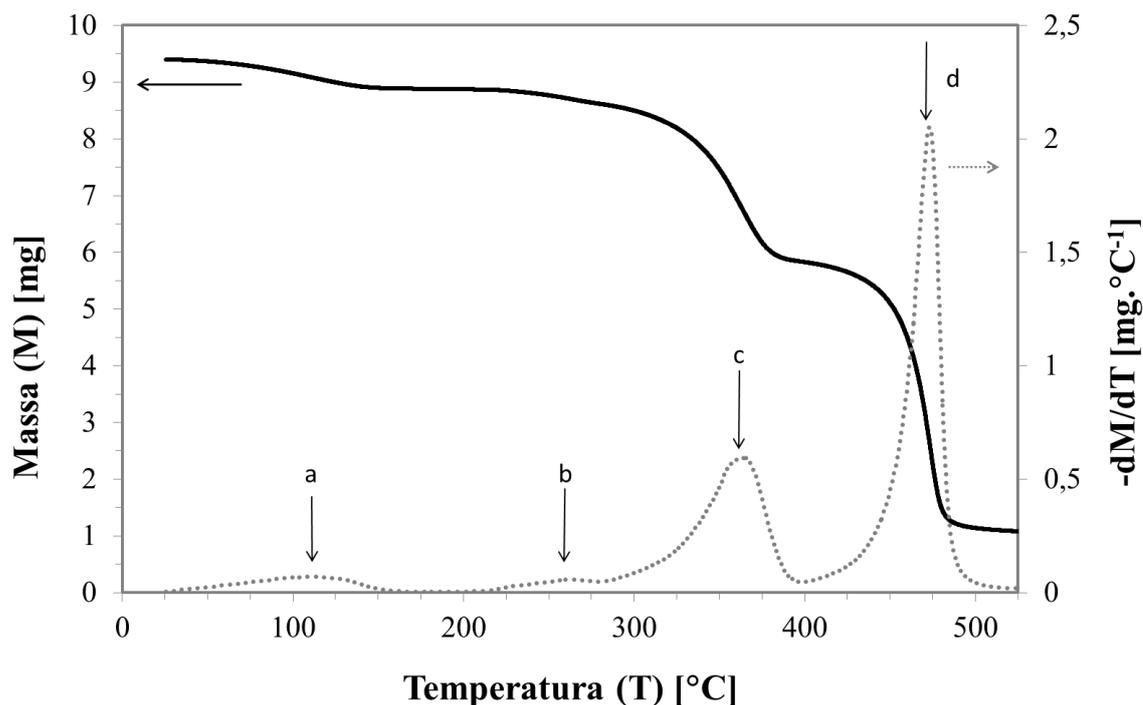


Figura 4.15: Termogravimetria de PHMB puro, indicando principais regiões de perda de massa (fluxo de N_2 , aquecimento a $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

Quatro regiões de perda de massa são observáveis (a-d), e se considerarmos correta a hipótese de perda exclusivamente de água até temperaturas em torno de $245\text{ }^\circ\text{C}$, então a primeira região de perda de massa está relacionada à perda de água livre sorvida no filme, e na segunda região ocorre a perda de água complexada, mais fortemente ligada. Numa inspeção mais detalhada destas regiões é possível perceber que diversos processos de perda de massa estão convoluídos. Na Figura 4.16 está apresentada a deconvolução da primeira derivada do termograma de PHMB puro.

Nas regiões onde a perda de massa ocorre muito rapidamente, a modelagem por múltiplas gaussianas é equivalente ao uso de uma função EMG [120], [121]. Isto decorre da existência de muitos processos de volatilização ocorrendo simultaneamente, com diferentes taxas, similar ao fenômeno de relaxação dielétrica em materiais heterogêneos, onde a convolução de múltiplos circuitos R/C em paralelo (representados por múltiplos semicírculos num digrama de Cole-Cole) pode ser mais convenientemente simulado por elemento do tipo ZARC [64].

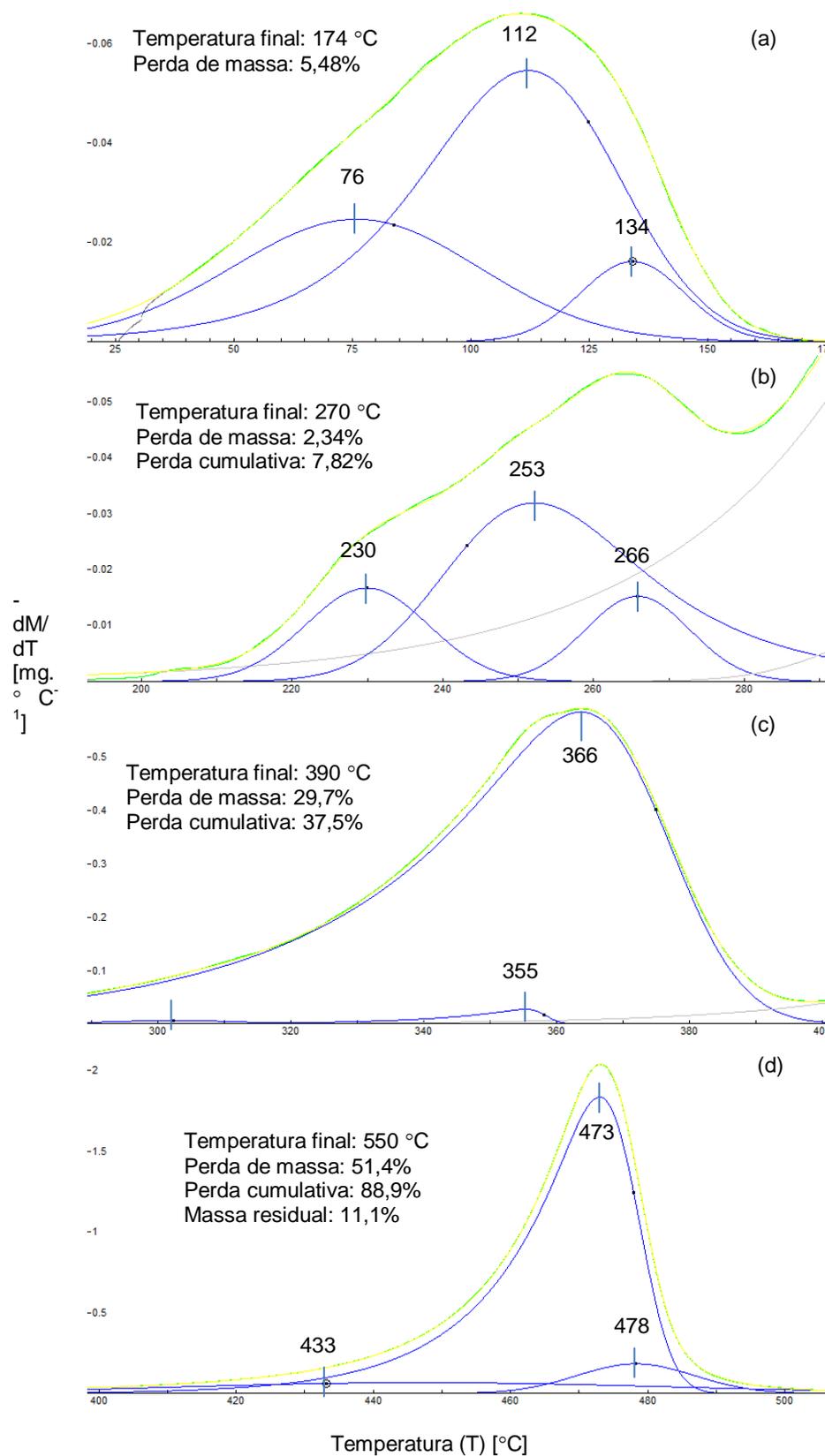


Figura 4.16 Deconvolução do termograma de perda de massa de PHMB puro, identificando as regiões correspondentes da Figura 4.15

Se os processos identificados por deconvolução são todos fisicamente reais, ou artifícios do processamento matemático, é difícil dizer sem a realização de experimentos adicionais em condições específicas para testar a evolução destes processos. Independentemente disto, o ajuste numérico de funções que permitam simular com precisão o termograma permite que as áreas das regiões associadas às perdas de massa sejam calculadas com maior precisão, permitindo estimativas melhores sobre a evolução de voláteis em cada faixa de temperatura.

Na faixa de ambiente a 174 °C (região a), a área integrada das três curvas convoluídas (máximos em 76, 112 e 134 °C) corresponde à perda de 5,48% da massa inicial. A ocorrência de três processos de volatilização, levando em conta a temperatura de máximo de cada processo, é indicativa das diferentes formas de interação da água com o filme. Muito provavelmente, trata-se de água livre, não coordenada ao contraíon cloreto do PHMB, mas que interage formando *clusters* por ligações de hidrogênio, justificando assim as temperaturas de vaporização muito acima do ponto de ebulição da água em condições normais. 70,2% da perda de água ocorre nesta primeira região de volatilização.

Os processos que ocorrem na faixa de 200 a 300 °C (região b) correspondem, muito provavelmente, à eliminação de água coordenada com o contraíon cloreto do PHMB. 29,8% da perda de água ocorre nesta região, sendo que as regiões (a) e (b) correspondem a 100% da água vaporizada. Nesta região se inicia também a perda de massa do polímero, através de reações de degradação da cadeia principal. Neste cálculo de perda de água deve ser descontada a perda de massa do polímero que ocorre por conta dos processos de degradação com taxa máxima em 366 °C, cujo início se dá concomitante à perda de água complexada por volta de 200 °C. Numa aproximação inicial (baseada nas áreas das curvas ajustadas) determinou-se que em 270 °C a perda de massa por degradação é equivalente à água ainda não volatilizada, de modo que numericamente, a perda de massa cumulativa até 270 °C seria equivalente ao teor total de água no material.

Para melhor compreender a forma como a água está ligada à estrutura do PHMB, procedeu-se uma estimativa mais refinada na massa molar de uma cadeia média de PHMB (6,5 meros) com protonação de 50% dos grupos biguanida, e com os finais de cadeia também protonados ($\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$ e cianoguanidina. HCl). Considerando que um e cada três finais de cadeia estão protonados, há cerca de 24,31 μmols de íon cloreto na amostra, 40,79 μmols de água e 39,30 μmols de biguanida, resultando numa proporção inicial de 1,04 moléculas de água para cada grupo biguanida (razão OH:big 2,08:1), ou 1,67 para cada íon cloreto (razão OH:Cl 3,34:1).

A perda de água na região (a) da Figura 4.16 corresponde em tese à perda de água mais fracamente ligada enquanto que na região (b) seria água mais fortemente ligada. A razão molar de água vaporizada apenas na região (b) em relação ao teor de íons cloreto equivale a 0,5:1 em mol (razão OH:Cl 1:1), ou seja, para cada dois íons cloreto (incluindo os que eventualmente protonariam os finais de cadeia) há uma molécula de água, na faixa de temperatura da região (b). Já na região (a), havia excesso de água em relação a cloreto, de modo que esta maior parte desta água em excesso estaria ligada às moléculas que coordenam diretamente os íons cloretos das biguanidas.

Com apenas uma molécula de água por mero (em média), provavelmente a interação ocorre com o íon cloreto, com o polímero adotando uma conformação tal que oriente preferencialmente os grupos biguanida “topo-a-topo”, permitindo que as moléculas de água interajam entre si e com os contraíons cloreto. Após completa eliminação da água mais fracamente ligada, até $\sim 180\text{ }^\circ\text{C}$, apenas as moléculas mais fortemente ligadas restariam, cada uma coordenada a dois cloretos (cada hidrogênio da água ligado a um cloreto), funcionando como barreira à repulsão eletrostática entre os contraíons. É preciso considerar que a natureza anfifílica do PHMB, em princípio, tende a segregar o segmento hidrofílico (biguanida protonada) dos segmentos hidrofóbicos (cadeias hexametilênicas). Neste caso, a água serviria como “âncora” entre os grupos hidrofílicos, blindando parcialmente a repulsão

eletrostática entre os contraíons, e permitindo desta forma maior ordenamento do material.

Entre 270 e 390 °C ocorre perda de 37,5% da massa total da amostra. Especulativamente, ácido clorídrico, compostos nitrogenados derivados do rompimento completo dos grupos biguanida e compostos alquílicos e alcênicos derivados das cadeias metilênicas. Entre 390 e 550 °C, volatiliza-se 88,9% da massa total. Provavelmente ocorre volatilização da matéria carbônica restante, resultando em 10,59% de resíduo não volátil até 600 °C (temperatura máxima do experimento).

Com base nos dados de perda de massa, foram realizados experimentos de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do PHMB puro para evidenciar transições que possam ocorrer na faixa em que o material sofre pouca ou nenhuma degradação.

Na Figura 4.17 estão ilustrados termogramas de dois experimentos de DSC de PHMB puro. O primeiro termograma (Figura 4.17a) corresponde a uma amostra aquecida até 200 °C, temperatura entre a primeira e segunda regiões de perda de massa (água) encontrada no termograma de TGA (Figura 4.15). Os atributos mais notáveis deste termograma são: (1) significativa perda de água no aquecimento, com região inicial bem comportada com máximo em 108 °C, com boa correspondência com os resultados de TGA; (2) perda de água causando irregularidades no sinal de fluxo de calor, observável para temperaturas acima de 130 °C (como já observado por outros autores [8], [39]); (3) sinal exotérmico muito tênue com máximo em 124 °C, e (4) transição vítrea com muito pequena variação entre as curvas de aquecimento e resfriamento, de 65 para 67 °C.

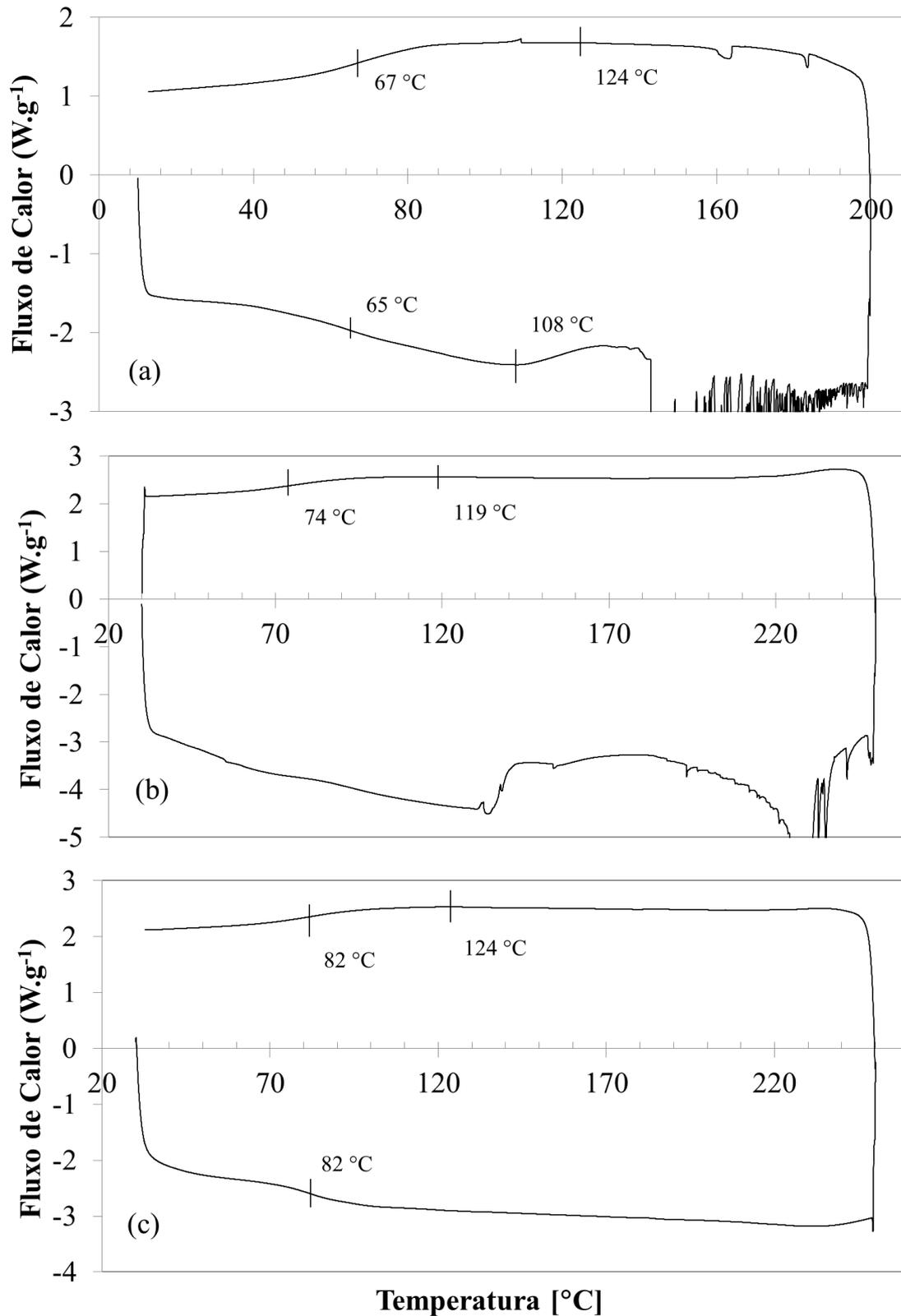


Figura 4.17 Termogramas de DSC de PHMB puro (N_2 , $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$). (a) Aquecimento até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. (b) Aquecimento até $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, primeiro ciclo, e (c) segundo ciclo.

No segundo experimento foram realizados dois ciclos de aquecimento/resfriamento, desta vez aquecendo até 250 °C, próximo ao limite determinado por TGA para a segunda região de perda de água, e abaixo do limite para degradação do polímero em função do experimento reproduzido na Figura 4.14. O primeiro termograma deste experimento (Figura 4.17b) corresponde ao primeiro ciclo, onde é possível verificar as correspondências dos itens (1-3) do experimento anterior, com algumas variações; o aspecto mais relevante é a variação do item (4), pois a T_g no resfriamento agora ocorre em 74 °C, e não em 67 °C. Não foi possível determinar a T_g no aquecimento por conta da irregularidade da curva de aquecimento, ainda mais irregular que no primeiro experimento. Outro aspecto notável deste termograma, não observado no primeiro, e o sinal exotérmico visível na região de máxima temperatura na curva de resfriamento (220 a 250 °C).

No segundo ciclo de aquecimento/resfriamento (Figura 4.17c) percebe-se que a influência deletéria da volatilização de água não é mais observada na curva de aquecimento – de fato, na curva de resfriamento do primeiro ciclo tal influência não é mais observada, muito provavelmente porque toda a água foi evaporada no equilíbrio isotérmico realizado a 250 °C antes de proceder com o resfriamento da amostra. Agora a T_g no aquecimento pôde ser mensurada com sucesso, atingindo 82 °C, mesmo valor observado posteriormente no resfriamento. O pequeno sinal exotérmico no resfriamento antes da T_g persiste, agora em 124 °C, similar ao observado no primeiro experimento de DSC (termograma (a)). O sinal exotérmico entre 200 e 250 °C no resfriamento diminui de intensidade, e um sinal endotérmico sutil acima de 200 °C pode ser agora observado.

A variação de T_g conforme as variadas as condições do experimento decorre de dois aspectos. O primeiro é que a presença de água interagindo com o contraíon cloreto funciona como um plastificante para o PHMB; a remoção da água fracamente ligada no primeiro experimento ($T_{max}=200$ °C)

não altera a T_g significativamente em relação ao aquecimento¹⁷. Já a remoção da água fortemente ligada (associada ao contraíon) no segundo experimento leva ao aumento da T_g no resfriamento do primeiro ciclo para 74 °C; reaquentando, a T_g atinge 82 °C, e se mantém neste valor mesmo após novo ciclo de aquecimento até 250 °C. A alteração da T_g de 67 para 74 °C é coerente com a perda de água, mas a alteração subsequente para 82 °C não encontra respaldo nesta hipótese.

O segundo aspecto é que no aquecimento até 250 °C ocorrem reações exotérmicas na faixa de 220 a 250 °C, possivelmente, reações de despolimerização/repolimerização que podem ocorrer para temperaturas acima de 200 °C, como sugerido pelo termograma de TGA da Figura 4.16 (perda de massa sobreposta à volatilização de água) e citado na referência [8]. É possível que após a ocorrência de tais reações a T_g seja modificada porque o material em si foi transformado. Isto poderia explicar o aumento da T_g no segundo ciclo de resfriamento, mas não explica o fato deste valor ter sido atingido ainda no aquecimento. Possível explicação para este sinal exotérmico é que algum processo de fusão cristalina ocorra, já que no termograma (c) é possível verificar não somente um sinal exotérmico (agora mais fraco) no resfriamento, mas também um fraco sinal endotérmico no aquecimento.

Também não é clara a razão de o sutil, porém persistente, sinal exotérmico observado em 124 °C no termograma (a) se deslocar para 119 °C no termograma (b) e depois novamente para 124 °C no termograma (c). De alguma forma, os processos no resfriamento do primeiro ciclo sofreram super-resfriamento, sendo recuperados para a condição normal com o reaquentamento do material. É possível que a dinâmica de todas estas transformações - T_g , sinais exotérmicos em 124 °C e 220-250 °C (resf.), e sinal endotérmico em

¹⁷ A diferença de 2 °C observada entre aquecimento e resfriamento (de 65 para 67 °C) não pode ser tomada como muito significativa em função da possível influência do processo de volatilização da água na rampa de aquecimento, distorcendo o termograma e levando a erros de medição da T_g no aquecimento.

220-250 °C (aquec.) estejam relacionados. Este ponto permanece como um fator a ser devidamente explorado com mais estudos.

Em resumo, o PHMB tem sua T_g fortemente influenciada pela presença de água, porém, somente parece ser relevante a fração fortemente ligada, pois a T_g somente aumenta quando a água ligada ao contraíon é eliminada, aquecendo acima de ~180 °C. Neste caso, o aumento observado foi de 15 °C. Um pequeno sinal exotérmico em 124 °C é observado, independentemente da presença de água, podendo indicar algum processo de rearranjo conformacional de cadeias ou mesmo uma cristalização em pequeno rendimento. Finalmente, sinal exotérmico na faixa de 220 a 250 °C é observado, podendo estar relacionado à degradação dos grupos biguanida, ou podendo ser um processo de cristalização, pois sinal endotérmico (possivelmente fusão cristaliza) é observado também nesta região, no aquecimento.

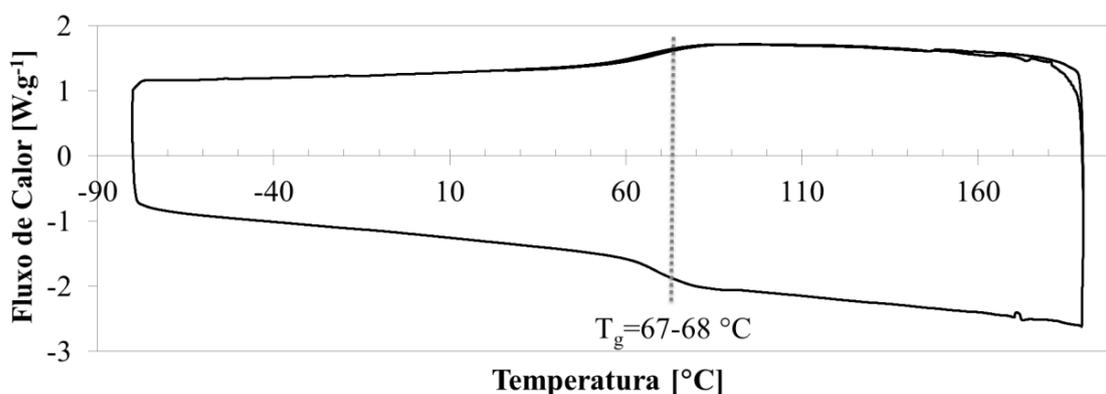


Figura 4.18 Termogramas de DSC de PHMB ilustrando a ausência de transições sub- T_g . Para maior clareza, foi removida a primeira rampa de aquecimento.

Na Figura 4.18 está ilustrado o termograma com resfriamento até -80 °C, realizado para verificar a existência de transições sub- T_g . Nenhum sinal assinalável a algum processo é perceptível.

4.1.7 Difractometria de raios-X

Como verificado por DSC, PHMB não apresenta cristalinidade aparente, pois nenhum pico de fusão ou cristalização é observado. No entanto, no difratograma de raios-x de uma amostra não tratada termicamente um discreto porém mensurável pico é observado em $2\theta=6^\circ$ (Figura 4.19); os demais picos aparentes foram verificados como sendo sinal estruturado de regiões amorfas. Análise comparativa com amostras semicristalinas de PVOH (que possui estrutura cristalina conhecida) preparadas e analisadas seguindo as mesmas condições experimentais permitiu concluir que o único sinal do difratograma de PHMB que não pode ser atribuído ao estado amorfo é este pequeno pico.

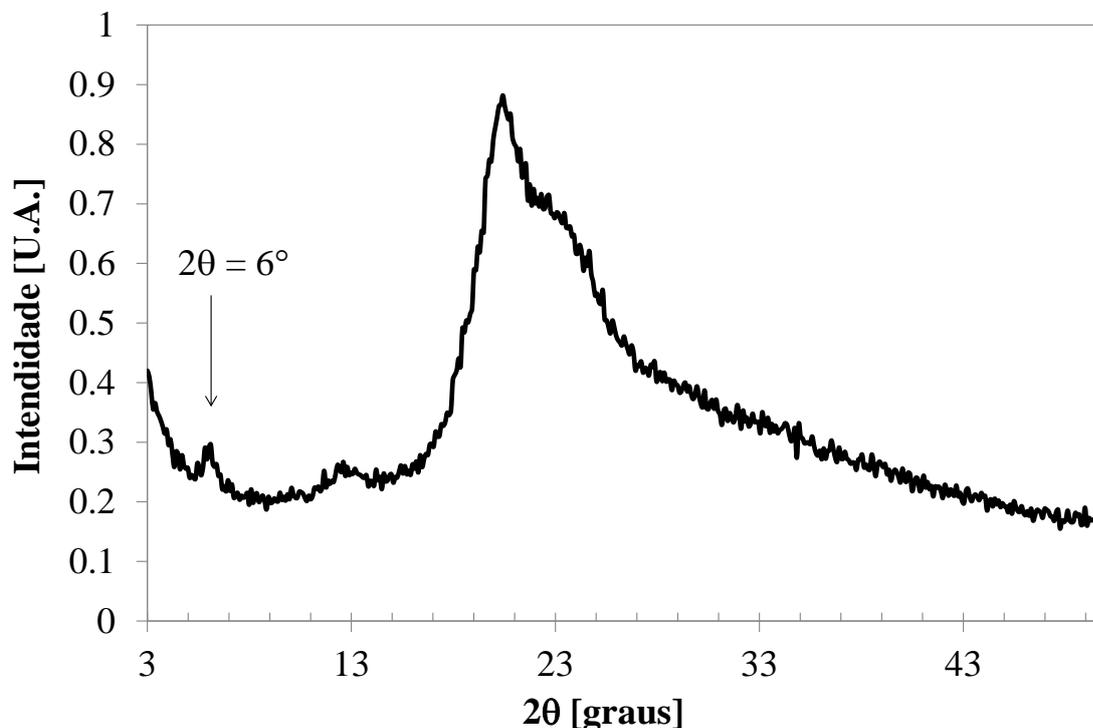


Figura 4.19 Difratograma de raios-x de filme de PHMB monoprotonado obtido por evaporação de solução aquosa, não-tratado termicamente

Nos termogramas de DSC podem ser observadas pequenas ondulações acima de T_g , tanto no aquecimento quanto resfriamento, que poderiam ser hipoteticamente atribuídas a processos de fusão ou cristalização de cinética muito lenta e/ou de rendimento muito baixo. A existência de um fraco, porém

mensurável sinal de cristalinidade numa amostra não tratada termicamente pode indicar que, com tratamento térmico adequado, possa ser possível obter uma amostra semicristalina que permita a determinação da estrutura do cristal de PHMB monoprotonado. Sugere-se como trabalho futuro o aprofundamento do estudo da cristalizabilidade do PHMB por DRX, após tratamento térmico.

4.1.8 Complexos com metais de transição

Avaliações da capacidade quelante de PHMB para metais de transição foram realizadas, confirmando que as características fundamentais dos complexos organometálicos de biguanida são mantidas no caso de policomplexos com PHMB [37], [122], [123]. Isto implica que as propriedades eletrônicas do grupo biguanida são pouco ou nada afetadas pela natureza polimérica do PHMB.

Tais características são evidentes pelas bandas de absorção no espectro ultravioleta-visível apresentada pelos materiais após complexação, bandas estas associadas ao desdobramento dos níveis de energia dos orbitais moleculares e que fornecem informações importantes sobre a geometria dos complexos [124].

A Tabela 4.11 apresenta os resultados observados para complexos de alguns metais de transição selecionados com PHMB, preparados pela mistura simples de soluções de sais inorgânicos ($5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) destes metais com solução aquosa de PHMB. Como comparação está listado o resultado típico encontrado para biguanida, utilizando a extensa revisão elaborada por Rây em 1961 [37].

