

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

PREPARAÇÃO E ESTUDO DE FILMES AUTOMONTADOS DE QUITOSANA  
E CARBOXIMETILCELULOSE SOBRE SUBSTRATO DE POLI(ÁCIDO  
LÁTICO)

Franciele Nicole dos Santos

Sorocaba-SP

2013

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**PREPARAÇÃO E ESTUDO DE FILMES AUTOMONTADOS DE QUITOSANA  
E CARBOXIMETILCELULOSE SOBRE SUBSTRATO DE POLI(ÁCIDO  
LÁTICO)**

Franciele Nicole dos Santos

Dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais como requisito à obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS.

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Felix de Carvalho

Co-orientador: Prof. Dr. Walter Ruggeri Waldman

Agência Financiadora: Capes (Programa de Bolsas Capes-Reuni)

Sorocaba-SP

2013

Santos, Franciele Nicole dos

S237p

Preparação e estudo de filmes automontados de quitosana e carboximetilcelulose sobre substrato de poli(ácido láctico). / Franciele Nicole dos Santos. - - Sorocaba, 2013.

70 f. : il ; 28 cm

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, *Campus Sorocaba*, 2013

Orientador: Antonio José Félix de Carvalho

Banca examinadora: Marystela Ferreira, Sérgio Paulo Campana Filho

Bibliografia

1. Filmes automontados. 2. Biopolímeros. I. Título. II. Sorocaba –Universidade Federal de São Carlos.

CDD 620.192

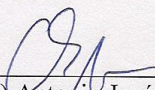
**FOLHA DE APROVAÇÃO**

**FRANCIELE NICOLE DOS SANTOS**

**“PREPARAÇÃO E ESTUDO DE FILMES AUTOMONTADOS DE QUITOSANA  
E CARBOXIMETILCELULOSE SOBRE SUBSTRATO DE POLI(ÁCIDO  
LÁTICO)”**

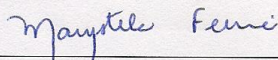
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração Materiais Funcionais e Polímeros de Fontes Renováveis, da Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 20 de maio de 2013.

Orientador(a)



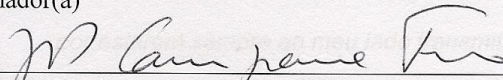
Prof. (a). Dr. (a) Antonio José Felix de Carvalho  
USP – Universidade de São Paulo, da Escola de Engenharia de São Carlos

Examinador(a)



Prof. (a). Dr. (a) Marystela Ferreira  
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof. Dr. (a) Sérgio Paulo Campana Filho  
USP – Universidade de São Paulo, do Instituto de Química de São Carlos

*Dedico este trabalho aos meus pais, Cleili e Manoel, de quem  
tenho muito orgulho de ser filha. Obrigada, mãe e pai, por seu grande amor  
por estarem sempre ao meu lado transmitido apoio e carinho por todos os  
momentos da minha vida.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que me deu coragem e fé suficiente para buscar meus sonhos apesar de todos os obstáculos.

Aos meus pais, Cleili e Manoel, pelo amor, dedicação, esforço e apoio ao longo da minha vida. Tudo que sou hoje é por causa deles.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Antonio José Felix de Carvalho e Prof. Dr. Walter Ruggeri Waldman, pela atenção e dedicação à realização deste trabalho.

Ao Programa de pós-graduação em Ciência de Materiais (PPGCM), pela oportunidade de trabalho.

À EESC por ceder laboratório e equipamentos para a realização deste trabalho em especial ao Departamento de Engenharia de Materiais e ao Grupo de Polímeros “Prof. Bernhard Gross”, em especial a Dra. Débora Tereza Balogh, Bruno Bassi e Felipe Pavinatto.

Aos professores do grupo PPGCM pelos ensinamentos e incentivos à realização dos trabalhos.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Aos amigos Tamires, Adriane, Lucíola e Lia pela ajuda e pelas estadias sempre divertidas e cheias de comida durante a realização de ensaios em São Carlos.

A todos os amigos e companheiros de pesquisa da UFSCar em Sorocaba pelo apoio e ajuda, Patrícia Allue, Patrícia Franci, Ariane e Andressa, e em especial à Natália Reigota, pelo companherismo e amizade sem igual, uma sempre dando força à outra.

Aos amigos e colegas de trabalho do Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo, pelo apoio.

Aos professores que trabalharam comigo durante as monitorias, Prof. Dr. Francisco Strixino, Prof. Dra. Luciana Camargo e Prof. Dr. Thiago Nogueira, pelo apoio e incentivo à docência.

À Prof. Dra. Nádia Segre, minha professora de graduação, colega de CEA e grande inspiração, pela orientação e apoio ao entrar nessa área de pesquisa, sem ela não teria iniciado nesse ramo.

Aos amigos envolvidos direta ou indiretamente nesse trabalho, em especial Cézár, Juliano e Alessandro, pela valiosa amizade e por tantas vezes terem me acalmado nos momentos de ansiedade.

*“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes.”*

*(Martin Luther King)*



## RESUMO

Filmes de poli(ácido láctico) (PLA) tem sido usado em diferentes áreas, como embalagens e inúmeras aplicações médicas. A modificação destes filmes, com o objetivo de agregar propriedades como resistência ao crescimento de fungos e bactérias, apresenta grande potencial de aplicação. Neste trabalho estudou-se a formação de filmes finos produzidos pelo processo de auto-organização conhecido como layer-by-layer (LbL), de dois polissacarídeos, um catiônico e um aniônico, respectivamente, quitosana e carboximetilcelulose (CMC) sobre substratos de PLA. Os filmes foram primeiramente montados em substrato de vidro e de silício, com o objetivo de determinar as condições ótimas de deposição. Filmes de PLA como substrato foram usados com e sem modificação de superfície pela exposição à luz ultravioleta. A proposta da modificação de superfície foi produzir grupos ionizáveis, tais como carboxilatos, na superfície do filme de PLA para melhorar a ancoragem do filme LbL. Foram produzidos filmes com 5, 10, 15 e 20 bicamadas de quitosana/CMC. Os filmes foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), perfilometria, espectroscopia no infravermelho (FTIR), microbalança de quartzo e microscopia óptica. A modificação do PLA foi monitorada por medidas de FTIR e ângulo de contato. A uniformidade dos filmes LbL foi satisfatória, com aumento da rugosidade de aproximadamente 20 nm por bicamada. Foi observado um aumento linear de espessura com uma taxa de aproximadamente 80 nm de espessura por bicamada. O processo de modificação de superfície dos filmes com luz UV foi efetivo, entretanto foram encontradas dificuldades no controle do processo, que também causa degradação no filme. O processo proposto de produção de filmes híbridos PLA/LbL-quitosana/CMC mostrou-se muito efetivo e promissor para a funcionalização do PLA.

## ABSTRACT

### PREPARATION AND STUDY OF LBL CHITOSAN/CARBOXYMETHYLCELLULOSE FILMS SUPPORTED ON POLY (LACTIC ACID) SUBSTRATE

Poly(lactic acid) (PLA) films has been used in several different areas such as packaging and for innumerable medical uses. The modification of these films with the goal of providing new features, such as resistance to growth of fungi and bacteria, presents great potential of application. In this work was studied the formation of thin films produced by the self-assembly process known as layer-by-layer (LbL) of two polysaccharides, one cationic and one anionic, respectively, chitosan and carboxymethylcellulose (CMC) on PLA substrates. The films were firstly assembled on glass substrate and silicon in order to determine the optimal conditions of deposition. PLA films substrates were used without and with surface modification from ultraviolet light exposure. The purpose of the surface modification was to produce ionizable groups, such as carboxylates, on the film surface of the PLA film to improve the anchoring of the LbL film. It were produced films with 5, 10, 15 and 20 bilayers. The films were characterized by scanning electron microscopy, profilometry, infrared spectroscopy (FTIR), quartz microbalance and optical microscopy. The modification of PLA films was monitored by FTIR measurements and contact angle measurements. The uniformity of the LbL films was satisfactory, with increasing roughness of the order of 20 nm at each bilayer. It was observed a linear growth with bilayers increasing at a rate of approximately 80 nm of thickness per bilayer. The process of surface modification of films with UV light was effective, however it was found difficulty in controlling the process, which also causes the degradation of the film. The proposed process for the production of hybrid films PLA/LbL-chitosan/CMC proved to be very effective and promising for PLA functionalization.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas da quitosana.....	34
Tabela 2 – Marca dos reagentes utilizados.....	35
Tabela 3 – Parâmetros para a análise de perfilometria.....	44
Tabela 4 - Energias dos líquidos utilizados na análise de ângulo de contato ..	45
Tabela 5 – Atribuição das bandas do PLA.....	48
Tabela 6 – Atribuição de bandas para CMC .....	49
Tabela 7 – Atribuição de bandas para quitosana .....	50
Tabela 8 – Atribuição de bandas do filme quitosana/CMC sobre substrato de silício .....	51
Tabela 9 – Resumo das principais absorções dos filmes de quitosana, CMC e do filme automontado de quitosana e CMC com 20 bicamadas. ....	53
Tabela 10 – Resultados de rugosidade e espessura para os filmes LbL em diferentes numero de bicamada.....	57
Tabela 11 – Média dos ângulos de cada líquido para cada tempo de fotodegradação e energias superficiais.....	69

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação dos isômeros de ácido láctico e de lactideo .....	22
Figura 2 – Rotas para a obtenção de PLA. ....	23
Figura 3 – Estrutura química da quitosana .....	23
Figura 4 – Mecanismo de síntese da quitosana.....	24
Figura 5 – Esquema de síntese de CMC .....	26
Figura 6 – Estrutura química de CMC.....	27
Figura 7 – Representação esquemática do processo de deposição de filmes automontados. ....	29
Figura 8 – Curvas de massa em função do número de bicamadas determinada pela Microbalança de quartzo dos filmes em diferentes pHs (a) e curva de crescimento do filme no pH=2 com ajuste linear (b). ....	30
Figura 9 – Representação de processo de oxidação radicalar de PLA pela formação de hidroperóxidos.....	32
Figura 10 – Representação de processo de degradação radicalar de PLA com cisão de cadeia .....	32
Figura 11 – Fotodegradação do PLA via mecanismo Norrish II.....	33
Figura 12 – Representação da técnica casting. ....	40
Figura 13 – Gráfico de titulação condutivimétrica para a determinação do DS da CMC.....	46
Figura 14 – Gráfico de titulação condutivimétrica para a determinação do GD da quitosana.....	47
Figura 15 – Espectro de FTIR do PLA, destacando-se as bandas características. ....	48
Figura 16 – Espectro de FTIR de CMC, destacando-se as bandas características. ....	49
Figura 17 – Espectro de FTIR de quitosana, destacando-se as principais bandas. ....	50
Figura 18 – Espectro de FTIR do filme de vinte bicamadas de quitosana e CMC.....	51

Figura 19 – Espectros de FTIR dos filmes de quitosana, CMC e do filme automontado. ....	52
Figura 20 – Espectro de FTIR do filme de PLA e do filme de PLA com 20 bicamadas de filme LbL de quitosana/CMC com <i>break</i> na região 2800-2000 cm <sup>-1</sup> para melhor visualização. ....	53
Figura 21 – Curva de massa estimada* a partir dos dados de medidas em balança de quartzo e número de bicamadas do filme LbL quitosana/carboximetilcelulose. A massa estimada* é proporcional à massa real depositada.....	54
Figura 22 – Medida do perfil do filme de quitosana/cmc com 5 bicamadas (A) foto da região do filme em análise (B).....	55
Figura 23 – Medida do perfil do filme de quitosana/cmc com 10 bicamadas (A) foto da região do filme em análise (B).....	56
Figura 24 – Medidas do perfil do filme de quitosana/cmc com 15 bicamadas (A) foto da região do filme em análise (B).....	56
Figura 25 – Medidas do perfil do filme de quitosana/cmc com 20 bicamadas (A) foto da região do filme em análise (B).....	57
Figura 26 – Curva da espessura medida por perfilometria e o número de bicamadas.....	58
Figura 27 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos substratos de vidro com (a) 10 bicamadas, (b) 20 bicamadas e (c) 15 bicamadas. ....	58
Figura 29 – Micrografia do filme LbL de quitosana/CMC de 5 bicamadas, com aproximação de 200 vezes. ....	60
Figura 30 – Micrografia do filme LbL de quitosana/CMC de 10 bicamadas, com aproximação de 200 vezes. ....	60
Figura 31 – Micrografia do filme LbL de quitosana/CMC de 15 bicamadas, com aproximação de 200 vezes. ....	61
Figura 32 - Micrografia do filme LbL de quitosana/CMC de 20 bicamadas, com aproximação de 200 vezes. ....	61
Figura 33 – Imagem de filme após dobramento. O dobramento foi de 180° e está situado entre as linhas tracejadas em branco, com aumento de 100 vezes. ....	62

Figura 34 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de filme de PLA recoberto com filme LbL após fratura criogênica. ....	63
Figura 35 – Espectro de FTIR de triplicatas de filmes de PLA antes e após a fotodegradação de 25h .....	65
Figura 36 – Espectro destacando a variação das bandas de 3560 e 3502 $\text{cm}^{-1}$ .....	65
Figura 37 – Espectro por hora de fotodegradação destacando os comprimentos de 3800-3100 $\text{cm}^{-1}$ e 1680-1560 $\text{cm}^{-1}$ .....	66
Figura 38 – Comportamento em relação ao crescimento da área da banda em 3500 $\text{cm}^{-1}$ de acordo com o tempo.....	67
Figura 39 – Espectro do filme de PLA fotodegradado após derivação com amônia (esquerda). Aumento da região entre 1900 e 1500 $\text{cm}^{-1}$ comparado aos espectros do material virgem e do material fotodegradado uma hora antes da derivação (direita). ....	68
Figura 40 – Gráfico de energia superficial polar em relação a cada hora de fotodegradação. ....	69

## SÍMBOLOS E ABREVIações

AT = corte em 35°15' em relação ao eixo z do cristal de quartzo para a fabricação do eletrodo

BK7 = tipo de vidro de borossilicato

CMC = carboximetilcelulose

CMCNa = carboximetilcelulose de sódio

DNA = do inglês *Deoxyribonucleic Acid* – ácido desoxirribonucléico

DS = do inglês *Degree of substitution* - Grau de substituição

FTIR = do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* – Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier

GD = Grau de desacetilação

LB = *Langmuir-Blodgett*

LbL = do inglês *layer-by-layer* – camada por camada

MEV = Microscopia eletrônica de varredura

MM = massa molar

$M_w$  = Massa molecular ponderal médio

$M_n$  = Massa molecular médio numérico

$M_z$  = Massa molecular z médio

PLA = do inglês *Poly (lactic acid)* – Poli (ácido láctico)

pH = potencial hidrogeniônico

UV = ultravioleta

Vis = Visível

$\gamma^d$  = Energia dispersiva do líquido

$\gamma^p$  = Energia polar do líquido

$\gamma_l$  = Energia superficial total do líquido

## SUMÁRIO

RESUMO .....	i
ABSTRACT .....	ii
LISTA DE TABELAS .....	iii
LISTA DE FIGURAS .....	iv
SÍMBOLOS E ABREVIACIONES .....	vii
SUMÁRIO .....	16
1. INTRODUÇÃO .....	18
1.1. Objetivos Gerais .....	19
1.2. Objetivos específicos .....	20
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1. Poli (ácido láctico).....	21
2.2. Quitosana.....	23
2.3. Carboximetilcelulose .....	25
2.4. Filmes automontados: Técnica de automontagem (Layer-by-Layer) ..	27
2.5. Modificação superficial do PLA .....	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	34
3.1. Materiais .....	34
3.1.1. PLA.....	34
3.1.2. Quitosana .....	34
3.1.3. Carboximetilcelulose .....	35
3.1.4. Reagentes e Solventes .....	35
3.1.5. Substratos .....	35
3.2. Lavagem dos substratos .....	36
3.2.1. Lâminas de vidro BK7, de microscopia e de silício.....	36
3.2.2. Cristais de quartzo.....	37
3.3. Purificação da quitosana.....	37
3.4. Preparo das Soluções.....	38
3.4.1. Solução de quitosana .....	38
3.4.2. Solução de hidróxido de sódio 0,1 mol.L <sup>-1</sup> .....	38
3.4.3. Solução de ácido clorídrico 0,1 mol.L <sup>-1</sup> .....	39
3.4.4. Solução de carboximetilcelulose .....	39
3.5. Preparo dos filmes .....	39
3.5.1. Filmes de PLA .....	39



3.5.2.	Formação dos filmes automontados de quitosana/CMC pela técnica de automontagem (Layer-by-Layer) .....	40
3.5.3.	Exposição dos filmes de PLA a irradiação de luz UV .....	40
3.5.4.	Derivatização dos filmes fotodegradados em atmosfera de amônia 41	
3.6.	Caracterização dos materiais.....	41
3.6.1.	Determinação do grau de substituição da CMC .....	41
3.6.2.	Determinação do grau de desacetilação da quitosana através de titulação condutimétrica .....	42
3.6.3.	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) 43	
3.6.4.	Perfilometria de ponteira .....	43
3.6.5.	Microbalança de quartzo .....	44
3.6.6.	Ângulo de contato.....	44
3.6.7.	Microscopia óptica.....	45
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO: .....	46
4.1.	Determinação do grau de substituição da CMC.....	46
4.2.	Determinação do grau de desacetilação da quitosana por titulação condutimétrica .....	47
4.3.	Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier.....	48
4.4.	Microbalança de quartzo.....	54
4.5.	Perfilometria de ponteira .....	55
4.6.	Microscopia eletrônica de varredura da superfície Vidro/LbL fraturada criogenicamente. ....	58
4.7.	Microscopia Óptica.....	60
4.8.	Ensaio de dobramento dos filmes de PLA recobertos .....	62
4.9.	Microscopia eletrônica de varredura dos filmes de PLA recobertos ...	63
4.10.	Modificação superficial dos filmes de PLA com luz ultravioleta .....	64
4.10.1.	Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier .	64
4.10.2.	Ângulo de contato.....	68
5.	CONCLUSÕES.....	71
6.	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	72
7.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73

## 1. INTRODUÇÃO

Filmes finos nanoestruturados tem sido essenciais para o desenvolvimento de dispositivos moleculares, sensores e estudos de fármacos. Dentre os métodos de fabricação de filmes nanoestruturados, se destaca a técnica de produção de filmes automontados, onde dois polímeros com cargas opostas são depositados a partir de suas soluções sobre um substrato em camadas alternadas, de modo que uma camada se une a camada anterior via interação eletrostática. Trata-se de um método simples e versátil, podendo-se utilizar diferentes polianions e policátions ou materiais carregados. Além de ser muito simples, possui baixo custo de processamento, pois requer instrumentos e vidrarias simples de laboratório. O uso de polieletrólitos é muito vantajoso na fabricação dos filmes nanoestruturados, garantindo boa aderência e uma alta qualidade do filme, devido efeito de interação eletrostática entre polieletrólitos de cargas opostas.

Dentre os polieletrólitos naturais derivados da celulose se destacam a quitosana, um policátion, e a carboximetilcelulose, um poliânion.

