

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA - EEL/USP

LUAN MOREIRA GRILLO

**Estudo das condições reacionais para modificação química de poli(álcool
vinílico) com surfactante de origem microbiana**

LORENA – SP

2020

LUAN MOREIRA GRILO

Estudo das condições reacionais para modificação química de poli(álcool vinílico) com surfactante de origem microbiana

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Escola de Engenharia de
Lorena da Universidade de São Paulo
como um dos requisitos para a conclusão
do curso de Graduação em Engenharia
Química.

Orientadora: Profa. Dra. Talita Martins
Lacerda

LORENA

2020

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Grilo, Luan Moreira

Estudo das condições reacionais para modificação química de poli(álcool vinílico) com surfactante de origem microbiana / Luan Moreira Grilo; orientadora Talita Martins Lacerda. - Lorena, 2020.

62 p.

Monografia apresentada como requisito parcial para a conclusão de Graduação do Curso de Engenharia Química - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2020

1. Materiais poliméricos. 2. Poli(álcool vinílico). 3. Ramnolipídeo. 4. Modificação química. I. Título. II. Lacerda, Talita Martins, orient.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Isaías Grilo e Aloizia Fernandes Moreira Grilo, que são a base de tudo que já conquistei e que vou conquistar. Agradeço a eles e ao meu Irmão Isaías Grilo Júnior, por todo amor, carinho e apoio.

Agradeço a todos os colegas e amigos do INPE, em especial ao Dr. Luiz Tadeu da Silva por todo seu apoio e conselhos, essenciais para meu desenvolvimento profissional e minha inserção no mundo acadêmico.

Agradeço à Escola de Engenharia de Lorena, seus professores e funcionários, pelo aprendizado e suporte nestes anos de graduação.

Agradeço ao corpo técnico do Departamento de Biotecnologia (DEBIQ), e a todos os membros do grupo de pesquisa da Profa. Dra. Talita Martins Lacerda. Agradeço a própria em especial, pela confiança, paciência, pelos conhecimentos e por sua dedicação inspiradora. Agradeço também ao Dr. Paulo Ricardo Franco Marcelino, pela idealização deste projeto e por todo seu apoio ao longo de sua realização.

Por fim, agradeço aos meus queridos amigos, Andrei Barboza, Camila Dorotea, Gabriel Lino, Gabriel Pinto, Guilherme de Sousa, Igor Cassiano, Laís Apolinário, Lucas Jofre, Rafael Yano, Vinícius Rozante e Vitor Velloso, por todo carinho, parceria e por estarem lá para me fazerem rir nos momentos difíceis.

“A mente não é um recipiente a ser preenchido, mas uma chama a ser alimentada.”

(Adaptado de **Plutarco**)

RESUMO

GRILLO, L. M. Estudo das condições reacionais para modificação química de poli(álcool vinílico) com surfactante de origem microbiana. 2020. 62p. Monografia (Trabalho de conclusão de curso em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

O poli(álcool vinílico) (PVA) é um polímero altamente versátil, passível de modificações físicas e químicas. Apesar de sua origem fóssil, o PVA apresenta propriedades interessantes, como solubilidade em água, biocompatibilidade e biodegradabilidade, que o tornam extremamente útil para a produção de diversos materiais menos agressivos ao meio ambiente. Nesse sentido, submeter o PVA a reações de modificação química com moléculas de origem renovável é uma estratégia que permite expandir a gama de aplicações e ao mesmo tempo incorporar uma maior conotação verde aos materiais finais. No presente trabalho, buscou-se estudar a modificação química do PVA com um surfactante comercial de origem microbiana, o ramnolipídeo (RL). Para este propósito, reações de esterificação entre as hidroxilas (OH) do PVA e diferentes proporções molares de RL (1 ou 5% mol/mol OH) foram conduzidas, variando-se condições experimentais como natureza do catalisador (ácido sulfúrico ou ácido p-toluenossulfônico) e tempo de reação (2, 3 ou 24 horas). Os reagentes de partida e produtos de reação foram caracterizados por técnicas espectroscópicas (ressonância magnética nuclear de próton e de carbono 13 - RMN ^1H e ^{13}C e espectroscopia de infravermelho - FTIR). Entre todos os experimentos, os resultados mais promissores foram obtidos a partir de reação catalisada por ácido p-toluenossulfônico, com proporção de RL de 5% mol/mol OH e 24 horas de reação. Análises espectroscópicas do produto de reação, nesse caso, indicaram mudanças significativas em relação aos reagentes de partida, principalmente observando-se o espectro de FTIR correspondente, que apresentou bandas típicas do RL, como em 1653 cm^{-1} (ligação éster), em 1727 cm^{-1} (grupo carbonila), e em $2852,5$ e 2917 cm^{-1} (grupos CH_2 e CH_3 de cadeias lipídicas). Tendo em vista que este foi um estudo inicial exploratório, espera-se que seus resultados possam abrir caminhos para futuros trabalhos que investiguem reações para a produção de PVAs modificados com outras moléculas de origem renovável.