Tabela 4.11 Coloração característica de complexos de PHMB com cátions de metais de transição em solução aquosa

Cátion	Sal Utilizado	Coloração do Complexo com PHMB	Coloração do Complexo com Biguanida [37]
V(V)	NH ₄ VO ₃	Verde claro	[V(IV) – verde claro]
Cr(VI)	K ₂ Cr ₂ O ₇	Não complexa	[Cr(III) – amarelo]
Mn(II)	MnCl ₂ .4H ₂ O	Não complexa	---
Mn(IV)	KMnO ₄ ^{*1}	Marrom	Vermelho/Marrom escuro
Fe(III)	FeCl ₃ .6H ₂ O	Marrom (instável)	---
Co(III)	CoCl ₂ .6H ₂ O ^{*2}	Rósea / Azul	Várias
Ni(II)	NiCl ₂ .6H ₂ O, NiSO ₄ .6H ₂ O	Laranja	Laranja, amarelo
Cu(II)	CuCl ₂ .2H ₂ O ^{*3}	Azul	Azul
Cu(II)	CuCl ₂ .2H ₂ O, CuSO ₄ .5H ₂ O	Rosa	Rosa, violeta
Ag(I)	AgNO ₃	Não complexa	[Ag(III) – vermelho]

^{*1} Mn(VII) se reduz espontaneamente a Mn(IV) após a mistura com PHMB

^{*2} Co(III) obtido por oxidação espontânea na formação do complexo

^{*3} Obtido por tratamento com ultrassom em excesso de CuCl₂

Para representação dos complexos de PHMB com metal e discussão da geometria da coordenação, será considerado como ligante bidentado o grupo biguanida ligado a dois radicais *n*-propil nas posições *N*¹, *N*⁶, representando o mero de biguanida numa forma mais adequada em termos de distribuição eletrônica. Para simplificar a notação, será utilizada a abreviação (bnpbig) para representar este ligante, denominado *N*¹, *N*⁶-bis(*n*-propil)biguanida.

4.1.8.1 Vanádio

Não são reportados na literatura compostos de V(V) com biguanida, apenas V(IV) na forma de íon oxovanadato, que se complexa com a biguanida de modo similar a um cátion bivalente (octaedral distorcido) em função do oxigênio fortemente ligado; o segundo ligante apical é normalmente uma molécula de água. Provavelmente o complexo obtido a partir da solução de metavanadato de amônio resulta da redução de V(V) para V(IV) com posterior complexação com o grupo biguanida. Rây [37] descreve inclusive composto de

N^1, N^1 -hexametilenodibiguanida (hmb), molécula protótipo do PHMB, com fórmula estrutural $[VO(H_2O)hmb].1,5H_2O$. A presença de água de coordenação é característica de muitos complexos de metal-biguanida preparados a partir de solução aquosa. Como o complexo precipitou em todas as tentativas de preparação, não foi possível um estudo mais detalhado por espectroscopia UV-Vis da solução. Babykutty e colaboradores [122] determinaram o máximo de absorção no visível em 590 nm (complexo $[VO(H_2O)hmb].1,5H_2O$ no estado sólido), com a água de coordenação sendo liberada apenas em 160 °C.

4.1.8.2 Cromo

Cr(VI) não forma complexos com PHMB nem com biguanida; já Cr(III) e Cr(II) possuem diversos complexos relatados. Uma mistura aquosa de dicromato de potássio e PHMB não resulta em complexação mesmo após vários dias; por espectroscopia UV-Vis é possível detectar a banda característica do íon cromato em ~374 nm com coeficiente de extinção molar em torno de $540 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, valor esperado para solução em pH próximo à neutralidade [128]. Isto comprova que o Cr(IV) não sofre redução para Cr(III) ou Cr(II) mesmo na presença de PHMB, conseqüentemente, não sendo complexado pelo polímero. O complexo $[Cr(\text{big})_3].H_2O$ possui estrutura octaedral com duas bandas no observáveis (385 e 505 nm, em solução), com uma terceira banda prevista em 230 nm [122] que não pode ser diretamente observada pela forte absorção da biguanida nesta região espectral.

4.1.8.3 Manganês

Manganês pode se ligar à biguanida nos estados de oxidação (III) e (IV) [37], [122], [123]; quando solução de Mn(II) é adicionada à solução de PHMB, turvação acontece com posterior formação de precipitado branco, provavelmente resultante da formação de MnO_2 . Mn(III) forma complexo dinuclear octaedral distorcido contendo duas hidroxilas como ligantes em ponte e uma água de hidratação $[Mn_2(OH)_2\text{big}_4].H_2O$, com duas bandas de absorção em 425 e 725 nm [122]. Mn(IV) forma complexo dinuclear dihidroxomanganês (IV), $[Mn(OH)_2\text{big}_2]^{2+}$ [37] ou mononuclear $[Mn(\text{bigH})_3]^{4+}$ [123] a partir da adição de $KMnO_4$ em solução alcalina de sulfato de biguanida, conforme o processo

de cristalização posterior. O primeiro cátion, na forma de hidróxido, apresenta três bandas de absorção (520, 560 e 628 nm); o segundo apresenta duas bandas resultantes da geometria octaedral distorcida, e na forma de sal misto de sulfato e nitrato $[\text{Mn}(\text{bigH})_3]_2\text{SO}_4(\text{NO}_3)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, as bandas ocorrem em 352 e 430 nm (pH 2).

Tratando solução de PHMB em tampão etanolamina pH 10,0 com KMnO_4 resulta, após redução do Mn(VII), complexo marrom que apresenta uma larga banda de absorção no ultravioleta-visível, entre 300 e 600 nm. Por deconvolução observam-se duas bandas, conforme Tabela 4.12, onde se apresenta comparação com outros complexos de Mn relatados na literatura. Tratamento similar com MnCl_2 resulta em composto fracamente colorido, porém com ampla de absorção, resultante da convolução de quatro bandas de absorção.

Tabela 4.12 Bandas de absorção no ultravioleta-visível de diferentes complexos de Mn(III) e Mn(IV)

λ (nm) / ϵ_λ ($\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) (aparente)				
Transição	PHMB com MnCl_2 (1)	$[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ (2)	PHMB com KMnO_4 (3)	$[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{bigH})_3]_2\text{X}$ (4)
$\pi \rightarrow \pi^*$	280 / 112	245 / 1750		
$\pi \rightarrow \pi^*$	376 / 156	275 / 2400		
$\pi \rightarrow d^*$	548 / 68,3	326 / 950	311 / 219	352 / 894
$d \rightarrow d^*$	600 / 21,9	403 / 95,0	464 / 160	430 / 803
$d \rightarrow d^*$	---	571 / 10,0		

(1) PHMB $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ + $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em tampão aquoso etanolamina pH 10,0.
Bandas obtidas por deconvolução gaussiana,

(2) Mn(III)-tris(acetiacetona) em etanol [126]

(3) PHMB $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ + KMnO_4 $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em tampão aquoso etanolamina pH 10,0

(4) $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{bigH})_3]_2\text{SO}_4(\text{NO}_3)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em HNO_3 aquoso pH 2,0 [123]

Complexos de Mn(III) com acetilacetona (acac) e ligantes auxiliares variados foram sintetizados por Cakic e colaboradores [126] e seus espectros eletrônicos estudados em etanol. Os resultados obtidos para $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ são

similares aos observados para o complexo com PHMB MnCl_2 ; acredita-se que neste caso esteja ocorrendo a oxidação do Mn(II) para Mn(III) e em seguida a complexação com o PHMB. Dada a similaridade do espectro eletrônico para com os complexos de acetilacetona, conclui-se que ocorreu a formação de complexo octaédrico mononuclear de Mn(III), $[\text{Mn}(\text{bnpbig})_3]$.

Complexo obtido pelo tratamento de PHMB com KMnO_4 resulta em apenas duas bandas de absorção, uma no ultravioleta e outra no azul; a similaridade com o espectro eletrônico de $[\text{Mn}(\text{bigH})_3]^{4+}$ indica provável formação de complexo octaédrico mononuclear de Mn(IV), neste caso, desprotonado, $[\text{Mn}(\text{bnpbig})_3]\text{Cl}_4$. Os íons cloreto são advindos da desprotonação da biguanida, que assim se torna pouco solúvel em água, o que explica a precipitação do complexo em poucas horas.

4.1.8.4 Ferro

Tentativa de complexação de PHMB com FeCl_3 resultou na formação de partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita), provavelmente de dimensões nanométricas. Tal conclusão vem do espectro de UV-Vis da solução, na qual podem ser identificadas diversas transições assinaladas para hematita coloidal [124], [127], [128]: 285, 355, 419, 455 e 559 nm. Deixadas as soluções em repouso, as partículas decantaram e formaram um depósito marrom no fundo dos frascos, com a solução apresentando-se límpida. Em outras palavras, nenhum complexo estável de ferro foi formado; o PHMB neste caso agiu apenas como um surfactante para estabilizar a formação de nanopartículas.

Complexos de biguanida com ferro foram reportados na literatura [129], porém obtidos em acetona anidra. Como o PHMB é insolúvel em acetona ou outros solventes similares passíveis de solubilizar sais de ferro, experimentos de complexação na ausência de água não puderam ser realizados.

4.1.8.5 Cobalto

Complexos de cobalto com biguanida ocorrem normalmente no estado de oxidação (III) mesmo quando preparados a partir de sais de Co(II), por oxidação espontânea do íon divalente pelo ar. A adição de PHMB em solução

de CoCl_2 causa um discreto aumento da coloração rósea para avermelhada, indicando a formação de complexo entre PHMB e Co(III) ; provavelmente ocorre a formação de complexo octaédrico mononuclear de Co(III) , com íon cloreto e molécula de água como ligantes axiais – $[\text{Co}(\text{bnpbig})_3]$ – como evidenciado pelo espectro de ultravioleta-visível que apresenta as transições $d \rightarrow d^*$ esperadas para este tipo de complexo, em 355 ($\epsilon_\lambda=30,3 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) e 483 nm ($\epsilon_\lambda=10,3 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) [130]. A neutralização da solução por NaOH resulta na precipitação de complexo com coloração vermelha intensa, como observado por Rây [37], reforçando esta hipótese.

Quando a solução não neutralizada é seca, perde a coloração róseo-avermelhada e torna-se um sólido intensamente azul, que não altera sua cor mesmo com aquecimento intenso. A coloração azul é típica da coordenação tetraédrica de Co(II) , observada no ânion complexo tetraclorocobalto(II), $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ [131]. Na presença de excesso de cloro, Co(III) é reduzido a Co(II) com conseqüente formação do ânion complexo.

Estequiometricamente, tal complexo somente pode se formar pela remoção dos contraíons do PHMB e incorporação no complexo; com isso, ou o polímero torna-se desprotonado e conseqüentemente insolúvel em água, ou o próprio ânion complexo faz o papel de contraíon para o polímero. Este último caso parece ser o que efetivamente ocorre, na medida em que complexos secos são extremamente hidrofílicos, homogêneos e mantêm solubilidade em água e etanol similar à do polímero puro monoprotonado, sem separação de fases aparente. Quando expostos à água líquida, o ânion complexo se decompõem e a coloração retorna ao róseo original, coerente com o equilíbrio $[\text{CoCl}_4]^{2-} \Leftrightarrow \text{Co}^{2+} + 4\text{Cl}^-$ [131].

Há ainda a hipótese de formação de complexo tetraédrico de Co(II) ligado exclusivamente à biguanida, $[\text{Co}(\text{bnpbig})_2]$, porém tal hipótese não é muito provável pelo fato de que complexos de cobalto com amina como ligantes tipicamente formarem complexos octaédricos de Co(III) , e a preferência dos complexos de bis(biguanida) pela geometria quadrado-planar [71].

4.1.8.6 Níquel

Níquel forma complexos quadrado planar com duas moléculas de água de hidratação tanto com biguanida e derivados monoméricos quanto com PHMB, $[\text{Ni}(\text{bnpbig})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, evidenciado pela coloração laranja característica [37], [71], [122], [132]. O espectro visível apresenta uma única banda em 445 nm com $\epsilon_\lambda = 8,0 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, correspondente à transição $d \rightarrow d^*$, coerente com a geometria quadrado planar. A presença de águas de hidratação no complexo com PHMB é inferida pela similaridade com o complexo de biguanida e derivados.

Quando o complexo é seco, os íons cloreto originalmente presentes tanto na biguanida quanto no NiCl_2 permanecem no material, tornando-o muito higroscópico. A água possui efeito plastificante, tornando o material bastante elástico quando hidratado. Ciclos sucessivos de secagem a quente e resfriamento eliminam água tornando o material menos higroscópico e, conseqüentemente, mais rígido, a ponto de se tornar quebradiço. A coloração não é afetada pela eliminação do solvente, indicando que não há alteração da coordenação.

4.1.8.7 Cobre

Complexos de cobre(II) com biguanida são os mais estudados [35], [37], [39], [71], [122] em função do caráter nobre do metal, que facilita sua obtenção em alta pureza. Este aspecto já foi muito relevante considerando que a maior parte dos estudos de complexação de metais com biguanida remontam há mais de 50 anos atrás. Outro aspecto relevante é que a entalpia de formação do complexo de biguanida com cobre é maior do que para outros metais, tornando este o complexo de biguanida mais estável conhecido [71].

A adição de solução de CuCl_2 ou CuSO_4 em solução de PHMB resulta em complexo rosa com morfologia quadrado planar, possivelmente com duas águas de hidratação [37], [39], [71], [122]. O espectro ultravioleta-visível apresenta duas bandas $d \rightarrow d^*$, uma centrada em 502 nm ($\epsilon_\lambda = 14,4 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) e em outra em 360 nm ($\epsilon_\lambda = 5,1 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$). Uma terceira banda seria esperada na região do vermelho, porém não foi observada provavelmente pela baixa

intensidade. Ocorre ainda uma banda em 274 nm ($\epsilon_{\lambda}=304,8 \text{ m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) associada à transição LMCT $\pi \rightarrow d^*$. Duas formas são possíveis dependendo da protonação do grupo biguanida: $\text{Cu}(\text{bnpbig})_2$ ou $[\text{Cu}(\text{bnpbigH})_2]\text{Cl}_2$. Tratando o complexo com amônia ou hidróxidos, o complexo rosa precipita pela neutralização das biguanidas não complexadas sem alteração de cor e com baixa hidrofiliçidade, evidenciando a natureza do complexo desprotonado. Além disso, a presença de mais de uma transição eletrônica descarta a possibilidade de complexo octaedral distorcido que provavelmente ocorreria para o complexo com biguanida protonada.

Sonicando (em banho ultrassônico) uma solução do complexo de cobre (II) com PHMB em excesso de CuCl_2 , o precipitado róseo aos poucos transforma-se em uma solução azul que se mantém estável por período muito longos de tempo (meses). Este resultado experimental não esperado mostrou-se de certa forma surpreendente, pois o complexo rosa de cobre com biguanida é o termodinamicamente mais estável que se conhece [71]. Após secagem da solução azul, forma-se um material verde brilhante hidratado, que após desidratação a quente apresenta coloração amarela. Reexposição ao ar torna o material novamente verde, e dissolução em água ou tratamento com hidróxido de amônio resultam na reconversão ao complexo rosa original. Este comportamento de retorno ao material róseo original indica que um complexo meta-estável deve ter sido formado pelo tratamento do material com ultrassom.

Rây [37] apresenta um mecanismo para a formação de complexo de monobiguanida com $\text{Cu}(\text{II})$ com resultante da acidificação controlada do complexo de $\text{Cu}(\text{II})$, em um processo de decomposição do complexo preparado a partir de biguanida e CuCl_2 por protonação em duas etapas sucessivas. Através do controle da protonação, é possível isolar o complexo de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{bigH}]\text{Cl}_2$, intensamente azul. East e colaboradores [39] descrevem experimento de variação do pH de uma solução do complexo de $\text{Cu}(\text{II})$ com PHMB, no qual não observaram a formação de intermediário azul quando da acidificação do complexo, que decompõem-se em $\text{pH}\approx 3$. Tal observação, que

contradiz o resultado de Rây obtido para biguanida, foi confirmada experimentalmente neste trabalho.

Para conciliar a existência deste complexo azul com a inexistência de um intermediário azul na acidificação do complexo de cobre com PHMB, supõem-se que o processo de sonicação causa a ruptura do complexo $\text{Cu}(\text{bnpbig})_2$ causando troca de um dos quelantes por duas águas ou dois cloretos. Sarmah e colaboradores [133], estudando a formação de complexos de Cu(II) com etilenodiamina, observaram complexo azul intenso originalmente descrito na literatura como $[\text{Cu}(\text{en})\text{Cl}_2]$, mas que os autores, com estudos adicionais, descrevem como complexo binuclear de $[\text{Cu}_2(\text{en})_2\text{Cl}_4]$. Rây também descreve complexo binuclear de cobre com biguanida e derivados, porém com hidroxilas como ligantes, que resultam em soluções e cristais azuis [37].

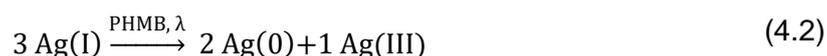
A coloração azul intensa da solução sonicada e sua ocorrência apenas em condições experimentais muito particulares indica que o complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ não é o responsável pela coloração, que seria bastante suave. Deste modo, a formação de complexo binuclear de cobre com PHMB após sonicação, ou formação do complexo misto de água e cloro, são alternativas plausíveis.

Porém, além de explicar a cor intensamente azul, é necessário explicar também a coloração verde do sólido hidratado e amarela do sólido anidro. Se considerarmos que a coloração verde do sólido hidratado é, na verdade, uma mistura da coloração azul e amarela, uma possibilidade seria a formação do complexo $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ [69] no processo de secagem, que similarmente ao descrito para os complexos de cobalto, pode estar atuando como contra-íon dos grupos biguanida de PHMB. Tetraclorocuprato(II) anidro forma sais tipicamente amarelos, e na presença de água, hidrata-se e a coloração muda para verde, por conta da mistura entre íons anidros (amarelos) com íons hidratados (azuis), num processo reversível. No entanto, a redissolução em água do complexo destrói o íon $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ por conta da maior estabilidade do complexo de biguanida com cobre em relação ao cloro, retornando assim ao complexo róseo original de biguanida com cobre.

Conclui-se então que neste caso o material azul formado por sonicação é um complexo de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{bigH}]\text{Cl}_2$ que após evaporação do solvente transforma-se em $(\text{bnpbigH})_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$, e com secagem adicional, desidrata-se para formar $(\text{bnpbigH})_2[\text{CuCl}_4]$.

4.1.8.8 Prata

$\text{Ag}(\text{I})$ não se complexa com PHMB, assim como não complexa com biguanida; apenas $\text{Ag}(\text{III})$ forma complexos coloridos com alguns derivados de biguanida [37], [61], [134]. Este fato foi confirmado experimentalmente, em um experimento onde AgNO_3 foi co-solubilizado com PHMB causando a formação espontânea de prata nanoparticulada (NPAg), com formação de $\text{Ag}(\text{III})$ através da auto-oxidação pela reação



Complexos de prata trivalente com biguanida e derivados são usualmente preparados por oxidação de nitrato de prata com sais de persulfato na presença do ligante [134]. O complexo amarelo formado é bastante estável e pode ser manipulado por troca de contraíons para gerar sulfatos, cloretos, nitratos e hidróxidos. É um agente oxidante potente, podendo ser utilizado em uma série de reações de oxidação de compostos orgânicos [135], [136].

Neste trabalho, a formação de complexo com prata deu-se sem o auxílio de oxidantes externos. A auto-oxidação da prata promoveu a formação de complexo com $\text{Ag}(\text{III})$ e a redução de parte da prata para a forma de nanopartículas metálicas. A presença de prata metálica pode ser inferida pela formação de filme metálico brilhante sobre a superfície do vidro onde a amostra foi mantida por longos períodos, pela coloração acinzentada da dispersão e pelas bandas de ressonância plasmônica observadas no espectro visível (

Tabela 4.13).

Tabela 4.13 Assinalação de bandas no ultravioleta-visível para o produto da mistura de PHMB com AgNO_3

Cromóforo Suposto	λ_{max} (nm), PHMB/AgNO_3
$\pi \rightarrow d^*$, LMCT	289
$d \rightarrow d^*$, $[(\text{bnpbg})_2\text{Ag}]^{3+}$	381
Quadrupolo SPPR Ag^0 , NPAg	470
Dipolo SPPR Ag^0 , NPAg	587

SPPR: *Surface Plasmon-Polariton Resonance*

Complexo de biguanidas com Ag(III) não possuem bandas observáveis no visível [61], o que implica que as bandas observadas em 470 e 587 nm devem ser associadas unicamente à ressonância plasmônica quadrupolar e dipolar, respectivamente. Avaliado este resultado comparativamente aos trabalhos de do grupo de George Chumanov [137], [138], [139] pode-se inferir que estas bandas resultam da formação de nanopartículas na faixa de 90 – 150 nm, imersas em meio com alta permissividade dielétrica (complexo de PHMB com Ag^{3+}), que desloca as bandas para o vermelho. O tamanho pode ser inferido pela presença das duas bandas e pela proporção relativa [138], e o deslocamento batocrômico é similar ao observado após modular a constante dielétrica da superfície da partícula através do recobrimento com material de alta permissividade (TiO_2 anatásio, sílica) [137], [139].

Outra possibilidade para explicar o deslocamento batocrômico é a formação de partículas não-esféricas, que também causa deslocamento batocrômico das bandas plasmônicas, como demonstrado por Lee e colaboradores [140] através da modulação fotomórfica partículas de prata, onde a evolução da forma de discos para prismas causou deslocamento batocrômico significativo da banda de plasmônica dipolar.

Em contraste com os resultados obtidos neste trabalho está o resultado obtido por Pal e colaboradores [61] onde nenhuma banda plasmônica é nítida. Os resultados de TEM dos autores indicam tamanho de partículas (esféricas e não-esféricas) entre ~4 e ~20 nm; para estes resultados, seria esperado que ao menos uma banda plasmônica dipolar centrada em ~425 nm estivesse

presente, concordando assim com a literatura [138], [141]. No entanto, os autores apresentam um espectro de ultravioleta-visível do complexo de Ag(III) com clorexidina (n,n-bis(clorofenil)-etilenodibiguanida), onde se observam bandas convolvidas entre 300 - 400 nm. MacMillan [142] cita livro de Rây & Sen¹⁸ onde consta a informação de que complexo de Ag(III) com etilenodibiguanida apresenta banda larga de absorção entre 300 e 370 nm. Comparando a citação de MacMillan com o espectro ilustrado por Pal e com os resultados obtidos neste trabalho (

Tabela 4.13), a similaridade é evidente, indicando que deve ter ocorrido a formação de complexo entre PHMB e Ag(III). Porém o que diferencia o resultado aqui obtido dos demais é a presença simultânea do complexo com Ag(III) e de nanopartículas, resultado não reportado anteriormente na literatura e evidenciado pelas bandas características no espectro UV/Vis.

Um resultado recente nesta linha foi publicado (ainda em impressão) por Ashraf e colaboradores [146] onde nanopartículas de prata esféricas são preparadas por redução por borohidreto na presença de PHMB. Análise morfológica por TEM demonstra que o tamanho médio situa-se abaixo de 15 nm e o espectro UV/Vis apresenta uma única banda (convolução de bandas próximas) centrada em ~425 nm; visualmente, a solução apresenta-se como um líquido amarelo. Este resultado é coerente com a formação de nanopartículas de prata esféricas de pequeno diâmetro, e a banda observada corresponde, muito provavelmente, à banda de ressonância plasmônica dipolar. Por outro lado, não apresenta a banda de absorção muito intensa que se inicia logo acima de 300 nm, típica de complexos de PHMB, como observado ao longo deste trabalho e como também ilustrado por Pal e colaboradores [61].

O resultado apresentado por Ashraf [146] é muito similar ao descrito por Jeon e colaboradores [144] para nanopartículas de prata de 11 nm de diâmetro

¹⁸ Priyadarajan Rây, Debabrata Sen, "Chemistry of Bi- and Tripositive Silver". NISI Monographs, v.2, National Institute of Sciences of India, 1960. 33 p.

preparadas por redução na presença de poli(vinilpirrolidona) como estabilizante e agente redutor, onde apenas uma banda intensa centrada em ~ 425 nm é observada, e o material sólido resultante possui a mesma coloração amarela. Deste modo, acredita-se que Ashraf tenha obtido apenas nanopartículas revestidas de PHMB sem nenhuma formação de complexo entre o polímero e cátions metálicos, diferentemente do obtido no presente trabalho, onde as bandas de absorção relativas ao complexo PHMB-Ag(III) são observáveis e em valores coerentes com descrições prévias da literatura.

Em resumo, é proposta aqui a hipótese de que as NPAg entre 90 – 150 são formadas em solução por auto-oxidação de Ag(I), e revestidas de complexo de PHMB com Ag(III), que possui elevada permissividade dielétrica, causando o deslocamento batocrômico das bandas de ressonância plasmônica.

Experimentos adicionais de microscopia eletrônica de transmissão e espalhamento de luz podem revelar a morfologia das partículas de prata formadas, bem como experimentos de XPS e EPR podem comprovar com maior clareza a existência de Ag(III) nos complexos.

4.1.9 Cromotropismo dos complexos metálicos de PHMB

De todos os complexos metálicos preparados com PHMB neste trabalho, apenas os de níquel e cobre apresentam cromotropismo evidente quando submetidos à ciclagem térmica ou hídrica. Quando aquecidos na faixa de 100 – 140 °C, sofrem transição reversível na cor associada à perda de água, pois se mantidos sob vácuo depois de aquecidos, a coloração obtida após transição em alta temperatura é mantida, mas rapidamente perdida após reexposição ao ambiente. Na tabela Tabela 4.14 são indicadas as transições observadas para estes complexos.

Tabela 4.14 Transições cromáticas e estruturais dos complexos termocrômicos de PHMB com Ni(II) e Cu(II)

Cátion	T = 25 °C		T > 100 °C		T > 130 °C	
	Cor	Geometria	Cor	Geometria	Cor	Geometria
Ni(II)	Laranja	Octaedral	Verde	Octaedral + Tetraedral	Azul cinzento	Tetraedral
Cu(II)	Verde	Octaedral	Amarelo	Tetraedral	Laranja	Tetraedral
Cu(II)	Rosa	Octaedral	Verde Oliva	Tetraedral	Verde Oliva	Tetraedral

4.1.9.1 Cromotropismo de $[\text{Cu}(\text{bnpbigH})_2]\text{Cl}_2$

O cromotropismo de $[\text{Cu}(\text{bnpbigH})_2]\text{Cl}_2$ está ligado à presença de água, pois é reversível em função da exposição à umidade. Aquecido acima de 100 °C, o complexo sofre uma transição de cor rosa para verde musgo, que se mantém sob vácuo, mas retorna à cor original se reexposto à umidade. O seu equivalente monomérico, $[\text{Cu}(\text{bigH})_2]\text{Cl}_2$, possui duas águas de hidratação [37], o que leva à conclusão de que estes complexos também as possuem. Estas moléculas estão posicionadas no eixo axial do complexo, distantes o suficiente para que a geometria do complexo seja algo entre quadrado-plano e octaedral, ou seja, uma geometria octaedral distorcida.

Com a remoção da água, os íons cloreto deslocam-se para o eixo axial do complexo, porém mantendo-se distorcidos em relação a uma coordenação octaedral. O deslocamento dos contraíons enfraquece a conjugação dos grupos biguanida, diminuindo a energia do campo ligante e deslocando as bandas de absorção no ultravioleta-visível para menores energias. A coloração verde oliva característica é coerente com esta estrutura, como observado por Romanowski e Mangrich na síntese de complexos de cobre contendo quatro nitrogênios como ligantes equatoriais e um oxigênio como ligante axial [145].

Se o cloreto é o responsável pelo cromotropismo do complexo, a substituição por outro ânion de estrutura muito distinta deve alterar de alguma forma esta transição. Para testar esta hipótese foi realizada troca iônica do

cloreto por hexanoato e por dodecilbenzenossulfonato, através da neutralização com hidróxido de sódio, troca do solvente (água por isopropanol) seguida de acidificação com solução do ácido de interesse. Os complexos tornaram-se insolúveis em água, porém solúveis em isopropanol. A partir destas soluções foi preparado complexo com CuCl_2 , resultando em precipitado rosa similar ao preparado em água. No entanto, estes complexos não apresentaram transição de cor quando aquecidos, mesmo até temperaturas onde a degradação do material começa a ocorrer. Tratamento do complexo clorado com base possui efeito similar de eliminar a transição de cor.

Estes resultados indicam que a remoção do cloreto por neutralização, ou sua substituição por ânions volumosos com pouca mobilidade, elimina completamente o cromotropismo destes complexos, confirmando o mecanismo proposto para o cromotropismo.