A quitosana é um polissacarídeo natural obtida através da reação de desacetilação da quitina em meio alcalino. Possui uma estrutura cristalina altamente organizada com grande capacidade de formação de polieletrólito, garantindo a formação de complexos polieletrólíticos espontâneos com uma grande variedade de poliânions através da interação eletrostática. Devido sua não toxicidade, biocompatibilidade e biodegradabilidade, tornou-se um atrativo para uma grande variedade de aplicações em muitos campos.

A CMC um sal de éter de celulose obtido a partir da reação de celulose com ácido monocloroacético na presença de hidróxido de sódio em etanol/água, via reação de Williamson. Possui grande capacidade de formação de filmes, géis e hidrogéis e é aplicado em diversas áreas como emulsificante, espessante, estabilizante assim como na formação de filmes finos através de interação eletrostática.

O poli(ácido láctico) (PLA) têm sido muito importante no mercado de polímeros biodegradáveis como na área de embalagens para alimentos, assim

como nas indústrias biomédicas e farmacêuticas por suas propriedades de biocompatibilidade e biorreabsorção.

Um dos empregos mais importantes do PLA é na área de embalagens, tecidos para uso hospitalar entre outras. A quitosana e a carboximetilcelulose são polímeros naturais e que são empregados em diversas áreas, como farmacêutica, biomédica, agrícola. Muito se tem estudado sobre filmes para embalagens de alimentos a fim de aumentar a validade destes. O objetivo deste trabalho é desenvolver um filme polimérico biodegradável, resistente, com propriedades de barreira e características antimicrobianas e estudar a formação desse filme. A produção deste filme foi feita através de um processo fácil e de baixo custo, viabilizando, assim, a aplicação tecnológica.

Neste trabalho filmes LbL de quitosana/CMC foram depositados sobre filmes de PLA para a obtenção de um filme polimérico com propriedades de barreira a oxigênio e com proteção a fungos e bactérias, propriedades que serão testadas em trabalhos futuros. Para assegurar melhora na adesão aos filmes de quitosana e CMC, foi realizada uma modificação superficial do filme de PLA através de irradiação de luz ultravioleta.

Muitos estudos sobre filmes e complexos de quitosana/CMC já foram realizados. Entretanto, a realização de um filme de polissacarídeos sobre um filme biodegradável é muito importante para o descobrimento de novos tipos de materiais que poderiam ser utilizados em diversas áreas. Agregar ao PLA propriedades tais como a propriedade antifúngica, através de uma técnica simples e barata, não somente é interessante na parte de funcionalização do PLA, como também na parte de aplicabilidade tecnológica.

### **1.1. Objetivos Gerais**

Produção de filmes nanoestruturados por meio da técnica de fabricação de filmes automontados de um complexo quitosana/carboximetilcelulose sobre filmes de PLA para aplicações onde as propriedades do PLA e da quitosana sejam requeridas conjuntamente.

## **1.2. Objetivos específicos**

Desenvolver uma metodologia de preparo de filmes LbL de quitosana/CMC sobre filmes de PLA.

Estudar o processo de deposição sobre os filmes finos automontados de quitosana-carboximetilcelulose sobre filmes de PLA.

Estudar a modificação química superficial dos filmes de PLA por meio de luz ultravioleta, com o propósito de promover a adesão para automontados sobre os filmes espessos de PLA.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Poli (ácido lático)

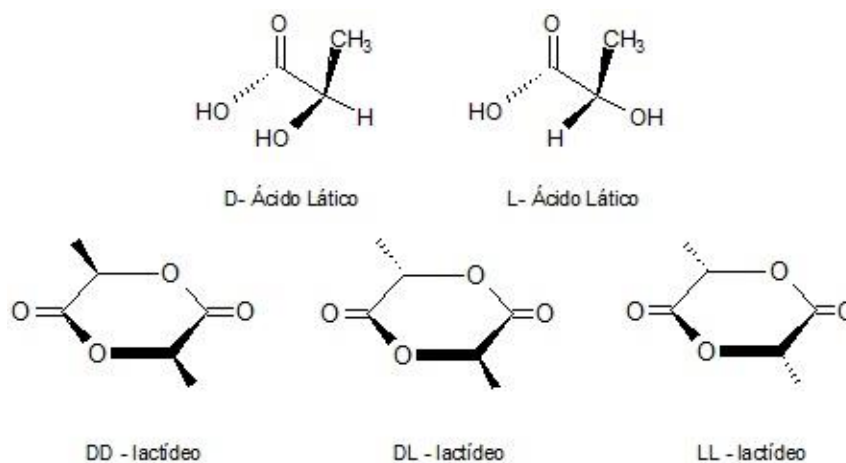
O PLA é um poliéster alifático e tem sido um dos mais importantes no mercado de polímeros biodegradáveis, com aplicações incluindo ampla variedade de produtos na indústria de embalagens de alimentos, de filmes para agroindústria, de produção de fibras e de nanocompósitos <sup>[1]</sup>. Além disso, há um grande interesse tecnológico devido às suas aplicações no campo ambiental, como plástico biodegradável, na área biomédica e farmacêutica, como dispositivos para liberação controlada de fármacos, devido suas propriedades mecânicas, biocompatibilidade e biorreabsorção (capacidade de degradação através da diminuição de tamanho e que são reabsorvidos pelo organismo *in vivo*). Além disso, apresenta pouca ou nenhuma toxicidade. <sup>[2,3]</sup> É considerado um “polímero verde” porque pode ser obtido a partir de recursos renováveis da agricultura, através da combinação de fermentação e polimerização. Com isso, sua produção requer menos recursos fósseis quando comparado aos plásticos à base de petróleo. <sup>[2,4]</sup>

A descoberta do ácido lático se deu em 1780 pelo químico experimental Carl Wilhelm Scheele, que isolou o “ácido do leite” a partir do soro de leite azedo. A produção industrial de ácido lático aconteceu nos Estados Unidos nos anos 80. Avery, 1881 *apud* Groot et al, 2010 patenteou e aplicou o processo de obtenção de ácido lático através de fermentação de açúcares de vegetais. <sup>[5]</sup> Em 1950, a primeira produção comercial de ácido lático sintético começou no Japão, no qual se produzia a lactonitrila a partir de acetaldeído e cianeto de hidrogênio. Entretanto, devido o custo com reagentes, atualmente, a maioria do ácido lático produzido é obtido por fermentação. <sup>[6]</sup>

A obtenção de ácido lático tem sido amplamente estudada e desenvolvida. O primeiro passo no processo é a extração do amido de biomassa. O amido se converte em açúcar obtido e é consumido por microrganismos. *Lactobacillus delbrueckii*, *Rhizopus*, *Streptococcus*,

*Pediococcus*, *Sporolactobacillus inulinus*, *Bacillus coagulans* são os microrganismos mais utilizados na produção industrial de acordo com Vaidya, 2005 *apud* Groot et al., 2010. [5] A fermentação demora entre 2 a 4 dias, atingindo valores de conversão acima de 95% do carboidrato. Após a fermentação e a purificação, obtém-se o ácido láctico.

Figura 1 – Representação dos isômeros de ácido láctico e de lactideo



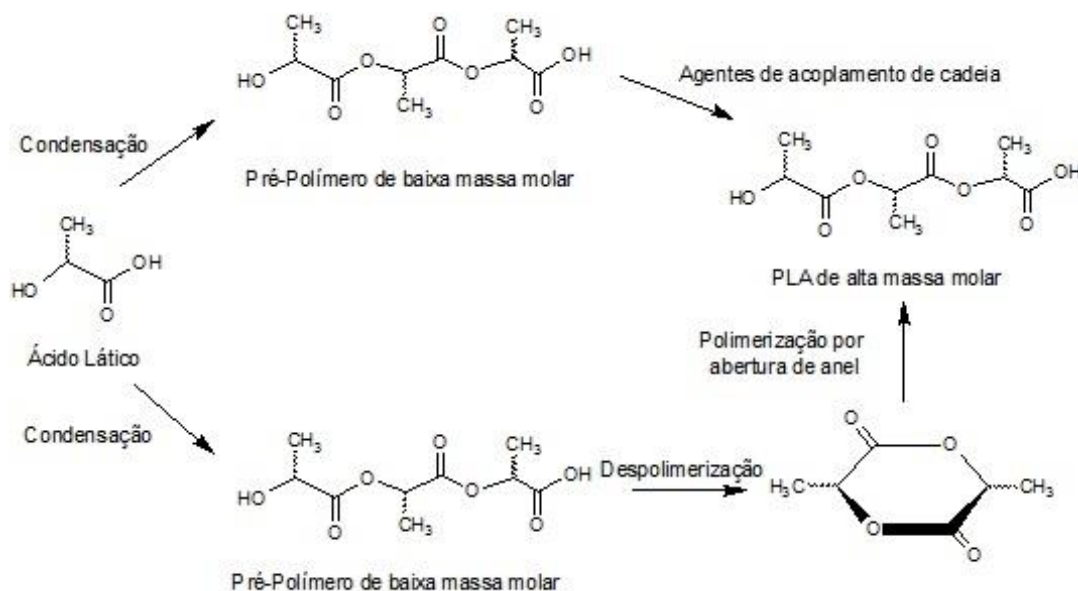
Fonte: Adaptado de GROOT, 2010.[5]

A síntese de poli (ácido láctico) pode ser realizada de duas formas: por policondensação direta de ácido láctico e por abertura do anel de lactideo de acordo com a Figura 2. [5,7] Estes dois compostos apresentam carbonos quirais, sendo que o ácido láctico apresenta dois estereoisômeros, o L-ácido láctico e o D-ácido láctico. O lactideo, que é o diéster cíclico do ácido láctico, apresenta três isômeros diferentes: o L-lactideo (duas moléculas de L-ácido láctico), o D-lactideo (duas moléculas de D-ácido láctico), uma mistura racêmica de D-lactideo e L-lactideo, conforme mostra a Figura 1.

O lactideo é obtido a partir do ácido láctico num processo que envolve duas etapas: inicialmente são produzidos oligômeros de PLA com baixo massa molar, seguida de uma conversão catalítica para produzir uma mistura de estereoisômeros do dímero cíclico, que são purificados por destilação. Embora a polimerização direta por condensação do ácido láctico seja o método mais econômico, a polimerização por abertura do anel do lactideo é a técnica mais

utilizada para a produção de PLA atualmente, pois se consegue alcançar um polímero com massa molar mais alta. [5,8]

Figura 2 – Rotas para a obtenção de PLA.



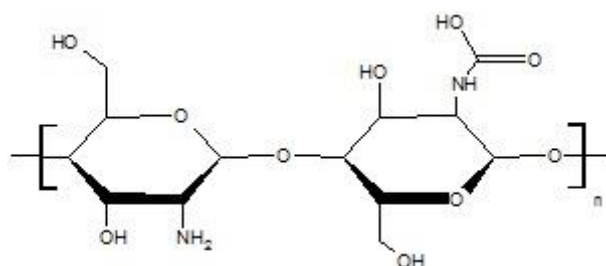
Fonte: Adaptado de ALMEIDA, 2010.[2]

## 2.2. Quitosana

A descoberta da quitosana veio em 1859 quando Rouget discutia as formas desacetiladas da quitina. Atualmente, muitos trabalhos são publicados sobre quitosana e suas propriedades, também como seu uso em bioaplicações.

[16]

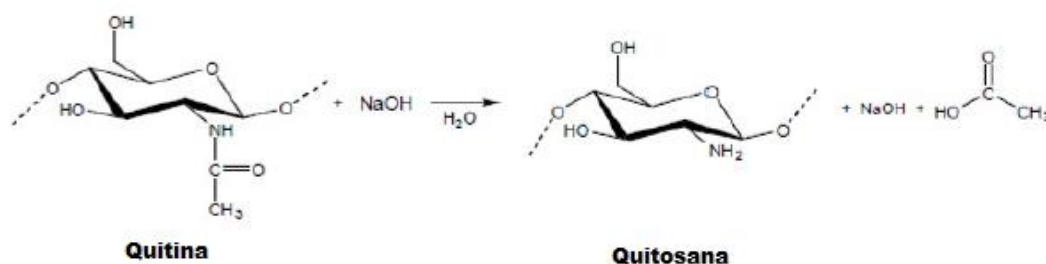
Figura 3 – Estrutura química da quitosana



Fonte: Adaptado de DASH, 2011. [16,22]

A quitosana é um polissacarídeo natural obtida através da reação de desacetilação da quitina em meio alcalino apresentada na Figura 4. A quitina é em geral extraída do exoesqueleto de crustáceos e trata-se de um polímero biodegradável. A quitosana é composta pelas unidades monoméricas de 2-acetamido-2-deoxi- $\beta$ -D-glicopirranose e 2-amino-2-deoxi- $\beta$ -D-glicopirranose, ligados entre os carbonos  $\beta$ (1-4), conforme Figura 3. Possui uma estrutura cristalina altamente organizada, sendo assim, um polímero insolúvel em meio aquoso e na maioria dos solventes orgânicos, porém, se dissolve facilmente em ácidos fracos diluídos, devido à protonação de seus grupos amino. [9, 10,11,12, 13]

Figura 4 – Esquema de síntese da quitosana



Fonte: Adaptado de FIOROTTI, 2009. [14]

A quitosana possui em sua estrutura grupos hidroxilas e aminos, o que em meio ácido, com a protonação dos grupos amino, se comporta como um polieletrólito. As cargas positivas que surgem com a protonação, garantem a formação de complexos polieletrólíticos espontâneos com uma grande variedade de poliânions tais como alginato, colágeno, carboximetilcelulose e também com polímeros sintéticos e DNA, através da interação eletrostática. [9,12]

Muita atenção tem sido dada a quitosana como material bioativo natural, devido a sua não toxicidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade, o que a torna atrativa para uma grande variedade de aplicações em muitos campos, tais como alimentos e nutrição, biomedicina, biotecnologia, agricultura, veterinária e proteção ambiental. Calvo *et al.*,1997 *apud* Dash *et al.*, 2011 explica que conforme sua carga positiva em pH fisiológico, a quitosana pode se



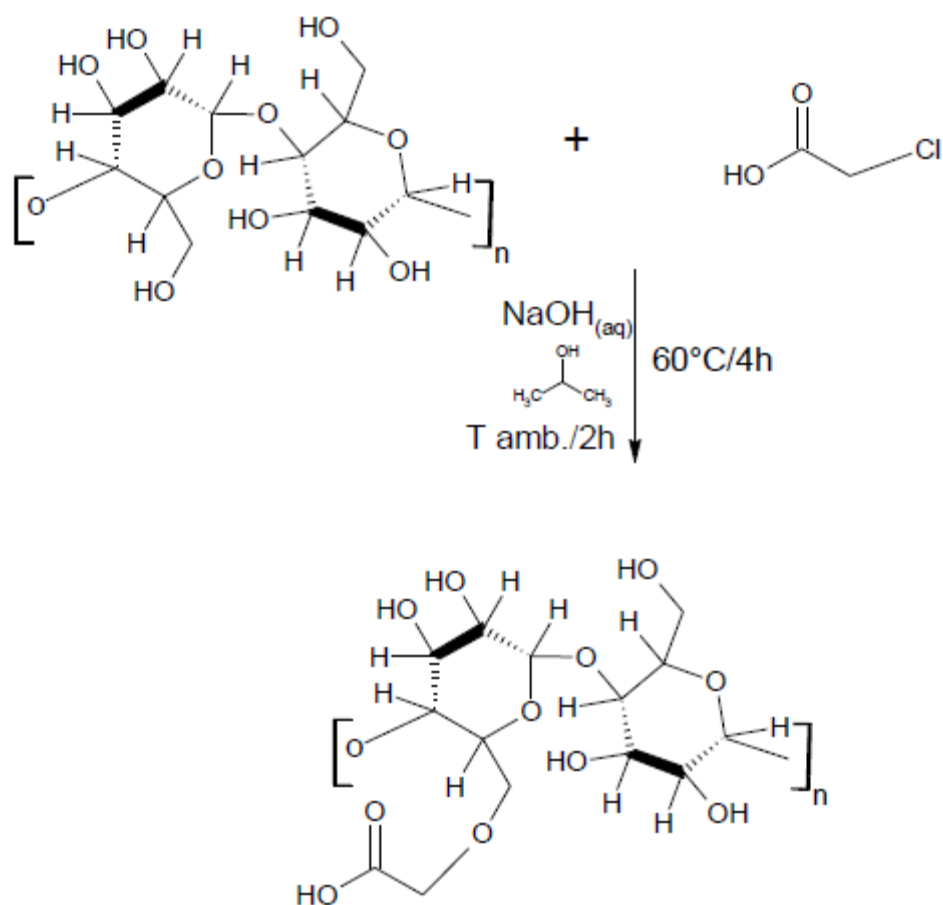
ligar na maioria dos tecidos vivos carregados negativamente, sendo muito utilizada como bioadesivo. Ademais, é muito versátil fisicamente, podendo ser preparada em diferentes formas. [9,15,16]

A quitosana ainda garante um grande aproveitamento com sua atividade antimicrobiana. É conhecida por prevenir infecções em culturas de vários microrganismos. A quitosana exibe uma eficiência inibitória contra diferentes fungos, bactérias e leveduras, exercendo um efeito antifúngico por esporulação e reprimindo a germinação de esporos. [17,18]

### **2.3. Carboximetilcelulose**

Em meio a tantos produtos obtidos pela modificação da celulose, a carboximetilcelulose (CMC) é um dos que mais se destaca em função da sua importância econômica como agente emulsificante e pela variedade de aplicações. É um sal de éter de celulose, hidrossolúvel e é obtido industrialmente a partir da reação de celulose com ácido monocloroacético na presença de hidróxido de sódio em etanol/água, via reação de Williamson, como mostra a Figura 5. Este derivado é, em geral, preparado e utilizado na forma sódica (CMCNa) que, uma vez dissolvido em água, apresenta as características típicas de polieletrólitos. [19,20,21]

Figura 5 – Esquema de síntese de CMC



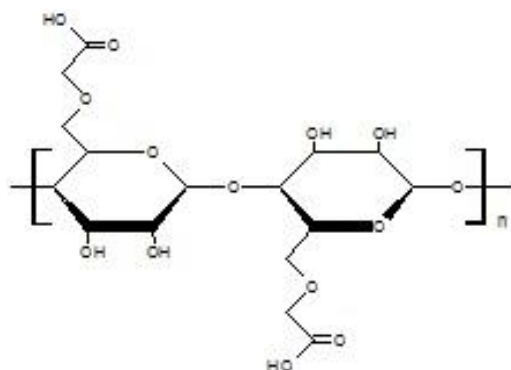
Fonte: Adaptado de CIULIK, 2010. <sup>[21]</sup>

A CMC possui uma estrutura baseada no polímero de  $\beta(1\rightarrow4)$ -D-glucopiranosose da celulose. (Figura 6). É um polieletrólito linear aniônico e também tem sido empregado como agente quelante para vários metais. <sup>[22,23]</sup>

A solubilidade da CMC está associada à presença dos grupos carboxilatos, ou seja, do quão substituída a molécula de CMC é. Segundo Fujimoto *et al.*, 2002 a CMC é solúvel em água quando seu grau de substituição média é maior que 50%. <sup>[20]</sup>