Palavras-chave: Materiais poliméricos. Poli(álcool vinílico). Ramnolipídeo. Modificação Química.

ABSTRACT

GRILLO, L. M. **Study of the reactional conditions for de chemical modification of polyvinyl alcohol with surfactant of microbial origin.** 2020. 62p. Monograph (Chemical Engineering undergraduate dissertation) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

Polyvinyl alcohol (PVA) is a highly versatile polymer, subject to physical and chemical modifications. Despite its fossil origin, PVA has interesting properties, such as water solubility, biocompatibility and biodegradability, which make it extremely useful for the production of various materials that are less aggressive to the environment. In this sense, subjecting PVA to chemical modification reactions with molecules of renewable origin is a strategy that allows expanding the range of applications and at the same time incorporating a greater green connotation in the final materials. In the present work, we sought to study the chemical modification of PVA with a commercial surfactant of microbial origin, the rhamnolipid (RL). For this purpose, esterification reactions between the hydroxyls (OH) of the PVA and different molar ratios of RL (1 or 5% mol/mol OH) were conducted, varying experimental conditions such as the nature of the catalyst (sulfuric acid or p-toluenesulfonic acid) and reaction time (2, 3 or 24 hours). The starting reagents and reaction products were characterized by spectroscopic techniques (proton and carbon 13 nuclear magnetic resonance - ^1H and ^{13}C NMR and infrared spectroscopy - FTIR). Among all the experiments, the most promising results were obtained from a reaction catalyzed by p-toluenesulfonic acid, with an RL ratio of 5% mol/mol OH and 24 hours of reaction. Spectroscopic analyzes of the reaction product, in this case, indicated significant changes in relation to the starting reagents, mainly by observing the corresponding FTIR spectrum, which presented typical RL bands, as in 1653 cm⁻¹ (ester bond), in 1727 cm⁻¹ (carbonyl group), and in 2852.5 and 2917 cm⁻¹ (lipid chain CH₂ and CH₃ groups). Bearing in mind that this was an initial exploratory study, it is hoped that its results will pave the way for future work that investigates reactions for the production of modified PVAs with other molecules of renewable origin.