4.1.9.2 Cromotropismo de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{bigH}]\text{Cl}_2$

A evaporação da água solvente do complexo tetraclorocuprato(II) de biguanida causa uma primeira alteração de cor, passando de azul intenso para verde brilhante. Após secagem adicional a quente, a coloração verde passa repentinamente a amarelo-brilhante. Em ambas as etapas a coloração se altera pela perda de água, primeiramente de solvatação, depois de hidratação.

Possivelmente a primeira transição de cor, de azul em solução para verde sólido, ocorra pela desestabilização do complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{bigH}]\text{Cl}_2$ na secagem e formação de $(\text{bnpbigH})_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$ que apresenta coloração verde. A transição para amarelo ocorre por secagem adicional, pois o complexo $(\text{bnpbigH})_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$, anidro, deve ter coordenação tetraedral distorcida [146].

Com aumento da temperatura, ocorre enfraquecimento do campo ligante por agitação térmica, diminuindo a energia da transição eletrônica continuamente, com respectiva alteração da cor de amarelo para laranja e depois para vermelho, resultando depois em degradação térmica do material, como evidenciado experimentalmente.

4.1.9.3 Cromotropismo de $[\text{Ni}(\text{bnpbig})_2]\text{Cl}_2$

O cromotropismo de $[\text{Ni}(\text{bnpbig})_2]\text{Cl}_2$ é um pouco diferente em relação à do complexo $[\text{Cu}(\text{bnpbigH})_2]\text{Cl}_2$. A transição de geometria quadrado plano ou octaedral distorcido com água como ligantes axiais ocorre para uma geometria tetraedral ao se remover a água, de menor energia, e desloca a absorção da região do azul para o amarelo-laranja, tornando a cor do complexo azul. Num estágio intermediário entre os extremos, com o material parcialmente hidratado, há o aparecimento da coloração verde resultante da somatória das absorções. Este resultado comprova a identidade do complexo de níquel com PHMB.

Este comportamento pode ser observado nitidamente em $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]_2\text{NiCl}_4$, composto utilizado como exemplo didático de termocromismo por alteração da coordenação do complexo [70].

4.2 Caracterização do PVOH

Solução aquosa de PVOH com alto grau de hidrólise a 10% m/m é instável e rapidamente torna-se agregada pela formação de ampla rede de cadeias associadas por interações de hidrogênio entre as hidroxilas do polímero. Este fato conhecido foi experimentalmente verificado para as soluções preparadas neste trabalho. Tal agregação é resultado do baixo potencial zeta das soluções, $\zeta = -0,41$ mV (com $\sigma_{\text{DC}} = 0,77-1,05$ mV e $\mu = -3,2 \cdot 10^{-10}$ $\text{m}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), e da estrutura cristalina do polímero, ilustrada na Figura 4.20, na qual as cadeias são alinhadas perpendicularmente ao plano basal de um prisma monoclínico, formando múltiplas interações de hidrogênio entre si. Em azul estão os átomos de carbono, vermelho oxigênio e branco, hidrogênio. A célula unitária do polímero atático varia com as condições de cristalização, porém se aproxima de $a = 7,81 \text{ \AA}$, $b = 2,52 \text{ \AA}$, $c = 5,51 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 91,7^\circ$ [147].

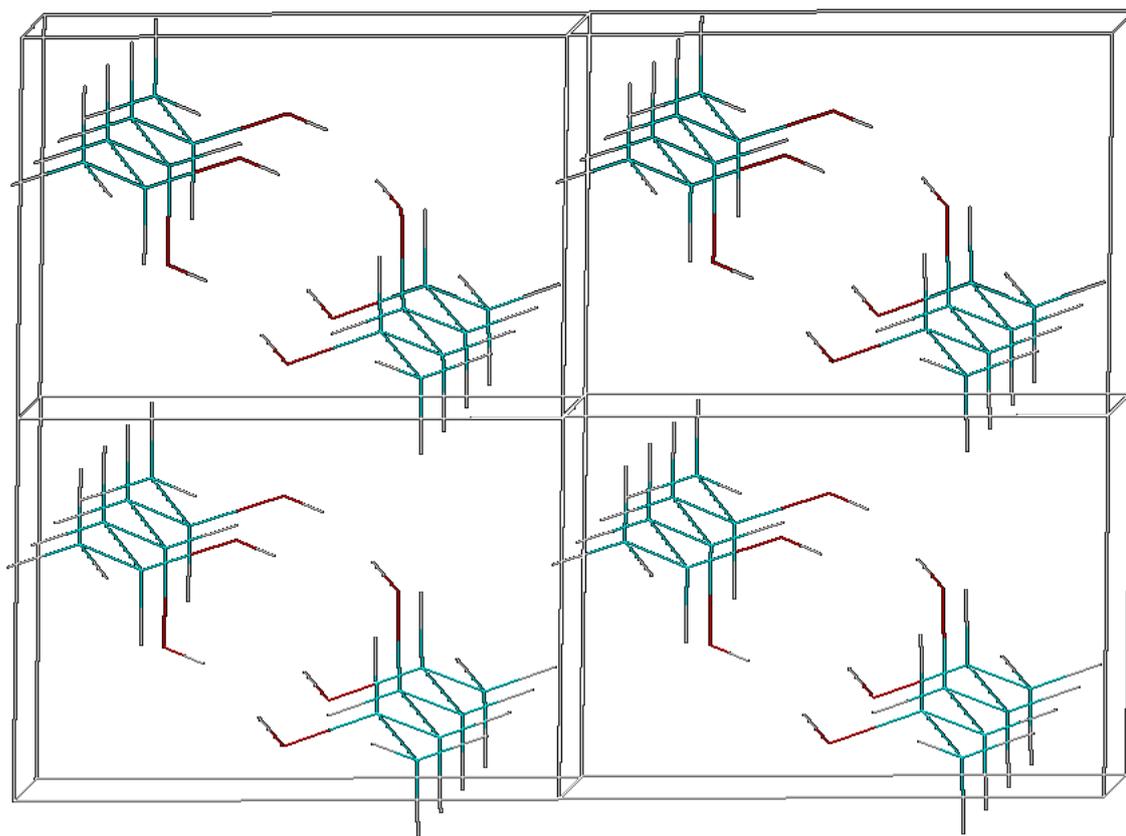


Figura 4.20 Estrutura cristalina do PVOH atático [147]

O potencial zeta baixo implica que as cadeias poliméricas solvatadas possuem carga elétrica baixa, conseqüentemente, baixa repulsão eletrostática entre si [95]. As colisões por movimento Browniano são mais frequentes, e por causa da possibilidade de formação de múltiplas interações de hidrogênio que ocorrem de maneira coordenada e que causam a expulsão do solvente ao redor das cadeias poliméricas, o material cristaliza-se mesmo imerso no solvente. A agregação que ocorre em solução culmina então em cristalização do material e segregação deste da solução.

A viscosidade segue lei de potências, com índice de consistência $m=430,92 \text{ N}\cdot\text{s}^n\cdot\text{m}^{-2}$, $n=0,96$ (0,6-6,0 RPM). Amostras recém-preparadas (menos de 24 horas após dissolução) apresentam $m=454,5 \text{ N}\cdot\text{s}^n\cdot\text{m}^{-2}$, $n=1,0$; a menor agregação resulta, como esperado, em viscosidade menor¹⁹.

¹⁹ Índice de potência igual a 1 indica comportamento Newtoniano; valores menores que 1 indicam comportamento pseudoplástico. Claramente, a agregação das cadeias de PVOH

Para o preparo de blendas com PHMB, buscou-se evitar ao máximo a agregação, preparando as blendas logo após a solução de PVOH atingir a temperatura ambiente. Este processo levou a viscosidades razoavelmente reproduzíveis para as blendas em solução, embora a solução de PVOH em si varie razoavelmente de preparo para preparo.

A curva de variação da viscosidade específica com a concentração segue crescimento exponencial:

$$\eta_{sp}^{25}/c = ae^{bc}, \quad \begin{cases} a = 0,7717 \\ b = 0,4135 \end{cases}, \quad R^2 > 0,988 \text{ (6 pontos)} \quad (4.3)$$

onde a constante a equivale à viscosidade para concentração zero, ou seja, $[\eta]$. Considerando a equação de Huggins [148],

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k_H[\eta]^2c \quad (4.4)$$

Igualando (4.3) e (4.4) e substituindo $[\eta]$ por a ,

$$k_H = \frac{e^{bc} - 1}{ac} \quad (4.5)$$

Temos que k_H é de fato uma função da concentração e não um valor constante. O limite do regime semi-diluído para polímeros, ou seja, o ponto onde os segmentos de cadeia intermoleculares começam a interagir e interpenetrar, pode ser estimado grosseiramente por $[\eta]^{-1}$, que neste caso em particular, corresponde a $1,38 \text{ g.dL}^{-1}$. Todas as concentrações avaliadas estavam acima deste limite, ou seja, todas estavam no regime concentrado, com intensa interação entre as cadeias, concretamente permitindo ampla agregação por interações de hidrogênio. A variação exponencial de k_H resulta destas interações. Numericamente,

$$k_H = ae^{bc}, \quad \begin{cases} a = 0,4539 \\ b = 0,2808 \end{cases}, \quad R^2 > 0,998 \text{ (6 pontos)} \quad (4.6)$$

Para solução infinitamente diluída (obtida por extrapolação da curva), $k_H=0,4539$. Este valor indica que a água é um solvente intermediário para o PVOH de alto grau de hidrólise [149], particularmente nesta temperatura, não permitindo grande solvatação, resultado coerente com a observação experimental.

O termograma de DSC comparativo entre o pó de PVOH (como recebido do fabricante) e o filme produzido por evaporação de solução aquosa mostra algumas diferenças importantes (Figura 4.21). A primeira diferença é a ocorrência de processo endotérmico associado à evaporação de água contida no material. Para o PVOH em pó tanto a área da primeira banda endotérmica, que corresponde à evaporação de água, quanto a temperatura do ponto máximo, são menores em comparação ao PVOH em filme indicando que há menos água no pó do que no filme, e que a água no filme está mais fortemente ligada ao polímero do que no caso do pó.

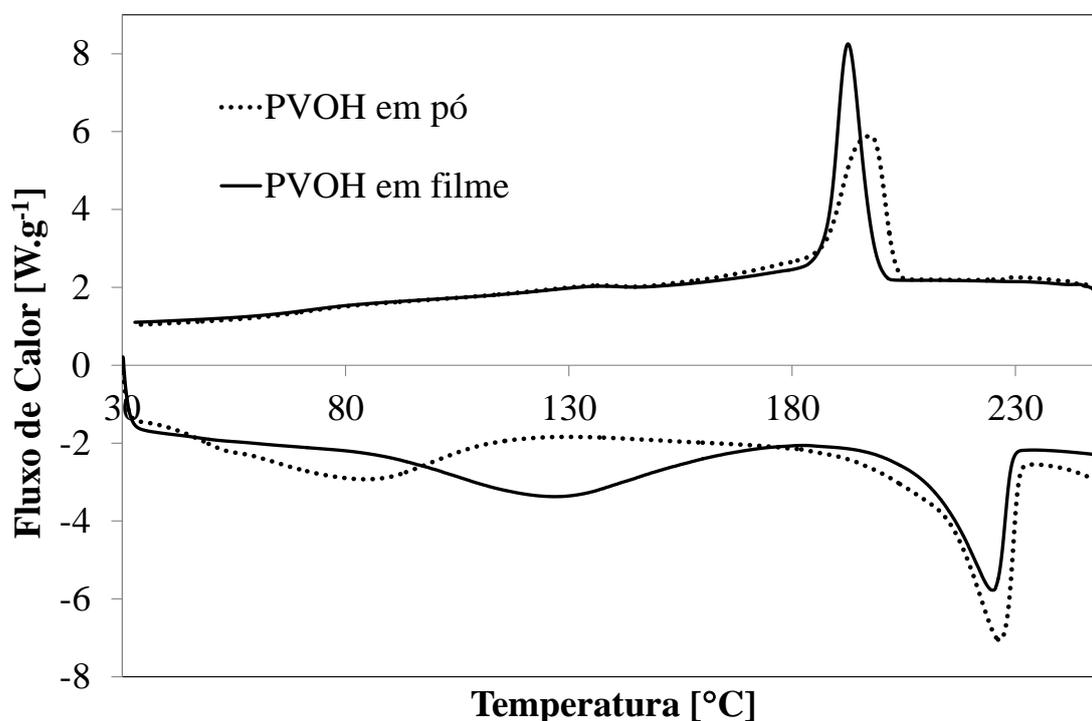


Figura 4.21 Termogramas de DSC do primeiro ciclo de aquecimento de PVOH antes (em pó) e após (em filme) processamento em água e secagem por evaporação do solvente

A segunda diferença importante é a intensidade do pico de fusão, menor para o filme, embora a temperatura da fusão seja praticamente a mesma. Isto implica em menor cristalinidade para a amostra preparada por evaporação de água em temperatura ambiente. A terceira diferença é relacionada à recristalização do material, que ocorre em maior rendimento no filme do que no pó, além de que o pico também é mais estreito, implicando que a formação dos cristais ocorre de maneira mais uniforme. A cristalinidade no filme foi calculada como sendo 30,4% (em peso, $\Delta H_f=156 \text{ J.g}^{-1}$ [153]), similar ao valor encontrado por Assender e Windle [147] utilizando o mesmo procedimento de preparo. Por fim, a temperatura de recristalização do filme é ligeiramente menor do que para o pó. Os valores de cristalinidade e temperaturas de transição estão listados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 Parâmetros de transição de fase do PVOH antes (pó) e após (filme) processamento por dissolução e evaporação do solvente

	T_f (°C)	T_c (°C)	$T_{g, resf}$ (°C)	% C_f	% C_c
Pó	226	198	72	40,5	33,0
Filme	225	193	71	30,4	30,0

Uma possível explicação para estas diferenças é a presença de resíduos de ácido acético decorrentes do processo de hidrólise do poli(vinil acetato) para o poli(vinil álcool), e também o processo de produção do material na forma de pó, que pode ser realizado, por exemplo, por atomização, onde a rápida secagem em alta temperatura pode induzir a cristalização em maior intensidade porém com maior heterogeneidade de tamanho. A presença de ácido acético é inferida pelo odor pungente característico do pó antes do processamento, que desaparece por completo no filme seco.

Apesar das diferenças, ambas as amostras possuem transições sub- T_c no resfriamento em intensidades e temperaturas similares: uma pequena transição associada à alteração da estrutura cristalina em 137 °C [147] e uma transição muito sutil e 178 °C, provavelmente associada à cristalização da região em torno dos grupos acetato. Em ambas as amostras a T_g ocorre em 71-72 °C, medida no resfriamento.

Difratograma de raios-X do filme obtido por evaporação de água apresenta picos típicos para este material (Figura 4.22), permitindo estimar os parâmetros da célula unitária considerando estrutura monoclinica: $a=7,96 \text{ \AA}$, $b=2,52 \text{ \AA}$, $c=5,30 \text{ \AA}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=94,7^\circ$. Comparando com os valores da referência [147]²⁰, nota-se uma deformação da célula unitária, que pode ser atribuída à presença de água imobilizada entre as cadeias, por interação de hidrogênio [147]. A cristalinidade calculada pela subtração da área dos picos cristalinos da área total do difratograma corresponde a 30,5%, praticamente o mesmo valor calculado por DSC (30,4%).

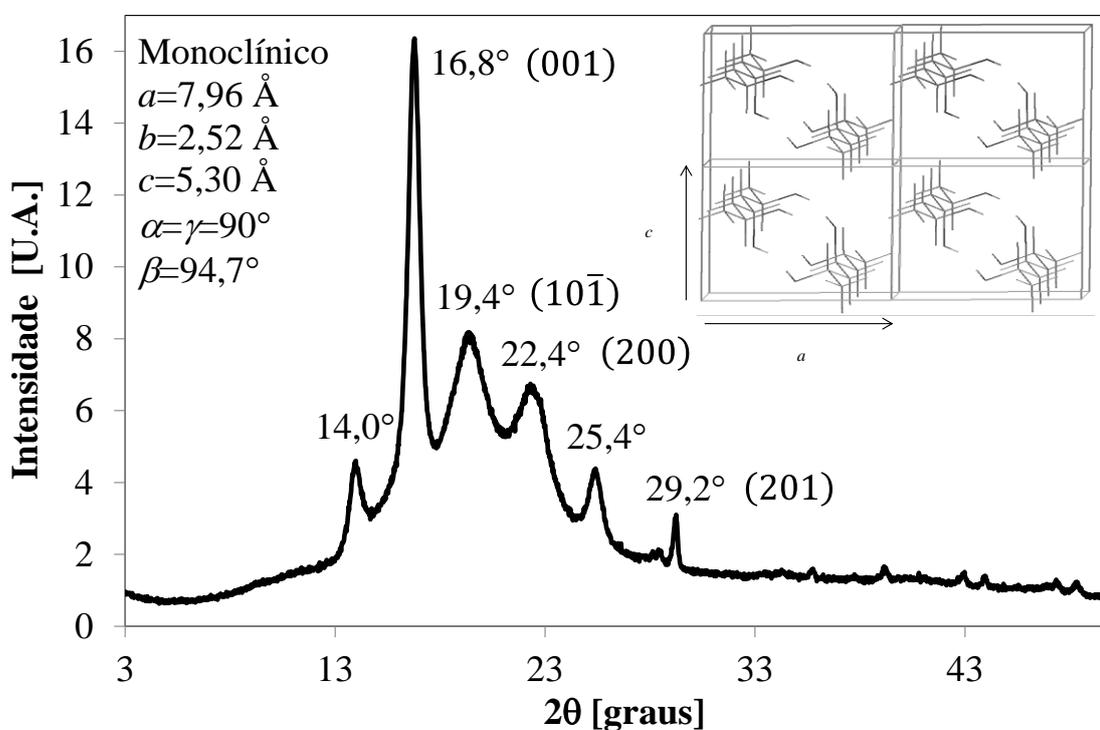


Figura 4.22 Difratograma de raios-x do filme de PVOH preparado a partir de evaporação de água

²⁰ $a=7,81 \text{ \AA}$, $b=2,52 \text{ \AA}$, $c=5,51 \text{ \AA}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=91,7^\circ$

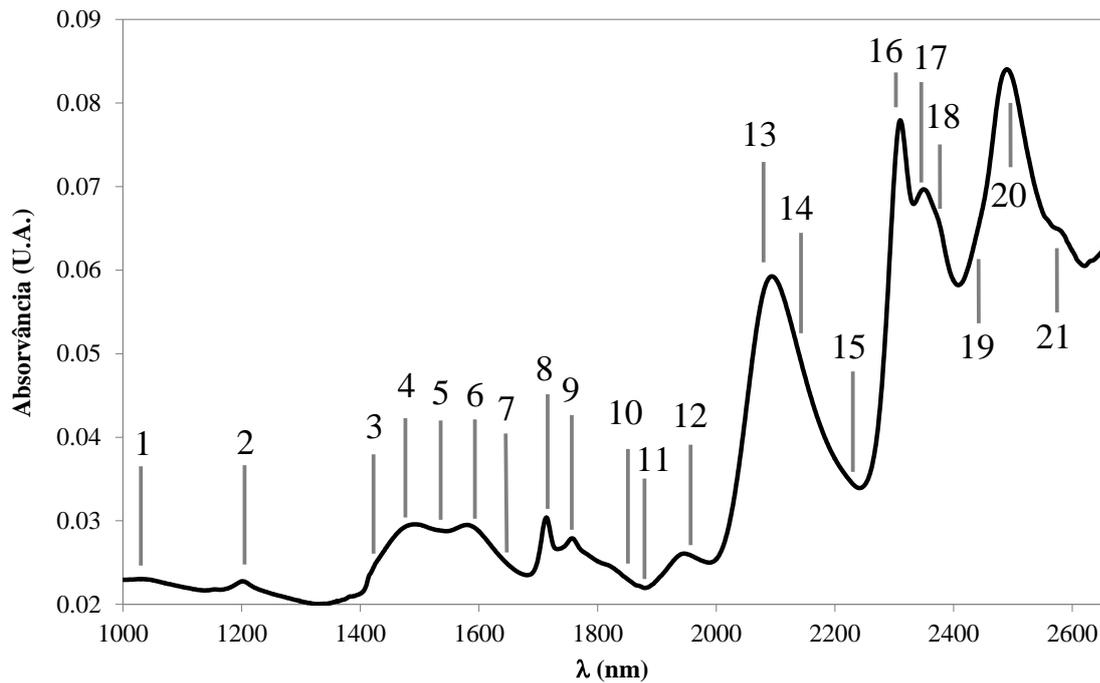


Figura 4.23 Espectro de absorção de infravermelho próximo de filme de PVOH puro

O espectro absorção no infravermelho próximo possui bandas proeminentes resultantes da absorção dos grupos hidroxila do polímero. Não se percebe efeito significativo da água, embora esta exista em pequenos teores no PVA exposto ao ar ambiente. Ainda assim, as bandas 3, 12 e 13 na Figura 4.23 podem ser resultantes da absorção dos grupos hidroxila da molécula de água. A Tabela 4.16 relaciona as bandas observadas com as ligações químicas presentes no filme de PVOH puro.

Tabela 4.16 Assinalação das bandas observadas no espectro e absorção de infravermelho próximo do filme de PVOH puro

Banda	λ calculado (nm)	Ligação (Vibração)	Comentários
1	1023.1	C-H ($3\nu+\delta$)	Combinação
2	1202.3	C-H (3ν)	Metileno
3	1428.7	O-H (2ν)	Estiramento, água
4	1479.0	O-H (2ν)	Estiramento, hidroxila, PVOH
5	1526.5	O-H/C-H ($\nu+3\nu$)	Combinação, PVOH [151]
6	1584.5	O-H $2(\nu+\delta)$	Combinação, PVOH
7	1646.3	C-H	Vinil
8	1712.4	C-H	Metil ($R-CH_3$)
9	1752.2	C-H (2ν)	Metileno
10	1829.6	O-H/C-H ($\nu+2\nu$)	Combinação, PVOH
11	1863.4	C-Cl (7ν)	Cloração resultante da neutralização da base usada na hidrólise
12	1945.7	O-H	Interação entre água e PVOH
13	2080.0	O-H ($\nu+\delta$)	Água, PVOH
14	2128.4	O-H/C=O	Combinação, acetato
15	2215.3	C-H/C=O ($2x\delta+\nu$)	Combinação, acetato [152]
16	2305.8	C-H ($2\nu_a+\delta$)	Metileno
17	2340.7	C-H ($2\nu_s+\delta$)	Metileno
18	2355.2	C-H (3δ)	Metileno
19	2433.0	?	(Não assinalado)
20	2486.2	C-H/C-C (ν)	Combinação
21	2559.6	?	(Não assinalado)

O sinal mais característico do PVOH é observado em 2080 nm, correspondendo à combinação de estiramento e flexão da hidroxila; harmônica desta vibração é observada em 1584 nm. Contribuindo para a larga banda de

absorção observada está uma absorção discreta em 2128 nm associada aos grupos acetato remanescentes do processo de hidrólise de PVAc para PVOH. Diversos outros sinais de hidroxila estão presentes, com alguma contribuição da água remanescente em equilíbrio nos filmes.

4.3 Caracterização das blendas de PVOH/PHMB

PVOH com grau de hidrólise >99% foi escolhido para estudo de blenda com PHMB com intenção de simular o comportamento do PHMB em água, ou seja, na presença de solvente hidroxilado, porém no estado sólido. Essencialmente PVOH é um poliálcool, portanto aprótico, então se especula que o comportamento possa ser mais similar a uma solução em álcool do que em água. De qualquer modo, a mistura de PHMB em PVOH em diferentes concentrações tem como objetivo estudar o comportamento do polímero em um sistema modelo que em tese pode representar uma solução sólida polimérica.

Aparentemente a adição de PHMB na solução de PVOH diminui a agregação levando à maior estabilidade das propriedades; isto é coerente considerando que PHMB tem uma tendência menor de agregação que o PVOH ($\zeta = -18,2$ mV para o PHMB contra $\zeta = -0,41$ mV para o PVOH), e que a presença de um material distinto capaz de se solubilizar e teoricamente se misturar com o polímero deve levar à diminuição das interações de hidrogênio entre cadeias de PVOH. Por outro lado, não há, a princípio, impedimento para que agregados de PVOH com PHMB se formem. Esta agregação dependerá das interações entre os polímeros na presença de água.

A concentração nominal de 10% em peso da solução na verdade corresponde a uma concentração real de 9,2% em peso, considerando a densidade do PVOH amorfo ($\sim 1,26$ g.cm⁻¹) e da água a 25 °C ($\sim 0,997$ g.cm⁻¹). Com isto, as proporções preparadas nominalmente correspondem às proporções reais em massa e em grupos funcionais (hidroxila/biguanida) listados na Tabela 4.17.

Tabela 4.17 Parâmetros físico-químicos das soluções e filmes das blendas de PVOH/PHMB obtidos experimentalmente a 25 °C

Teor de PHMB Nominal (%)	0	20	40	50	60	80	100
Teor de PHMB (% m/m)	0,0	21,6	42,4	52,5	62,4	81,5	100
Razão OH/Cl	∞	30	11	7,5	5,0	1,9	0
σ_{DC} (mS.cm ⁻¹)	0,77	6,06	11,3	13,7	16,9	20,7	22,6
μ_i (m ² .V ⁻¹ .s ⁻¹) x 10 ⁸	-0,032	0,051	-0,687	-1,31	-0,64	-1,63	-1,43
ζ (mV)	-0,406	0,647	-8,77	-16,7	-8,22	-20,8	-18,2
D_H (nm)	18100	8292	2065	1059	599	298	319
η_D^{25}	1,3493	1,3531	1,3529	1,3530	1,3541	1,3540	1,3543
μ (mPas.s)	305	156	60,2	35,5	21,1	7,5	2,1
$\%C_{DRX}$ (%)	30,5	30,1	25,7	18,9	11,6	1,8	2,0
$\%C_{DSCc}$ (%)	30,0	15,2	0,5	-	-	-	-
$\%C_{DSCf}$ (%)	30,4	21,2	-	-	-	-	-
$T_{g,ref}$ (°C)	72	67	62	67	66	69	68
$T_{g,aquec}$ (°C)	63	56	61	69	71	*	65
T_m (°C)	225	196	196*	195	185*	166*	-
T_c (°C)	193	166	177	162	131	32*	-

*mal definido

Os resultados a seguir serão sempre apresentados em fração mássica ao invés de fração volumétrica como simplificação admitida como aceitável por conta da similaridade da densidade de ambos os materiais no estado amorfo.

4.3.1 Condutividade Elétrica das Soluções

A condutividade elétrica das blendas em solução aumenta com o aumento do teor de PHMB. PVOH possui teor residual de sais e ácido acético, o que contribui para incrementar a condutividade elétrica em relação ao esperado para o polímero puro; ainda assim, está dentro dos padrões típicos

esperados para o material com as especificações compatíveis com o que foi utilizado [156]. Os valores de condutividade estão listados na Tabela 4.17.

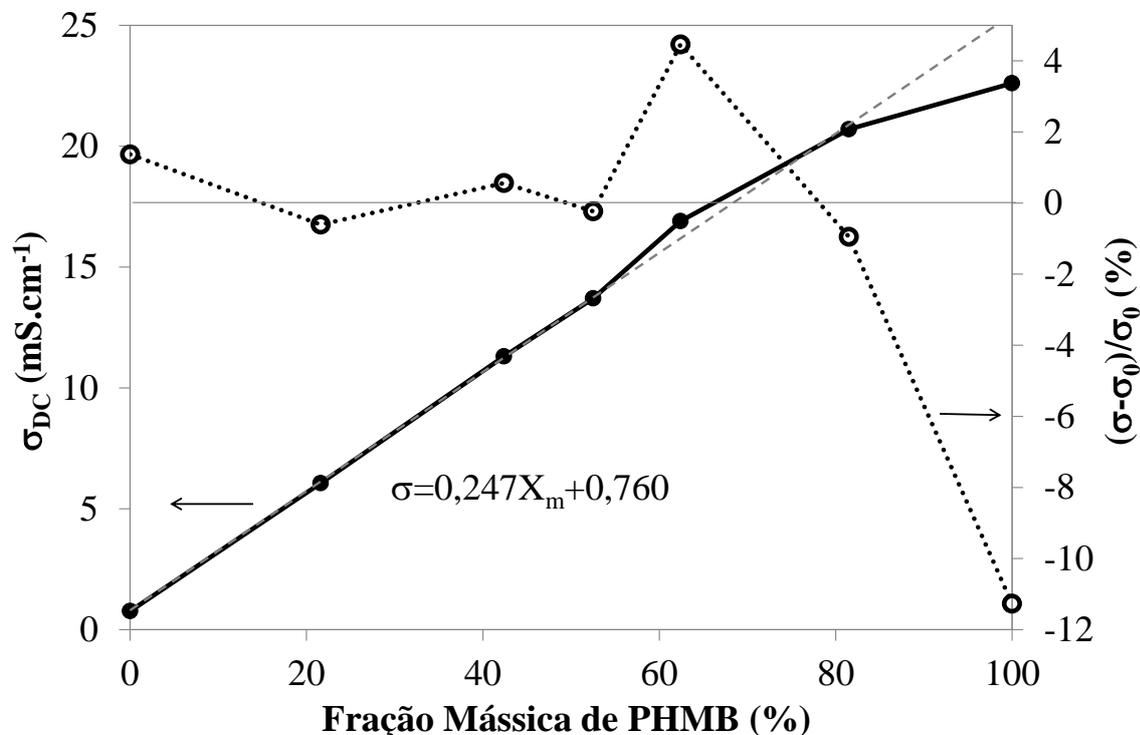


Figura 4.24 Variação da condutividade elétrica de soluções de blendas de PVOH/PHMB em função da composição

Para teores de PHMB até 50% em massa, a condutividade varia linearmente com a composição (Figura 4.24), sofrendo, porém, alguns desvios para as demais composições. Traçando o desvio percentual do valor mensurado em relação ao valor calculado pela equação de ajuste linear apresentada na Figura 4.24 para cada composição (eixo direito do gráfico), torna-se explícito o aumento da condutividade para a blenda com ~60% de PHMB, e a queda considerável para o PHMB puro.