Possui grande capacidade de formação de filmes, géis e hidrogéis, devido seus grupos polares. É aplicado em diversas áreas, em uma variedade de aplicações tais como emulsificante, espessante, estabilizante assim como na formação de filmes finos através de interação eletrostática. <sup>[24,25,26]</sup>

Figura 6 – Estrutura química de CMC



Fonte: Adaptado de VENANZI, 2008. [22]

As propriedades físico-químicas da CMC dependem do grau de substituição. O DS é definido como o número médio de substituintes na cadeia de celulose. Cada unidade de celulose apresenta três grupos hidroxilas aptos às reações com o ácido monocloroacético. Desta forma, os três grupos hidroxilas poderiam ser substituídos, possuindo um DS igual a três. Entretanto, essa distribuição depende da habilidade dos reagentes em ligar-se à cadeia de celulose. [27]

#### 2.4. Filmes automontados: Técnica de automontagem (Layer-by-Layer)

Filmes finos nanestruturados são explorados em diferentes áreas. Esse filmes tem sido essenciais para o desenvolvimento de dispositivos moleculares, sensores, estudos de fármacos dentre outros. [28,29]

O processo de formação de multicamadas foi inicialmente proposto por Iler et al., 1966, [30] quando descreveu a adsorção de partículas coloidais de cargas opostas. Sagiv et al, 1983, [31] também relataram a formação de sistemas de multicamadas. Entretanto, foi Decher et al, 1992, [32] que desenvolveram a técnica de formação de filmes multicamadas pela de interação de moléculas de cargas opostas, por meio da interação eletrostática, podendo-se utilizar diferentes políons ou materiais carregados. Mostrou que era possível depositar camadas poliméricas de cargas opostas sobre um substrato com controle molecular, garantindo filmes com bicamadas individuais

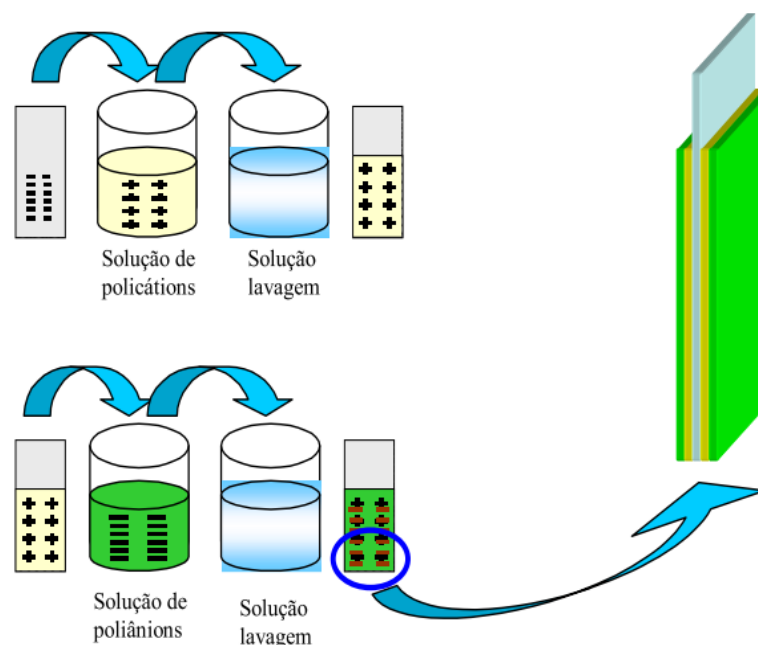
bem posicionadas, independente da natureza, tamanho e topologia do substrato. A atração eletrostática atua como a força motriz para formação dos filmes. [34]

A técnica de LbL surgiu como uma alternativa para a técnica de Langmuir-Blodgett (LB), por suas restrições tais como tamanho e topografia do substrato ideais e o uso de moléculas insolúveis em água. [33,34]

Decher afirmou que o uso de polieletrólitos é muito vantajoso na fabricação dos filmes nanoestruturados, garantindo boa aderência e uma alta qualidade de filme, assim como é possível o controle de espessura e a possibilidade de fabricação de filmes de diferentes composições. [34,35]

O processo de automontagem está demonstrado na Figura 7. O substrato é mergulhado numa solução de polieletrólito de carga oposta. Logo após, o substrato é mergulhado em uma solução de lavagem, no mesmo pH que as soluções de polieletrólitos, para retirar o excesso do primeiro polieletrólito, pois pode haver a contaminação dos mesmos. Imediatamente, é mergulhado na solução de um segundo polieletrólito, com carga oposta do primeiro e, em seguida, mergulhado em outra solução de lavagem para retirar o excesso do segundo polieletrólito. O tempo de imersão do substrato nas soluções são pré-determinados experimentalmente. [29,34]

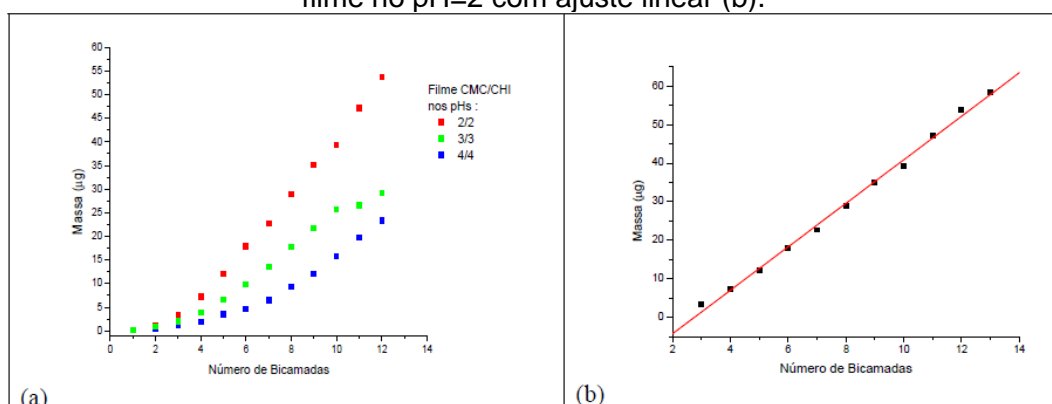
Figura 7 – Representação esquemática do processo de deposição de filmes automontados.



Fonte: Extraído de Silva, 2011. [35]

O pH das soluções é um fator muito importante na hora de fabricar os filmes LbL. Quando um polieletrólito está muito carregado, sua cadeia sofre um estiramento e quando adsorve ao substrato, origina filmes mais finos. Se o polieletrólito não estiver altamente carregado, pode se enovelar, promovendo camadas mais espessas. Venanzi *et al*, 2008 realizaram um estudo para definir o pH ideal das soluções de quitosana e CMC. Em seu estudo, diferentes pHs das soluções de polieletrólitos foram utilizados para a fabricação dos filmes. De acordo com a Figura 8 observa-se o estudo realizado.

Figura 8 – Curvas de massa em função do número de bicamadas determinada pela Microbalança de quartzo dos filmes em diferentes pHs (a) e curva de crescimento do filme no pH=2 com ajuste linear (b).



Fonte: Extraído de Venanzi, 2008.<sup>[22]</sup>

De acordo com a figura apresentada, observa-se que em pHs mais baixos os filmes apresentam deposição mais uniforme. De acordo com Venanzi “*em pH=2 a quitosana encontra-se em seu máximo de protonação, enquanto a CMC encontra-se em seu mínimo de dissociação, entretanto, devido a interações secundárias, como ligação de hidrogênio, o filme cresce uniformemente.*”

Estudos sobre os filmes e complexos de quitosana/CMC já foram encontrados na literatura.

Radeva *et al*, 2006 produziram filmes ultrafinos, através da técnica de LbL, de quitosana e CMC, confirmando o crescimento linear e um filme com alta estabilidade.<sup>[26]</sup>

Rosca *et al*, 2005 estudaram a interação da quitosana e CMC formando um complexo. Através de análises de FTIR e termogravimetria, confirmaram a formação de um complexo estável e com formação principal por meio de interação eletrostática.<sup>[11]</sup>

## 2.5. Modificação superficial do PLA

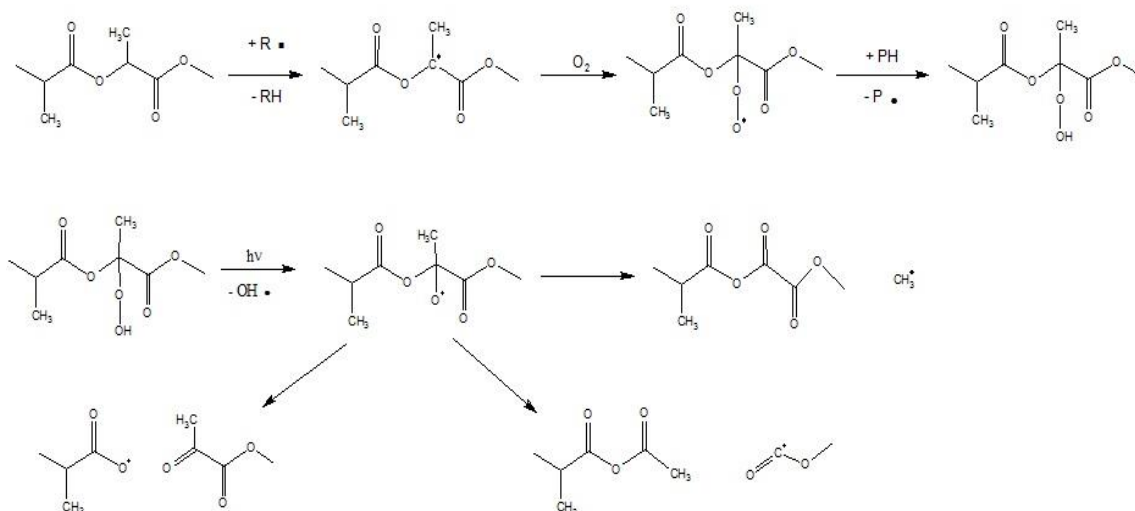
A degradação fotoquímica se realiza com a excitação de uma espécie química através da absorção de luz. Quando está no estado excitado, a molécula pode decair ao estado fundamental, dissipando energia, ou podem ocorrer reações químicas. A fonte de fotodegradação mais abundante é a luz solar, que atinge comprimentos de onda que vão do infravermelho até o ultravioleta. A fotodegradação acontece após absorção da luz pelos grupos químicos denominados *cromóforos*. Mesmo em baixas concentrações, os cromóforos iniciam o processo autocatalítico de degradação. Os grupos cromóforos mais comuns são as insaturações (ligações duplas), os anéis aromáticos e os grupos carbonila (C=O). Com a absorção de luz, ocorrem transições nos orbitais moleculares que deixam elétrons desemparelhados, levando a quebra homolítica de cadeia, formando radicais livres. Além dos grupos cromóforos, a presença de oxigênio é um dos fatores determinantes para o início do processo autocatalítico. Em presença de oxigênio, há mais formação de grupos carbonila, acelerando o processo de degradação. Já na ausência de oxigênio, os radicais livres se recombinaem com maior facilidade, não entrando no processo de degradação. <sup>[36]</sup>

O PLA possui grupos cromóforos intrínsecos, sendo assim, propensos a fotodegradação, podendo passar por mudanças estruturais significativas.

Alguns estudos sobre a degradação fotoquímica do PLA expuseram mecanismos de degradação, entretanto, nenhum com a finalidade de funcionalizar a superfície do filme de PLA para outro fim, como é o caso deste trabalho.

Bocchini *et al*, 2010, <sup>[1]</sup> estudou a influência da fotodegradação acelerada do PLA através das propriedades mecânicas e propôs um mecanismo de fotodegradação radicalar do PLA, com propagação de cadeia com hidroperóxidos, semelhante ao observado em poliolefinas citado por Agnelli *et al*, 1992 <sup>[37]</sup> resultando na formação de grupos anidridos ou carbonilas vicinais, com e sem cisão de cadeia conforme Figura 9.

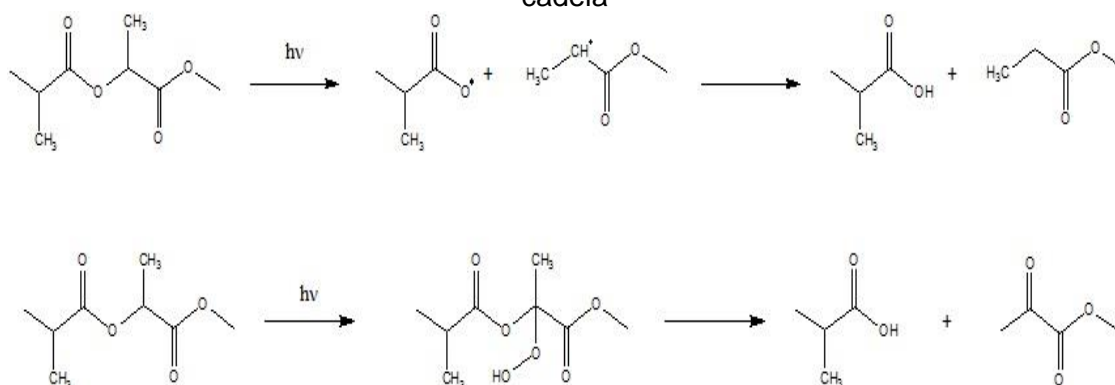
Figura 9 – Representação de processo de oxidação radicalar de PLA pela formação de hidroperóxidos



Fonte: Adaptado de BOCCHINI, 2010. [1]

Zaidi *et al*, 2010 [38] estudou a fotodegradação natural de compósitos de PLA e sugeriu um mecanismo de diminuição de sua massa molar por um processo também envolvendo radicais livres e a formação de espécies de baixo massa molecular como ácido carboxílicos e ésteres como mostra a Figura 10

Figura 10 – Representação de processo de degradação radicalar de PLA com cisão de cadeia

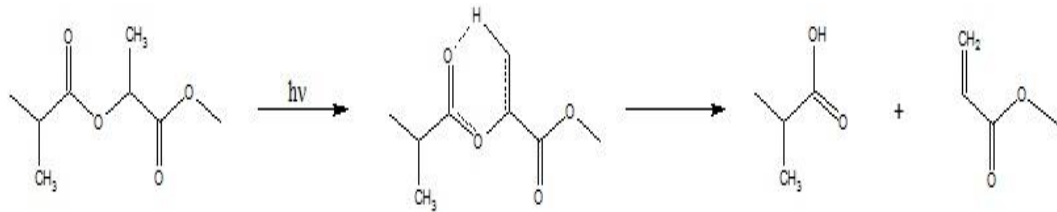


Fonte: Adaptado de ZAIDI, 2010. [38]

Ikada, 1997 [39] estudou a fotodegradação do PLA em atmosfera inerte e encontrou a cisão da cadeia principal de PLA ocorrendo de acordo com o mecanismo de clivagem Norrish tipo II segundo a Figura 11.



Figura 11 – Fotodegradação do PLA via mecanismo Norrish II



Fonte: Adaptado de IKADA, 1997. <sup>[39]</sup>

A exposição de materiais poliméricos à fotodegradação acelerada é uma estratégia interessante para afetar as propriedades de superfície para os mais diversos fins. A inserção de grupos polares como hidroxila e carbonila, formados na fotodegradação em atmosfera oxidativa, mudam as características de hidrofiliicidade do material sem alterar as propriedades do *bulk*. A cisão de cadeia pela fotodegradação pode levar à formação de grupos hidroxila que possui uma reatividade diferenciada da carbonila, podendo servir para funcionalização da superfície. A formação de grupos polares devido ao processo de degradação (Figura 9 e Figura 11) provoca um aumento da energia de superfície, pois aumenta o componente polar e possivelmente da ligação hidrogênio. Este tipo de modificação serve a várias finalidades, como interferência na molhabilidade de materiais ou na elaboração de sistemas auto-organizáveis que dependam de interação com superfícies, como em estruturas *layer-by-layer*.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Materiais

##### 3.1.1. PLA

Foi utilizado um PLA comercial fornecido em *pellets* da marca *Natureworks* 2002D. A massa molar do polímero utilizado foi determinada por cromatografia líquida de elevada eficiência utilizando THF como solvente e padrões de poliestireno. Os valores são: Mn: 1.403E+4 g/mol, Mw: 1.740E+5 g/mol e Mz: 2.750E+5 g/mol.

##### 3.1.2. Quitosana

A quitosana utilizada, proveniente do exoesqueleto de camarão, foi obtida da empresa Galena Química e Farmacêutica Ltda. Suas propriedades físico-químicas são observadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas da quitosana

<b>Polímero</b>	<b>Massa Molecular (g/mol)</b>	<b>Grau de acetilação (%)</b>
<b>Quitosana</b>	106000,00	21

Fonte: Dados extraídos da embalagem do produto

### 3.1.3. Carboximetilcelulose

A carboximetilcelulose na forma de sal de sódio foi fornecida pela Synth, lote 101874 – origem Denver. O reagente possui um teor de sódio de 7%.

### 3.1.4. Reagentes e Solventes

A Tabela 2 lista os reagentes empregados e seus fabricantes.

Tabela 2 – Marca dos reagentes utilizados

<b>Reagente</b>	<b>Marca</b>
Ácido Acético	Ecibra
Ácido Clorídrico	Vetec
Biftalato de Potássio	J. T Baker
Clorofórmio	Ecibra
Etanol	Qhemis
Fenolftaleína	J. T Baker
Hidróxido de Amônio	Synth
Hidróxido de Sódio	Qhemis
Permanganato de Potássio	J. T Baker
Peróxido de Hidrogênio (água oxigenada)	Qhemis
Resina Amberlite IRA120	Vetec
Tolueno	Synth

OBS: Os reagentes listados foram utilizados sem purificação adicional.

### 3.1.5. Substratos

Os substratos utilizados para caracterização dos filmes são:

- **Lâminas de Vidro BK7**  
As lâminas de vidro BK7 foram utilizadas com espessura de 0,1 cm cortados em placas de 1,3 x 3,6 cm. Foram aplicadas nas análises de perfilometria e MEV assim como para a fabricação dos filmes de PLA.
- **Lâmina de Silício**  
As lâminas de silício possuíam os lados espelhados cortados em geometria retangular, empregado na análise espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).
- **Lâmina de Vidro para microscopia**  
As lâminas de vidro para microscopia com espessura de 1 mm e tamanho de 26 x 76 mm, foram utilizadas na análise de ângulo de contato.