Keywords: Polymeric materials. Polyvinyl alcohol. Rhamnolipid. Chemical Modification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais tipos de cadeias poliméricas	16
Figura 2 - Representação gráfica de alguns exemplos de copolímeros.....	17
Figura 3 - Conversão do álcool vinílico à acetaldeído.....	18
Figura 4 - Representação esquemática de reação de transesterificação do poli(acetato de vinila) para a síntese do poli(álcool vinílico)	18
Figura 5 - Estrutura molecular do PVA, considerando a presença de grupos acetato residuais	19
Figura 6 - Representação esquemática de uma reação genérica de acetalização do PVA.....	21
Figura 7 - Reação entre PVA e anidrido maleico	22
Figura 8 - Reação entre PVA e anidrido maleico durante eletrofiação.....	22
Figura 9 - Entrecruzamento de cadeias de PVA modificadas com L-cisteína e metacrilato de glicidila	23
Figura 10 - Exemplo de PVA parcialmente hidrolisado modificado com ácido graxo	24
Figura 11 - Reações de modificação para introdução de grupos laterais de n-acetilglicosamina no PVA.....	24
Figura 12 - Estrutura do di-ramnolipídeo.....	25
Figura 13 - Representação esquemática da reação de esterificação do PVA com RL	28
Figura 14 - Espectro de RMN ¹ H do PVA comercial	29
Figura 15 - Espectro de RMN ¹³ C do PVA comercial	30
Figura 16 - Taticidade das hidroxilas do PVA	31
Figura 17 - Espectro de FTIR do PVA comercial	31
Figura 18 - Espectro de RMN ¹ H do ramnolipídeo comercial	32
Figura 19 - Espectro de RMN ¹³ C do ramnolipídeo comercial.....	33
Figura 20 - Espectro de FTIR do ramnolipídeo comercial	34
Figura 21 - Espectro de RMN ¹ H da amostra P-1	35
Figura 22 - Espectro de RMN ¹³ C da amostra P1	36
Figura 23 - Espectros de FTIR do PVA puro e amostra P-1	37
Figura 24 - Espectro de RMN ¹ H da amostra P-2	38
Figura 25 - Espectro de RMN ¹³ C da amostra P-2	38

Figura 26 - Espectros de FTIR do PVA puro e amostra P-2	39
Figura 27 - Espectro de RMN ¹ H da amostra P-3	40
Figura 28 - Espectro de RMN ¹³ C da amostra P-3	41
Figura 29 - Espectros de FTIR do PVA puro e amostras P-3	42
Figura 30 - Espectro de RMN ¹ H da amostra P-4	43
Figura 31 - Espectro de RMN ¹³ C da amostra P-4	43
Figura 32 - Espectros de FTIR do PVA puro e amostra P-4	44
Figura 33 - Espectro de RMN ¹ H da amostra P-5	45
Figura 34 - Espectro de RMN ¹³ C da amostra P-5	46
Figura 35 - Espectros de FTIR do PVA puro e amostra P-5	46
Figura 36 - Espectro de RMN ¹ H da amostra P-6	47
Figura 37 - Espectro de RMN ¹³ C da amostra P-6	48
Figura 38 - Espectro de FTIR do PVA puro e amostra P-6	49
Figura 39 - Espectro de RMN ¹ H do PVA esterificado com cloreto de lauroíla	50
Figura 40 - Espectros de RMN ¹ H do PVA comercial e de amostras de PVA entrecruzado com gioxal (em DMSO deuterado)	51
Figura 41 - Espectros de RMN ¹ H do PVA comercial e de amostras de PVA entrecruzado com gioxal (em H ₂ O deuterado)	52
Figura 42 - Espectro FTIR do PVA comercial (a), PVA modificado com acrilamida (b), PVA modificado com metacrilamida (c) e PVA modificado com acrilonitrila (d)	53
Figura 43 – Imagem de MEV de membranas eletrofiadas de PVA (a) e PVA entrecruzado com anidrido maleico (b)	54
Figura 44 - Termogramas DSC de membranas eletrofiadas de PVA (a) e PVA entrecruzado com anidrido maleico (b)	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições experimentais empregadas para o preparo das amostras P1-P6	28
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	Acrilonitrila butadieno estireno
ATR	Reflexão total atenuada
DMSO	Dimetilsulfóxido
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
FTIR	Espectroscopia de infravermelho
KPS	Persulfato de potássio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PET	Transferência de elétrons fotoinduzida
PTS	Ácido p-toluenossulfônico
PVA	Poli(álcool vinílico)
PVAc	Poli(acetato de vinila)
RAFT	Transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação
RL	Ramnolipídeo
RMN ¹³ C	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono 13
RMN 1H	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton
Tg	Temperatura de transição vítreia
Tm	Temperatura de fusão