O potencial zeta das soluções apresenta tendência à queda conforme aumenta o teor de PHMB. Na Figura 4.25 a linha sólida indica a tendência linear de queda de ζ com a concentração de PHMB.

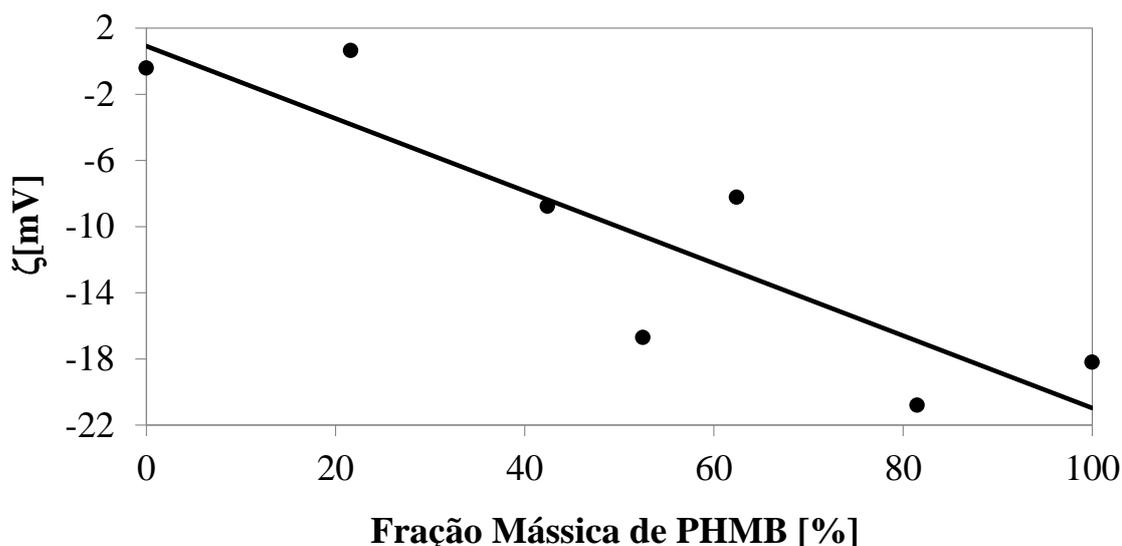


Figura 4.25 Potencial zeta em função da composição da blenda em solução aquosa

A variação da condutividade e do potencial zeta com o diâmetro hidrodinâmico é exponencial (Figura 4.26), embora para a condutividade das blendas (sem os extremos puros) um modelo de Lei de Potências ofereça um ajuste matemático melhor. O comportamento de σ_{DC} e ζ em relação a D_H sugere que os dois polímeros, quando em solução, formam uma fase homogênea, e que a condutividade é devida a mobilidade dos agregados poliméricos como um todo, e não a íons livres em solução. Quanto menor o tamanho, maior a mobilidade, e conseqüentemente a condutividade.

Para o PVOH puro, ocorre formação de agregados de muito grande dimensão ligados por interações de hidrogênio, que não são significativamente móveis nem são rompidos com o potencial elétrico aplicado nestas medidas, 10 V_{DC} . Deste modo, a condutividade do PVOH puro é substancialmente mais baixa. O sinal negativo de ζ indica que a partícula em consideração possui carga superficial negativa, o que é coerente se considerarmos que a água que forma a camada mais externa está coordenada através dos hidrogênios que interagem com as hidroxilas do PVOH e o cloreto ou aminas do PHMB; assim, a carga líquida negativa corresponde à carga parcial do par eletrônico dos oxigênios.

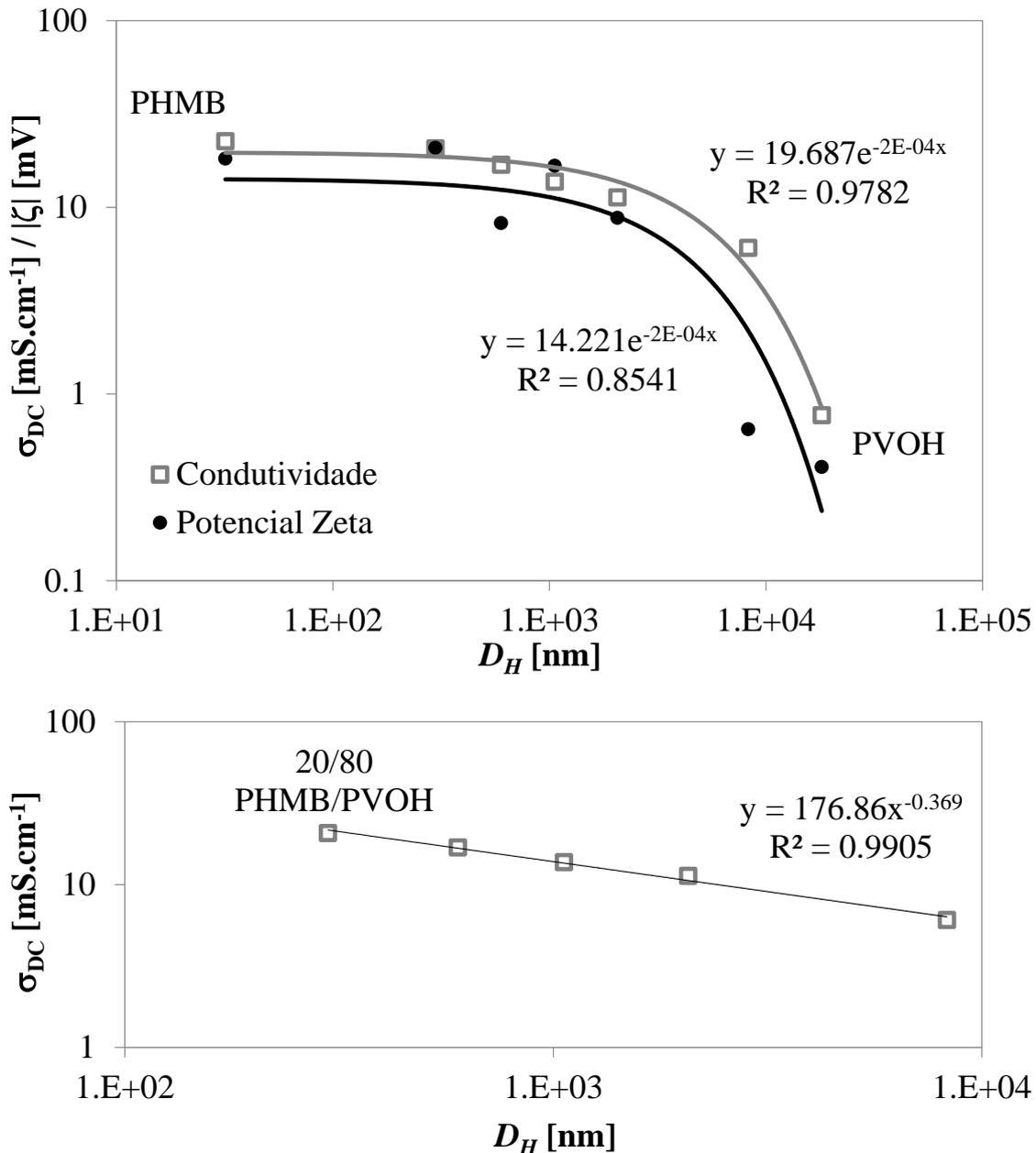


Figura 4.26 Condutividade e potencial zeta das soluções das blendas em função do diâmetro hidrodinâmico (acima) e condutividade das blendas com ajuste por Lei de Potências, sem os pontos equivalentes aos polímeros puros (abaixo)

A diminuição da condutividade em função do tamanho da partícula segundo uma Lei de Potências, ou seja, linear para o logaritmo das grandezas, indica que se uma fase intermediária é formada, o aumento da concentração do PHMB causa um incremento linear na condutividade seguindo uma regra aditiva de misturas. Conseqüentemente, as blendas comportam-se idealmente em relação à condutividade.

4.3.2 Índice de refração das Soluções

O índice de refração apresenta um comportamento que parece indicar que as misturas de PVOH e PHMB possuem índice de refração intermediário entre os materiais puros, independentemente da proporção da blenda, o que é coerente com a formação de uma fase homogênea. Na Figura 4.27 está o gráfico do incremento do índice de refração em relação ao PVOH puro; a linha pontilhada representa o valor médio do índice de refração para as misturas. Não há uma clareza se há ocorrência de um patamar, de um crescimento constante, ou ambos. Faz-se necessário realizar o experimento novamente, com mais composições, maior número de réplicas e, principalmente, maior refinamento no preparo das soluções de PVOH para evitar qualquer possibilidade de agregação.

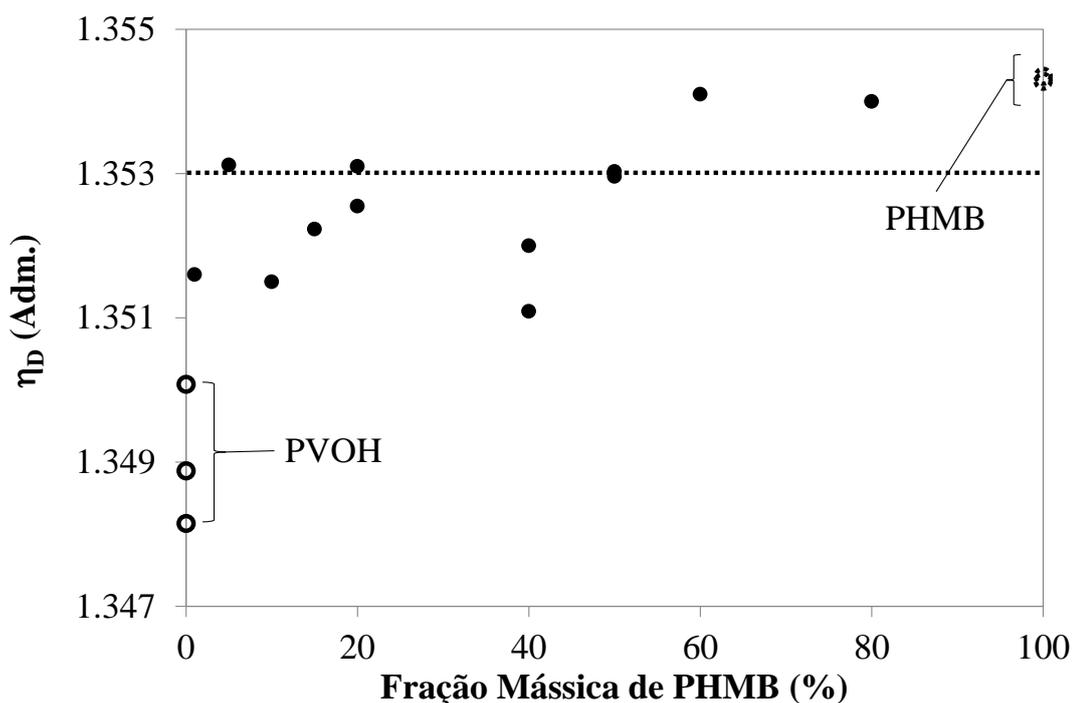


Figura 4.27 Índice de refração da solução das blendas em função do teor de PHMB

O índice de refração é relacionado à permissividade elétrica pela seguinte equação:

$$\eta = \sqrt{\epsilon_r \mu_r} \quad (4.7)$$

Para a maioria dos materiais $\mu_r=1$ em para frequencias correspondentes à luz visível, implicando a relação

$$\varepsilon_r = \eta^2 \quad (4.8)$$

ou seja, variação do índice de refração do material, supondo que uma fase homogênea seja formada, implica em variação da permissividade, neste caso, uma diminuição; diminuição da permissividade implica que número significativo de hidroxilas está interagindo de alguma forma, diminuindo a capacidade de reorientação em função da variação do campo eletromagnético. Disto se conclui que nestas composições existe uma interação efetiva entre o as hidroxilas do PVOH e o PHMB, provavelmente mediada pelo contra-íon cloreto. Correlacionando a dedução destas interações com o comportamento anômalo da condutividade elétrica das blendas, podemos lançar mão da equação de Debye-Hückel-Onsager, que relaciona a condutividade elétrica de íons em soluções diluídas com a concentração:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - (A + B\Lambda_m^0)\sqrt{c} \quad (4.9)$$

onde as constantes A e B dependem de parâmetros físicos conhecidos: temperatura, viscosidade do solvente, carga dos íons e permissividade elétrica. Embora estritamente derivada para íons simples em soluções muito diluídas, tal relação podee ser utilizada para obter indicativos de tendências de comportamento como observado nos experimentos de condutividade e índice de refração das blendas.

4.3.3 Viscosidade Dinâmica das Soluções

A baixa viscosidade da solução de PHMB não permitiu que curvas de viscosidade em função da concentração fossem determinadas, pois a sensibilidade exigida excedia a capacidade dos viscosímetros disponíveis. Outro fator complicante é que a variação ampla da viscosidade dinâmica nas diferentes composições da blenda impediu que uma mesma taxa de cisalhamento fosse utilizada para todas as composições. No entanto, uma “curva mestre” pôde ser construída, como ilustrado na Figura 4.28.

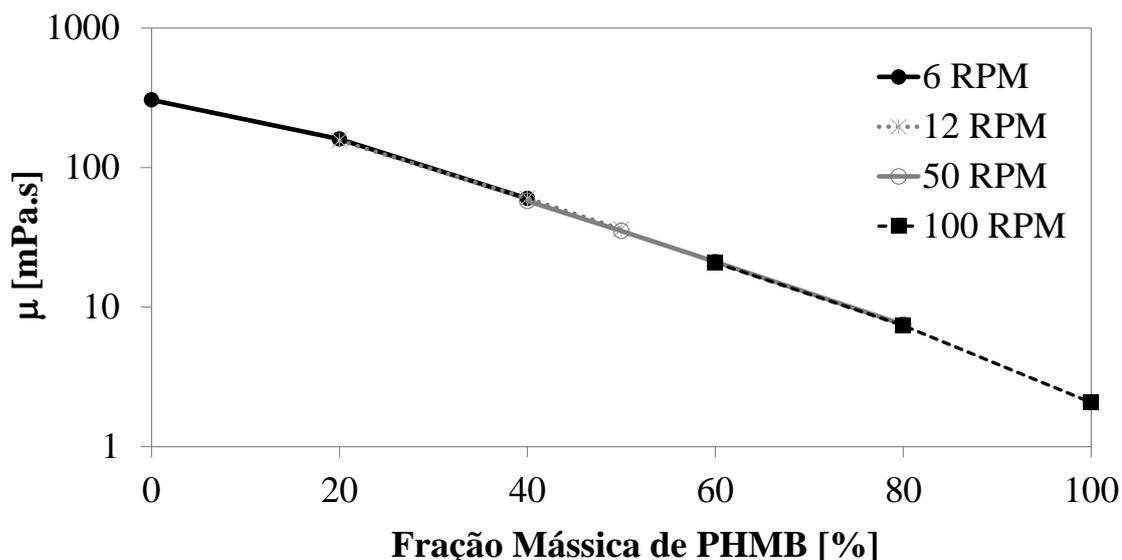


Figura 4.28 Curva mestre de viscosidade das blendas de PVOH e PHMB em diferentes taxas de cisalhamento, em água a 25 °C

Embora rigorosamente este procedimento não seja o correto em teoria, não foi possível obter uma taxa de cisalhamento única em que todas as composições pudessem ser avaliadas. Deste modo adotou-se este procedimento de superposição de taxas como aproximação para estudar o comportamento da viscosidade em função da composição da blenda.

Os parâmetros reológicos do PVOH em água foram determinados para a faixa de concentração de 2-10% em peso em água, mas para o PHMB não foi possível esta determinação. Deste modo, a única maneira de estudar a variação da viscosidade em função da composição e tentar correlacionar com interação entre os componentes da blenda foi considerar o sistema PVOH+água como solvente para o PHMB. Assim, através do cálculo da viscosidade específica do PVOH, equação (4.3), calculo semelhante foi realizado para obtenção da constante de Kraemer para o sistema PHMB/(PVOH+água) [148]:

$$\ln(\eta_{rel})/c = [\eta] + k_K[\eta]^2 c \quad (4.10)$$

Na Figura 4.29 pode-se observar o gráfico de $\ln(\eta_{rel})/c$ em função da concentração de PHMB; o comportamento pode ser razoavelmente descrito por

uma reta, de onde é possível estimar os parâmetros $[\eta]=0,1954 \text{ dL.g}^{-1}$ e $k_K=-0,4154$. Sendo $k_H - k_K=0,5$, obtém-se que $k_H=0,0836$ para o PHMB tendo PVOH+água como solvente.

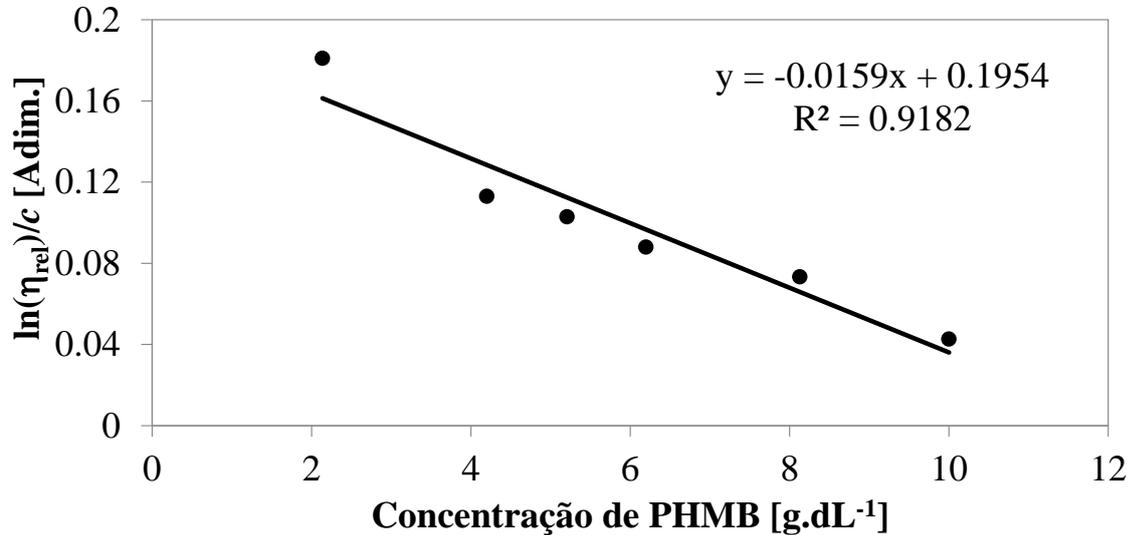


Figura 4.29 Viscosidade específica normalizada pela concentração para PHMB em solução de PVOH+Água

O baixo valor da constante de Huggins significa que a interação entre o PHMB e a solução de PVOH+água é muito pequena; considerando que a água é um excelente solvente para o PHMB e que a determinação da viscosidade foi feita em relação à solução de PVOH em água, é razoável interpretar que a interação neste caso pode ser entendida como estritamente a interação entre o PVOH e o PHMB, ou seja, a interação entre os polímeros é pequena quando em solução aquosa.

Avaliando comparativamente a relação da viscosidade e do tamanho de partículas com a composição percebe-se uma alta correlação, como observado na Figura 4.30.

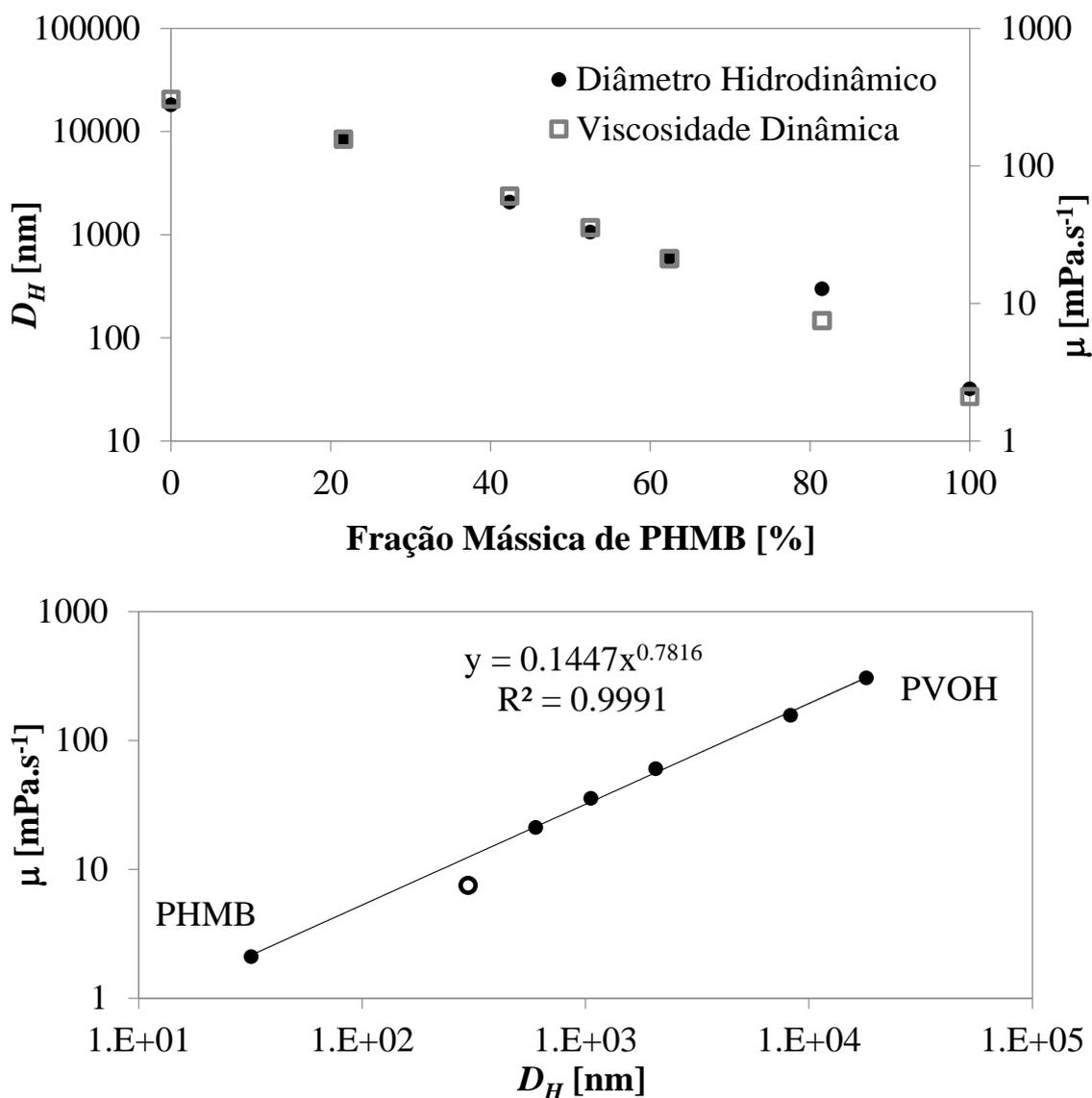


Figura 4.30 Viscosidade dinâmica e diâmetro hidrodinâmico em função da composição da blenda (acima); viscosidade em função do diâmetro hidrodinâmico (abaixo)

Observa-se uma excelente correlação entre a viscosidade dinâmica e diâmetro hidrodinâmico (com um desvio para a composição 20/80 de PVOH/PHMB). Esta correlação indica que a viscosidade das blendas em solução diminui exclusivamente por conta da diminuição do volume das partículas, ou seja, conforme as partículas da mistura dos polímeros tornam-se menores, diminui também o arraste hidrodinâmico causado pelo escoamento sob cisalhamento, diminuindo assim a força necessária para deformar o fluido.

O desvio experimental observado para a composição 20/80 PVOH/PHMB pode ser somente um erro experimental, na medida em que a curva de viscosidade por composição não apresenta esta variação, apenas a curva de tamanho por composição (o ajuste matemático da Lei de Potências foi feito desconsiderando este ponto aberrante). Por outro lado, a viscosidade específica (Figura 4.29) para esta composição também apresenta aumento em relação ao ajuste linear para os demais dados. O espectro de infravermelho próximo desta composição apresenta particularidade que pode indicar um comportamento diferenciado desta composição em relação às demais (discutido na próxima seção), e outros aspectos particulares serão discutidos na seção de análise térmica, mais adiante. Todos estes dados acumulam evidências de que esta composição possui algum fenômeno do material por trás destas alterações.

4.3.4 Espectroscopia de Infravermelho Próximo dos Filmes

A interação entre os polímeros no estado sólido, se houver, pode ser detectada pelo deslocamento do comprimento de onda de máximo de absorções relativas aos grupos funcionais que interagem, em relação ao valor correspondente quando os polímeros estão puros [152]. No presente caso, tais interações são esperadas entre os grupos hidroxila e eventuais grupos acetato residuais, para o PVOH, e grupos biguanida do PHMB.

Na Figura 4.31 estão ilustrados os espectros de absorção de infravermelho próximo das blendas e dos polímeros puros, com correção da linha de base e normalização da absorção de segundo harmônico do estiramento de metilenos (2ν C-H) em 1754 nm. Esta banda foi escolhida para normalização por estar presente em ambos os materiais, e não participar de interações entre os polímeros. No gráfico estão assinaladas duas bandas escolhidas para estudar a interação entre os polímeros: a banda centrada em 2095 nm corresponde à banda de vibrações de hidroxila, presente na água e no PVOH. A outra banda é correspondente ao estiramento e combinação de vibrações de aminas (C=N/C-N/N-H) em 2220 nm, exclusiva para o PHMB.

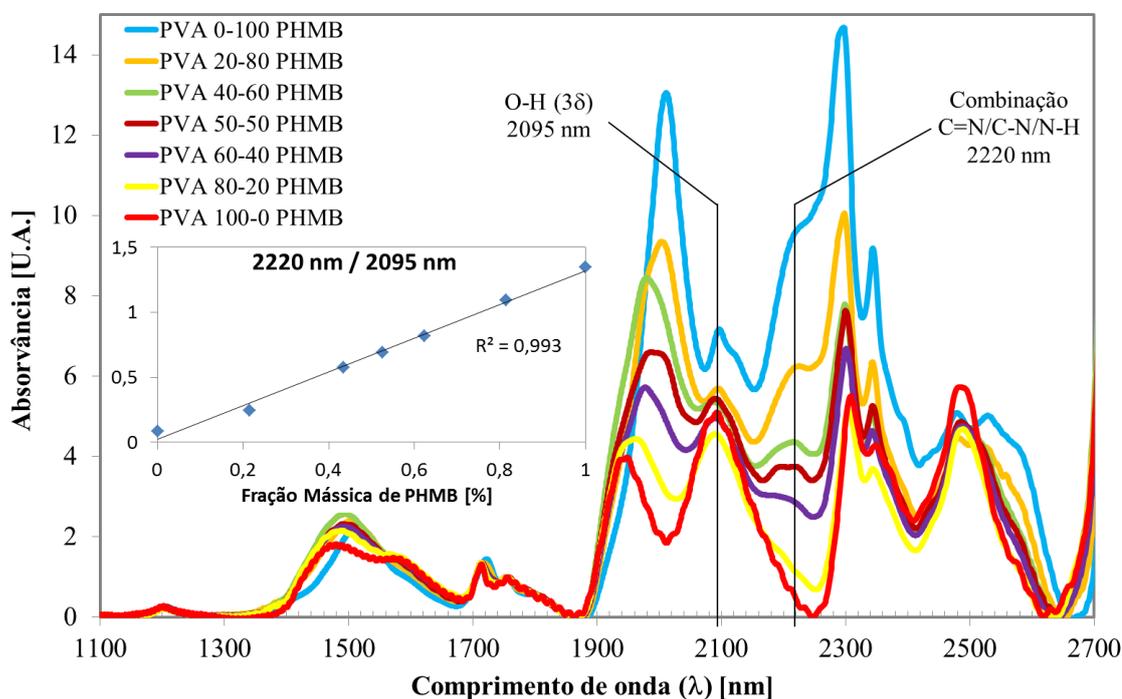


Figura 4.31 Espectros de absorção de infravermelho próximo das blendas de PVOH/PHMB

Uma inspeção visual dos espectros indica haver tendência gradual de desaparecimento das bandas típicas de PVOH conforme aumenta o teor de PHMB, e o correspondente aparecimento das bandas típicas de PHMB. A razão de intensidades entre as bandas centradas em 2220 e 2095 nm foi utilizada para sondar a evolução dos espectros, buscando verificar se ocorre desvio dignificativo da tendência à simples regra de mistura, esperada para uma blenda com pouca ou nenhuma interação entre os componentes.