## **3.2. Lavagem dos substratos**

### **3.2.1. Lâminas de vidro BK7, de microscopia e de silício**

Os substratos de vidro e de silício foram tratados com solução alcoólica (etanol), contendo 10 % de água 2 % de hidróxido de sódio. As lâminas foram imersas nessa solução e submetidas a banho de ultrassom por 15 minutos. Em seguida, as lâminas foram lavadas com água Milli-Q e colocadas em solução de permanganato de potássio (0,5 g/L) por 24 horas. Após isso, as lâminas foram lavadas e colocadas em solução diluída de água oxigenada (1 parte de água oxigenada para 7 partes de água) e, após 10 minutos em solução, as lâminas foram lavadas e guardadas em água para o uso futuro. <sup>[22]</sup>

### 3.2.2. Cristais de quartzo

Método diferente foi utilizado para as lâminas de quartzo utilizadas na microbalança de quartzo, já que essas possuem eletrodos recobertos com ouro. Foram utilizados cristais de  $\alpha$ -quartzo com corte AT de frequência fundamental 5MHz de marca Stanford Research Systems, Estados Unidos. Esses substratos foram limpos previamente com o detergente neutro EXTRAN. Em seguida, foram imersos em uma solução de etanol/tolueno (3:1 – v/v) e essa colocada em banho de ultrassom por 5 minutos. <sup>[22]</sup>

### 3.3. Purificação da quitosana

Foram pesados ( $5,0000 \pm 0,0001$ g) de quitosana não purificada em balança analítica (modelo Ay220, Marte, Brasil) e adicionados a 500 mL de água, mantendo sob agitação e, depois de formada a suspensão, foram adicionados 5 mL de ácido acético, ainda sob agitação por 2 horas. Após o período fez-se a filtração da mesma. Com o intuito de precipitar a quitosana, ajustou-se o pH da solução para 8,5 adicionando  $\text{NH}_4\text{OH}$ , causando a floculação. Foi utilizado o pHmetro portátil (modelo Q400HM, marca Quimis, Brasil). Após, transferiu-se a solução para tubos apropriados de centrifugação e centrifugou-se por 50 minutos (3000 rpm) em centrífuga (modelo 80-2B, Centribio, Brasil), à temperatura de 25°C. Após a centrifugação retirou-se e lavou-se o precipitado com água Milli-Q em um funil de Büchner até a neutralidade e, em seguida, com etanol. Transferiu-se para uma placa de Petri e secou-se em estufa a vácuo (modelo Q819V, Quimis, Brasil) por 18 horas à temperatura de  $60 \pm 02$  °C. <sup>[22]</sup>

### 3.4. Preparo das Soluções

#### 3.4.1. Solução de quitosana

Foram pesados ( $0,2000 \pm 0,0001$ g) de quitosana purificada foram adicionadas a 200 mL de água Milli-Q em um béquer de 250 mL sob agitação. À suspensão formada, foram adicionados 2 mL de ácido acético glacial. A mistura foi agitada até a dissolução completa da quitosana (aproximadamente 48 horas). A solução resultante foi filtrada a vácuo e a seguir medido o pH. Após, a solução foi estocada em geladeira para uso futuro. O pH da solução foi ajustado para 1,5 com ácido acético glacial no momento de preparar os filmes.<sup>[22]</sup>

#### 3.4.2. Solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Foram pesados  $2,0000 \pm 0,0001$ g de NaOH P.A e dissolvidos em 500 mL de água Milli-Q. Para a padronização foi pesado  $0,5000 \pm 0,0001$ g de biftalato de potássio, previamente seco em estufa a  $60^\circ\text{C}$  durante 24h. Ao biftalato de potássio, foram adicionados 50 mL de água Milli-Q e duas gotas de fenolftaleína. O cálculo para a concentração de NaOH esta apresentado na Equação 1.

$$[NaOH] = \frac{Massa_{biftalato}}{Vol.gasto_{NaOH} \times Massa\ Molar_{Biftalato}} \quad (1)$$

### 3.4.3. Solução de ácido clorídrico 0,1 mol.L<sup>-1</sup>

Foram diluídos 2,1 mL de HCl em 1000 mL de água Milli-Q. Para a padronização da solução, foi utilizado a solução padronizada de NaOH pela forma que se segue na Equação 2:

$$[HCl] = [NaOH] \times \frac{Vol.gasto_{NaOH}}{Vol.aliquota_{HCl}} \quad (1)$$

### 3.4.4. Solução de carboximetilcelulose

Foi pesado (0,2000±0,0001g) de carboximetilcelulose e adicionado a 200 mL de água Milli-Q em um béquer de 250 mL sob agitação. Após agitação contínua por 24 horas, a solução foi filtrada á vácuo e medido o seu pH. A solução resultante foi estocada em geladeira para uso futuro. O pH da solução foi ajustado para 1,5 com ácido acético glacial no momento de preparar os filmes.<sup>[22]</sup> Para a CMC utilizada não foi necessária purificação.

## 3.5. Preparo dos filmes

### 3.5.1. Filmes de PLA

Os filmes de PLA foram obtidos a partir da técnica *casting* <sup>[40]</sup> como mostra a Figura 12. Foram dissolvidos (2,5000±0,0001g) de PLA em 50 mL de clorofórmio sob agitação. Após a solubilização, foram distribuídos em placas de Petri, ou laminas de vidro, tampou-se e aguardou-se a evaporação do solvente. Após secos, para garantir a retirada total de solvente, os filmes foram deixados em estufa com circulação e renovação de ar (modelo 420, Nova ética, Brasil) a 30,0 ±0,2°C por um período de 24 horas.

Figura 12 – Representação da técnica casting.



Fonte: Extraído de JESUS, 2009. [40]

### 3.5.2. Formação dos filmes automontados de quitosana/CMC pela técnica de automontagem (Layer-by-Layer)

Os filmes automontados de quitosana/CMC foram confeccionados em substratos de PLA. O filme foi elaborado com as soluções dos polieletrólitos e lavagem com pH=2,5, para isso foi utilizado o pHmetro portátil (modelo Q400HM, marca Quimis, Brasil) e o pH foi ajustado com ácido acético glacial, para diminuir o pH, ou com hidróxido de sódio, para aumentar o pH. A técnica utilizada foi de automontagem com tempo de imersão vertical dos substratos nas soluções de quitosana e CMC de 10 minutos. As lavagens entre cada deposição de polieletrólitos foram realizadas em água Milli-Q por 10 segundos. Após a deposição do número de bicamadas desejado, o filme foi seco naturalmente na posição vertical. [22]

### 3.5.3. Exposição dos filmes de PLA a irradiação de luz UV

Os filmes de PLA foram fixados em um porta amostras e expostos à luz UV fornecida por três lâmpadas de baixa pressão de mercúrio modelo TUV 15W / G15T8 de 15W, com máximo do espectro de emissão em 253,7 nm. As amostras foram expostas a 20 cm de distância das lâmpadas.



### 3.5.4. Derivatização dos filmes fotodegradados em atmosfera de amônia

Os filmes de PLA, após a fotodegradação, foram expostos a uma atmosfera de amônia em um béquer contendo 20 mL de hidróxido de amônio.

## 3.6. Caracterização dos materiais

### 3.6.1. Determinação do grau de substituição da CMC

Em um béquer, foram pesados 0,25g de CMC previamente seca em estufa a vácuo a 60°C durante 24h. Foram adicionados 50 mL de água e deixados solubilizar sob agitação magnética por 12h. Em seguida, a solução foi exposta ao aquecimento por banho-maria a 80°C durante 10 minutos, para garantir total dissolução da CMC. Deixou-se esfriar a temperatura ambiente ainda sob agitação magnética. Adicionou-se 50 mL de resina amberlite IRA120 na forma ácida e deixada sob agitação magnética por 30 minutos. Filtrou-se a vácuo e o sobrenadante foi recolhido para um balão volumétrico de 250 mL e completado com água. Dessa solução, coletou-se 25 mL em um erlenmeyer, e adicionou-se 2 mL de HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Realizou-se uma titulação condutimétrica com uma solução de NaOH 0,1M. Determinados os volumes de neutralização, determina-se o grau de substituição da CMC através da Equação 3.<sup>[41]</sup>

$$DS = \frac{162 \times [NaOH] \times v_2 - v_1}{m - 80 \times [NaOH] \times v_2 - v_1} \quad (2)$$

Onde:

DS = Grau de substituição

162 = Massa molar de uma unidade repetitiva da celulose (g/mol)

80 = Massa molar da unidade repetitiva de NaCMC (g/mol)

$(v_2 - v_1)$  = volumes referentes às neutralizações durante a titulação, em litros

[NaOH] = concentração da solução de NaOH

m = massa de CMC contida na alíquota titulada

### 3.6.2. Determinação do grau de desacetilação da quitosana através de titulação condutimétrica

Foi pesado  $0,2500 \pm 0,0001$ g de quitosana purificada seca em estufa a vácuo durante 6h a  $60 \pm 2^\circ\text{C}$ . À quitosana foram adicionados 50 mL de solução de ácido clorídrico  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  para formar uma suspensão com agitação magnética por 15h. Transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 250 mL e ajustado o volume. Alíquotas de 50 mL foram tituladas com solução de NaOH  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . A titulação foi acompanhada a neutralização através de medida de condutividade a uma temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . Foi utilizado o condutímetro modelo mCA-150, Nova Orgânica, Brasil. Determinado os volumes de neutralização, determina-se o grau de desacetilação da quitosana através da Equação 4. <sup>[42]</sup>

$$\%GD = \frac{[MM \times (v_2 - v_1) \times [NaOH] \times 100]}{m} \quad (3)$$

Onde:

GD = grau de desacetilação

MM = massa molar média da unidade repetitiva da quitosana (g/mol)

$(v_2 - v_1)$  = volumes referentes às neutralizações durante a titulação (L)

[NaOH] = concentração da solução de NaOH ( $\text{mol.L}^{-1}$ )

m = massa de quitosana contida na alíquota titulada (g)

### **3.6.3. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

O equipamento utilizado foi o FT-IR, modelo Nicolet IR200, Thermo Scientific, Estados Unidos. Os espectros são obtidos através do Omnic software (Thermo Scientific, USA) e são tratados no Origin Pro 8.0. Esta técnica foi utilizada para caracterização das bandas de vibração de cada polímero, verificação das bandas no filme automontado e observações de modificações na superfície de PLA após exposição à luz ultravioleta. <sup>[43]</sup> Para caracterizar o filme de PLA foi depositado cerca de 1 mL da solução de PLA em clorofórmio sobre a superfície da lamina e seguido o esquema de secagem conforme já explicado no item 3.5.1 e, para a caracterização do filme quitosana e CMC, foram depositados cerca de 1 mL de solução sobre a superfície da lamina de silício e secado em estufa a vácuo a  $40 \pm 2$  °C durante 2h. A análise dos filmes LbL será realizada com a adsorção do filme em uma superfície de silício, realizada conforme explicado no item 3.5.2.

### **3.6.4. Perfilometria de ponteira**

Foi utilizado o perfilômetro Dektak 150 marca Veeco, Estados Unidos, para verificar rugosidades e espessura do filme automontado. Para a análise, filmes de quitosana/CMC foram fabricados sobre lâmina de vidro com 5, 10, 15 e 20 bicamadas e deixados secar ao ambiente. Os seguintes parâmetros estão listados na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros para a análise de perfilometria

<b>Parâmetros</b>	
<b>Duração</b>	60 segundos
<b>Resolução</b>	0,022 $\mu\text{m}$ /amostra
<b>Força</b>	2,00 mg
<b>Comprimento de Varredura</b>	400,0 $\mu\text{m}$
<b>Faixa de medição</b>	65,5 $\mu\text{m}$
<b>Tipo de varredura</b>	padrão

### **3.6.5. Microbalança de quartzo**

Foi utilizada a microbalança de quartzo QCM200, Stanford Research Systems, Estados Unidos, para verificar crescimento dos filmes LbL. Os filmes de quitosana/CMC foram fabricados diretamente sobre o cristal de quartzo conforme mostrado no item 3.5.2. A cada bicamada formada, os filmes foram secos com nitrogênio gasoso e, por fim, medida a variação de frequência e massa. O cristal utilizado é de  $\alpha$ -quartzo, de corte AT, com ouro e frequência fundamental de 5 MHz. Este ensaio foi realizado no departamento de Física da Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo.

### **3.6.6. Ângulo de contato**

Análises de ângulo de contato são usadas para caracterizar a molhabilidade de uma superfície. Consiste na deposição de uma gota de um líquido, com valor conhecido de energia superficial, sobre a superfície de uma amostra sólida formando um ângulo entre a gota e a superfície da amostra. Com a medida de ângulo de contato e com o auxílio de modelos físico-matemáticos é possível determinar valores de energia de superfície. <sup>[44, 45]</sup>

Foi utilizado o CAM 101, marca KSV Instruments LTD, Finlândia, a fim de se verificar as modificações na superfície de PLA, pela exposição de luz UV,

verificando se há melhor adesão. <sup>[43]</sup> Os filmes de PLA foram depositados sobre lâminas de vidro para microscopia, conforme item 3.5.2. Foram utilizados quatro líquidos para a medição da energia superficial. São eles: água Milli-Q, formamida, hexadecano e diiodometano. Na análise, os filmes de PLA foram exposto à luz UV e a cada hora foi medido sua energia superficial. A Tabela 4 apresenta os valores de energia de superfície sendo  $\gamma^p$ , a energia polar,  $\gamma^d$ , a energia dispersiva, e  $\gamma^l$ , a energia total do líquido.

Tabela 4 - Energias dos líquidos utilizados na análise de ângulo de contato

Líquidos	Energia Superficial (mN/m)		
	$\gamma^p$	$\gamma^d$	$\gamma^l$
<b>Água</b>	51,0	21,8	72,8
<b>Formamida</b>	19,0	39,0	58,0
<b>Diiodometano</b>	0,0	50,8	50,8
<b>Hexadecano</b>	0,0	27,5	27,5

Fonte: Dados fornecidos pelo software do equipamento CAM 101

Este ensaio foi realizado no departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo.

### 3.6.7. Microscopia óptica

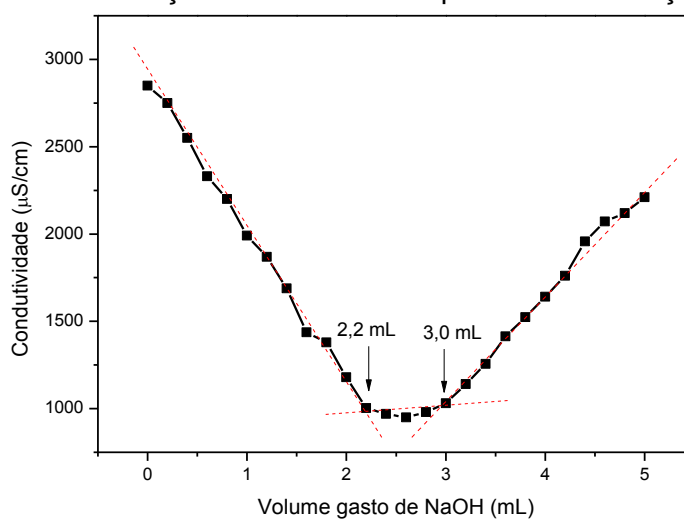
Foi utilizado o Microscópio óptico AXIO, Zeiss, Alemanha, com aproximação de 200 vezes. Foi utilizado para verificar possíveis descolamentos das bicamadas de LbL sobre o filme de PLA, assim como as características de sua superfície. <sup>[43]</sup> Este ensaio foi realizado no departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

### 4.1. Determinação do grau de substituição da CMC

A Figura 13 apresenta o gráfico da titulação condutimétrica da solução de CMC.

Figura 13 – Gráfico de titulação condutimétrica para a determinação do DS da CMC

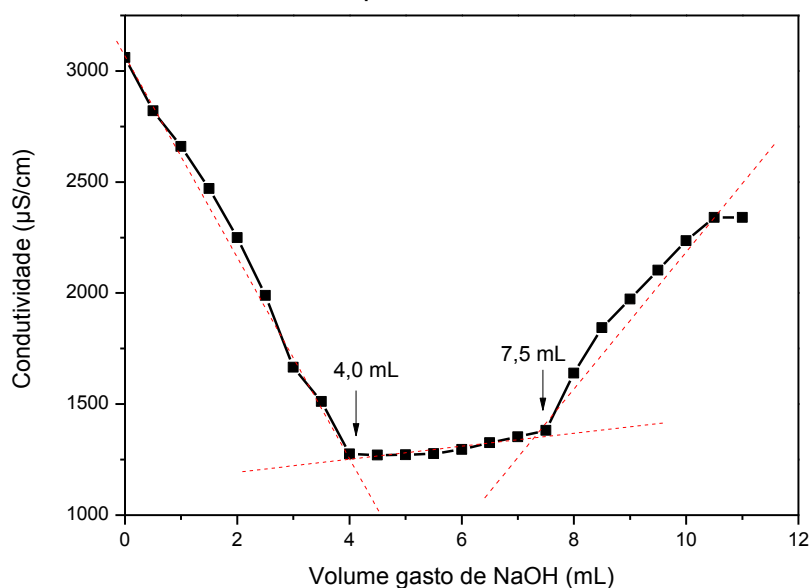


Por meio da titulação, observa-se a queda na condutividade devido à neutralização do ácido. Após a neutralização do ácido ( $v_1$ ), prossegue a adição de NaOH (com concentração de  $0,099 \text{ mol.L}^{-1}$ ) observando-se o aumento na condutividade devido à desprotonação dos grupos carboximetilas da CMC ( $v_2$ ). A partir dos pontos de equivalência, o grau de substituição determinado pela Equação 3 (página 38) foi de 0,7. A determinação do grau de substituição da CMC é importante pois influencia em suas propriedades como comportamento reológico de solução. A CMC apresenta uma faixa de GS entre 0,5 e 1,5 e, a distribuição dos grupos carboximetila na cadeia depende do acesso dos reagentes aos sítios ativos da macromolécula. <sup>[19]</sup>

## 4.2. Determinação do grau de desacetilação da quitosana por titulação condutimétrica

A Figura 14 apresenta o gráfico da titulação condutimétrica da alíquota de 50 mL da solução de quitosana.

Figura 14 – Gráfico de titulação condutimétrica para a determinação do GD da quitosana



Por meio da titulação, observa-se primeiramente a neutralização do ácido clorídrico, resultando na queda acentuada da condutividade. Após a neutralização do ácido forte, denominado volume 1 ( $v_1$ ), a adição de NaOH (com concentração de  $0,095 \text{ mol.L}^{-1}$ ) promove a desprotonação dos grupos amino da quitosana, aumentando a condutividade da solução, denominado volume 2 ( $v_2$ ). A partir da determinação dos volumes nos respectivos pontos de equivalência, o grau de desacetilação determinado pela Equação 4 (página 39) foi de 20%, ou seja, 80% dos grupos acetila presentes na quitina foram retirados durante a síntese de quitosana, como indicado na embalagem do reagente. Um GD acima de 80% apresenta um polissacarídeo com solubilidade satisfatória ao que é proposto.

### 4.3. Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier

Na Figura 15 é possível observar o espectro do filme de poli(ácido láctico). A Tabela 5 mostra a atribuição de bandas que caracterizam o polímero [46,47]

Figura 15 – Espectro de FTIR do PLA, destacando-se as bandas características.