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO.....	12
1.2. JUSTIFICATIVAS.....	13
1.3. OBJETIVOS	14
1.3.1. Geral	14
1.3.2. Específicos	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1. POLÍMEROS	15
2.2. POLI(ÁLCOOL VINÍLICO).....	18
2.3. RAMNOLIPÍDEOS.....	25
3. METODOLOGIA	26
3.1. MÉTODO DE PESQUISA.....	26
3.2. MATERIAIS	26
3.3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	27
3.3.1. Caracterização dos reagentes de partida.....	27
3.3.2. Reação de esterificação do PVA com RL	27
3.3.3. Caracterização dos produtos de reação (P-1 a P-6)	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS REAGENTES DE PARTIDA	29
4.1.1. Caracterização do PVA	29
4.1.2. Caracterização do ramnolipídeo (RL)	32
4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE REAÇÃO	35
4.2.1. Amostra P-1	35
4.2.2. Amostra P-2	37
4.2.3. Amostra P-3	40
4.2.4. Amostra P-4	42
4.2.5. Amostra P-5	45
4.2.6. Amostra P-6	47
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	55
REFERÊNCIAS	57

1. INTRODUÇÃO

1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO

Polímeros são macromoléculas orgânicas formadas por um conjunto de pequenas unidades de repetição, denominadas monômeros, unidas por ligações covalentes. Desde os primórdios da humanidade, polímeros de origem natural como amido, madeira, algodão, lã, seda e borracha natural, vem sendo explorados para os mais diversos fins. E, apesar de se conhecer até mesmo formas de converter tais materiais a outros polímeros de interesse desde o século XIX, como é o caso clássico da síntese de ésteres de celulose e nitroceluloses, o entendimento atual de suas estruturas macromoleculares só foi possível a partir da primeira metade do século XX (RAVVE, 2012).

A partir de trabalhos liderados por Hermann Staudinger, entre 1920 e 1927, confirmou-se a existência de *macromoléculas*, deixando-se para trás a teoria até então vigente de que polímeros seriam apenas associações coloidais de moléculas de baixa massa molecular. Assim, nas décadas seguintes, houve um grande avanço no que diz respeito ao entendimento da estrutura de polímeros naturais e à síntese de polímeros artificiais (STAHL, 1981).

Durante a Segunda Guerra Mundial, período em que o acesso a materiais naturais como seda e borracha se tornou limitado, o foco tanto industrial quanto acadêmico esteve restrito aos polímeros sintéticos derivados de petróleo. Assim, nessa ocasião, observou-se um grande avanço na síntese de novos materiais poliméricos que têm grande importância até os tempos atuais, como polietileno, resinas de poliéster, acrilonitrila butadieno estireno (ABS), entre outros (EBEWELE, 2000).

Neste contexto, pode-se destacar o poli(álcool vinílico) (PVA), um polímero derivado do petróleo solúvel em água, não tóxico e potencialmente biodegradável, cuja estrutura simples e facilmente modificável permite um grande número de aplicações em setores que variam desde a indústria alimentícia até a área biomédica (BEN HALIMA, 2016; TEODORESCU; BERCEA; MORARIU, 2018).

Além de sua estrutura química altamente versátil, ser solúvel em água é uma característica extremamente vantajosa pois, quando aliada aos conceitos da química verde, permite a modificação química e o processamento do polímero de forma a evitar o uso de solventes orgânicos potencialmente tóxicos aos seres vivos e danosos ao meio ambiente (TEODORESCU; BERCEA; MORARIU, 2018).

Assim, o PVA pode ser considerado como uma plataforma interessante para o desenvolvimento de diversos materiais mais complexos, como blendas, compósitos e novos polímeros quimicamente modificados empregados na forma de membranas, hidrogéis o nanomateriais. As possibilidades de aplicações desses materiais são muito amplas, e variam desde membranas de troca iônica a partículas adsorventes de poluentes ou suportes para órgãos artificiais (MOK et al., 2020; MOULAY, 2015; TEIXEIRA; AMORIM; FELGUEIRAS, 2019).