O gráfico inserido como detalhe Na Figura 4.31 ilustra a razão de intensidade das bandas 2220/2095 em função da composição da blenda. O ajuste linear com alto coeficiente de correlação indica que com relação a estas bandas, as blendas seguem uma lei de misturas, ou seja, não há interações intensas entre os materiais a ponto de suprimir as bandas ou deslocá-las significativamente.

Uma avaliação mais detalhada levando em conta apenas o comprimento de onda de pico, e não o valor da intensidade em si, para as das bandas na

região de 1940 e 2040 mostra um deslocamento aparente que ocorre em cada composição da blenda corresponde a uma transição entre a absorção do PVOH para uma absorção próxima, ocorrendo no PHMB. Por exemplo, a banda de hidroxilas em 1949 nm para o PVOH (e água), praticamente não discernível no PHMB, aparenta se deslocar e aumentar de intensidade quando PHMB é adicionado nas blends. Na verdade o que ocorre é uma redução do sinal de hidroxilas pela redução do teor absoluto de PVOH, e aumento do sinal das bandas de combinação de amina, convoluídas em torno de 2011 nm. Devido à alta intensidade relativa das bandas de amina, a banda de hidroxila torna-se convoluída no sinal e aparenta desaparecer, ou deslocar-se para menores energias.

Na Figura 4.32 são apresentados graficamente os processos de deslocamento das bandas de 1949 nm (OH, comb.) para 2011 nm (NH/C=N, comb), quando PHMB é progressivamente adicionado ao PVOH, e de 1479 nm (OH, 2v) para 1513 nm (NH, 2v). Em ambos os casos o deslocamento não é linear em função da composição, algo corriqueiro em espectros NIR por conta da convolução de diversas bandas em uma mesma região do espectro, causando um efeito aditivo não linear na intensidade e no valor de pico aparente das bandas de absorção.

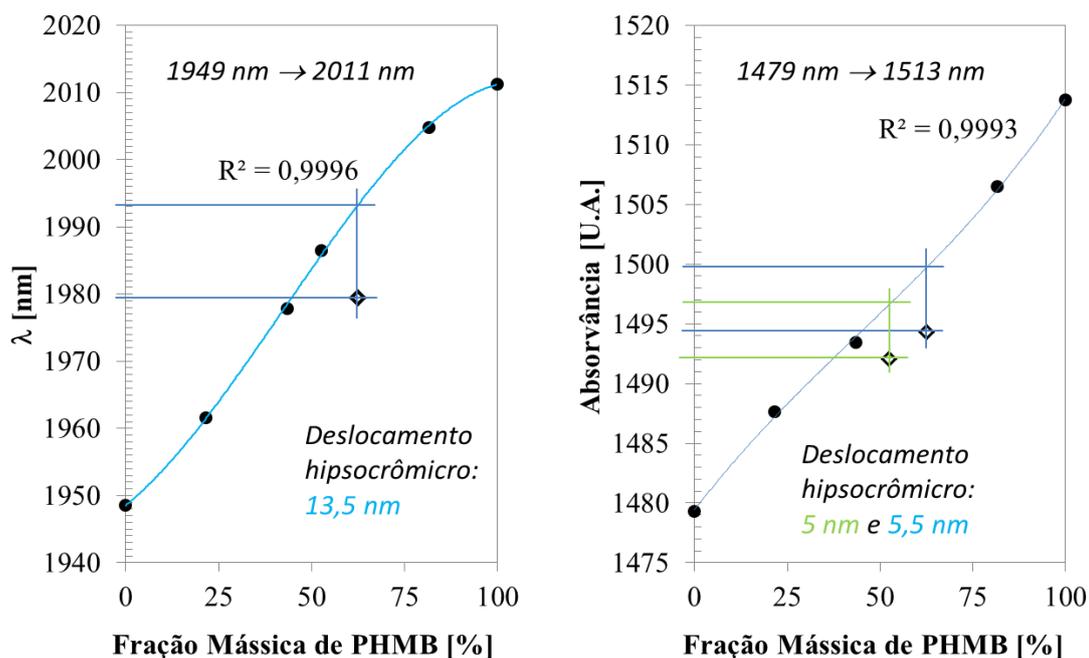


Figura 4.32 Anomalias do comprimento de onda de máxima intensidade em algumas bandas de absorção de hidroxilas

Considerando uma variação no comprimento de onda que obedece a uma regra aditiva proporcional a um polinômio do terceiro grau com a composição, percebe-se que para ambas as regiões o comportamento das composições apresenta uma descontinuidade em torno da composição 40/60 de PVOH/PHM, com deslocamentos hipsocrômicos, isto é, para o azul (maior energia). Para a banda que evolui de 1949 nm para 2011 nm, o desvio hipsocrômico é de 13,5 nanômetros em relação ao valor esperado para o pico desta banda e para a banda que evolui de 1479 para 1513 nm, o desvio é de 5,5 nm para a formulação 40/60 e 5 nm para a formulação 50/50. Curiosamente, esta última composição não apresenta deslocamento quando avaliada a banda entre 1949 e 2011 nm.

O deslocamento hipsocrômico pode ser explicado se considerarmos que houve deslocamento da banda de hidroxilas – majoritariamente de água – significando que a ligação em questão absorve luz com comprimento de onda *mais* energético – implicando que tais moléculas estão *menos* ligadas, ou seja, não participam em arranjos intermoleculares mediados por interações de hidrogênio. Dito de outra forma há mais hidroxilas que irão oscilar somente se

excitadas com energias maiores, ou seja, com comprimentos de onda menores.

Tratamento de deconvolução da região espectral entre 1900 e 2100 nm demonstrou, como esperado, a presença de diversas bandas relativas à água, PVOH e PHMB: água ligada e não ligada (1933 a 1910 nm), hidroxilas do PVOH ligadas e não ligadas (1974 e 1965 nm), estiramento de amina primária ligada e não ligada (2013 nm e 1990 nm), e combinação de aminas e amidas em 2040 nm. Tal população de bandas, todas aparecendo ao mesmo tempo e altamente convoluídas em pequena região espectral, impediu uma análise quantitativa precisa²¹ do deslocamento hipsocrômico observado para a composição 40/60, mas deixou bastante claro que para todos os grupos funcionais relevantes neste caso – aminas do PHMB e hidroxilas do PVOH e da água – sinais de grupos ligados e não ligados são perceptíveis em magnitude relevante. Isto demonstra que o deslocamento hipsocrômico decorre, muito provavelmente, do aumento da fração não ligada das hidroxilas.

Na composição 40/60 (e para a 50/50, que também apresenta o deslocamento hipsocrômico na região de 1479-1513 nm) a razão OH:Cl é de aproximadamente 5:1 (7,5:1 para 50:50), ficando abaixo da razão ideal determinada na seção 4.1.3 – 7 moléculas de água para cada grupo biguanida, correspondendo a seis hidroxilas para cada íon cloreto (6:1). Nesta conta não está sendo considerada a água presente nos filmes, mas que se estiver presente em proporção próxima a 7% em peso no filme da blenda 40/60, implica que a razão real molar de OH:Cl pode atingir até 6,5:1. Neste caso a blenda se encontra na vizinhança da condição onde se espera que a maioria das hidroxilas estejam coordenadas com os contraíons cloreto da biguanida, e desta forma, as hidroxilas dos cloretos não estariam livre para formar

²¹ Nestas condições de análise, não foi possível obter uma única configuração de bandas com convergência suficiente para ser considerada a mais provável. Apenas com o “travamento” da posição de algumas bandas seria possível obter a convergência mais provável (mínimo local do algoritmo), mas neste caso, o objetivo final da análise – a posição de cada banda – já teria sido definido previamente, tornando a análise inconsistente.

interações de hidrogênio; o mesmo ocorre para maior fração das moléculas de água presentes na estrutura do filme.

Por outro lado, a interação eletrostática entre as hidroxilas do PVOH e o cloreto do PHMB, aproximando as cadeias dos dois polímeros, poderia acabar por facilitar que múltiplas interações de hidrogênio entre cadeias de PHMB (aminas) e PVOH (hidroxilas) fossem formadas. Com isso aumenta o empacotamento do material e reduz-se o volume livre, expulsando a água que age como plastificante para ambos os materiais. Nesta condição, maior fração de água livre é percebida no espectro de infravermelho próximo, dando origem ao deslocamento hipsocrômico observado para esta composição na região de 1949-2011 nm. Comportamento similar ocorreria para a composição 50/50.

Os dados de análise térmica apresentados a seguir parecem indicar que este fenômeno ocorre de fato.

4.3.5 Calorimetria Diferencial Exploratória dos Filmes

Vários aspectos interessantes são observáveis nos termogramas de DSC das blendas. O mais importante aspecto, no contexto do presente trabalho, é a variação da T_g das blendas em função da composição. Um dos critérios para avaliação da miscibilidade de polímeros é a presença de uma única temperatura de transição vítrea; se duas transições distintas são observadas, então a miscibilidade está descartada; porém, a presença de uma única transição não é garantia da miscibilidade [153]. Ainda assim, é um dos principais recursos para avaliar esta propriedade.

A Figura 4.33 apresenta a variação da transição vítrea com a composição de PHMB, para aquecimento limitado a 200 °C (a 10 °C.min⁻¹). A título de comparação, é apresentado o comportamento das misturas calculado através da equação de Fox [154], [155]:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g,1}} + \frac{w_2}{T_{g,2}} \quad (4.11)$$

Onde w_i é a fração em massa e $T_{g,i}$ é a temperatura de transição vítrea do componente i . Todas as composições apresentaram uma única T_g , porém, esta não segue o comportamento indicado pela Equação de Fox, ou seja, a blenda não se comporta como uma mistura ideal.

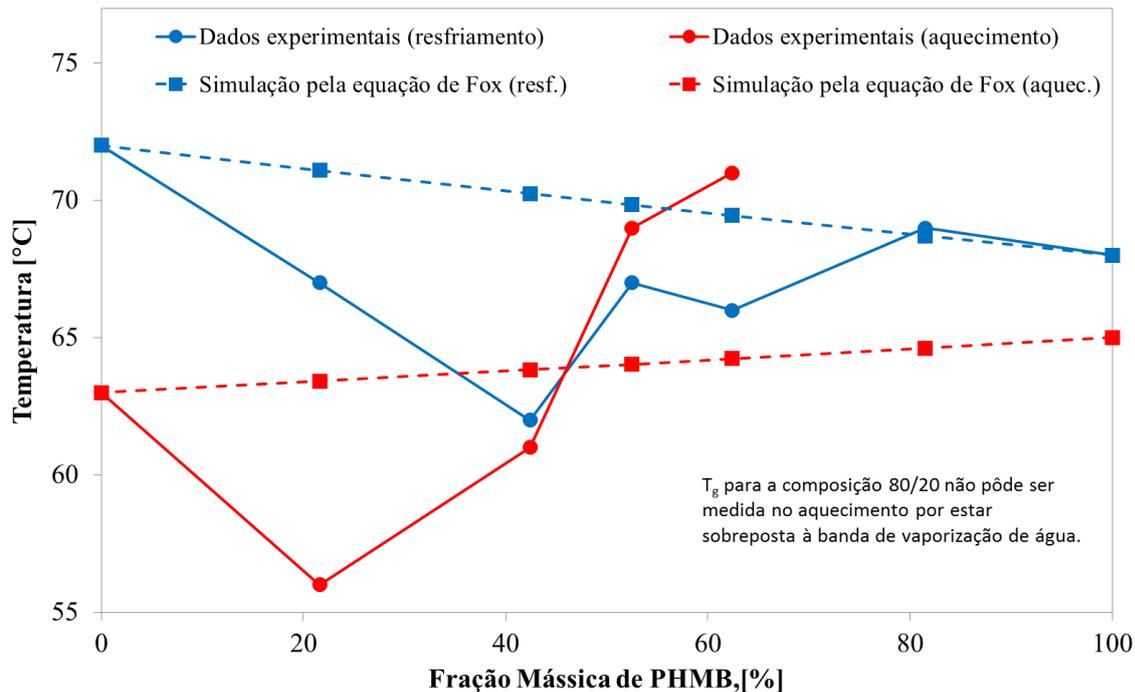


Figura 4.33 Variação da temperatura de transição vítrea obtida no primeiro ciclo térmico de DSC, em função da composição da blenda.

Primeiramente, fica claro o comportamento plastificante da água para os dois materiais, considerando que a T_g no resfriamento (após volatilização da água) é maior que no aquecimento para quase todas as composições; o efeito plastificante é mais notável para o PVOH, que é muito mais cristalizável que o PHMB.

Outro comportamento notável que a T_g geralmente ocorre para temperaturas abaixo do previsto por uma regra de mistura ideal (Equação de Fox) tanto no aquecimento quanto resfriamento. Segundo Schneider [155], o desvio negativo referente à idealidade para a transição vítrea de blends poliméricas está associado à fraca interação entre os diferentes componentes, causando pouca orientação preferencial dos segmentos de cadeia e,

consequentemente, maior desordem e volume livre. Com isso o requisito termodinâmico para miscibilidade da blenda:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (4.12)$$

é satisfeito pelo incremento da entropia de mistura, enquanto que a entalpia permanece muito próxima de zero. Esta interpretação corrobora a interpretação obtida com os resultados de viscosimetria das soluções, onde a constante de Huggins calculada para o PHMB supondo a mistura PVOH+água como solvente previa uma interação muito fraca entre os polímeros (vide seção 4.3.3).

Entretanto, ocorre desvio positivo da T_g para as composições 50/50 e 40/60 de PVOH/PHMB no aquecimento (ou seja, com água no material). Como já discutido anteriormente, estas composições estão próximas do razão molar ideal para interação entre hidroxilas e o grupo biguanida, e neste caso, ocorre uma contribuição entálpica que suplanta a componente entrópica e promove maior empacotamento do material, reduzindo o volume livre e levando ao aumento da T_g . Para as blendas sem água (resfriamento), o mesmo fenômeno é percebido, porém neste caso o desvio não aparenta ser positivo porque as T_g dos materiais puros são maiores em função da eliminação da água plastificante. Porém, o efeito de interação entre as hidroxilas e as biguanidas permanece.

Independente da prevalência entrópica ou entálpica, a presença de uma única T_g observável para todas as composições, tanto no aquecimento quanto no resfriamento, aponta para uma fase uniforme, ou seja, miscibilidade da blenda, como já aparente pelos resultados apresentados até o momento.

Os termogramas das diferentes composições são apresentados na Figura 4.34. Percebem-se diversos sinais endotérmicos e exotérmicos; essencialmente, volatilização de água, fusão e recristalização da blenda. O comportamento da temperatura de máximo das bandas de fusão e recristalização em cada composição está ilustrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

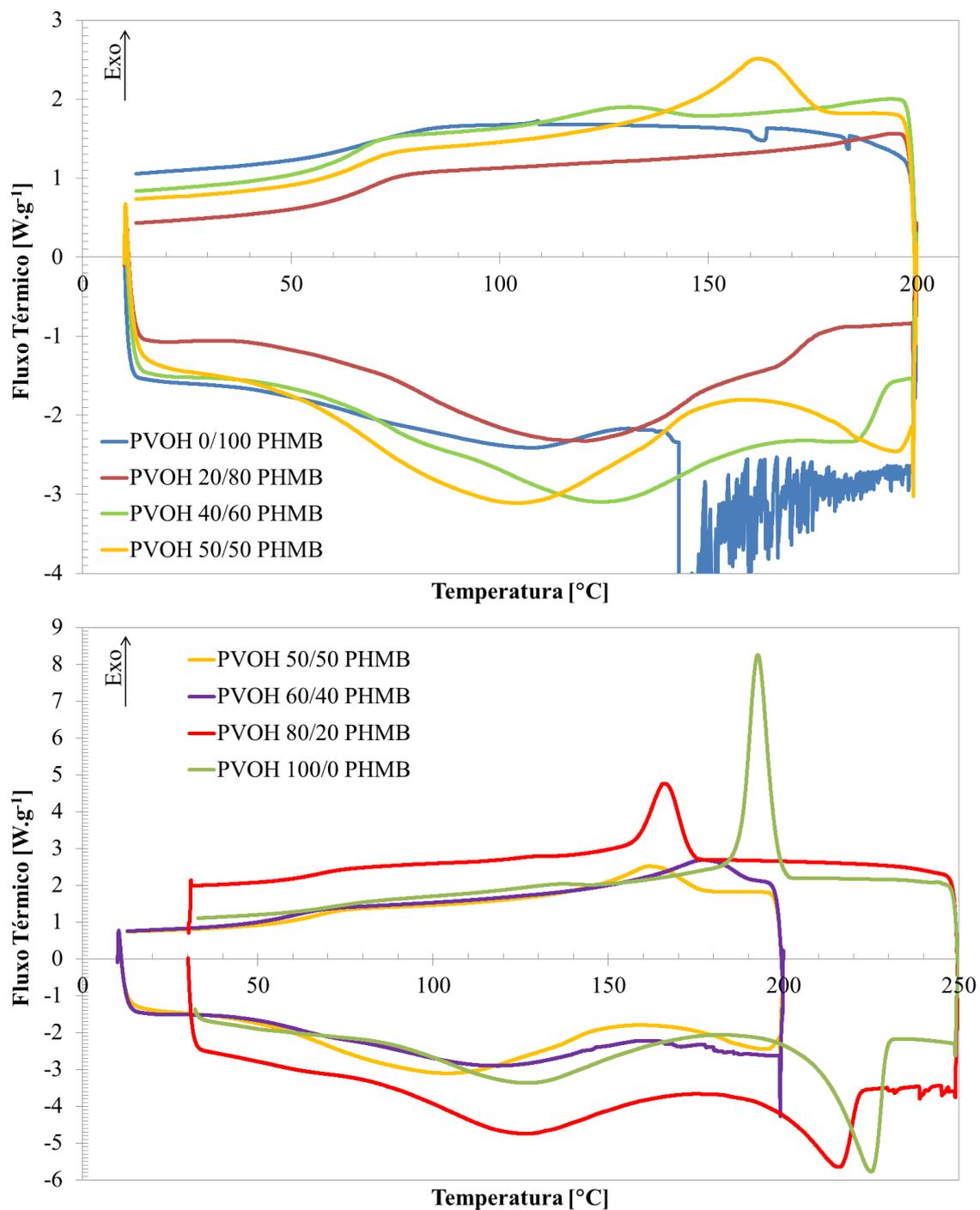


Figura 4.34 Termogramas das diferentes composições da blenda PVOH/PHMB e dos polímeros puros. A composição 50/50 é mostrada nos dois gráficos.

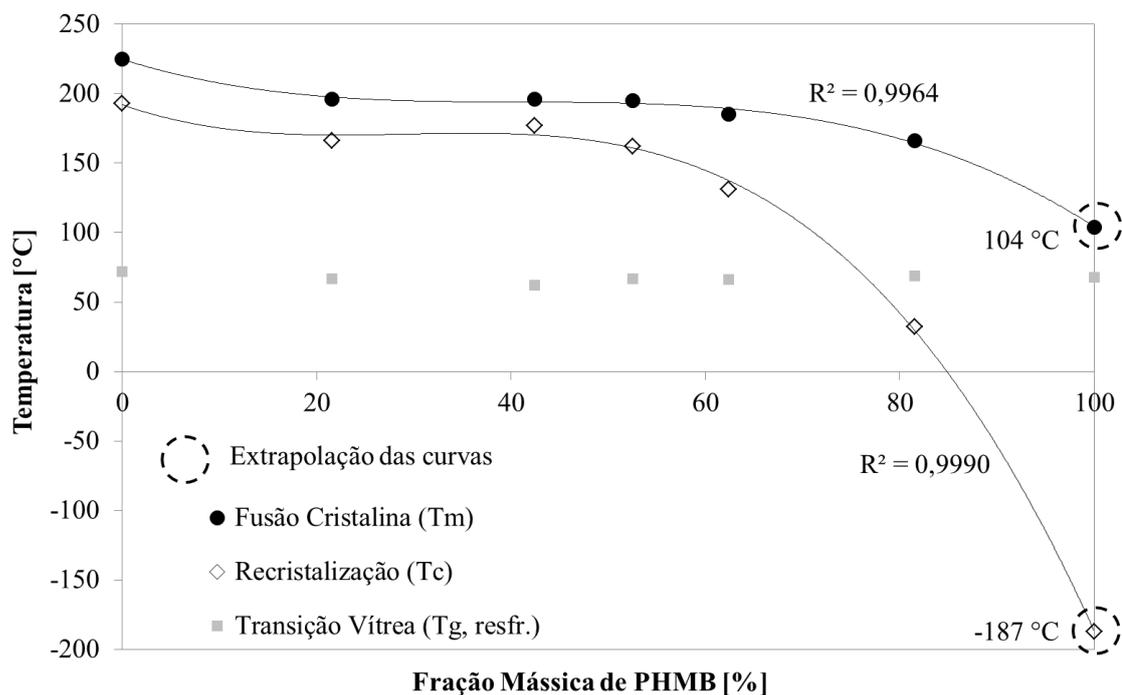


Figura 4.35 Temperaturas de fusão e recristalização das blendas em função da composição

Todas as blendas (e o PVOH puro) apresentam sinais de fusão e recristalização, embora apenas as composições ricas em PVOH tem cristalinidade mensurável por DSC. Extrapolando um ajuste polinomial de T_m e T_c em função da composição para uma “blenda” com 100% PHMB, é possível estimar uma temperatura para a fusão cristalina e recristalização do PHMB, caso ocorra: $T_m=104$ °C, $T_c=-187$ °C. Considerando que a T_g do PHMB está situada entre 65 e 68 °C (conforme o teor de água), portanto, muito acima de T_c – ocorre que a o material somente cristalizará se mantido por longo período entre T_g e T_m – mais apropriadamente, na faixa de 70 °C a 100 °C. O mesmo raciocínio vale para a composição 20/80, mas neste caso o intervalo de temperatura para cristalização é mais amplo, até ~160 °C pelo maior valor de T_m . Nas corridas de DSC realizadas neste trabalho, o PHMB puro permaneceu na faixa apropriada para cristalização por apenas ~3,5 minutos, enquanto a composição 20/80 permaneceu por ~9,5 minutos. Isto levou a um sinal qualitativamente mensurável de cristalinidade nesta última no termograma, mas não para o PHMB. Muito provavelmente, tal sinal estaria sobreposto à banda de volatilização de água.

A determinação da cristalinidade das blendas por DSC somente seria viável se a entalpia de fusão do material 100% cristalino fosse conhecido para cada composição em estudo. Considerando que toda a discussão apresentada até o presente momento indica que a blenda é miscível, é perfeitamente razoável esperar que a entalpia de fusão diferente do valor experimental para o PVOH. Para confirmar esta hipótese, foram estimados valores de cristalinidade aparente para as composições baseando-se na entalpia de fusão para o PVOH. Os resultados foram tabulados na Tabela 4.17. Na próxima seção serão apresentados os valores de cristalinidade determinados por difração de raios-X, a partir do qual os reais valores de entalpia de fusão das blendas serão determinados.

É interessante executar um experimento conjunto de perda de massa por TGA para determinar precisamente os processos de perda de massa associados à evaporação de água, com um estudo mais refinado por DSC para determinar mais precisamente as temperaturas de transição vítrea e estimar o volume livre em cada composição. Este experimento é sugerido como trabalho futuro para continuidade do estudo desta blenda.

4.3.6 Difração de Raios-X dos Filmes

A determinação da estrutura cristalina presente nos filmes não tratados termicamente por difração de raios-X (DRX) mostrou que, aparentemente, apenas cristais de PVOH são formados no processo de evaporação do solvente. É natural que, em função da alta tendência de agregação do PVOH com alto grau de hidrólise, cristalitos sejam formados ainda em solução quando esta é mantida em temperatura ambiente [156]. Estes cristalitos são núcleos para crescimento de regiões cristalinas maiores no filme seco. Na Figura 4.36 ilustra-se a variação da fração cristalina determinada por DRX em função da composição da blenda.

A linha sólida superposta à Figura 4.36 indica o comportamento esperado por uma regra aditiva de mistura onde a cristalinidade do PVOH não fosse função da concentração, nem sofresse interferência da presença do

PHMB. Percebe-se claramente que para teores menores que 60% em peso de PHMB, a cristalinidade é maior que o esperado por uma regra aditiva ideal, o contrário ocorrendo para maiores teores. Como discutido até o presente momento, a formação de uma única fase homogênea formada pelos dois materiais resulta em um comportamento não necessariamente seguirá uma simples regra de mistura.

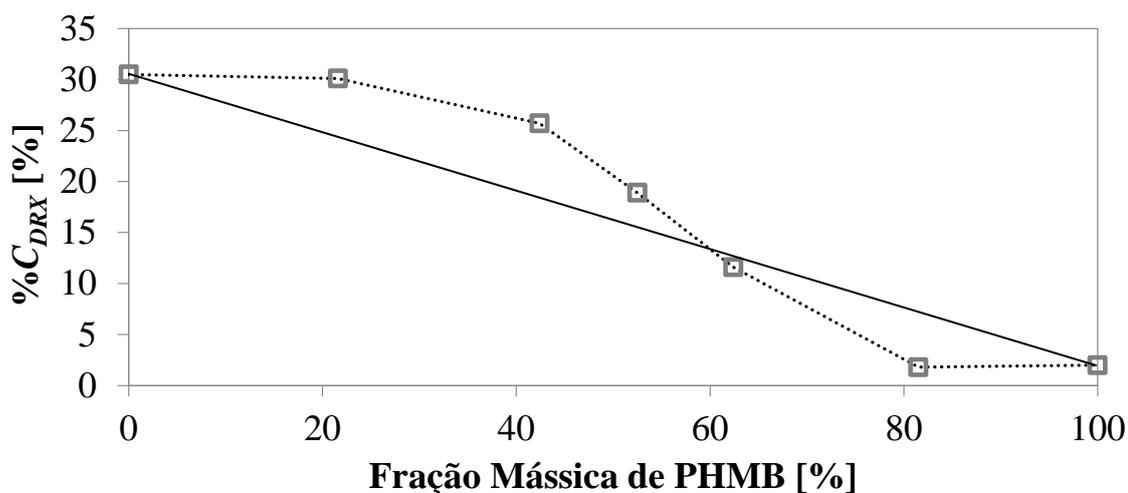


Figura 4.36 Cristalinidade das blendas de PVOH/PHMB mensurada pela área dos picos cristalinos do difratograma de raios-X

A cristalinidade elevada das composições de blenda com menos de 60% de PHMB advem, provavelmente, das pequenas cadeias de PHMB com poucos meros de extensão servindo de núcleo ao redor do qual as cadeias de PVOH se orientam de modo a suprir o contração cloreto com as seis hidroxilas de coordenação esperadas para a configuração mais estável do grupo biguanida protonado imerso num solvente hidroxilado. Este ordenamento forçaria um empacotamento das cadeias de PVOH em uma conformação específica que induziria a formação de muitos pequenos cristalitos empacotando os oligômeros mais curtos, enquanto as cadeias maiores são segregadas para as regiões amorfas, misturando-se de modo desordenado ao PVOH que nesta condição não consegue se cristalizar.

Se este modelo for correto, então os cristais de PVOH formados na presença de PHMB são, na verdade, cristais que contém inclusões de outro material, ou seja, cristais defeituosos de uma mistura dos dois materiais. Como

este processo de mistura somente ocorrerá se fortes interações existirem entre os materiais, neste caso, a entalpia de fusão deve ser maior do que para o PVOH puro.

A cristalinidade das blendas, determinada por DRX, é maior que a determinada por DSC, porém é preciso atentar para o fato que os filmes avaliados por DRX não foram submetidos a tratamento térmico, ou seja, a cristalinidade observada corresponde à que é gerada no processo de solidificação do filme. Já por DSC a cristalinidade corresponde à que foi obtida após evaporação da água e fusão dos cristais originais. Como determinação de cristalinidade por DSC é muito sensível a qualquer variação de massa sofrida durante a ciclagem térmica e o filme perde água durante o aquecimento, a massa diminui, e conseqüentemente a cristalinidade calculada é menor que a efetiva. Ainda assim, os cristais são formados com histórias térmicas distintas, de modo que a comparação direta não é muito correta.