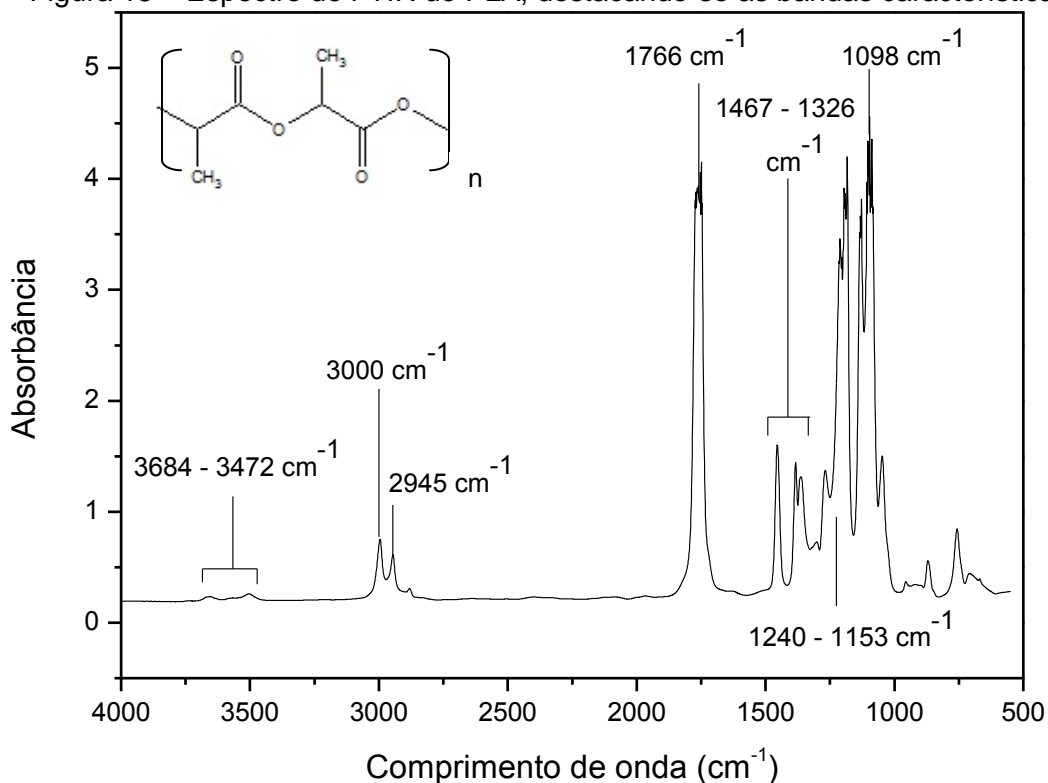


Tabela 5 – Atribuição das bandas do PLA

Grupo	Atribuição (cm <sup>-1</sup> )
Deformação axial O-H	3684 cm <sup>-1</sup> e 3472 cm <sup>-1</sup>
Deformação axial C-H	3000 cm <sup>-1</sup> e 2945 cm <sup>-1</sup>
Estiramento de C-O-C	1240 cm <sup>-1</sup> e 1153 cm <sup>-1</sup>
Ligação C=H	1467-1326 cm <sup>-1</sup>
Ligação C=O	1766 cm <sup>-1</sup>



Na Figura 16, pode ser analisado o espectro da CMC em forma ácida obtido a partir da secagem de uma solução pH = 2,5 sobre substrato de silício. A Tabela 6 apresenta a atribuição de bandas que caracterizam a CMC [11, 22, 47]

Figura 16 – Espectro de FTIR de CMC, destacando-se as bandas características.

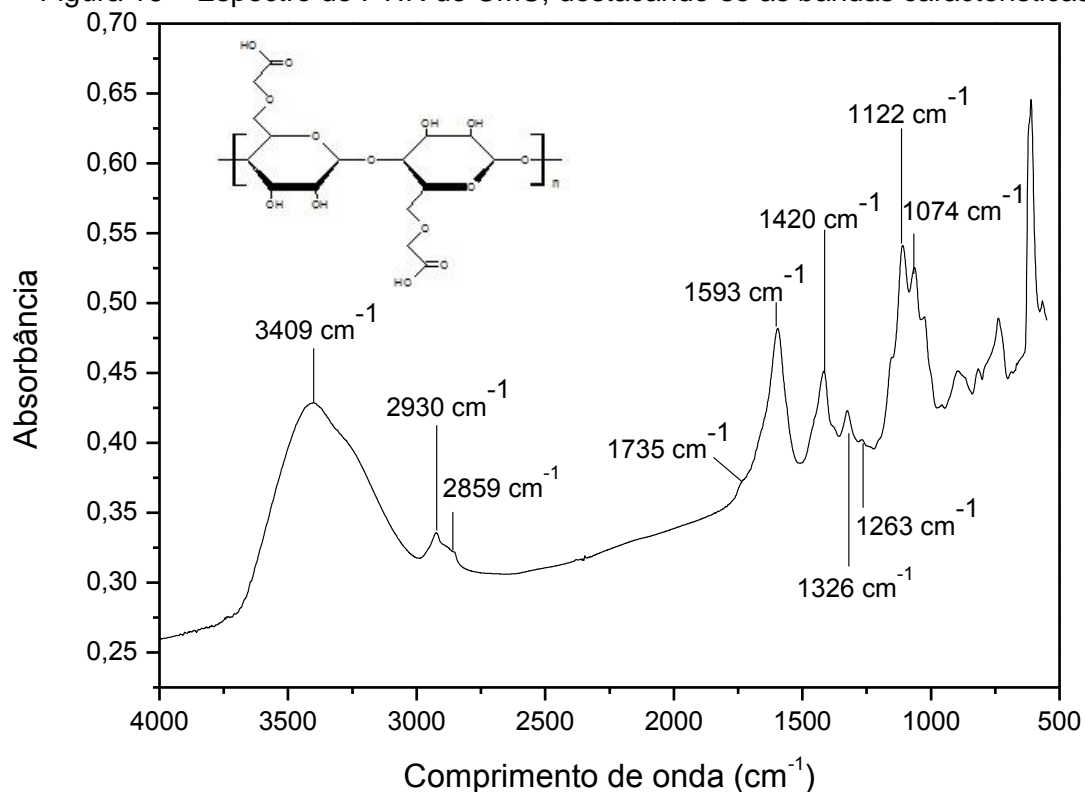


Tabela 6 – Atribuição de bandas para CMC

Grupo	Atribuição
Estiramento axial O-H	3409 cm <sup>-1</sup>
Deformação axial C-H	2930 cm <sup>-1</sup> e 2859 cm <sup>-1</sup>
Estiramento de C-O-C	1122 cm <sup>-1</sup> e 1074 cm <sup>-1</sup>
Deformação axial COOH	1735 cm <sup>-1</sup>
Deformação axial C-O	1326 e 1263 cm <sup>-1</sup>
Deformação simétrica ânion carboxilato	1593 cm <sup>-1</sup>
Deformação assimétrica ânion carboxilato	1420 cm <sup>-1</sup>

Na Figura 17 é apresentado o espectro da quitosana obtido a partir da secagem de uma solução pH = 2,5 sobre substrato de silício. A Tabela 7 apresenta a atribuição de bandas que caracterizam a quitosana [11,22,47]

Figura 17 – Espectro de FTIR de quitosana, destacando-se as principais bandas.

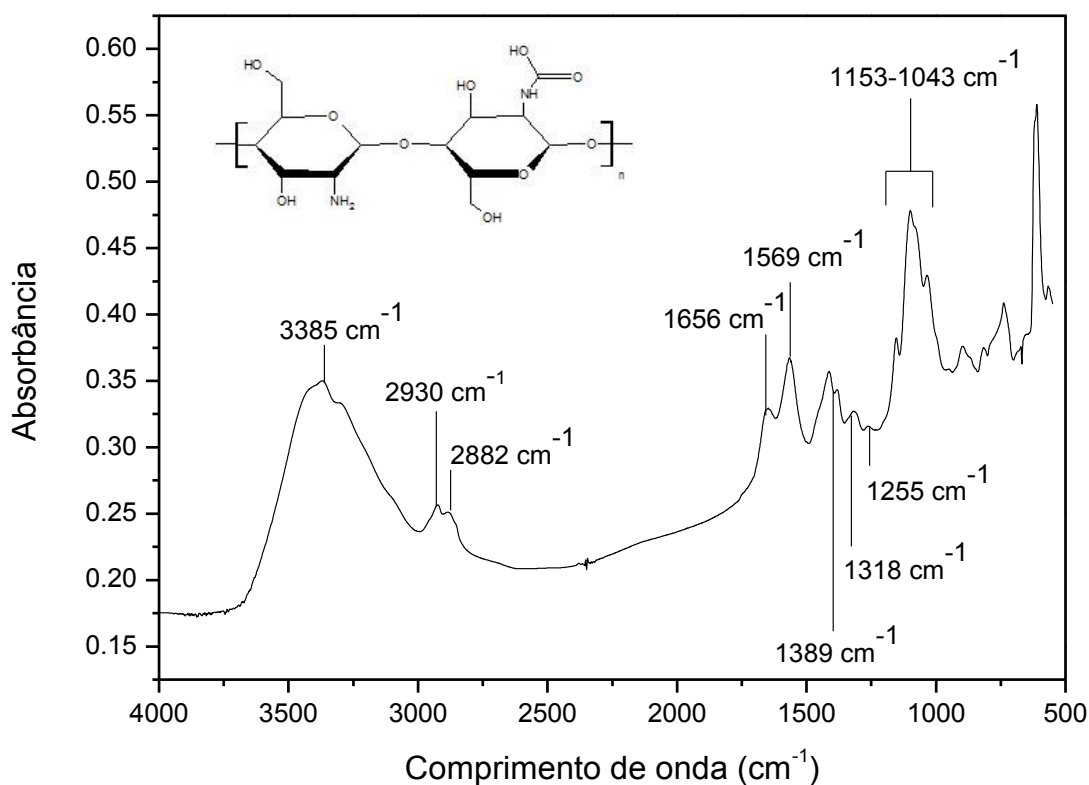


Tabela 7 – Atribuição de bandas para quitosana

Grupo	Atribuição
Deformação axial O-H	3385 cm <sup>-1</sup>
Deformação NH <sub>2</sub>	3300 cm <sup>-1</sup>
Deformação axial C-H	2930 cm <sup>-1</sup> e 2882 cm <sup>-1</sup>
Deformação de C-O-C	1153 cm <sup>-1</sup> e 1043 cm <sup>-1</sup>
Deformação axial C=O (amida I)	1656 cm <sup>-1</sup>
Deformação angular N-H	1569 cm <sup>-1</sup>
Deformação angular simétrica CH <sub>3</sub>	1389 cm <sup>-1</sup>
Deformação axial C-O (amida III)	1318 cm <sup>-1</sup> e 1255 cm <sup>-1</sup>
Ligação C-N	1073 cm <sup>-1</sup>

Na Figura 18, observa-se o espectro do filme com 5 bicamadas de quitosana e CMC sobre substrato de lâmina de silício no pH=2,5. A Tabela 8 mostra a atribuição de bandas.

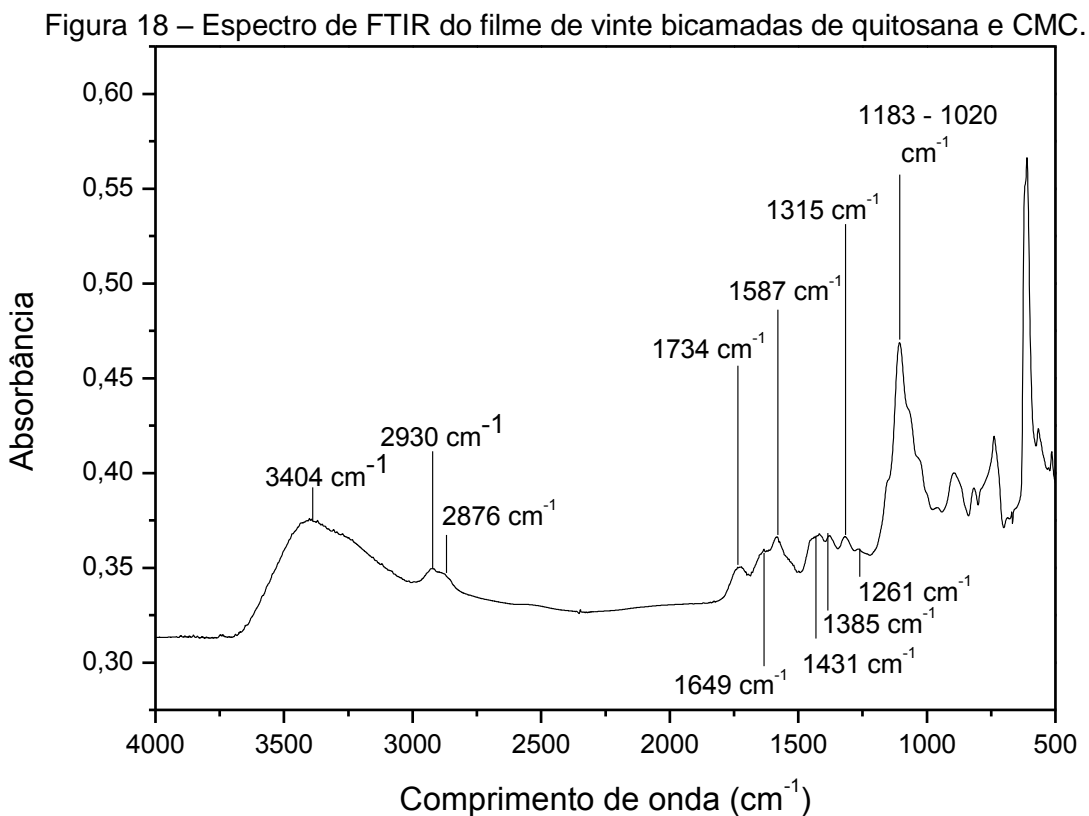
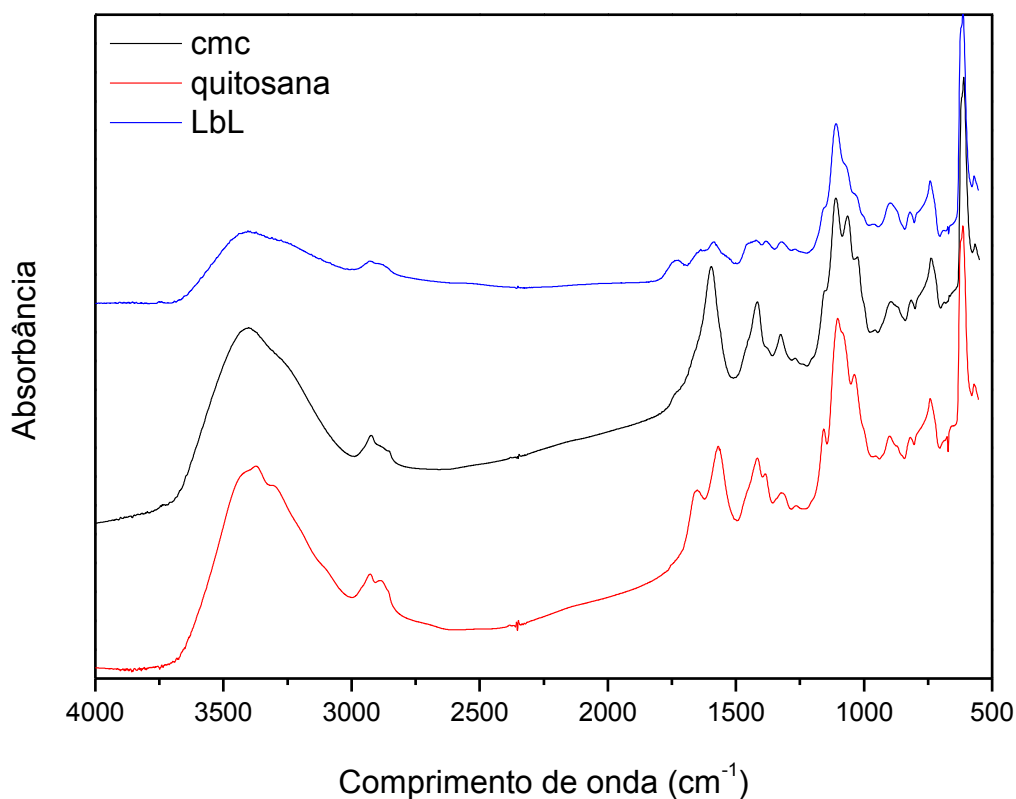


Tabela 8 – Atribuição de bandas do filme quitosana/CMC sobre substrato de silício

Grupo	Atribuição
Deformação axial O-H	3404 $\text{cm}^{-1}$
Deformação axial C-H	2930 $\text{cm}^{-1}$ e 2876 $\text{cm}^{-1}$
Grupo COOH	1734 $\text{cm}^{-1}$
Íon carboxilato	1587 $\text{cm}^{-1}$ e 1431 $\text{cm}^{-1}$
Deformação axial C-O	1261 $\text{cm}^{-1}$
Deformação axial C-O-C	1183-1020 $\text{cm}^{-1}$
Vibração de ligação de $\text{NH}^{3+}$	1587 $\text{cm}^{-1}$
Amida I	1649 $\text{cm}^{-1}$
Amida II	1385 $\text{cm}^{-1}$
Amida III	1315 $\text{cm}^{-1}$

Na Figura 19 são apresentados os espectros do filme LbL de quitosana e da CMC, da quitosana e da CMC.

Figura 19 – Espectros de FTIR dos filmes de quitosana, CMC e do filme automontado.



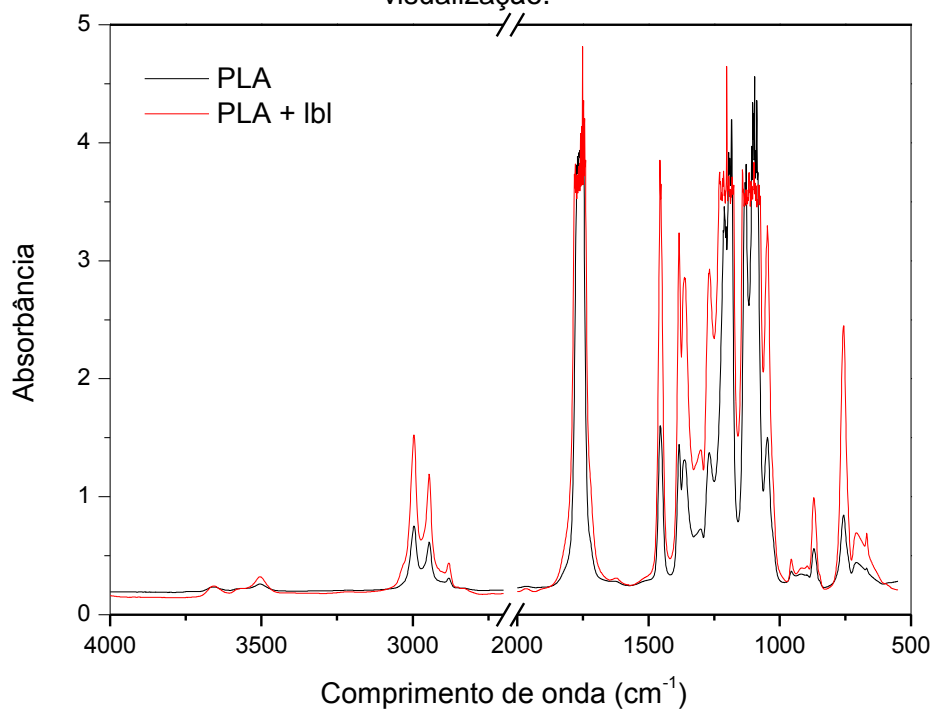
De acordo com a Figura 19, observa-se que a quitosana e a CMC apresentam espectros semelhantes, já que apresentam estruturas da cadeia principal parecidas diferenciando apenas com respeito ao grupo acetamida ou amino no lugar de um grupo hidroxila. Para melhor compreensão dos resultados apresentados, a Tabela 9 apresenta um resumo com as principais absorções da quitosana, do CMC e do filme automontado.