Para o PVOH puro e para a blenda 80/20 é possível uma comparação aproximada, pois ambos apresentam pico de fusão mensurável. Estimando a massa de água evaporada na primeira rampa de aquecimento utilizando a entalpia de vaporização da água a 125 °C [162] e corrigindo a cristalinidade, obtêm-se os valores listados na Tabela 4.18.

Tabela 4.18 Comparação entre cristalinidade estimada por DRX e por DSC após correção da perda de água

Composição Nominal PVOH/PHMB	$\%C_{DRX}$	$\%C_{DSC,f}$	$\Delta H_f^{100\%}$, [J.g ⁻¹]
100/0	30,5	30,4	156
80/20	30,1	21,2	222

Mesmo corrigindo a perda de massa por volatilização da água observada no aquecimento, há razoável discrepância entre os valores de cristalinidade calculados por DRX e DSC. Uma possível explicação é o pressuposto de que a entalpia de fusão cristalina do PVOH é a mesma em todas as blendas, ou seja, que os cristais de PVOH não são afetados pela

presença do PHMB. Por DRX não é percebida alteração muito significativa da célula unitária, mas é razoável supor que os cristais observados sejam na verdade formados por PHMB intercalado com PVOH, como já discutido anteriormente. Neste caso, a correção da entalpia de fusão pelo valor de cristalinidade obtido por DRX resulta em 222 J.g^{-1} , valor razoável coerente com a expectativa de uma material onde forças intermoleculares causem extensa interação entre as cadeias.

Pelas medidas de DRX, a cristalinidade da blenda 20/80 de PVOH/PHMB é muito baixa, ainda mais se comparada ao PVOH puro. Nesta concentração, o comportamento aparente do PHMB adicionado na blenda é o de inibir a cristalização do PVOH, pois o valor de cristalinidade obtido por DRX está abaixo do valor teórico obtido pela mistura simples dos componentes, ignorando efeitos de interação. Nesta composição, cada hidroxila deve coordenar um íon cloreto, ficando assim indisponível para interagir com outras hidroxilas e promover empacotamento suficiente que induza cristalização. Assim, de fato, a cristalinidade do PVOH nesta blenda pode ser considerada como igual a zero.

A realização de medições de DRX após tratamento térmico dos filmes a $\sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ deve produzir cristalinidade substancialmente mais alta para todas as composições, por remover a água e por aumentar a mobilidade das cadeias poliméricas. Este experimento é sugerido como um estudo futuro.

4.3.7 Complexação de metais pela blenda PVOH/PHMB

Experimentos preliminares de adição de cobre em blendas de PVOH/PHMB mostraram que o PHMB mantém inalterada sua tendência de se complexar com o cobre, e que é um quelante mais forte que o PVOH, pois o cobre complexa-se preferencialmente com o PHMB quando adicionado à blenda. Complexos de cobre com PVOH apresentam cor verde-azulada no estado sólido, enquanto complexos de cobre com a blenda apresentam coloração rosa típica dos complexos com PHMB.

Cromotropismo do complexo de cobre é mantido quando complexado com o PHMB contido na blenda, realçando o caráter de solvente do PVOH para com o PHMB e seus complexos.

4.4 Mantas Eletrofiadas de PVOH/PHMB

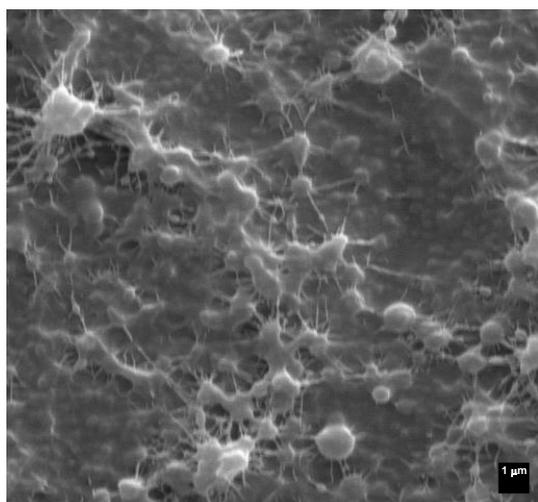
Visando obtenção de mantas eletrofiadas de nanofibras de PVOH/PHMB, foi traçado um plano experimental variando parâmetros da solução e do sistema de eletrofição, conforme listado na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 Planejamento experimental para eletrofição de mantas de PVOH/PHMB

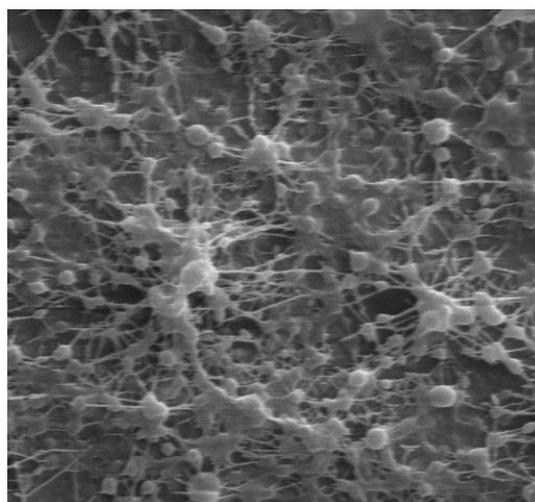
Amostra	Teor de PHMB (%-m da Blenda)	Teor de Polímero (%-m da solução)	Distância Agulha- Coletor (cm)
1-1	10	10	10
1-2	20	10	10
1-3	30	10	10
1-4	40	10	10
1-5	50	10	10
1-6	40	8	10
1-7	50	8	10
1-8	10	12	10
1-9	20	12	10
1-10	40	12	10
1-11	40	10	8

Voltagem aplicada: 25 KV; Taxa de injeção: 0,2 mL.h⁻¹

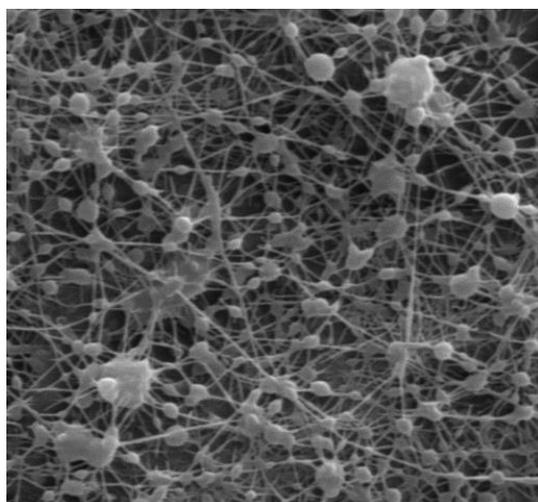
Em todas as condições foram obtidas mantas, porém a inspeção por microscopia eletrônica da varredura demonstrou que os resultados mais promissores foram obtidos com mantas contendo alto teor de PHMB. A Figura 4.37 apresenta as micrografias obtidas para as mantas contendo 10% em massa de polímero em solução.



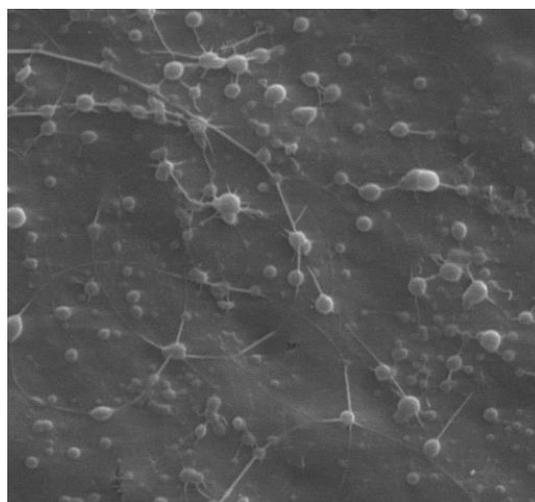
Amostra 1-1 (90/10, 10%, 10 cm)



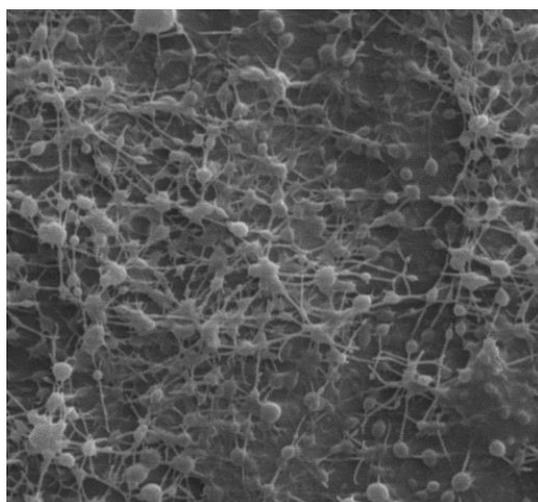
Amostra 1-2 (80/20, 10%, 10 cm)



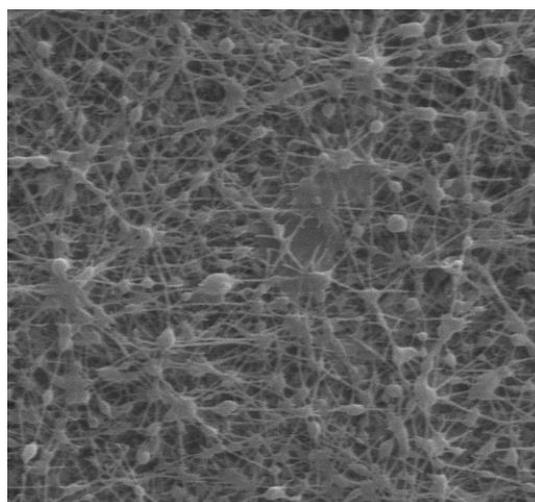
Amostra 1-3 (70/30, 10%, 10 cm)



Amostra 1-4 (60/40, 10%, 10 cm)



Amostra 1-5 (50/50, 10%, 10 cm)



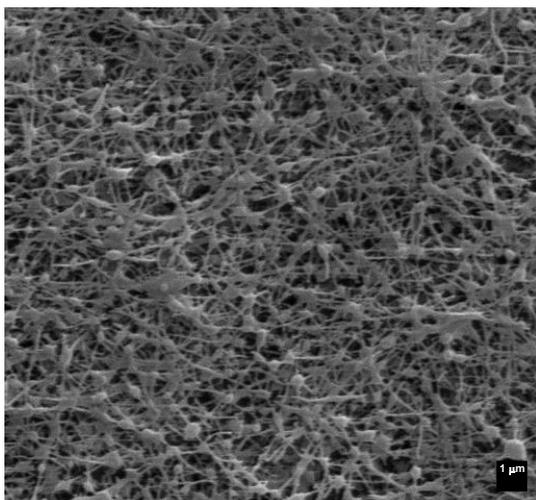
Amostra 1-11 (60/40, 10%, 8 cm)

Figura 4.37 Micrografias das mantas eletrofiadas de PVOH/PHMB contendo 10% em massa de polímero na solução. Ampliação: 5000x

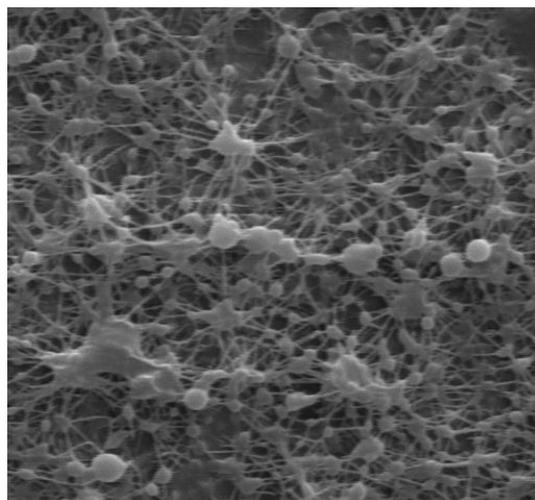
Pelas micrografias pode-se perceber que o aumento do teor de PHMB nas blendas tem como efeito predominante a melhoria da qualidade da manta no quesito formação de fibras, com alguma redução na formação de *beads*. As fibras formadas são da ordem de poucas centenas de nanômetros, e o teor de 40% de PHMB parece ser a melhor condição para formação das fibras, como ilustrado pela micrografia da amostra 1-11. O mais notável, no entanto, é que esta amostra difere da amostra 1-4 apenas pela distância entre ponta e coletor - 10 cm para a amostra 1-4 e 8 cm para a amostra 1-11. Em outras palavras, um aumento de 25% no campo elétrico foi responsável por passar da pior condição experimental para a melhor, todos os demais parâmetros mantidos inalterados.

Aumentando o teor de PHMB aumenta a condutividade (conforme visto na seção 4.3.1) ao mesmo tempo em que reduz a viscosidade (seção 4.3.3). O processo de formação e estabilização do cone de Taylor [88], estrutura da qual são ejetadas as nanofibras em direção ao coletor, depende de um equilíbrio de tensões que é influenciado por estes dois parâmetros (entre outros). Para uma dada estrutura polimérica, há uma faixa ótima de viscosidade que permite a formação de um cone estável, e a condutividade elétrica, associada à capacidade de polarizar a solução polimérica na ponta da agulha, é fator essencial neste equilíbrio [88].

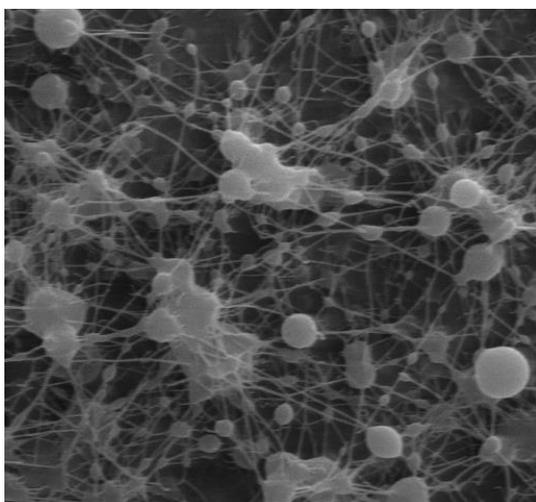
Para uma mesma composição de blenda, a viscosidade da solução pode ser alterada pela variação da concentração total de polímero. A condutividade elétrica também variará, porém de modo menos drástico que a viscosidade. Adição de sal, por exemplo NaCl, permite ajustar a condutividade para manter este parâmetro inalterado; porém o PHMB possui características de polieletrólito, sendo afetado pela força iônica do meio como visto na seção 4.1.2.



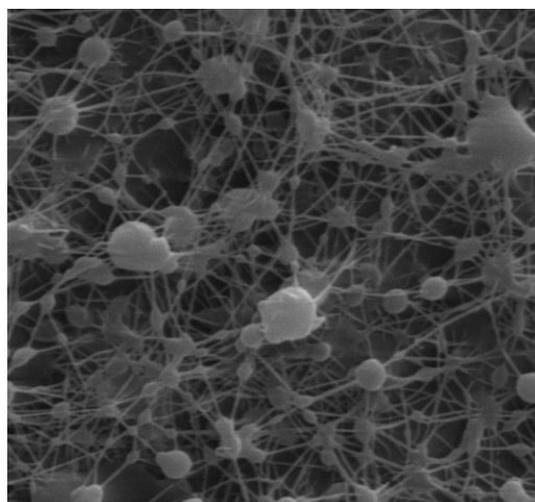
Amostra 1-6 (60/40, 8%, 10 cm)



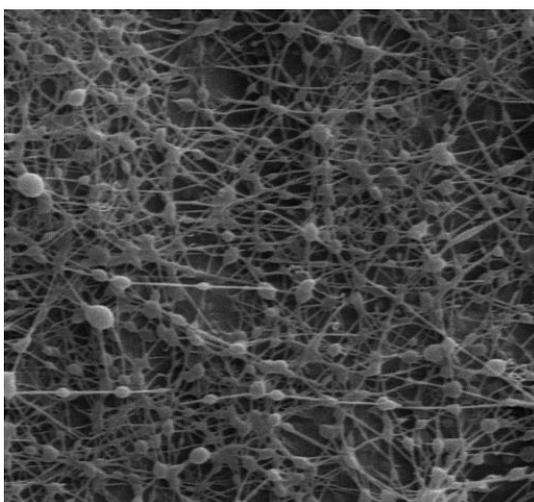
Amostra 1-7 (50/50, 8%, 10 cm)



Amostra 1-8 (90/10, 12%, 10 cm)



Amostra 1-9 (80/20, 12%, 10 cm)



Amostra 1-10 (60/40, 12%, 10 cm)

Figura 4.38 Micrografias das mantas eletrofiadas de PVOH/PHMB contendo 8% e 12% em massa de polímero na solução. Ampliação: 5000x

Por conta da complexidade em se prever o efeito final da adição de sal para ajustar a condutividade, preferiu-se sacrificar o rigor na constância deste parâmetro considerando que a variação da viscosidade é mais significativa que a da condutividade neste caso. Na Figura 4.38 estão ilustradas as micrografias das mantas obtidas variando o teor total de polímero para 8% e para 12% em massa.

O aumento da concentração total de polímero para 12% permitiu uma melhor formação de nanofibras principalmente para altos teores de PVOH, porém a melhor condição no geral foi obtida para a manta com 60/40 de PVOH/PHMB a partir de solução contendo 8% em massa de polímero. Neste caso, o equilíbrio entre viscosidade e condutividade deve estar mais próximo ao ideal para formação de nanofibras deste material. A comparação entre as micrografias das amostras 1-6, 1-4 e 1-10 (8, 10 e 12% em massa de polímero, respectivamente) demonstra que nos extremos (amostra 1-6, menor viscosidade; amostra 1-10, maior condutividade) há melhor formação de fibras. Provavelmente a condição central, 10% de polímero, é viscosa e resistiva demais para permitir um cone de Taylor estável.

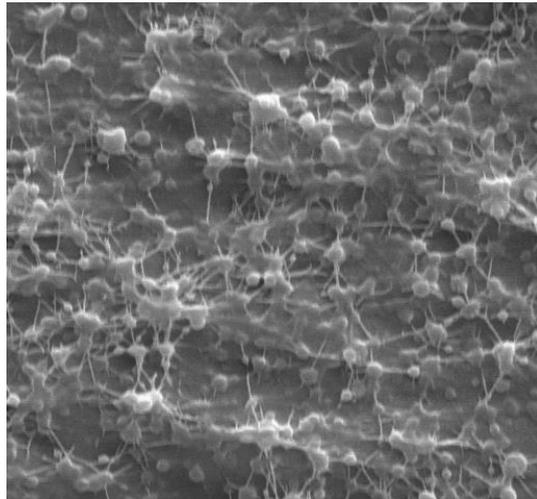
Por outro lado, a comparação entre as amostras 1-4 e 1-11 (2,5 e 3,125 KV.cm^{-1} respectivamente) demonstra que a estabilidade pode ser devolvida ao cone de Taylor simplesmente pelo aumento do campo elétrico; porém, deve-se levar em conta que uma distância mínima deve ser mantida para que haja tempo hábil para evaporação de todo o solvente carregado pela fibra ejetada; a menor distância utilizada neste caso, 8 cm entre ponto e coletor, foi suficiente para completa secagem das fibras formadas.

Para avaliar o efeito do campo elétrico na formação de fibras foi executado um novo planejamento, descrito na Tabela 4.20. A distância agulha-coletor foi reduzida para 8 cm, porém o campo elétrico mantido em 2,5 KV.cm^{-1} (voltagem de 20 KV) ou reduzido para 1,875 KV.cm^{-1} (15 KV, -20%). O teor de polímero em solução foi fixado em 8% em peso, para reduzir a viscosidade das soluções. As micrografias das mantas com 20 e 30% em massa de PHMB estão ilustradas na Figura 4.39, e das mantas com 40 e 50%, na Figura 4.40.

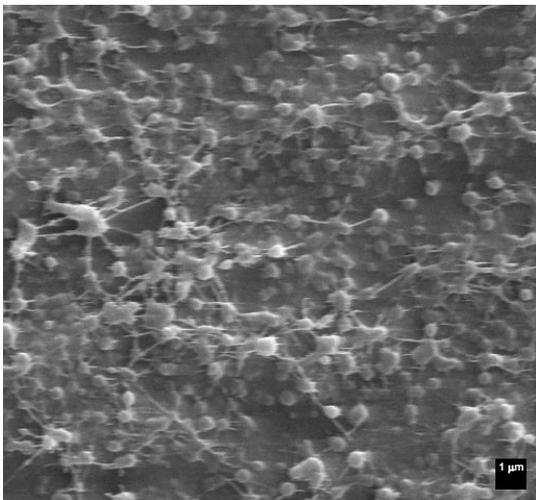
Tabela 4.20 Planejamento experimental para estudo do efeito do campo elétrico na eletrofição de mantas de PVOH/PHMB

Amostra	Teor de PHMB (%-m da Blenda)	Voltagem Aplicada (KV)	Taxa de Injeção (mL.h ⁻¹)
1-12	20	15	0,4
1-13	20	15	0,2
1-14	20	20	0,2
1-15	30	15	0,2
1-16	30	20	0,2
1-17	40	15	0,2
1-18	40	20	0,2
1-19	50	15	0,2
1-20	50	20	0,2

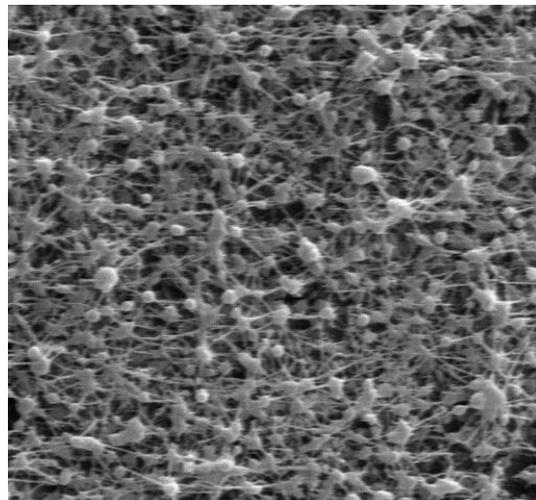
Distância agulha-coletor: 8 cm; Teor de polímero em solução: 8%-m



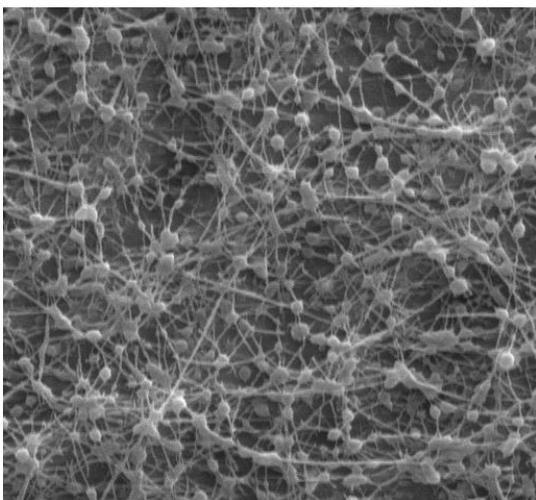
Amostra 1-13 (80/20, 15 KV); Taxa de injeção: 0,4 mL.h⁻¹



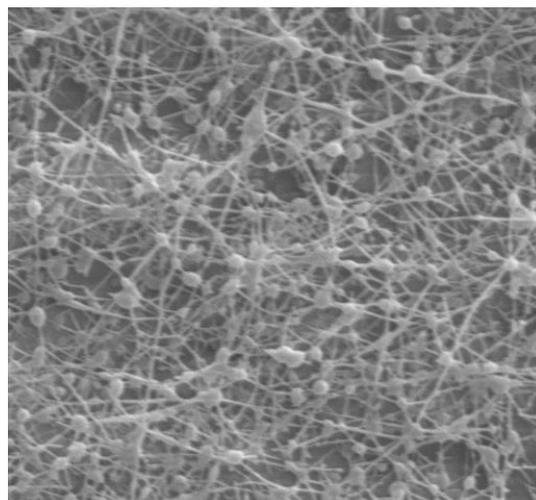
Amostra 1-13 (80/20, 15 KV)



Amostra 1-14 (80/20, 20 KV)



Amostra 1-15 (70/30, 15 KV)



Amostra 1-16 (70/30, 20 KV)

Figura 4.39 Micrografias das mantas eletrofiadas de PVOH/PHMB a 15 e 20 KV contendo 20 e 30% em massa de PHMB. Ampliação: 5000x

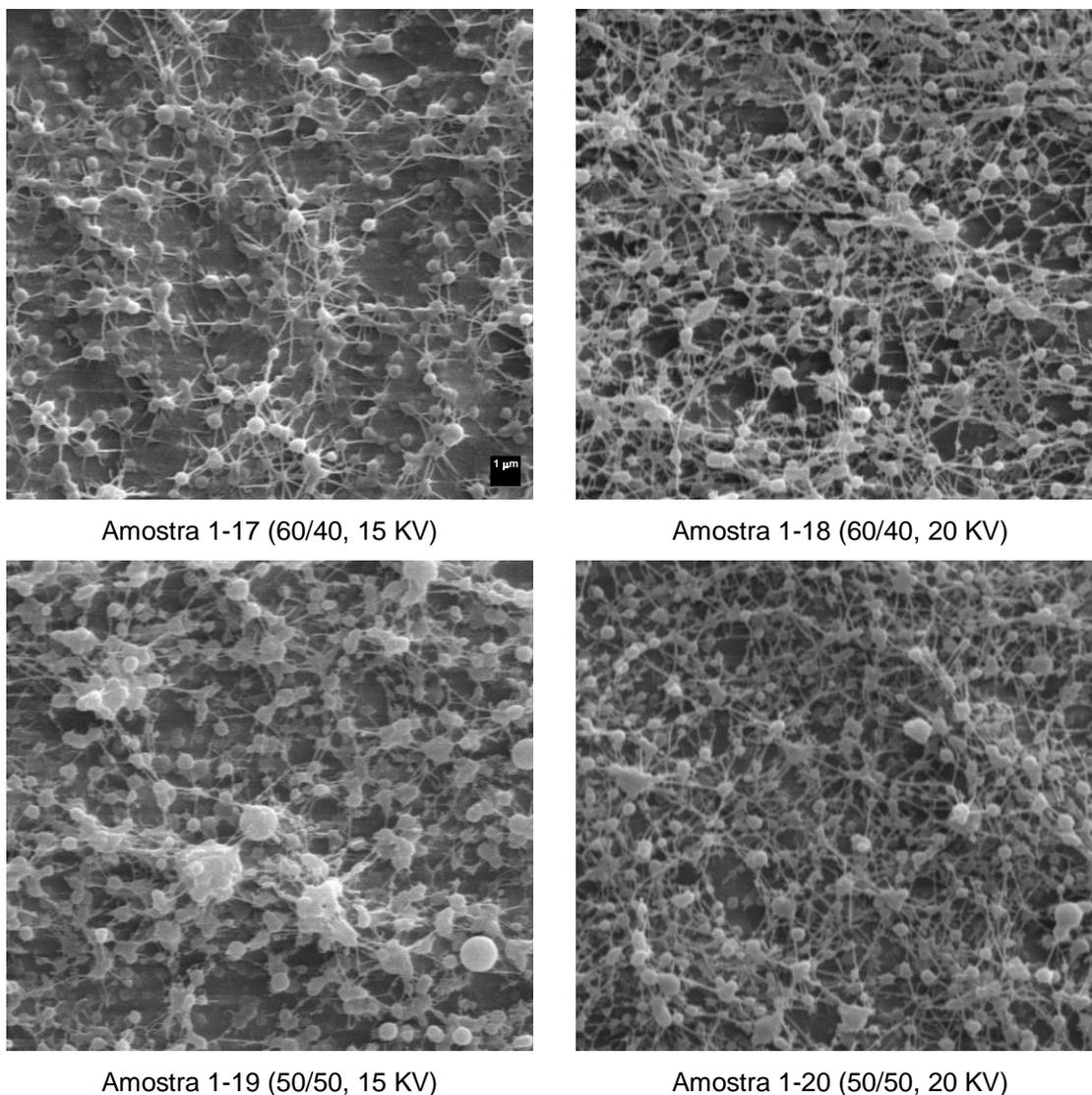
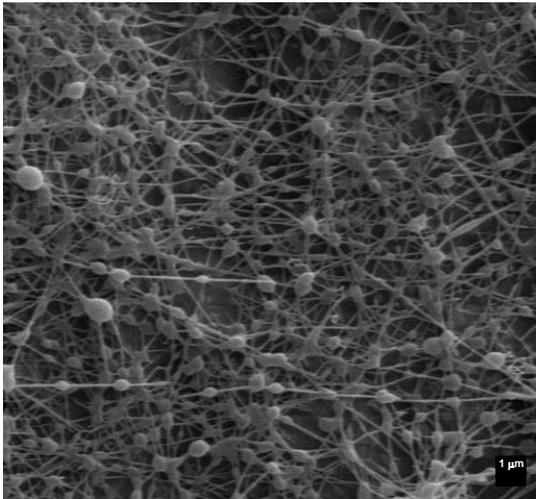
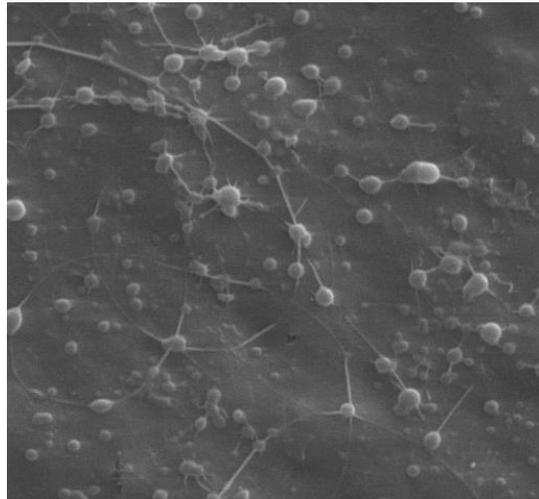


Figura 4.40 Micrografias das mantas eletrofiadas de PVOH/PHMB a 15 e 20 KV contendo 40 e 50% em massa de PHMB. Ampliação: 5000x

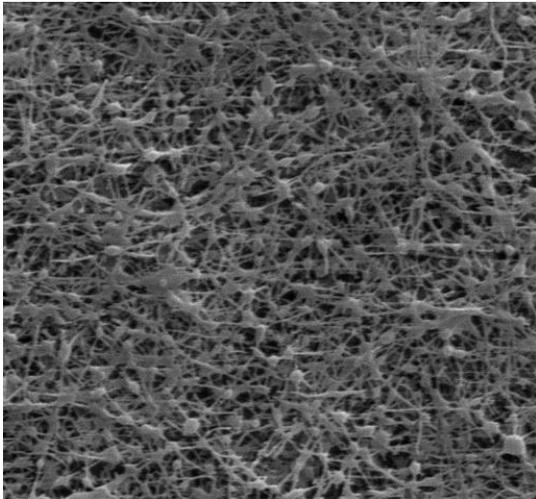
A diminuição do campo elétrico em 20%, no geral, piorou a qualidade das mantas, tanto pela diminuição aparente da quantidade de fibras quanto pelo aumento do tamanho dos *beads*, caso da amostra 1-19. Para a composição 80/20, a mudança na taxa de injeção não causou diferença notável, provavelmente porque o resultado ruim causado pelo baixo campo elétrico encobre qualquer mudança mais sutil causada pelo aumento da taxa de injeção.