Tabela 9 – Resumo das principais absorções dos filmes de quitosana, CMC e do filme automontado de quitosana e CMC com 20 bicamadas.

	CMC (cm <sup>-1</sup> )	Quitosana (cm <sup>-1</sup> )	Filme com 5 bicamadas (cm <sup>-1</sup> )
<b>Deformação axial O-H</b>	3409	3385	3404
<b>Deformação axial C-H</b>	2930 e 2859	2930 e 2882	2930 e 2876
<b>Grupo COOH</b>	1735	-	1734
<b>Íon carboxilato</b>	1593 e 1420	-	1587 e 1431
<b>Ligação C-O</b>	1326 e 1263	1255	1261
<b>Ligação C-O-C</b>	1122-1074	1153-1043	1183-1020
<b>NH<sup>3+</sup></b>	-	1569	1587
<b>Amida II</b>	-	1389	1385
<b>Amida III</b>	-	1318	1315

A Figura 20 apresenta o espectro de FTIR do filme de PLA contendo 20 bicamadas do filme de quitosana/CMC.

Figura 20 – Espectro de FTIR do filme de PLA e do filme de PLA com 20 bicamadas de filme LbL de quitosana/CMC com *break* na região 2800-2000 cm<sup>-1</sup> para melhor visualização.

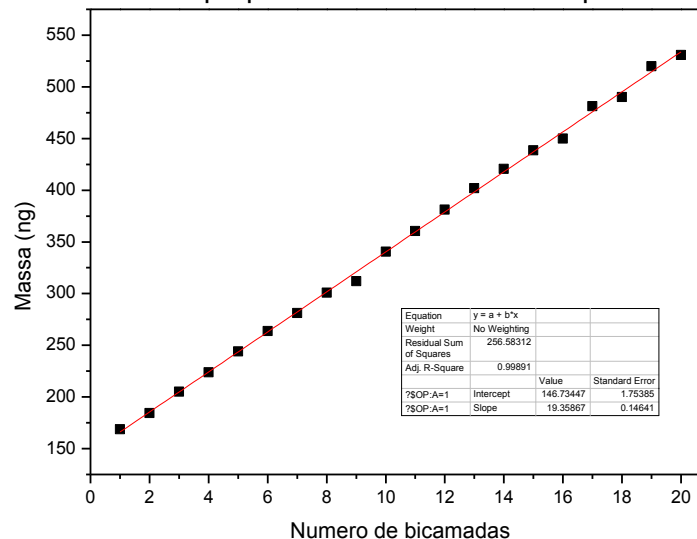


De acordo com o espectro apresentado é possível notar apenas um aumento na intensidade das bandas referentes ao PLA. Como o filme de quitosana/CMC possui uma espessura muito reduzida em relação ao filme de PLA, assim, não é possível observar nos espectros de infravermelho os picos correspondentes a ele. Entretanto, devido a opacidade que o filme apresentou após as imersões nos polieletrólitos, contata-se que houve deposição de filme.

#### 4.4. Microbalança de quartzo

Através dos resultados obtidos pela microbalança de quartzo (Figura 21), nota-se um crescimento linear do filme em cada bicamada.

Figura 21 – Curva de massa estimada\* a partir dos dados de medidas em balança de quartzo e número de bicamadas do filme LbL quitosana/carboximetilcelulose. A massa estimada\* é proporcional à massa real depositada.



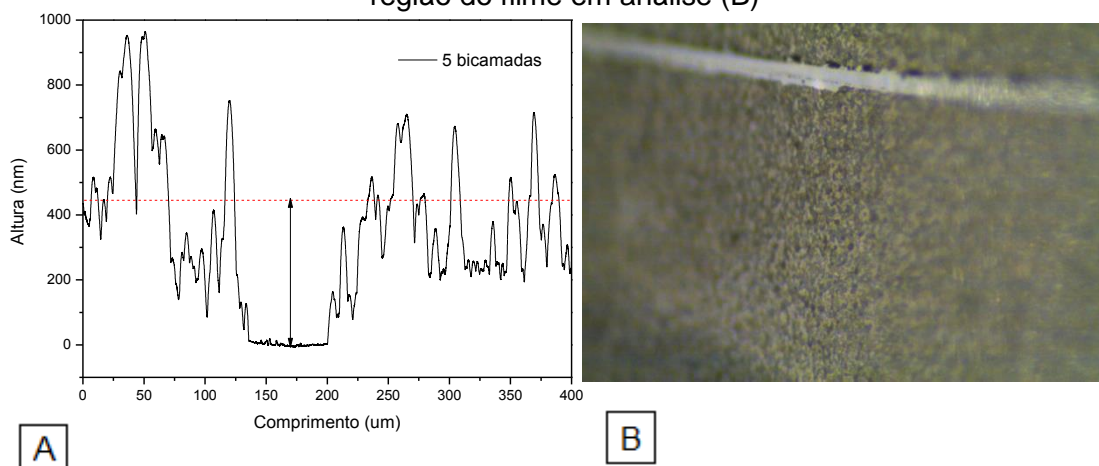
É possível observar claramente que a taxa de crescimento do filme, apresentada em massa, é linear em função do número de bicamadas, que confirma a excelente interação entre os polieletrólitos. Filmes de biopolímeros como os filmes de quitosana/CMC apresentam, quando hidratados, um caráter viscoelástico que depende do grau de hidratação. Com isso a equação de

Sauerbrey não pode ser aplicada diretamente, de modo que a massa calculada, embora proporcional à massa do filme, não é real. Para a medida de espessura, testes de perfilometria foram realizados.

#### 4.5. Perfilometria de ponteira

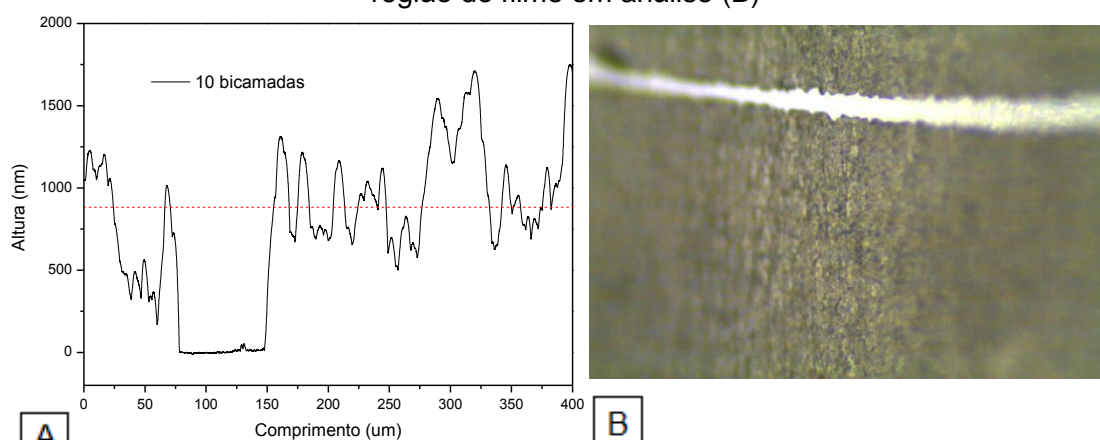
A Figura 22 apresenta os resultados de espessura do filme LbL de quitosana/cmc com 5 bicamadas.

Figura 22 – Medida do perfil do filme de quitosana/cmc com 5 bicamadas (A) foto da região do filme em análise (B)



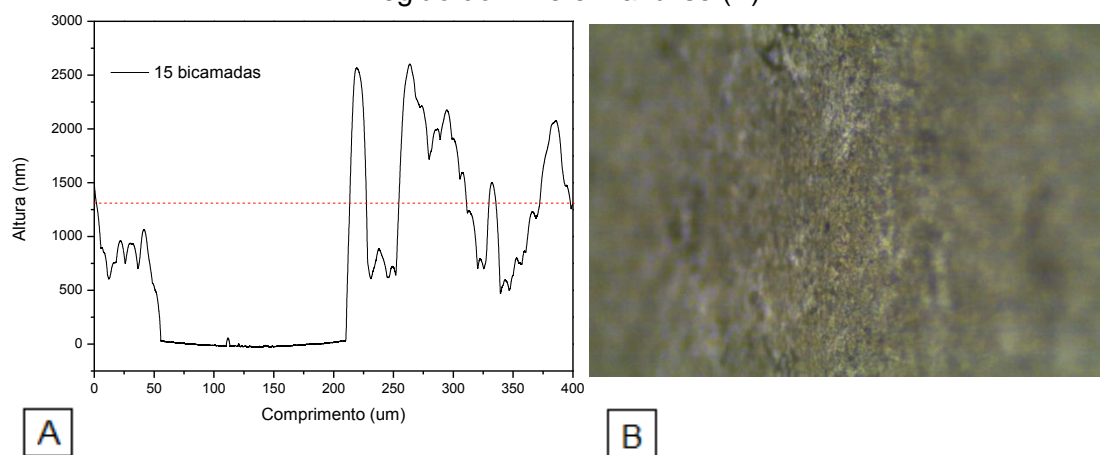
Para o filme de 5 bicamadas, apresenta-se uma rugosidade de 148,07 nm e espessura média de 440 nm. A Figura 23 apresenta os resultados do filme LbL com 10 bicamadas.

Figura 23 – Medida do perfil do filme de quitosana/cmc com 10 bicamadas (A) foto da região do filme em análise (B)



Para o filme de 10 bicamadas, apresenta-se uma rugosidade de 286,22 nm e espessura média de 890 nm. A Figura 24 apresenta os resultados do filme LbL com 15 bicamadas.

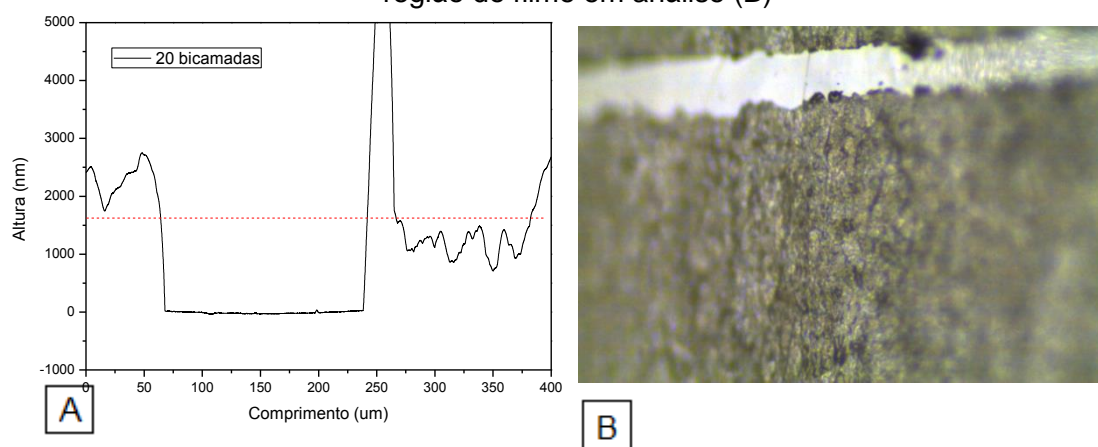
Figura 24 – Medidas do perfil do filme de quitosana/cmc com 15 bicamadas (A) foto da região do filme em análise (B)



Para o filme de 15 bicamadas, apresenta-se uma rugosidade de 355,48 nm e espessura média de 1300 nm. A Figura 25 apresenta os resultados do filme LbL com 20 bicamadas.



Figura 25 – Medidas do perfil do filme de quitosana/cmc com 20 bicamadas (A) foto da região do filme em análise (B)



Para o filme de 20 bicamadas, apresenta-se uma rugosidade de 433,37 nm e espessura média de 1630 nm. A Tabela 10 apresenta os resultados de perfilometria dos filmes com 5,10, 15 e 20 bicamadas.

**Nota.** O valor médio da espessura dos filmes indicados nas figuras pela linha tracejada em vermelho foi calculado como sendo a média dos valores de altura que excluem os valores na zona de corte.

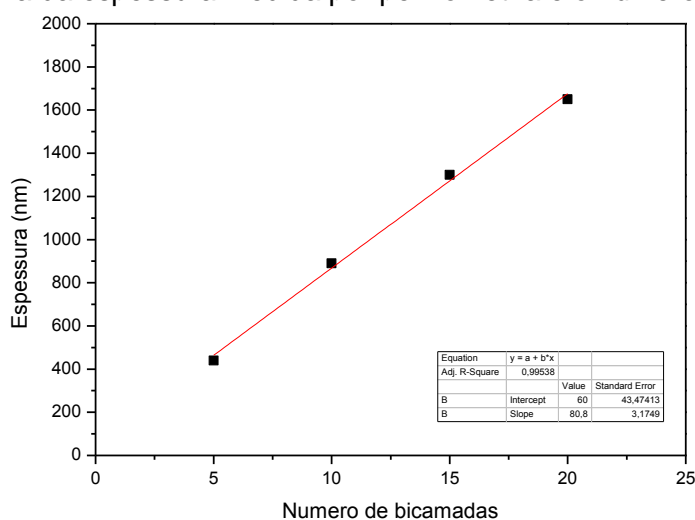
Tabela 10 – Resultados de rugosidade e espessura para os filmes LbL em diferentes numero de bicamada

Número de bicamadas	Rugosidade (nm)	Espessura (nm)	Espessura média por bicamada
5	148	440±190	84±35
10	286	890±330	93±32
15	355	1300±360	75±30
20	433	1650±500	80±33

Conforme apresentado, o aumento da espessura e rugosidade segue o que fora mostrado pela microbalança de quartzo, ou seja, apresenta um aumento linear, sendo acrescido, em média, cerca de 83 nm de filme por bicamada. Como um filme polimérico é bastante irregular, os desvios-padrão apresentados são satisfatórios, com desvio de espessura média por bicamada

sobrepondo um ao outro. A Figura 26 mostra a relação de espessura medida por perfilometria e o número de bicamadas.

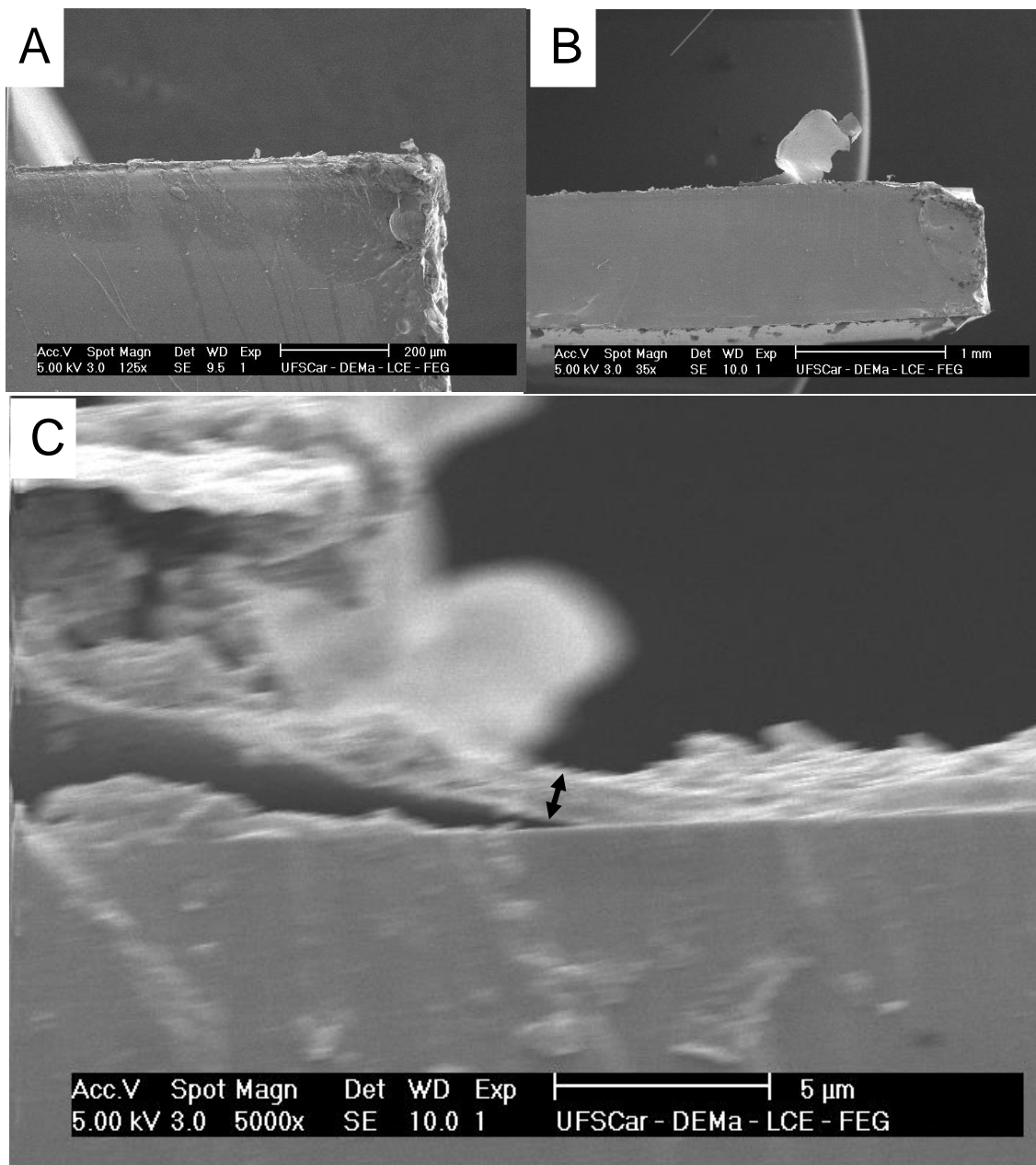
Figura 26 – Curva da espessura medida por perfilometria e o número de bicamadas.



#### 4.6. Microscopia eletrônica de varredura da superfície Vidro/LbL fraturada criogenicamente.

A Figura 27 apresenta a superfície de fratura do substrato de vidro recoberto com filme LbL.

Figura 27 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos substratos de vidro com (a) 10 bicamadas, (b) 20 bicamadas e (c) 15 bicamadas.



A imagem C mostra uma porção do filme descolado (indicado com setas) com espessura de aproximadamente 1100 nm, próxima da espessura prevista para o filme de 15 bicamadas.

#### 4.7. Microscopia Óptica

As Figura 28, 30, 31 e Figura 31 apresentam as micrografias dos filmes de quitosana/CMC sobre o substrato de lamina de vidro recoberto com filme de PLA com respectivamente, 5, 10, 15 e 20 bicamadas.

Figura 28 – Micrografia do filme LbL de quitosana/CMC de 5 bicamadas, com aproximação de 200 vezes.