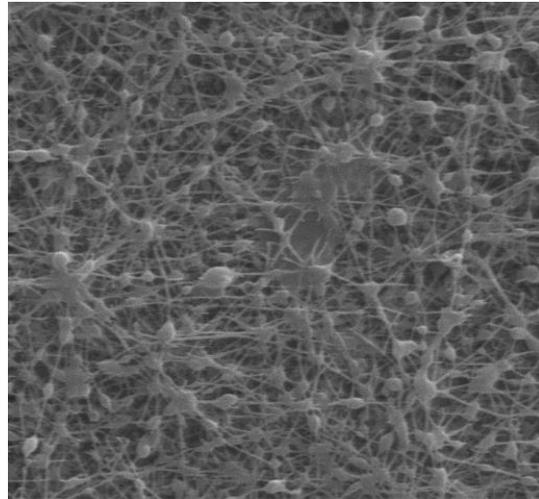
Amostra 1-10 (12%-m, 25 KV, 10 cm)



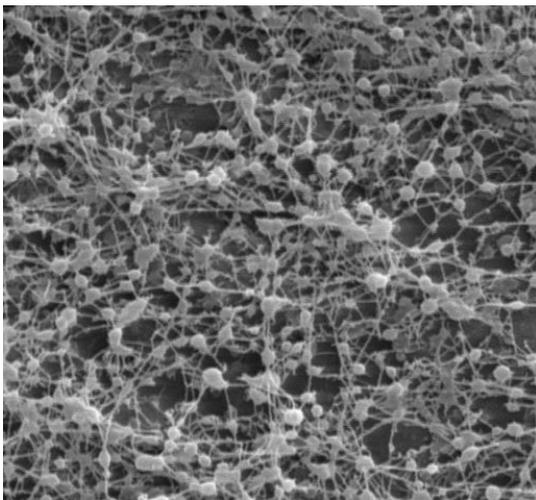
Amostra 1-4 (10%-m, 25 KV, 10 cm)



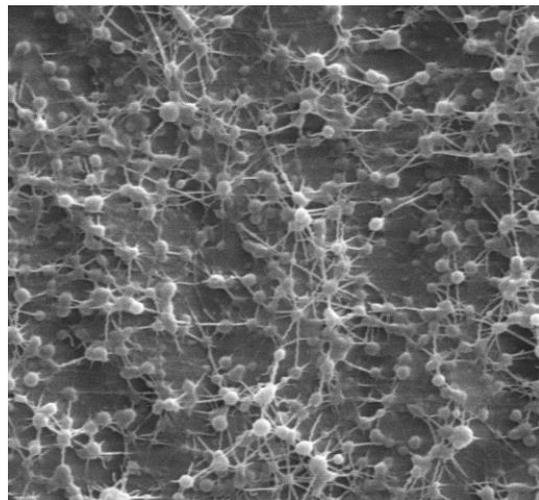
Amostra 1-6 (8%-m, 25 KV, 10 cm)



Amostra 1-11 (10%-m, 25 KV, 8 cm)



Amostra 1-18 (8%-m, 20 KV, 8 cm)



Amostra 1-17 (8%-m, 15 KV, 8 cm)

Figura 4.41 Micrografias das mantas eletrofiadas com 60/40 de PVOH/PHMB preparadas sob diversas condições experimentais. Ampl.: 5000x

Comparando as micrografias para diferentes composições preparadas a 20 KV e 8 cm de separação agulha coletor, temos que nenhuma proporção se sobressai como de qualidade superior. Nos casos anteriores, havia uma tendência da composição 60/40 apresentar melhor qualidade. Para permitir melhor comparação entre as diferentes condições avaliadas, são novamente apresentadas, na Figura 4.41, as micrografias com a composição 60/40 de PVOH/PHMB preparadas sob diferentes condições experimentais.

Percebe-se que a diminuição do campo elétrico tem efeito deletério sobre a qualidade das mantas obtidas. Porém o efeito da concentração de polímero também é notável, e neste caso, o valor intermediário (10%) foi o pior caso; conclui-se que estes efeitos estão fortemente associados e determinam em conjunto a qualidade das fibras, como já discutido previamente. O controle da morfologia deve ser feito através de um ajuste fino da viscosidade e condutividade da solução para que ambos os parâmetros estejam em valores ideais para manter a estabilidade do jato expelido na extremidade do cone de Taylor.

Composições com teores predominantes de PHMB não foram avaliadas porque o interesse neste caso concentrou-se em utilizar o PVOH como matriz para incorporação de PHMB visando aplicações tecnológicas tais como: a liberação controlada deste, em pequenos teores, como biocida em tratamento de feridas e/ou pós-operatório; formação de compostos organometálicos com atividade catalítica; fabricação de mantas termocrômicas, como exemplos. Nestas situações, teores minoritários de PHMB são suficientes, portanto, a melhoria da qualidade das mantas com baixo teor de PHMB é interessante. Pelos resultados obtidos, percebe-se que mais estudos são necessários, mas que tais mantas podem ser viáveis, do modo como estão, como veículos para tratamento em recuperação da pele.

A solubilidade destas mantas é bastante alta: poucos minutos de exposição à água resultam em inchamento e dissolução. Embora este seja um comportamento típico de mantas eletrofiadas de PVOH, é potencializado pela alta solubilidade do PHMB. Isto dificulta a aplicação tecnológica destas mantas,

exigindo que estratégias de aumento da estabilidade, como reticulação química ou física sejam empregadas. Outra possibilidade é o uso de matrizes menos solúveis, porém este desenvolvimento está fora do escopo do presente trabalho.

4.5 Atividade biocida dos filmes

Para comprovar a atividade biocida desta blenda, ensaios de halo de inibição de crescimento de *Escherichia coli* foram realizados com discos das composições 0/100, 40/60, 60/40 e 100/0 de PVOH/PHMB (conforme procedimento descrito na seção 3.6), dos filmes obtidos por evaporação do solvente. Imagens dos halos de inibição podem ser vistos na Figura 4.42. Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** estão listados os valores da largura dos halos obtidos para cada composição.

Tabela 4.21 Dimensão dos halos de inibição das amostras de PVOH/PHMB após 24 horas de incubação sobre cultura de *E. coli*

Disco	Composição PVOH/PHMB	Distância centro do disco à borda externa do halo – média de três medições (mm)	Largura do halo (mm)
1	100/0	Não forma halo de inibição	
2	100/0		
3	100/0		
4	60/40	9,65	2,98
5	60/40	9,33	2,45
6	60/40	9,78	2,14
7	40/60	12,32	2,81
8	40/60	12,77	3,15
9	40/60	11,67	2,50
10	0/100	11,74	1,67
11	0/100	-	-
12	0/100	12,53	1,50

Todas as amostras apresentaram halo de inibição do crescimento, exceto para o PVOH puro, que não apresentou halo de inibição. Este resultado, já esperado, demonstra que a atividade biocida do PHMB não é inibida quando este é misturado com PVOH, este último não apresentando qualquer sinal de atividade bactericida ou bacteriostática. A composição 60/40, com menor teor de PHMB dentre as testadas, apresenta maior razão média entre a largura do halo de inibição em relação ao diâmetro da amostra - 0,263 mm/mm – contra 0,230 para a blenda 40/60 e 0,130 para o PHMB puro. A queda na razão para o aumento do teor de PHMB decorre não da redução do halo de inibição, mas do significativo inchamento dos filmes conforme aumenta o teor de PHMB, claramente perceptível pelas medidas da dimensão do raio do disco, obtidas a partir da **Erro! Fonte de referência não encontrada..** Para teores muito baixos de PHMB, muito provavelmente o inchamento será muito menor, e razão largura do halo pelo diâmetro total será maior.

Ainda mais significativo é o resultado de um ensaio mais exigente realizado, também com resultado positivo: os discos da blenda foram aplicados ao meio de cultura por 10 minutos, depois removidos, deixando apenas uma pequena marca de material difundido no gel de cultura. Após incubação, o halo de inibição formado foi comparável ao obtido para as culturas com os discos de polímero mantidos sobre o gel.

Este último resultado indica que a difusão do PHMB é bastante rápida, bastando apenas alguns minutos de contato para obter praticamente todo o efeito biocida observável. Considerando a fraca interação do PHMB com o PVOH, determinada pelos estudos já apresentados, este resultado é coerente e demonstra que o controle da liberação de PHMB exige um ajuste fino da interação com o polímero matriz de modo a tornar sua difusão mais lenta e dependente da solubilização gradual da matriz.

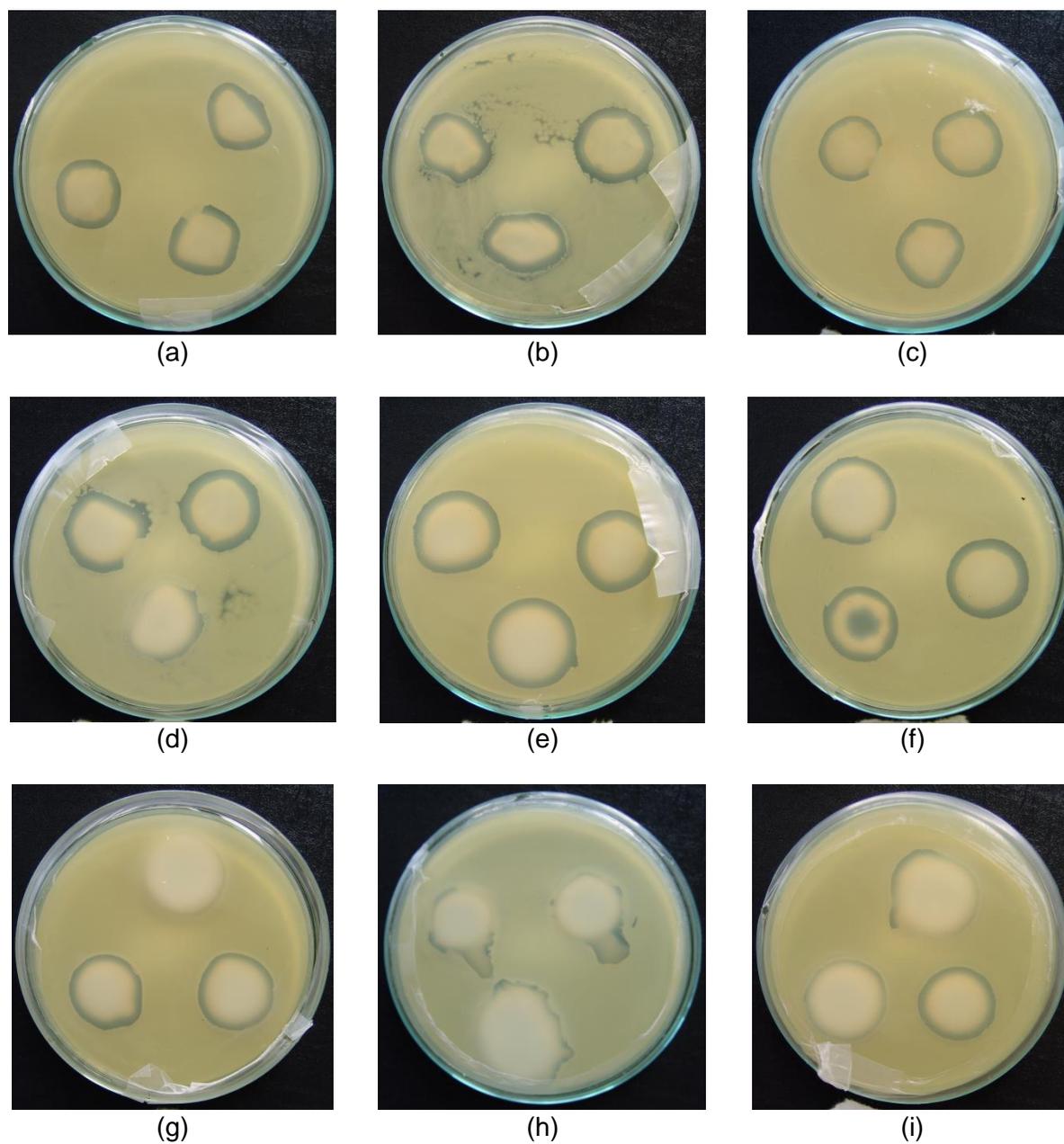


Figura 4.42 Halos de inibição nas culturas de *E. coli* para as blends: (a-c) PVOH 60/40 PHMB; (d-f) PVOH 40/60 PHMB e (g-i) PHMB puro.

4.6 Discussão geral

As propriedades físico-químicas do PHMB são muito dependentes da natureza do contraíon. Sua natureza anfifílica, dada pela alternância de grupos hidrofílicos biguanida com grupos hidrofóbicos hexametileno, tornam-o um surfactante típico em muitos aspectos. Porém, a natureza básica do grupo

biguanida e sua capacidade quelante conduzem a propriedades únicas que podem ser exploradas em aplicações não típicas para este material.

Soluções diluídas em água possuem capacidade tamponante e formam micelas que são influenciadas pela força iônica e temperatura do meio. A capacidade quelante para metais de transição permite tanto a obtenção de complexos estáveis em água e no estado sólido (Cu, Ni, Co, Mn) quanto complexos instáveis que se decompõem em precipitados metálicos nanoparticulados (Ag, Fe), dependendo das condições particulares da solução. As propriedades do material em solução e no estado sólido indicam que a solvatação por água é característica chave para determinação de muitas propriedades; a água interage fortemente com o cloreto e dita variações de diversas propriedades, inclusive coordenação molecular dos complexos com metais de transição.

Para estudar o comportamento de PHMB no estado sólido, foi utilizado PVOH com alto grau de hidrólise como sistema modelo, com a intenção de simular o ambiente hidroxilado do PHMB em solução aquosa ou alcoólica. De modo geral, observa-se miscibilidade dos polímeros no estado sólido. PHMB parece cristalizar-se incluso no PVOH considerand a interação observada entre os polímeros e a distorção leve observada na célula unitária do material.

O comportamento da blenda em solução é bastante coerente com o resultado observado no estado sólido: há mistura homogênea dos materiais, com fraca interação entre os polímeros. Ocorre a formação de aglomerados com diâmetro hidrodinâmico exponencialmente propocional à fração volumétrica das fases. As demais propriedades são diretamente relacionadas com esta morfologia, como a condutividade elétrica e a viscosidade.

Para a composição 20/80 de PVOH/PHMB, na qual algumas propriedades afastam-se do comportamento regular: a relação entre viscosidade da solução e volume hidrodinâmico das partículas dispersas desvia-se do comportamento de Lei de Potências. Nesta composição a proporção entre hidroxilas do PVOH e cloretos, contraíons do PHMB,

aproxima-se de 1:1 em mol, ou seja, há suficiente disponibilidade de íons cloreto com capacidade de interagir com o PVOH de maneira particularmente forte, levando a modificações do comportamento observado em outras composições.

A maior interação das hidroxilas com o cloreto implica menor interação destes grupos com a água solvente quando a partícula está em solução, resultando em menor viscosidade para um dado volume hidrodinâmico; e diminui a temperatura de transição vítrea por forçar a estruturação do PVOH ao redor do contraíon cloreto, numa situação em não há viabilidade numérica para coordenar completamente os contraíons com hidroxilas do polímero. Por esta razão, mais moléculas de água devem ser aprisionadas no material, forçando a plastificação, o aumento do volume livre.

Para a blenda 40/60 ocorre o oposto; neste caso há hidroxilas suficientes para coordenar os íons cloreto em sua configuração mais estável e assim criar um ambiente onde os grupos biguanida protonados estão imersos em um “bom solvente”, mesmo estando no estado sólido. Com cadeias muito curtas de PHMB sendo capazes de se empacotar dentro de cristalitos de PVOH, ocorre a formação de cristais defeituosos, por causa das inclusões de material estranho. O impacto destes defeitos é direto, sendo perceptível pela redução das temperaturas de fusão e cristalização das blendas.

A mistura com PVOH não altera a capacidade de PHMB de atuar como biocida, como avaliado em experimentos de formação de halo de inibição de crescimento de *Escherichia coli* em meio de cultura; também não impede que ambos os materiais inchem e solubilizem em água fria. Em particular para o PVOH com alto grau de hidrólise, que é insolúvel em água fria, a presença do PHMB quebra a rede tridimensional de interações de hidrogênio que mantém a cristalinidade do polímero em água fria, e assim age como um plastificante que facilita tanto a destruição do cristal quanto a fusão cristalina. Em solução, também previne a agregação do PVOH por se emaranhar com as cadeias deste e impedir o empacotamento por interações de hidrogênio.

A miscibilidade da blenda no estado sólido amorfo, na ausência de água, é confirmada pela presença de uma única temperatura de transição vítrea que é menor que a temperatura calculada por lei de misturas para todas as composições, ou seja, as cadeias dos distintos polímeros interagem entre si, porém fracamente, o que leva a uma mistura aleatória com alto volume livre conservado e, conseqüentemente, alta capacidade de reter água nos interstícios intermoleculares por interação de hidrogênio. A miscibilidade da blenda ocorre essencialmente pelo aumento da entropia associada à mistura dos materiais, porém para composições próximas da razão 7:1 de hidroxilas para cloreto, a contribuição entálpica nas interações torna-se significativa, levando ao aumento relativo da T_g em relação às demais composições.

A capacidade quelante de metais do PHMB e do PVOH é mantida após a mistura dos polímeros, porém a estrutura do complexo formado vai depender do balanço molar da blenda, tendendo à maior complexação com o PHMB pela maior força de ligação do grupo amina em relação ao grupo hidroxila. Aumento extra da força de ligação advém da estrutura planar conjugada do grupo biguanida quando ligado como quelante bidentado, como visto na complexação de cobre e de níquel. O cromotropismo de complexos de cobre com PHMB na blenda com PVOH, sem sofrer influência deste último, reforça a característica de solvente no estado sólido do PVOH em relação ao PHMB, na medida em que as propriedades do material no estado amorfo sólido são muito similares às propriedades do mesmo em solução.

Nanofibras eletrofiadas de PVOH/PHMB puderam ser obtidas com sucesso para diferentes composições da blenda, porém a composição com melhor controle morfológico, dentre as condições avaliadas, foi a de 60/40 em massa de PVOH/PHMB. Provavelmente o balanço entre condutividade elétrica da solução e viscosidade foi o fator determinante para o melhor desempenho nesta composição. O uso de PHMB em mantas eletrofiadas possui perspectiva tecnológica relevante, pois este polímero apresenta propriedade biocida aliada à baixa toxicidade para uso externo, por exemplo, como coadjuvante na cicatrização de ferimentos. Há um longo histórico de uso com sucesso do

PHMB como germicida para pós-operatório, inclusive com diversos produtos comercialmente disponíveis. Tais produtos tipicamente usam mantas de polímeros sintéticos ou algodão, embebidos em PHMB. Esta forma de aplicação resulta em liberação rápida e não controlada do polímero, exigindo troca constante das mantas.

A incorporação em mantas eletrofiadas pode permitir controle mais preciso do processo de erosão da manta e liberação do agente germicida, e a biocompatibilidade do PVOH é uma característica adicional importante na medida em que minimiza riscos de reações alérgicas ou inflamatórias. A solubilidade elevada das mantas na presença de água resulta do efeito do PHMB sobre a estrutura do PVOH, elucidado neste trabalho, e aponta para a necessidade de ajustar o teor de PHMB para que não ocorra quebra extensiva do retículo de interações de hidrogênio que confere resistência à dissolução rápida do polímero pela água; aponta também que, por este mesmo motivo, as mantas devem ser confeccionadas utilizando como base PVOH com alto grau de hidrólise, o mais próximo possível de 100%, para permitir maior margem de ajuste da solubilização e liberação do componente ativo, PHMB neste caso.

A capacidade do PHMB em mediar a síntese de nanopartículas, como evidenciado para ferro e principalmente para prata, indica a possibilidade de fabricação de nanoestruturas híbridas polímero-metal haja vista a possibilidade comprovada de construção de filmes automontados e nanofibras utilizando PHMB como material base.

5 CONCLUSÕES

Como verificado experimentalmente através da correlação das técnicas de espalhamento de luz dinâmico, reometria de torque, condutividade elétrica, espectroscopia de infravermelho próximo, difração de raios-x e calorimetria diferencial exploratória, hidrocloreto de poli(hexametileno biguanida), PHMB, pode ser utilizado como material para formação de filmes a partir de soluções aquosas ou a partir de solventes orgânicos com alta constante dielétrica e capazes de interação por hidrogênios. Tais filmes possuem baixa resistência mecânica mesmo à manipulação manual, por conta da natureza oligomérica do PHMB comercial, e são essencialmente amorfos. Dados de DSC e DRX indicam que há possibilidade de induzir cristalinidade no material através de tratamento térmico em faixa adequada de temperatura.

Estudos de complexação do polímero com metais de transição em solução, sondados por espectroscopia de UV/Vis, determinaram que complexos bidentados são formados com o polímero de modo similar ao que ocorre com a biguanida monomérica. Algumas propriedades muito particulares, como cromotropismo, apresentam-se tais quais observadas em compostos não poliméricos. Sob certas condições experimentais, pode ocorrer a decomposição controlada do complexo induzindo a formação de nanopartículas metálicas, como demonstrado para formação de nanopartículas de prata e de hematita (α -Fe₂O₃).

As propriedades do polímero sólido e em solução são muito dependentes da presença de água e do teor relativo desta por causa da interação das hidroxilas com o contraíon cloreto. A substituição da água por outros solventes hidroxilados pouco afeta o comportamento do polímero quando respeitado o limite de solubilidade em cada solvente, como verificado por espectroscopia de UV/Vis e de fluorescência. Por simulação computacional correlacionada com os resultados espectroscópicos experimentais, confirmou-se que a solvatação do PHMB em água ocorre preferencialmente no contraíon cloreto, e que o PHMB é um doador de prótons quando da interação de hidrogênio entre o grupo biguanida e o solvente.

O uso de poli(álcool vinílico), PVOH, com grau de hidrólise > 99% resultou na formação de blenda miscível no estado amorfo, com comportamento que varia em função da composição. A interação hidroxila-cloreto também é dominante na determinação das propriedades no estado sólido, como verificado pelos resultados de análise térmica. Composições onde a razão de hidroxila para cloreto se aproxima de 7:1 causam alterações significativas das propriedades térmicas do material, como determinado por DSC, indicando maior empacotamento das cadeias entre o PVOH e o PHMB e menor influência da água. A blenda apresentou comportamento de miscibilidade para todas as composições testadas, sendo cristalizável essencialmente na estrutura monoclinica do PVOH com alguma distorção. Mistura do PHMB com PVOH não altera propriedades típicas do grupo biguanida que conferem ao PHMB características industrialmente interessantes, tais como a propriedade biocida ou a capacidade quelante de metais de transição, conforme determinado experimentalmente pela complexação de metais pela blenda mantendo as características típicas do PHMB puro, e pelos ensaios de halo de inibição de crescimento microbiano.

Mantas eletrofiadas das blendas com predominância de PVOH puderam ser preparadas em condições típicas a partir de soluções aquosas, e o ajuste dos parâmetros de processo demonstrou que a qualidade das mantas formadas, medida pela presença majoritária de nanofibras em relação a *beads*, pode ser ajustada e otimizada pelo balanço cuidadoso de viscosidade e condutividade da solução, visando obter máxima estabilidade do jato formado na extremidade do cone de Taylor. *Beads* de no máximo 1 micrômetro e fibras menores de 200 nm de diâmetro foram produzidas para todas as composições avaliadas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

São feitas a seguir sugestões de trabalhos futuros com base no conhecimento desenvolvido após a pesquisa realiza nesta tese de doutoramento.

- Estudo detalhado da estrutura eletrônica de PHMB em diferentes solventes, *in situ* e *in silico*, para aprimorar o entendimento dos processos de protonação/desprotonação, transferência de carga, conjugação e interação polímero-solvente;
- Aprimoramento da determinação da concentração micelar crítica de PHMB em água, em função da temperatura, força iônica e pH; determinação dos parâmetros de solubilidade de Hansen em solventes inorgânicos após troca do contraíon;
- Determinação da razão guanidina/biguanida em PHMB antes e após tratamento térmico em diferentes temperaturas, para determinar a cinética de quebra de cadeia; determinação da cristalizabilidade;
- Aplicação de PHMB na síntese de nanoestruturas metálicas e de óxidos, puros e mistos;
- Tratamento térmico das blendas de diferentes composições e temperaturas para estudar a cinética de cristalização;
- Estudo da formação de complexos metálicos mistos de (PHMB,PVOH) com metais de transição e efeito destes metais na cristalinidade;
- Aprimoramento das fibras obtidas por eletrofiação através da otimização dos parâmetros de processo;
- Obtenção de mantas de solubilidade controlada, através do uso de teores muito reduzidos de PHMB incorporado em PVOH com grau de hidrólise >99%, e avaliação destas mantas em situações reais de uso para confirmação da eficácia no tratamento de ferimentos e pós-operatório.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] COAKLEY, K. M. et al. Enhanced Hole Mobility in Regioregular Polythiophene Infiltrated in Straight Nanopores. **Advanced Functional Materials**, 15, 2005. 1927-1932.
- [2] UTRACKI, L. A. (Ed.). **Polymer Blends Handbook**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [3] CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. 5a. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- [4] DECHER, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. **Science**, 277, n. 5330, 29 Agosto 1997. 1232-1237.
- [5] PAULA, G. F. **Desenvolvimento de Filmes Nanoestruturados de Polímeros Condutores Aplicados a Sensores Gustativos para Avaliação de Cafés**. Dissertação de Mestrado. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2005. 116 p.
- [6] PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C.; OLIVEIRA JR, O. N. Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações. **Química Nova**, São Paulo, 24, n. 2, Março/Abril 2001. 228-235.
- [7] ELSCHNER, A. et al. **PEDOT Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2011.
- [8] ARCH CHEMICALS, INC. **Vantocil™ IB Antimicrobial-Technical Information Bulletin**. Cheshire, CT, USA. 2005.
- [9] CORREA, A. A. et al. **Língua eletrônica para café usando sensores de PHMB/PEDOT-PSS, PHMB/Ftalocianina e microeletrodo sem filme**. Anais da 30a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia: [s.n.]. 2007.