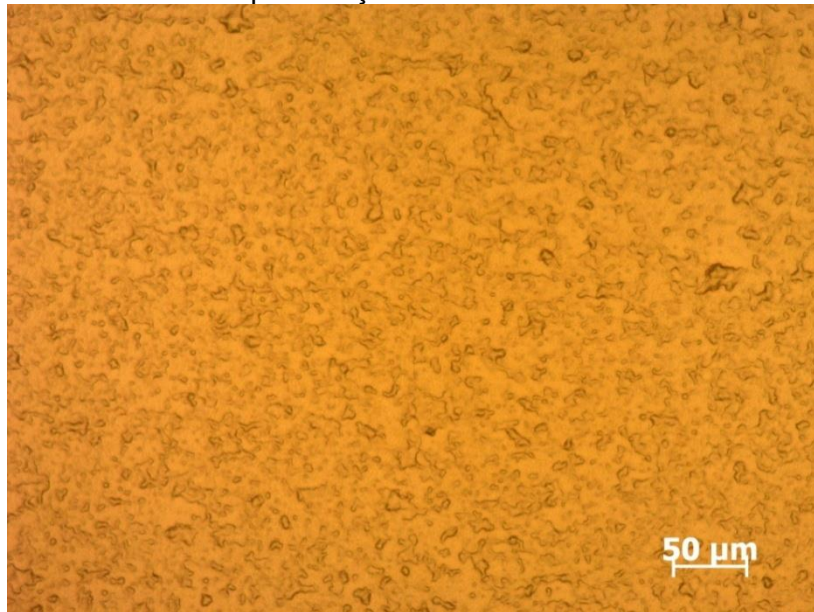


Figura 29 – Micrografia do filme LbL de quitosana/CMC de 10 bicamadas, com aproximação de 200 vezes.

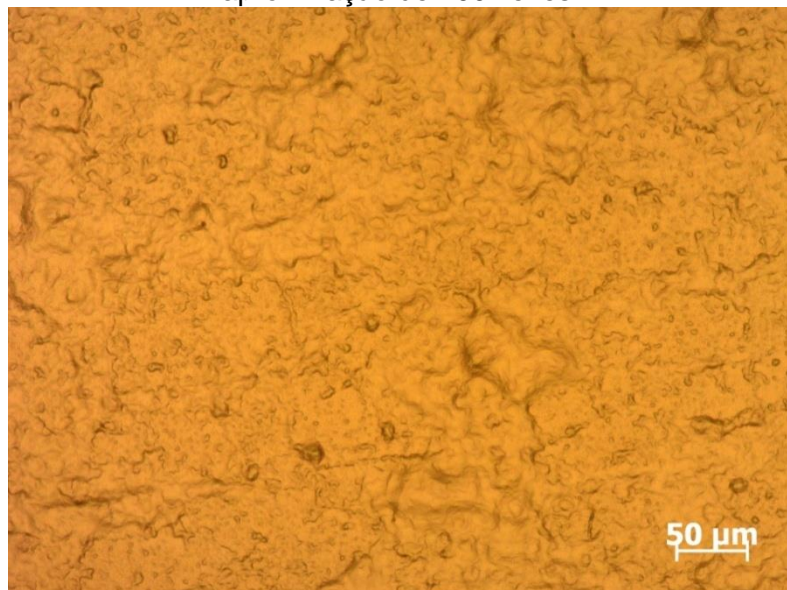


Figura 30 – Micrografia do filme LbL de quitosana/CMC de 15 bicamadas, com aproximação de 200 vezes.

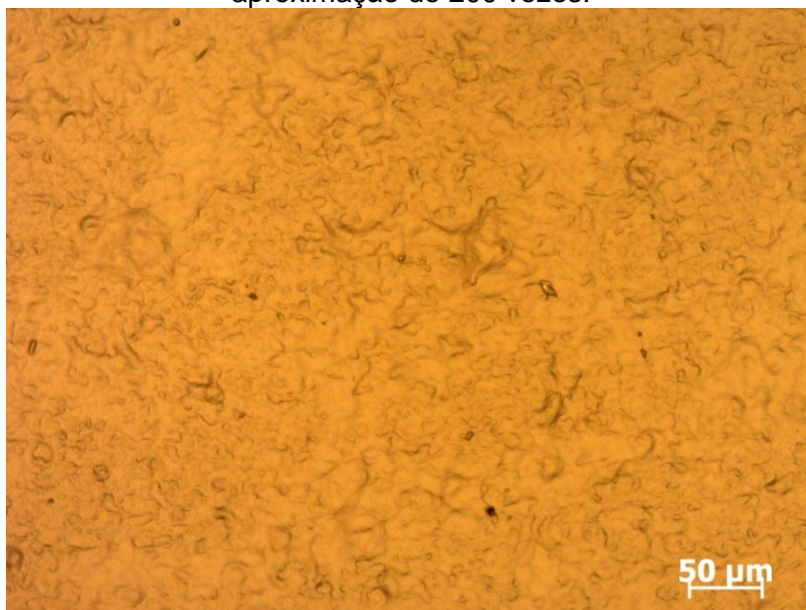


Figura 31 - Micrografia do filme LbL de quitosana/CMC de 20 bicamadas, com aproximação de 200 vezes.



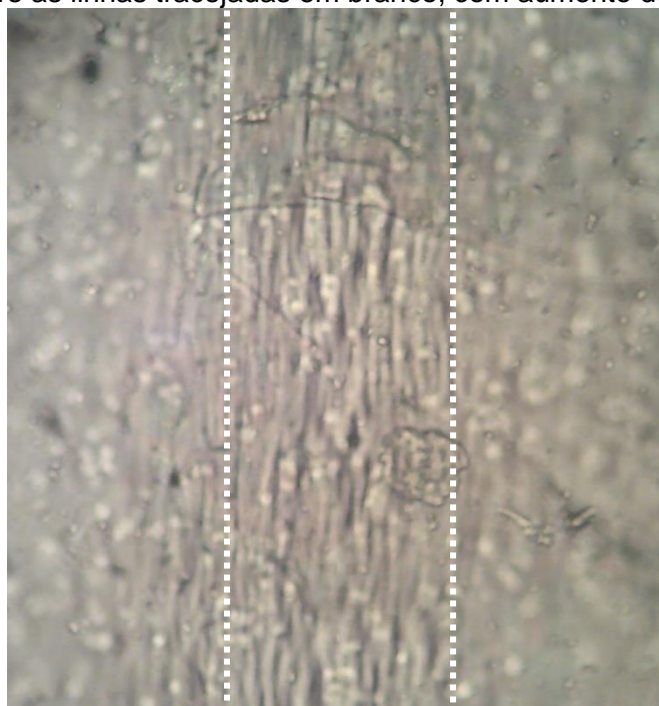
As figuras 29-32 mostram os filmes formados pela deposição da quitosana/CMC. O filme com 5 bicamadas se apresenta mais homogêneo que os demais com uma estrutura bicontínua entre a parte em relevo e a parte aparentemente plana. Com o aumento do número de bicamadas o filme se

torna menos homogêneo com aglomerados que aparecem em relevo de dimensões muito heterogêneas.

#### 4.8. Ensaio de dobramento dos filmes de PLA recobertos

Os ensaios de dobramento dos filmes de PLA/Quit-CMC tiveram como objetivo verificar a aderência do filme de quitosana/CMC sobre o PLA não modificado. Os filmes de PLA com 5, 10, 15 e 20 bicamadas de quitosana/CMC foram dobrados e a superfície analisada visualmente para identificar descolamento dos filmes. Em nenhum caso foi observado descolamento, atestando para a excelente adesão do filme LbL sobre o substrato de PLA. A Figura 32 mostra imagem de um filme com 20 bicamadas, onde não se nota descolamento da camada LbL.

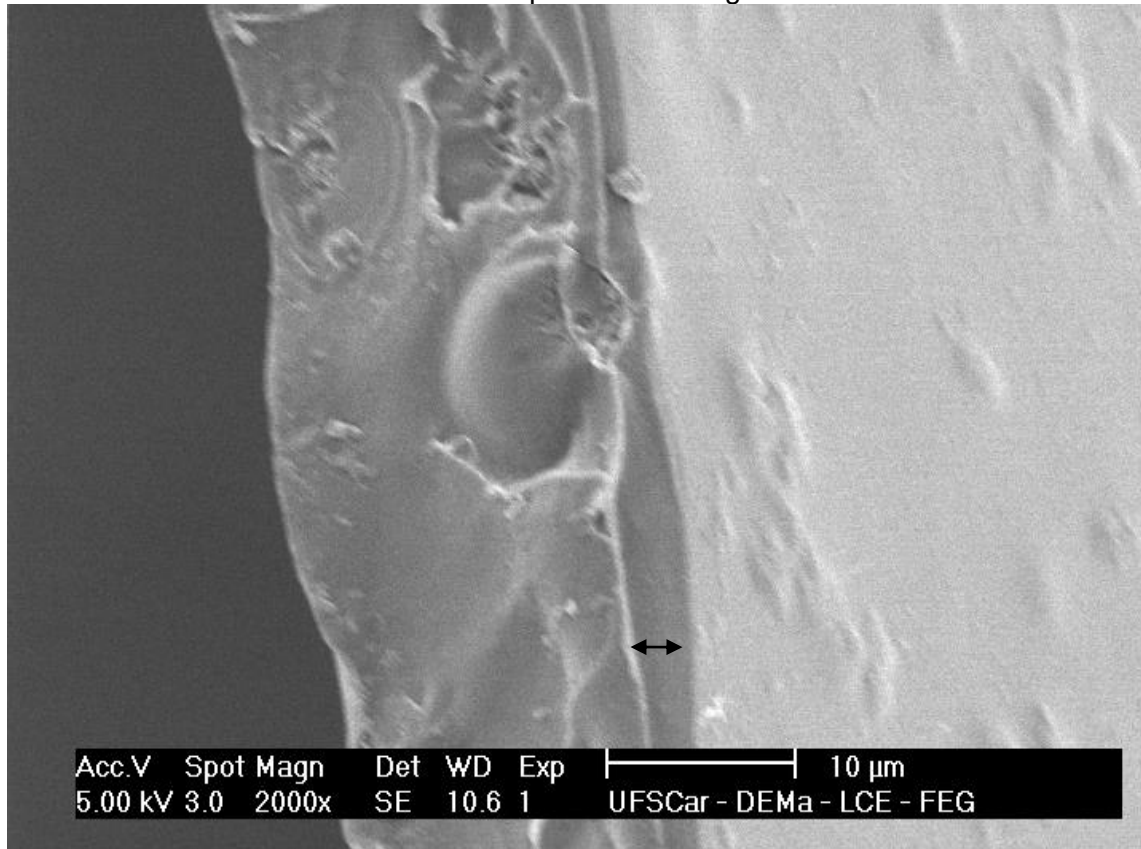
Figura 32 – Imagem de filme após dobramento. O dobramento foi de 180° e está situado entre as linhas tracejadas em branco, com aumento de 100 vezes.



#### 4.9. Microscopia eletrônica de varredura dos filmes de PLA recobertos

A Figura 33 apresenta uma imagem de uma superfície de fratura obtida criogenicamente de um filme de PLA recoberto com 20 bicamadas de filme LbL. O filme apresenta espessura de 2000 nm no ponto indicado que está de acordo com o previsto nas medidas realizadas nos filmes produzidos sobre vidro e submetidos ao ensaio de perfilometria.

Figura 33 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de filme de PLA recoberto com filme LbL após fratura criogênica.



É possível notar que a superfície do filme é bastante lisa e que embora exista certa variação de espessura, toda a superfície do PLA está recoberta. Contudo, o aspecto mais importante é notar que não ocorreu descolamento do filme LbL da superfície de PLA, o que atesta a excelente adesão entre eles.

#### **4.10. Modificação superficial dos filmes de PLA com luz ultravioleta**

Com o objetivo de melhorar a adesão dentre o filme LbL e o substrato de PLA, o filme de PLA foi modificado com luz ultravioleta. Esse processo leva em geral à criação de grupos carboxílicos que poderiam ancorar a quitosana eletrostaticamente via reação ácido-base, similar a que ocorre entre a quitosana e a CMC.

Um primeiro experimento realizado com tempo de exposição ao ultravioleta de 25h apresentou uma fotodegradação muito agressiva, pois os filmes apresentaram aumento de opacidade e se tornaram quebradiços, dificultando o seu manuseio.

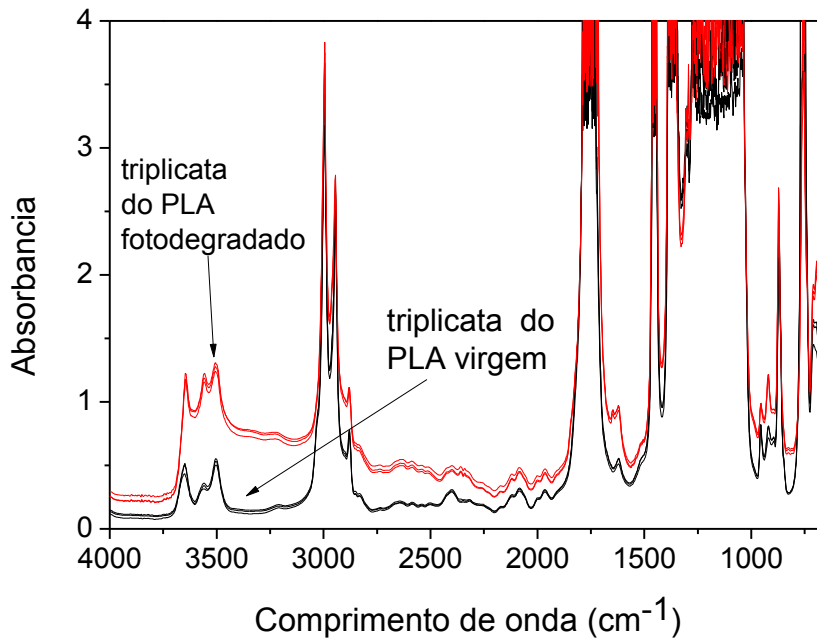
##### **4.10.1. Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier**

Os espectros comparando PLA fotodegradado e o PLA antes da exposição à luz UV são apresentados na tornando o filme opaco.

Figura 34. Nota-se um deslocamento da linha base devido ao fato de que a exposição à luz foi muito severa, tornando o filme opaco.

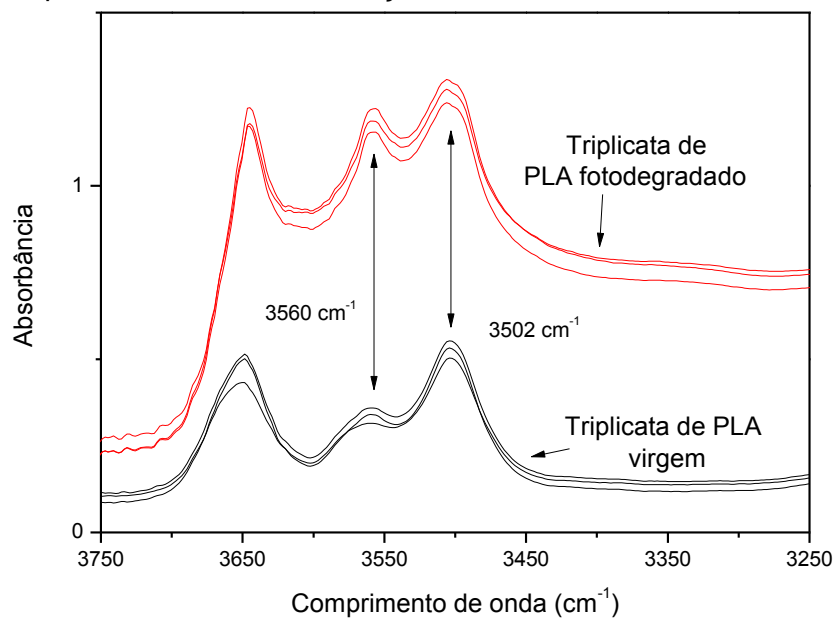


Figura 34 – Espectro de FTIR de triplicatas de filmes de PLA antes e após a fotodegradação de 25h



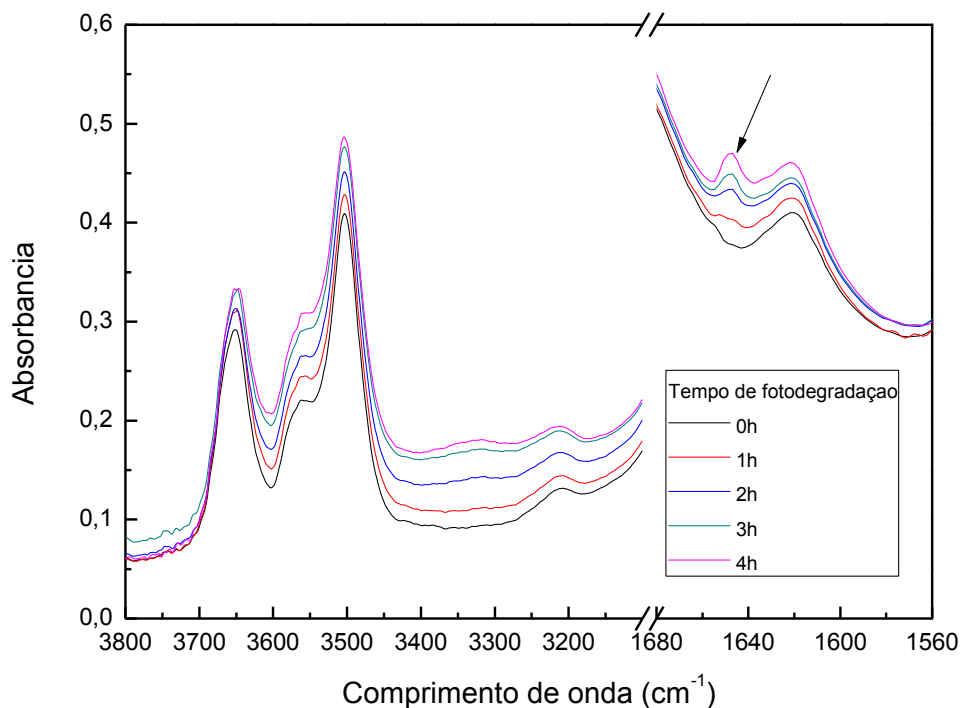
Na Figura 35, é apresentada em detalhe a região entre 3750 e 3250 cm<sup>-1</sup>. Nota-se uma variação entre as bandas a 3560 e 3502 cm<sup>-1</sup>, mostrando um aumento da banda em 3558 cm<sup>-1</sup> devido provavelmente a um aumento da concentração de grupos hidroxilas ocasionado pela quebra das cadeias.

Figura 35 – Espectro destacando a variação das bandas de 3560 e 3502 cm<sup>-1</sup>



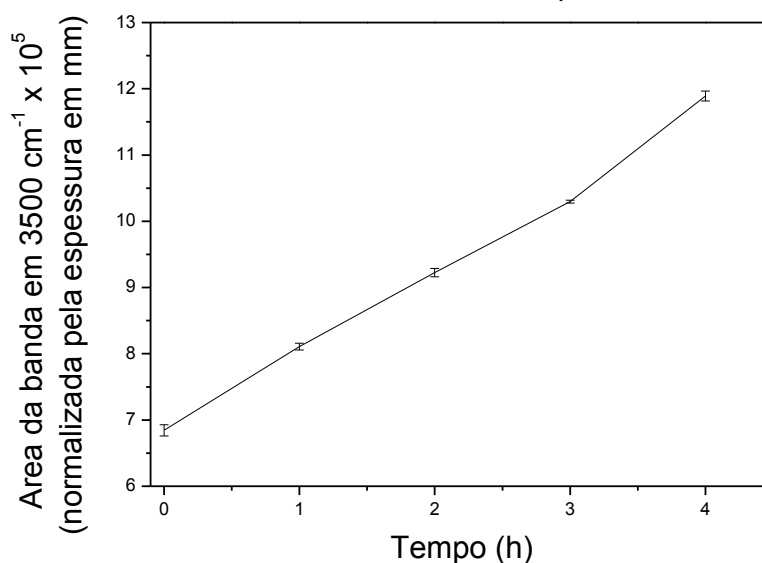
Após isso, realizou-se uma fotodegradação mais branda, de apenas 4 horas, com um intervalo entre as medidas de 1 hora. A Figura 36 apresenta o espectro de FTIR da degradação mais branda dos filmes de PLA

Figura 36 – Espectro por hora de fotodegradação destacando os comprimentos de 3800-3100  $\text{cm}^{-1}$  e 1680-1560  $\text{cm}^{-1}$



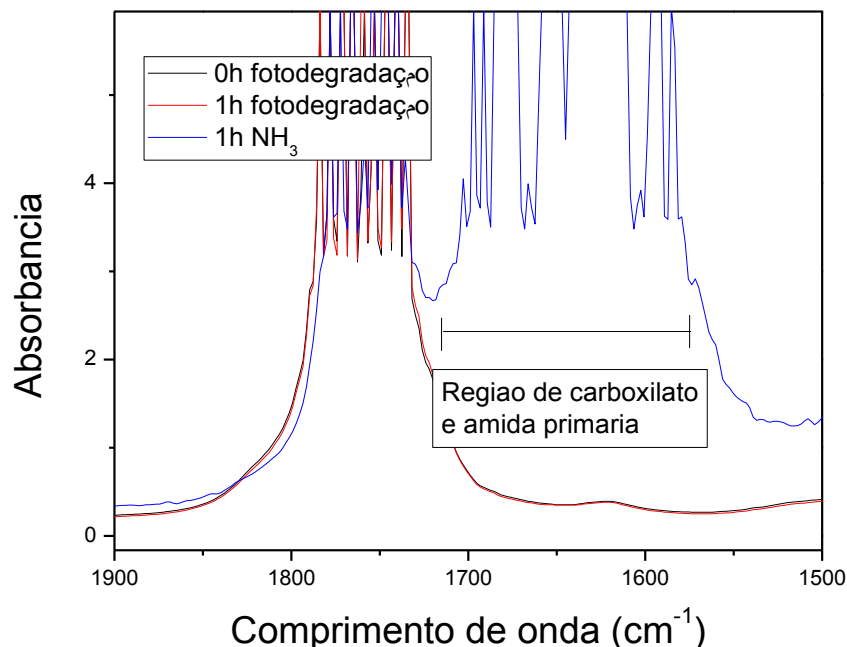
Como existe uma diferença de espessura de uma porção e outra da amostra foi necessário realizar uma normalização dos espectros, mostrada na Figura 37. Para a normalização, dividiram-se as intensidades pela espessura de cada filme. Observou-se que com o aumento do tempo de exposição ocorre um aumento do pico em 1647  $\text{cm}^{-1}$ . Essa banda pode ser devido ao anion carboxilato que apresenta uma absorção intensa entre 1650 e 1550  $\text{cm}^{-1}$  devido à deformação axial assimétrica do grupo  $-\text{COO}^-$ .<sup>[47]</sup>

Figura 37 – Comportamento em relação ao crescimento da área da banda em  $3500\text{ cm}^{-1}$  de acordo com o tempo.



Após a fotodegradação, fez-se reação de derivatização dos grupos formados na superfície do filme com atmosfera saturada de amônia, a fim de verificar a presença de hidroperóxidos, segundo reação conhecida entre amônia e hidroperóxidos formando amidas primárias e sal de ácido carboxílico [1,46]. A Figura 38 apresenta o espectro dos filmes expostos por uma hora à radiação UV e após a reação de derivação com amônia.

Figura 38 – Espectro do filme de PLA fotodegradado após derivação com amônia (esquerda). Aumento da região entre 1900 e 1500  $\text{cm}^{-1}$  comparado aos espectros do material virgem e do material fotodegradado uma hora antes da derivação (direita).



Observa-se a formação de intensa banda de absorção na região entre 1700 e 1550  $\text{cm}^{-1}$ , relativa à formação de grupos carboxilato e amidas primárias formadas após reação entre hidroperóxidos e amônia, confirmando o mecanismo representado na Figura 9 citada por Bocchini *et al*, 2010 [1], que representa a formação de anidridos em maior concentração, o que indica que o filme apresentou mais grupos polares após a degradação fotoquímica do que antes da exposição à luz.

#### 4.10.2. Ângulo de contato

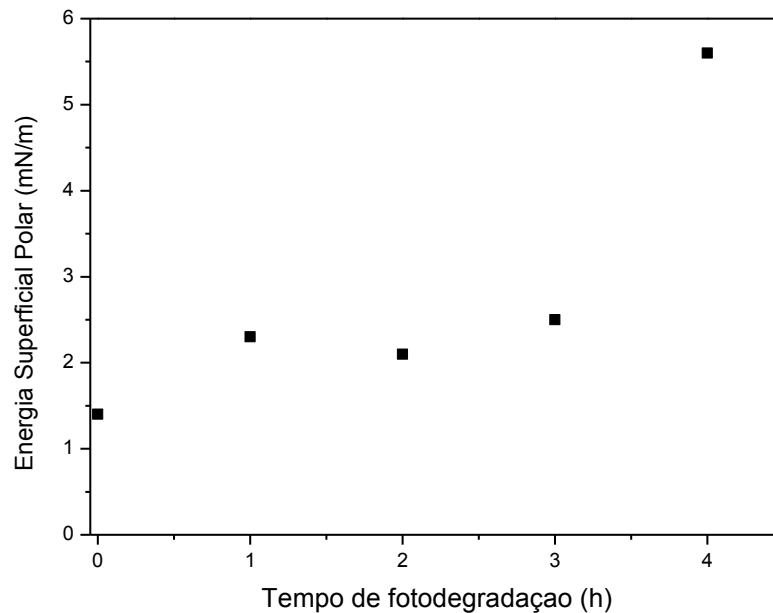
A fim de se verificar a formação de grupos polares na superfície do filme de PLA, foi realizado o teste de ângulo de contato para medir a energia superficial. A Tabela 11 apresenta os ângulos de contato encontrados para as amostras de PLA a cada hora de fotodegradação, considerando a média dos valores obtidos em cada medição, e também as energias de superfície polar ( $\gamma_p$ ), dispersiva ( $\gamma_d$ ) e total do sólido ( $\gamma_s$ ), já calculadas.

Tabela 11 – Média dos ângulos de cada líquido para cada tempo de fotodegradação e energias superficiais.

Exposição dos filmes de PLA (horas)	Ângulo de contato (°)				Energia Superficial (mN/m)		
	Água	Formamida	Diiodometano	Hexadecano	$\gamma^p$	$\gamma^d$	$\gamma^l$
0	96,25	73,38	55,97	34,89	1,40	26,60	28,00
1	94,17	77,98	65,62	38,94	2,30	22,90	25,20
2	95,34	79,92	66,78	39,03	2,10	22,40	24,50
3	93,69	84,16	68,08	39,77	2,50	21,20	23,70
4	84,70	74,54	66,41	40,09	5,60	21,80	27,60

Para visualizar o aumento de grupos polares na superfície do filme de PLA, a Figura 39 apresenta os valores de energia de superfície polar a cada hora de fotodegradação.

Figura 39 – Gráfico de energia superficial polar em relação a cada hora de fotodegradação.



De acordo com o gráfico apresentado, comprova-se o aumento de grupos polares na superfície do filme de PLA após 4 horas de fotodegradação,

ou seja, a superfície do filme torna-se mais polar, podendo apresentar melhor resultado de adesão com o filme LbL de quitosana/CMC.

Como os resultados dos filmes sobre o PLA não modificados foram muito positivos, o processo de modificação foi apenas investigado com o objetivo de verificar a sua viabilidade. Um dos resultados importantes desse estudo foi verificar a importância do controle da modificação, em especial com relação a sua extensão. Os resultados das medidas de ângulo de contato confirmam a eficácia do processo mesmo com tempos curtos de exposição.

## 5. CONCLUSÕES

Foram produzidos filmes LbL a partir dos polieletrólitos quitosana e carboximetilcelulose (CMC) sobre substrato de vidro e sobre filmes de PLA. A taxa de crescimento do filme sobre vidro e PLA é similar.

Os filmes LbL de quitosana/CMC apresentaram crescimento uniforme e linear. A rugosidade aumenta com o aumento da espessura. A camada depositada por bicamada foi de aproximadamente 80 nm por bicamadas. Foram produzidos filmes com 5, 10, 15 e 20 bicamadas.

A deposição dos filmes LbL sobre a superfície de PLA foi uniforme e apresentou adesão superior àquela observada sobre o vidro.

A modificação superficial do PLA apresentou resultados satisfatórios. Em pouco tempo de exposição, observou-se o aumento de hidroxilas e íons carboxilatos, aumentando a polaridade da superfície do filme.

A deposição de filme LbL quitosana/CMC sobre substrato de PLA produziu filmes homogêneos, sem descolamentos, o que demonstrou a viabilidade do processo proposto, que é simples e econômico.

## **6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS**

Estudar as propriedades do filme formado como propriedades antifúngicas, referentes à quitosana.

Estudar o processo de deposição de quitosana/CMC sobre os filmes de PLA modificados superficialmente em menos tempo de exposição.



## 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BOCCHINI, S., FUKUSHIMA, K., DI BLASIO, A., FINA, A., FRACHE, A., GEOBALDO, F., Polylactic Acid and Polylactic Acid-Based Nanocomposite Photooxidation, **Biomacromolecules**, v. 11, p. 2919-2926, set. 2010.
2. ALMEIDA, A. S., *Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poli(l-lactídeo) e nanopartículas de argila sódica, argilas organofílicas e óxidos de sílica*, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 130p, 2010.
3. LEE, H.B., KHANG, G., LEE, J.H., Polymeric Biomaterials, In: PARK, J.B., BRONZINO, J.D. **Biomaterials principles and applications**. Boca Raton: CRC Press, 1985, cap.3.
4. DRUMRIGHT, R.E., GRUBER, P.R., HENTON, D.E., Polylactic acid technology, **Advanced Materials**, v. 12, n. 23, 1841-1846, dez. 2000.
5. GROOT, W., KRIEKEN, J., SLIEKERS, O., VOS, S., Production and purification of lactic acid and lactide, In: AURAS, R., LIM, L., SELKE, S.E.M., TSUJI, H. **Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2010, cap 1.
6. BENNINGA, H., In **A History of Lactic Acid Making**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1990.
7. INKINEN, S., HAKKARAINEN, M., ALBERTSSON, A.; SÜDERGARD, A., From Lactic Acid to Poly(lactic acid) (PLA): Characterization and Analysis of PLA and Its Precursors, **Biomacromolecules**, v.12, 523-532, fev. 2011.
8. OLIVEIRA, N.S., *Solubilidade de gases em membranas poliméricas*, Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro, Aveiro, 264p, 2006.
9. LARANJEIRA, M.C.M., FÁVERE V.T., Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico, **Química Nova**, v. 32, n. 3, 672-678, abr. 2009.
10. HSU, S., CHANG, Y., TSAI, C., FUA, K., WANG, S., TSENG, H., Characterization and biocompatibility of chitosan nanocomposites, **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 85, 198-206, mar. 2011,
11. ROSCA, C., POPA, M.I., LISA, G., CHITANUB, G.C., Interaction of chitosan with natural or synthetic anionic polyelectrolytes. 1. The chitosan-carboxymethylcellulose complex, **Carbohydrate Polymers**, v. 62, 35-41, ago. 2005.
12. KIM, W.J., Electrostatic properties of chitosan. In: KIM, S. **Chitin, chitosan, oligosaccharides and their derivatives: biological activities and applications**. Boca Raton: CRC Press, 2011, cap. 10.

- 
13. ALMEIDA, E.V.R. *Valorização da celulose de sisal: uso na preparação de acetatos e de filmes de acetatos de celulose/celulose e quitosana/celulose*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 158p, 2009.
  14. FIOROTTI, J.L. *Obtenção de quitosana a partir de resíduos da indústria pesqueira*. Tese de Mestrado, Faculdade de Aracruz, Aracruz, 82p, 2009.
  15. CANEVAROLO JR, S.V., In: **Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber, 2002, 30-31.
  16. DASH, M., CHIellini, F., OTTENBRITEB, R.M., CHIellini, E., Chitosan – A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications, **Progress in Polymer Science**, v. 36, 981–1014, fev. 2011.
  17. KONG, M., CHEN, X.G., XING, K., PARK, H.J., Antimicrobial properties of chitosan and mode of action: A state of the art review, **International Journal of Food Microbiology**, v. 144, 51–63, set. 2010.
  18. EWEIS, M., ELKHOLY, S.S., ELSABEE, M.Z., Antifungal efficacy of chitosan and its thiourea derivatives upon the growth of some sugar-beet pathogens, **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 38, 1–8, jan. 2006.
  19. CARASCHI, J.C., CAMPANA-FILHO, S.P., Influência do Grau de Substituição e da Distribuição de Substituintes Sobre as Propriedades de Equilíbrio de Carboximetilcelulose em Solução Aquosa, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, n. 2, 70-77, abr/jun. 1999
  20. FUJIMOTO, J., REIS, E.A.O., PETRI, D.F.S., CAMPANA FILHO, S.P., Formação de multicamadas de polissacarídeos e proteína, **Química Nova**, v. 25, n. 5, 757-761, 2002.
  21. CIULIK, C.B., *Modificação química de celulose para utilização em mistura com polietileno de alta densidade*, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 70p, 2010.
  22. VENANZI, D.C., *Filmes finos auto-organizados de polissacarídeos de carboximetilcelulose, amido catiônico e quitosana: Fabricação dos filmes e incorporação de corantes iônicos*. Relatório de Iniciação Científica, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 82p, 2008.
  23. FRANCO, A.P., MERCÊ, A.L.R., Complexes of carboxymethylcellulose in water 1: Cu<sup>2+</sup>, VO<sub>2</sub><sup>+</sup> and Mo<sup>6+</sup>, **Reactive & Functional Polymers**, v. 66, 667–681, mar. 2006.
  24. OLIVEIRA, A.F., SOLDI, V., SILVEIRA, C.B., ERNANI, P.R. Desenvolvimento, caracterização e aplicação de biofilmes obtidos a partir de carboximetilcelulose e alginato de sódio na liberação de nutrientes. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17, 2006, Foz do Iguaçu. **Anais**, São Paulo: IPEN, 2006, p. 7858-7869.

- 
25. SZORCSIK, A., NAGY, L., SCOPELLITI, M., PELLERITO, L., SIPOS, P., Characterization of complexes formed between  $[\text{Me}_2\text{Sn(IV)}]^{2+}$  and carboxymethylcelluloses. **Carbohydrate Research**, v. 341, 2083–2089, jun. 2006.
  26. RADEVA, T., KAMBUROVA, K., PETKANICHIN, I. Formation of polyelectrolyte multilayers from polysaccharides at low ionic strength, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 298, 59–65. 2006.
  27. BARBOSA, M.I.R., *Bentonitas aditivadas com polímeros para aplicação em fluídos de perfuração*. Tese de mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 98p, 2006.
  28. RIUL JR, A. A ciência imitando o corpo humano, **Physicae**, v. 3, 39-45, 2002.
  29. MORAES, M. L. *Filmes nanoestruturados de materiais de interesse biológico: ênfase na interação com modelos de membrana e aplicações em biosensores*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 142p, 2008.
  30. ILER, R.K., Multilayers of colloidal particles, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 21, 569-594, 1966.
  31. NETZER, L., SAGIV, J., A new approach to construction of artificial monolayer assemblies, **Journal of American Chemistry Society**, v. 105, 674-676, 1983.
  32. DECHER, G., HONG, J.D., SCHIMITT, J., Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces, **Thin Solid Films**, v. 210/211, 831-835, 1992.
  33. 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**, v. 24, n. 2, 228-235, 2001.
  34. DECHER, G., Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites, **Science**, v. 277, 1232-1237, ago. 1997.
  35. SILVA, H.S., *Estudo da adsorção de polieletrólitos e do ordenamento molecular de filmes poliméricos automontados através da óptica não-linear*, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 154p, 2011.
  36. DE PAOLI, M.A., In: **Degradação e Estabilização de Polímeros**, São Paulo: Artiber, 2009, 55-66.
  37. AGNELLI, J.A.M.; CHINELATTO, M.A.; Degradação de Polipropileno: Aspectos Teóricos e Recentes Avanços Em Sua Estabilização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 2, n. 3, 27-31, jul/set. 1992.
  38. ZAIDI, L., KACI, M., BRUZAUD, S., BOURMAUD, A., GROHENS, Y. Effect of natural weather on the structure and properties of polylactide/Cloisite 30B

- 
- nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, 1751-1758, mai. 2010
39. IKADA, E.; Photo- and Bio-degradable Polyesters. Photodegradation behavior of aliphatic polyesters. **Journal of Photopolymer Science and Technology**, v. 10, 265-270, mai. 1997.
40. JESUS, C.G., *Filmes automontados do cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano e ftalocianina de cobre obtidos pela técnica L-b-L: caracterização e aplicação*, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 102p, 2009.
41. MACHADO, G.O., *Preparação e caracterização de CMC e CMC grafitizada*, Tese de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 113p, 2000.
42. CARDOSO, M.B., *Contribuição ao estudo de desacetilação da quitina: Estudos da desacetilação assistida por ultrassom de alta potência*, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 103p, 2008.
43. CANEVAROLO JR., S.V. In: **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003. 19-35; 147-175; 201-207; 403-409.
44. NOSSA, T.S., *Estudo Comparativo das Tensões na Interface de Compósitos de Resina Epóxi Reforçados com Fibras de Carbono, Aramida e Vidro*, Tese de mestrado, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 98p, 2011.
45. CARVALHO, A.J.F., CURVELO, A.A.S., GANDINI, A. Surface chemical modification of thermoplastic starch: reactions with isocyanates, epoxy functions and stearoyl chloride. **Industrial Crops and Products**, v. 21, 331–336, 2005.
46. GARDETTE, M., THÉRIAS, S., GARDETTE, J., MURARIU, M., DUBOIS, P. Photooxidation of polylactide/calcium sulphate composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, 616-623, jan. 2011.
47. SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRILL, T.C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Koogan, 1979, cap 3.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023**: Informação e documentação – Referências – Elaboração. Rio de Janeiro, 2002.
- . **NBR 14724**: Informação e documentação – Trabalhos Acadêmicos - Apresentação. Rio de Janeiro, 2011.