- [10] MATTOSO, L. H. C. **Desenvolvimento do Sistema Sensor Língua Eletrônica para Avaliação de Qualidade de Café**. EMBRAPA Instrumentação. São Carlos. 2004. (Processo CNPq 504276/2004-2).
- [11] KHALED, M. et al. Novel Antimicrobial Polyelectrolytes Nanofilm Coatings Using the Layer By Layer Technique. **The Open Nanomedicine Journal**, 1, 2008. 1-4.
- [12] BRITZ, J.; MEYER, W. H.; WEGNER, G. Poly(alkylene biguanides) as proton conductors for high-temperature PEMFCs. **Advanced Materials**, 22, 2010. E72-E76.
- [13] BALDWIN, E. A. et al. Electronic Noses and Tongues: Applications for the Food and Pharmaceutical Industries. **Sensors**, 11, 2011. 4744-4766.
- [14] RIUL JÚNIOR, A. et al. **Sensor à base de plásticos condutores e lipídios para avaliação de paladar de bebidas**. (BR) PI0103502-9, 21 fev. 2001.
- [15] VENÂNCIO, E. C. et al. **Sensor para análise de misturas por seletividade global e seu uso em sistema sensorial**. (BR) PI0200409-7, 30 jan. 2002.
- [16] FAPESP. Degustação Virtual. **Pesquisa FAPESP**, São Paulo, n. 73, Março 2002.
- [17] BALL, P. Electronic tongue has good taste. **Nature**, 9 January 2002.
- [18] WIZIACK, N. K. L. **Desenvolvimento de Sistemas Multissensoriais Híbridos, Língua e Narizes Eletrônicos para a Avaliação de Combustíveis**. **Setembro de 2010. 159 p.** [S.I.]: Tese (Doutorado). Escola Politécnica de Engenharia - Universidade de São Paulo, São Paulo, setembro de 2010.
- [19] RIUL JÚNIOR, A. et al. Artificial Taste Sensor: Efficient Combination of

Sensors Made from Langmuir–Blodgett Films of Conducting Polymers and a Ruthenium Complex and Self-Assembled Films of an Azobenzene-Containing Polymer. **Langmuir**, v. 18, n. 1, p. 239–245, 2002.

- [20] BRUGNOLLO, E. D. et al. Fabrication and characterization of chemical sensors made from nanostructured films of poly(o-ethoxyaniline) prepared with different doping acids. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 3274-3281, 2008.
- [21] BRAGA, G. S. et al. Influence of the deposition parameters on the morphology and electrical conductivity of PANI/PSS self-assembled films. **Journal of Materials Science and Engineering C**, v. 28, p. 555-562, 2008.
- [22] MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. The concept of secondary doping as applied to polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 65, n. 1-2, p. 103-116, 1994.
- [23] CHIECHEL, R. C.; SONMEZ, G.; WUDL, F. A Robust Electroactive n-Dopable Aromatic Polyketone. **Advanced Functional Materials**, 15, n. 3, Março 2005. 427-432.
- [24] RANGER, M.; RONDEAU, D.; LECLERC, M. New Well-Defined Poly(2,7-fluorene) Derivatives: Photoluminescence and Base Doping. **Macromolecules**, 30, 1997. 7686-7691.
- [25] RANGER, M.; LECLERC, M. Development of base-dopable polymers, 101, n. 1, 1999. 48-51.
- [26] KOL MEH, G.; SCHOPF, G. **Polythiophenes - Electrically Conductive Polymers**. Berlin: Springer, 1997.
- [27] STOLLER, M. D. et al. Graphene-Based Ultracapacitors. **Nano Letters**, 8, n. 10, 2008. 3498-3502.
- [28] PAULA, G. F.; NETTO, G. I.; MATTOSO, L. H. C. **Filmes automontados**

- de PHMB/PEDOT:** PSS para sensores eletroquímicos de paladar. V Workshop da Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio. São Carlos: [s.n.]. 2009.
- [29] PEREIRA, R. C. T. et al. **Studies about an ET using PANI/phthalocyanine and PHMB/phthalocyanine sensors for GQ of coffee.** Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais. Guarujá: SBPMat. 2008.
- [30] FERREIRA, E. J. et al. Random subspace method for analysing coffee with electronic tongue. **Electronics Letters**, 43, n. 21, 2007. 1138-1139.
- [31] ROSE, F. L.; SWAIN, G. **Polymeric Diguanydes.** GB 702,268, 13 Janeiro 1954.
- [32] MAKŠIĆ, Z. B.; KOVAČEVIĆ, B. Absolute Proton Affinity of Some Polyguanides. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 65, n. 11, p. 3303-3309, 2000.
- [33] MCGHEE, D. L. **Antimicrobial Lubricious Coatings.** US 20080085949 A1, 31 out. 2007.
- [34] ZHANG, Y.; JIANG, J.; CHEN, Y. Synthesis and antimicrobial activity of polymeric guanidine and biguanidine salts. **Polymer**, v. 40, p. 6189–6198, 1999.
- [35] RATHKE, B. Ueber die Einwirkung von Phenylsenföl auf Diphenylguanidin. **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, v. 12, n. 1, p. 774-776, 1879.
- [36] KURZER, F.; PITCHFORK, E. D. The chemistry of biguanides. In: _____ **Biguanides.** Berlin/Heidelberg: Springer, v. 10, 1968. p. 375-472.
- [37] RÂY, P. Complex compounds of biguanides and guanylureas with metallic elements. **Chemical Reviews**, v. 61, n. 4, p. 313-359, 1961.

- [38] MAYER, S. et al. An expedient and facile one-step synthesis of a biguanide library by microwave irradiation coupled with simple product filtration. Inhibitors of dihydrofolate reductase. **Journal of Combinatorial Chemistry**, v. 6, n. 5, p. 776-782, 2004.
- [39] EAST, G. C.; MCINTYRE, J. E.; SHAO, J. Polybiguanides: synthesis and characterization of polybiguanides containing hexamethylene groups. **Polymer**, v. 38, n. 15, p. 3973-3984, 1997.
- [40] HUTHMACHER, K. et al. **Method of preparing 1,6-di(N3-cyano-N1-guanidino)hexane**. US 5041655, 6 Settembre 1988.
- [41] WEINBERG, E. D. Antimicrobial Activities of Biguanide. **Annals of the New York Academy of Sciences**, 1968, v. 148, n. 3, p. 587-600.
- [42] IKEDA, T. et al. Spectroscopic Studies on the Intereaction of Polymeric In-Chain Biguanide Biocide with Phospholipid Membranes as Probed by 8-anilinenaphtalene-1-sulfonate. **Bulletin of Chemical Society of Japan**, v. 58, p. 705-709, 1958.
- [43] LODISH, H. et al. **Molecular Cell Biology**. 5th. ed. New York: W.H. Freeman & Company, 2008.
- [44] ALLEN, M. J.; WHITE, G. F.; MORBY, A. P. The response of *Escherichia coli* to exposure to the biocide polyhexamethylene biguanide. **Microbiology**, v. 152, n. 4, p. 989-1000, 2006.
- [45] ALLEN, M. J.; MORBY, A. P.; WHITE, G. F. Cooperativity in the binding of the cationic biocide polyhexamethylene biguanide to nucleic acids. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 318, p. 397-404, 2004.
- [46] EUROPEAN CHEMICALS AGENCY. **CLH report—Proposal for Harmonised Classification and Labeling; Substance Name: Polyhexamethylene biguanide or Poly(hexamethylene) biguanide**

hydrochloride or PHMB. European Chemicals Agency. France. 2010. Disponível em http://echa.europa.eu/doc/consultations/cl/clh_axrep_france_phmb.pdf (acessado em 20/02/2010).

- [47] FRANZIN, M. **Biguanida Polimérica Versatilidade e Diversificação em um só Produto**. Arch Química Brasil Ltda. Salto, p. 11. 2004.
- [48] ABAD-VILLAR, E. M. et al. Determination of chlorhexidine digluconate and polyhexamethylene biguanide in eye drops by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection. **Analytica Chimica Acta**, v. 561, p. 133-137, 2006.
- [49] O'MALLEY, L. P. et al. characterization of the biocide polyhexamethylene biguanide by matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, p. 4928–4936, 2006.
- [50] ALBERT, M. et al. Structure-Activity Relationships of OligoguanidinessInfluence of Counterion, Diamine, and Average Molecular Weight on Biocidal Activities. **Biomacromolecules**, 4, 2003. 1811-1817.
- [51] LOHMANN & RAUSCHER GMBH & CO. **Suprasorb® XPHMB Antimicrobial HydroBalance Antimicrobial HydroBalance**. Postfach, p. 8. 2004.
- [52] GILLIVER, S. PHMB: a well-tolerated antiseptic with no reported toxic effects. **Journal of Wound Care**, v. Activa Healthcare Supplement, p. 9-14, 2009.
- [53] ROTH, B.; BRILL, F. H. H. Polihexanide for Wound Treatment - How It Began. **Skin Pharmacology and Physiology**, v. 3, n. Supplement 1, p. 4-6, 2010.

- [54] EBERLEIN, T.; ASSADIAN, O. Clinical Use of Polihexanide on Acute and Chronic Wounds for Antisepsis and Decontamination. **Skin Pharmacology and Physiology**, v. 23, n. Supplement 1, p. 45-51, 2010.
- [55] TANZER, J. M.; SLEE, A. M.; KAMAY, B. A. Structural Requirements of Guanide, Biguanide, and Bisbiguanide Agents for Antiplatelet Activity. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, v. 12, n. 6, p. 721-729, 1977.
- [56] ROSIN, M. et al. Effect of a polyhexamethylene biguanide mouthrinse on bacterial counts and plaque. **Journal of Clinical Periodontology**, v. 28, p. 1121-1126, 2001.
- [57] ANDERSON, K. B. et al. The Structure of Biguanide Complexes of Boron. **Polyhedron**, v. 14, n. 9, p. 1149-1153, 1995.
- [58] GELBARD, G.; VIELFAURE-JOLY, F. Polynitrogen strong bases as immobilized catalysts. **Reactive & Functional Polymers**, v. 48, p. 65-74, 2001.
- [59] BRITZ, J.; MEYER, W. H.; WEGNER, G. Poly(alkylene biguanides) as Proton Conductors for High-Temperature PEMFCs. **Advanced Material**, v. 22, p. E72-E76, 2010.
- [60] ROWHANI, T.; LAGALANTE, A. F. A colorimetric assay for the determination of polyhexamethylene biguanide in pool and spa water using nickel–nioxime. **Talanta**, v. 71, p. 964–970, 2007.
- [61] PAL, S. et al. Synthesis of Highly Antibacterial Nanocrystalline Trivalent Silver Polidiguanide. **Journal of American Chemical Society**, v. 131, p. 16147–16155, 2009.
- [62] TOLEDO, R. A. et al. **Utilização do microeletrodo de Au modificado com PHMB para análise de metil paration**. III Workshop da Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio. Londrina: [s.n.]. 2007.

- [63] IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**. 2nd. ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.
- [64] ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. Hoboken: Wiley, 2008.
- [65] XU, X. S. et al. Optical properties and magnetochromism in multiferroic BiFeO₃. **Physical Review B**, v. 79, p. 134425 1-4, 2009.
- [66] ZHANG, G. et al. Polymorphism and Reversible Mechanochromic Luminescence for Solid-State Difluoroboron Avobenzene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, p. 2160–2162, 2010.
- [67] DYBKO, A. et al. Comparison of two thermochromic solutions for fibre optic temperature. **Sensors and Actuators A Physical**, v. 76, p. 203–207, 1999.
- [68] CRANO, J. C.; GUGLIEMETTI, R. J. (Eds.). **Organic Photochromic and Thermochromic Compounds**. New York: Kluwer Academic Publishers, v. 1, 2002.
- [69] BHATTACHARYA, R. et al. Synthesis, crystal structure and thermochromism of benzimidazolium tetrachlorocuprate: (C₇H₇N₂)₂[CuCl₄]. **Polyhedron**, v. 21, n. 25-26, p. 2561-2565, 2002.
- [70] CHANGYUN, C. et al. Solid-State Synthesis of a Thermochromic Compound. **Journal of Chemical Education**, v. 77, n. 9, p. 1206, 2000.
- [71] FABBRIZZI, L.; MICHELONI, M.; PAOLETTI, P. Thermochemical Consequences of A Delocalization in Metal-Biguanide Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 17, n. 2, p. 494-495, 1978.
- [72] GOODSHIP, V.; JACOBS, D. Polyvinyl Alcohol: Materials, Processing and Applications. **Rapra Review Reports**, 16, n. 12, 2005.

- [73] ZHOU, Z. M. et al. Synthesis Characterization and Miscibility of Polyvinyl Butyrals of Varying Vinyl Alcohol Contents. **Turkish Journal of Chemistry**, 21, 1997. 229 - 238.
- [74] COSTA, R. G.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H. C. Morphological and photocatalytic properties of PVA/TiO₂ nanocomposite fibers produced by electrospinning. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 10, n. 8, 2010. 5144-5152.
- [75] MEDEIROS, E. S. et al. Electrospun Nanofibers of Poly(vinyl alcohol) Reinforced with Cellulose Nanofibrils. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, 2, 2008. 1-12.
- [76] COSTA, R. G.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H. C. Preparation and Characterization of PVA–Ag Nanocomposite Fibers with Antibacterial Activities. **Science of Advanced Materials**, 2, 2010. 157-162.
- [77] GUERRINI, L. M. et al. Eletrofiacção do Poli(álcool vinílico) Via Solução Aquosa. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, n. 16, 2006. 286-293.
78. RAJU, C. L. et al. Electron paramagnetic resonance and optical absorption studies of Cu²⁺ ion doped polyvinyl alcohol films. **Materials Chemistry and Physics**, 101, 2007. 423-427.
- [79] KUMAR, G. V.; CHANDRAMANI, R. Investigations on Fe³⁺ doped polyvinyl alcohol films with and without gamma -irradiation. **Applied Surface Science**, 255, 2009. 7047-7050.
- [80] MANAVBASI, A.; LACOMBE, J. C. Synthesis of pure Zn₂SiO₄:Mn green phosphors by simple PVA–metal complex route. **Journal of Materials Science**, 42, 2007. 252-258.
- [81] KETELSON, H. A.; DESOUSA, R.; DASSANAYAKE, N. L. **INTERACTION CONTROL OF CATIONIC BIOCIDES USING LABILE ANIONIC**

POLYELECTROLYTES. US 20090253800, 10 ago. 2009.

- [82] ZELENY, J. The Electrical Discharge from Liquid Points, and a Hydrostatic Method of Measuring the Electric Intensity at Their Surfaces. **The Physics Review**, v. 3, p. 69-91, 1914.
- [83] PROCESS and Apparatus for Preparing Artificial Threads. US 1,975,504, 2 Outubro 1934.
- [84] FORMHALS, A. **Artificial Fiber Construction**. US 2,109,333, 22 fev. 1938.
- [85] TAYLOR, G. Electrically driven jets. **Proceedings of the Royal Society A**, 313, 1969. 453-475.
- [86] DOSHI, J.; RENEKER, D. H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. **Journal of Electrostatics**, 35, n. 2-3, 1995. 151-160.
- [87] RAMAKRISHNA, S. et al. **An Introduction to Electrospinning and Nanofibers**. New Jersey: World Scientific, 2005.
- [88] COSTA, R. G. et al. Eletrofiação de Polímeros em Solução. Parte I: Fundamentação Teórica. **Polímeros**, 22, n. 2, 2012. 1-8.
- [89] CHEN, L. et al. Electrospun cellulose acetate fibers containing chlorhexidine as a bactericide, 49, n. 5, 2008. 1266-1275.
- [90] LIU, X. et al. Antimicrobial electrospun nanofibers of cellulose acetate and polyester urethane composite for wound dressing. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, (Em Impressão), 2012.
- [91] HERBIL, Y. H. **Surface Chemistry of Solid And Liquid Interfaces**. Oxford: Blackwell Publishing, 2006.

- [92] ROCHA, G. B. et al. RM1: a Reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I. **Journal of Computational Chemistry**, v. 27, n. 10, p. 1101-1111, 2006.
- [93] CAMARGO, A. J. **Estudo químico-quântico ab initio e semi-empírico de compostos orgânicos e inorgânicos com possíveis aplicações tecnológicas**. São Carlos: Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2001.
- [94] ESHIMBETOV, A. G.; KRISTALLOVICH, E. L.; ABDULLAEV, N. D. AM1/CI, CNDO/S and ZINDO/S computations of absorption bands and their intensities in the UV spectra of some 4(3H)-quinazolinones. **Spectrochimica Acta Part A**, 65, n. 2, 2006. 299-307.
- [95] BIRDI, K. S. (Ed.). **Handbook of Colloid and Surface Chemistry**. 2a. ed. Boca Raton: CRC Press, 2003.
- [96] KONESHAN, S. et al. Solvent Structure, Dynamics, and Ion Mobility in Aqueous Solutions at 25 °C. **The Journal of Physical Chemistry B**, 102, 1998. 4193-4204.
- [97] GALCERAN, M. T. et al. Separation of quaternary ammonium herbicides by capillary electrophoresis with indirect UV detection. **Journal of Chromatography A**, 782, 1997. 289-295.
- [98] KESTIN, J.; SOKOLOV, M.; WAKEHAM, W. A. Viscosity of Liquid Water in the Range -8 °C to 150 °C. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 7, p. 941-948, 1978.
- [99] O'MALLEY, L. P.; COLLINS, A. N.; WHITE, G. F. Biodegradability of end-groups of the biocide polyhexamethylene. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, 33, 2006. 677-684.
- [100] ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 4a. ed. Hoboken: John Wiley &

Sons, 2004.

- [101] HANSEN, C. M. **Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook**. 2a. ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- [102] WOŹNIAK, B.; DERA, J. **Light Absorption in Sea Water**. New York: Springer, 2007.
- [103] NANDI, S. D. Spectrophotometric (UV) investigation on biguanide and substituted biguanides. **Tetrahedron**, v. 28, p. 845–853, 1972.
- [104] ESENTURK, O.; WALKER, R. A. Indoline: a versatile probe of specific and non-specific solvation forces. **Physical Chemistry Chemical Reviews**, 5, n. 10, 2003. 2020-2026.
- [105] BRABEC, C. J.; SARICIFTCI, N. S.; HUMMELEN, J. C. Plastic Solar Cells. **Advanced Functional Materials**, 11, n. 1, 2001. 15-26.
- [106] ATKINS, W. P. **The Elements of Physical Chemistry**. 3a. ed. Oxford: Oxford University Press, 2001. 548 p.
- [107] PARA, G. et al. Surface activity of cationic surfactants, influence of molecular structure. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 365, p. 215–221, 2009.
- [108] ZANA, R. (Ed.). **Dynamics of Surfactant Self-Assemblies**. Boca Raton: CRC Press, 2005. 539 p.
- [109] CHANG, H. C. et al. Measurement of critical micelle concentration of nonionic surfactant solutions using impedance spectroscopy technique. **Review of Scientific Instruments**, 69, n. 6, 1998. 2514-2521.
- [110] RODRÍGUEZ, M. P. et al. A Comparative Study of the Determination of the Critical Micelle Concentration by Conductivity and Dielectric Constant Measurements. **Langmuir**, 14, n. 16, 1998. 4422-4426.

- [111] IGREJA, R.; DIAS, C. J. Analytical evaluation of the interdigital electrodes capacitance for a multi-layered structure. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 112, n. 2-3, p. 291-301, Maio 2004.
- [112] MANNE, S. et al. Direct Visualization of Surfactant Hemimicelles by Force Microscopy of the Electrical Double Layer. **Langmuir**, 10, n. 12, 1994. 4409-4413.
- [113] LEE, C. et al. Two-site adsorption model of incorporation of alcohols into adsorbed surfactant aggregates. **Langmuir**, 6, n. 12, 1990. 1758-1762.
- [114] BHARATAM, P. V.; PATEL, D. S.; IQBAL, P. Pharmacophoric Features of Biguanide Derivatives: An Electronic and Structural Analysis. **Journal of Medicinal Chemistry**, 48, n. 24, 2005. 7615-7622.
- [115] WORKMAN JR., J.; WEYER, L. **Practical Guide to Interpretative Near-Infrared Spectroscopy**. Boca Raton: CRC Press, 2008.
- [116] KOENIG, J. L. Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers. **Rapra Review Reports**, 12, n. 2, 2001.
- [117] ARCH BIOCIDES. **VANTOCIL™ Antimicrobial - Temperature Stability of Poly(hexamethylenebiguanide) hydrochloride (PHMB)**. Arch Chemicals, Inc. Atlanta. 2005.
- [118] QIAN, L.; GUAN, Y.; XIAO, H. Modified guanidine polymers: Synthesis and antimicrobial mechanism revealed by AFM. **Polymer**, v. 49, n. 10, 2008.
- [119] LEE, S.; JIN, B. S.; LEE, J. W. Thermal Degradation Kinetics of Antimicrobial Agent, Poly(hexamethylene guanidine) Phosphate. **Macromolecular Research**, v. 14, n. 5, p. 491-498, 2006.
- [120] KALAMBET, Y. et al. Reconstruction of chromatographic peaks using the

- exponentially modified Gaussian function. **Journal of Chemometrics**, 25, 2011. 352-356.
- [121] KIM, J. S.; HONG, M. C.; NAH, Y. H. Effects of Two Ionic Groups in an Ionic Repeat Unit on the Properties of Styrene Ionomers. **Macromolecules**, 35, n. 1, 2002. 155-160.
- [122] BABYKUTTY, P. V. et al. Electronic and Infrared Spectra of Biguanide Complexes of the 3d-Transition Metals. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 39, p. 3685-3688, 1974.
- [123] DAS, G. et al. Synthesis and structure of the $[MnIV(biguanide)_3]^{4+}$ ion: the simplest source for water-stable manganese(IV). **Chemical Communications**, p. 323-324, 2001.
- [124] SHERMAN, D. M.; WAITE, T. D. Electronic spectra of Fe^{3+} + oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. **American Mineralogist**, v. 70, p. 1262-1269, 1985.
- [125] COSTA, L. D. S. et al. Avaliação espectrofotométrica das formas CR^{+3} , CR^{O4-2} e CR^{O7-2} . **Eclética Química**, v. 35, n. 3, p. 157-167, 2010.
- [126] CACIK, S. et al. Spectroscopic Characteristics of Highly Selective Manganese Catalysis in Aqueous Polyurethane Systems. **Sensors**, v. 6, p. 1708-1720, 2006.
- [127] CHEN, K. et al. Quantum Size Effect on Surface Photovoltage Spectra: Alpha- Fe_2O_3 Nanocrystals on the Surface of Monodispersed Silica Microsphere. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 14, p. 7259-7264, 2006.
- [128] BHAUMIK, A.; SAMANTA, S.; MAL, N. K. Iron oxide nanoparticles stabilized inside highly ordered mesoporous silica. **PRAMANA - Journal of Physics**, v. 65, n. 5, p. 855-862, 2005.

- [129] LAHIRY, S.; ANAND, V. K. Ferric complexes with biguanides in the spin quartet ground state. **Inorganic Chemistry**, 20, n. 9, 1981. 2789-2790.
- [130] RIORDAN, A. R. et al. Spectrochemical Series of Cobalt(III). An Experiment for High School through College. **The Chemical Educator**, v. 10, n. 2, 2005.
- [131] STUKALOVA, A. S.; PROSANOV, I. Y. Thermally Stimulated Transformation of the Structure of Cobalt Complexes in Polyvinyl Alcohol - Cobalt(II) Chloride Systems. **Journal of Applied Spectroscopy**, 74, n. 6, 2007. 921-925.
- [132] ROWHANI, T.; LAGALANTE, A. F. A colorimetric assay for the determination of polyhexamethylene biguanide in pool and spa water using nickel–nioxime. **Talanta**, v. 71, p. 964–970, 2007.
- [133] SARMAH, P. et al. Physicochemical behaviour of copper(II) complexes of chelated diamine ligands: Catalytic role of diaquabis(ethylenediamine)copper(II) perchlorate in acylal formation. **Indian Journal of Chemistry**, v. 46A, p. 1929-1937, 2007.
- [134] SEN, D. Silver(III) Biguanides. **Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical**, 1969. 1304-1305.
- [135] BANDYOPADHYAY, P.; MUKHOPADHYAY, S. Kinetics of oxidation of hydroxylamine by [ethylenebis(biguanide)]silver(III) in aqueous media. **Polyhedron**, 21, 2001. 1893-1898.
- [136] DAS, A.; MUKHOPADHYAY, S. Kinetics of oxidation of glyoxylic acid by [ethylenebis(biguanide)]silver(III) in aqueous media. **Polyhedron**, 23, 2004. 895–901.
- [137] KUMBHAR, A.; CHUMANOV, G. Synthesis and Characterization of Titania-Coated Silver Nanoparticles. **Journal of Nanoscience and**

Nanotechnology, v. 4, n. 3, p. 299-305, mar. 2004.

- [138] KUMBHAR, A. S.; KINNAN, M. K.; CHUMANOV, G. Multipole Plasmon Resonances of Submicron Silver Particles. **Journal of the American Chemical Society**, 127, 2005. 12444-12445.
- [139] EVANOFF, JR, D. D.; WHITE, R. L.; CHUMANOV, G. Measuring the Distance Dependence of the Local Electromagnetic Field from Silver Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, 108, n. 5, 2004. 1522–1524.
- [140] LEE, G. P. et al. The citrate-mediated shape evolution of transforming photomorphic silver nanoparticles. **Chemical Communications**, 46, 2010. 7807-7809.
- [141] EVANOFF, D. D.; CHUMANOV, G. Synthesis and Optical Properties of Silver Nanoparticles and Arrays. **ChemPhysChem**, v. 6, p. 1221 – 1231, 2005.
- [142] MACMILLAN, J. A. Higher Oxidation States of Silver. **Chemical Reviews**, v. 62, n. 1, p. 65-80, 1962.
- [143] POLYHEXAMETHYLENE Biguanide Functionalized Cationic Silver Nanoparticles for Enhanced Antimicrobial Activity. **Nanoscale Research Letters**, 7, 2012.
- [144] JEON, S. H. et al. Polymer-assisted preparation of metal nanoparticles with controlled size and morphology. **Journal of Materials Chemistry**, 21, 2011. 2550-2554.
- [145] ROMANOWSKI, S. M. D. M.; MANGRICH, A. ; NEVES, A. Síntese e caracterização de novos compostos de coordenação de cobre (II) com ligantes não-simétricos N,O-doadores: contribuições para o sítio ativo da galactose oxidase. **Química Nova**, v. 24, n. 5, p. 592-598, 2001.

- [146] CHOI, S.; LARRABEE, J. A. Thermochromic tetrachlorocuprate(II): An advanced integrated laboratory experiment. **Journal of Chemical Education**, 66, n. 9, 1989. 774.
- [147] ASSENDER, H. E.; WINDLE, A. H. Crystallinity in poly(vinyl alcohol). 1. An X-ray diffraction study of atactic PVOH. **Polymer**, v. 39, n. 18, p. 4295-4302, 1998.
- [148] SPERLING, L. H. **Introduction to Physical Polymer Science**. 4rd. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006.
- [149] LĂMĂȚIC, I. E.; BERCEA, M.; MORARIU, S. Intrinsic Viscosity of Aqueous Polyvinyl Alcohol Solutions. **Revue Roumaine de Chimie**, 54, n. 11-12, 2009. 981-986.
- [150] BLAINE, R. L. **Polymer Heats of Fusion**. TA Instruments. New Castle, p. 2. (TN048).
- [151] KURARAY SPECIALITIES EUROPE KSE GMBH. **MOWIWOL Polyvinyl Alcohol**. Frankfurt, p. 105. 2003.
- [152] CUI, L. et al. Miscibility and Isothermal Crystallization Behavior of Polyamide 6/Poly(vinyl alcohol) Blend. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, 46, n. 13, 2008. 1360-1368.
- [153] WORK, W. J. et al. DEFINITIONS OF TERMS RELATED TO POLYMER BLENDS, COMPOSITES, AND MULTIPHASE POLYMERIC MATERIALS. **Pure and Applied Chemistry**, 76, n. 11, 2004. 1985-2007.
- [154] PINAL, R. Entropy of Mixing and the Glass Transition of Amorphous Mixtures. **Entropy**, v. 10, p. 207-223, 2008.
- [155] SCHNEIDER, H. A. Conformational Entropy Contributions to the Glass Temperature of Blends of Miscible Polymers. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v. 102, n. 2, p. 229-

248, 1997.

- [156] AMJAD, Z. (Ed.). **Water Soluble Polymers: Solution Properties and Applications**. New York: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [157] MARSH, K. N. (Ed.). **Recommended Reference Materials for the Realization**. Oxford: Blackwell, 1987.
- [158] LILIENFELD, P. A Blue Sky History. **Optics and Photonics News**, 15, n. 6, 2004. 32-39.
- [159] VALENCIA, S.; MARÍN, J. M.; RESTREPO, G. Study of the Bandgap of Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticules Using the Sol-Gel Method and a Hydrothermal Treatment. **The Open Materials Science Journal**, v. 4, p. 9-14, 2010.
- [160] GU, G. H. et al. Optimum Length of Silver Nanorods for Fabrication of Hot Spots. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 7906-7909, 2007.
- [161] INAMURA, I. et al. Relation between Huggins Constant and Compatibility of Binary Polymer Mixtures in the Aqueous Ternary Systems. **Macromolecular Research**, v. 12, n. 2, p. 246-250, 2004.
- [162] LEE, J. D. **Química Inorgânica: um novo texto conciso**. São Paulo: Edgard Blücher, 1980.