No presente trabalho pretende-se avaliar as condições reacionais para modificação química do PVA com um surfactante comercial de fonte microbiológica, o ramnolipídeo (RL). Essa estratégia é muito interessante do ponto de vista de originalidade, de ampliação das propriedades e aplicações de materiais derivados de PVA e, finalmente, de desenvolvimento de materiais poliméricos baseados na plataforma renovável.

1.2. JUSTIFICATIVAS

A derivatização de polímeros, ou seja, a modificação química dos grupos funcionais pendentes às cadeias poliméricas, é um processo de extrema importância para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades inovadoras. Tendo em vista a grande versatilidade do PVA e sua ampla gama de aplicações em diversos setores, além de suas características benéficas do ponto de vista ambiental, a busca por novos horizontes para o uso deste material é desejável e se faz necessária.

A associação entre PVA e moléculas de origem renovável é uma estratégia frequentemente reportada na literatura científica, uma vez que leva a materiais com boas propriedades mecânicas e físico-químicas sem a perda de características como biocompatibilidade e biodegradabilidade. A modificação do PVA com um surfactante de origem microbiana, como o ramnolipídeo, pode conferir

propriedades diferenciadas ao polímero final como, por exemplo, aumento de sua atividade surfactante inerente (RAWAT et al., 2015), aumento da taxa de biodegradação e melhores interações com polissacarídeos (TAKASU et al., 2000), facilidade na promoção de entrecruzamentos das cadeias poliméricas, e presença de atividades antimicrobiana e antibiofilme (ARAUJO et al., 2016; IRFAN-MAQSOOD; SEDDIQ-SHAMS, 2014).

Assim, estudar a viabilidade e as condições experimentais para a modificação química do PVA com o RL, inédita na literatura científica, é de grande interesse. Trata-se de estratégia que abre caminhos para a obtenção de novos polímeros com propriedades originais e de maior caráter renovável.

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. Geral

Estudar as condições experimentais para a modificação química do poli(álcool vinílico) (PVA) com um ramnolipídeo comercial de origem microbiana (RL), via reação de esterificação.

1.3.2. Específicos

- Caracterizar os reagentes de partida (PVA e RL) por espectroscopia de infravermelho (FTIR) e de ressonância magnética nuclear de próton e de carbono 13 (RMN ^1H e RMN ^{13}C , respectivamente);
- Conduzir reações de esterificação do PVA com RL, variando-se parâmetros reacionais como a natureza do catalisador (ácido sulfúrico ou ácido p-toluenossulfônico), a razão molar do agente de modificação (RL) em relação às hidroxilas do PVA (1 ou 5% mol/mol OH) e o tempo de reação (2, 3 ou 24 horas);
- Isolar e caracterizar os produtos de reação por espectroscopia de infravermelho (FTIR) e de ressonância magnética nuclear (RMN ^1H e RMN ^{13}C).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. POLÍMEROS

Os polímeros são macromoléculas formadas por unidades repetitivas (monômeros) unidas por ligações covalentes. Reações de polimerização podem ser conduzidas por diferentes métodos, e os dois processos mais comuns são os mecanismos de adição (polimerização em cadeia) e de condensação (polimerização em etapas) (RAVVE, 2012).

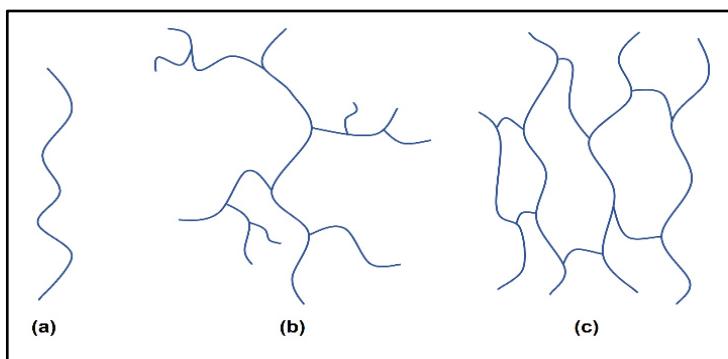
Na polimerização por adição, reações sucessivas de monômeros insaturados incorporam novas unidades monoméricas às cadeias em crescimento, em processo que ocorre em três etapas:

1. Iniciação: um iniciador dá início ao processo de polimerização. A molécula de iniciador pode ser um radical (polimerização radicalar), um cátion (polimerização catiônica), ou um ânion (polimerização aniónica).
2. Propagação: monômeros se adicionam à cadeia em crescimento, e cada nova unidade monomérica adicionada passa a ser o centro ativo para a próxima adição de monômero.
3. Terminação: os centros ativos são neutralizados por mecanismos diversos, interrompendo a possibilidade de ocorrência de novas adições de monômero às cadeias (MCKEEN, 2017; RAVVE, 2012).

Na polimerização por condensação (polimerização em etapas), os monômeros devem possuir pelo menos dois grupos funcionais reativos, que reagem entre si formando dímeros, que podem se ligar a monômeros ou a outros dímeros, formando unidades cada vez maiores. Essas unidades vão se ligando e as cadeias vão crescendo aos “saltos”, até atingirem valores maiores de massa molecular. Neste tipo de reação não há uma etapa de terminação e os grupos funcionais livres dos polímeros são reativos durante todo o processo de polimerização (MCKEEN, 2017; RAVVE, 2012). Na maioria dos casos, esse mecanismo ocorre de forma que, durante o crescimento da cadeia polimérica, haja a geração subprodutos na forma de compostos de baixa massa molecular, como H_2O ou HCl .

As cadeias poliméricas podem ser classificadas em três tipos básicos: lineares, ramificadas ou entrecruzadas (reticuladas). Polímeros lineares são formados apenas por longas cadeias de monômeros unidos por ligações covalentes (Figura 1 a), e se existem cadeias poliméricas laterais ligadas à cadeia principal, o polímero é definido como ramificado (Figura 1 b). Embora as cadeias laterais também possam ser ramificadas, as extremidades das ramificações devem permanecer livres. Quando as ramificações de diferentes cadeias se conectam por ligação covalente, o polímero é classificado como entrecruzado (Figura 1 c). A formação de ramificações ou entrecruzamentos pode ocorrer durante a polimerização, quando os monômeros têm funcionalidade maior que dois (EBEWELE, 2000), ou em processos de modificação pós-polimerização, como é o caso da vulcanização da borracha natural.

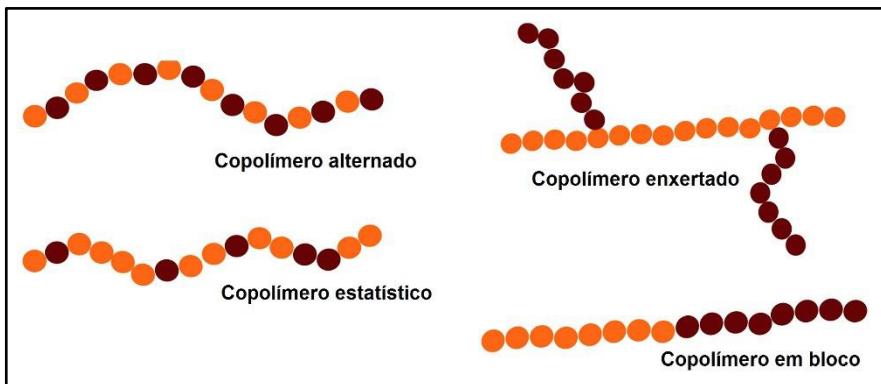
Figura 1 - Principais tipos de cadeias poliméricas



Fonte: Próprio autor.

Um homopolímero é formado por um único monômero que se repete ao longo da cadeia, e quando dois (ou mais) monômeros diferentes estão presentes, o polímero é chamado de copolímero. Os copolímeros podem ser classificados em função da forma com que suas unidades são organizadas ao longo da cadeia polimérica. Essas classificações incluem: copolímeros alternados, copolímeros aleatórios (ou estatísticos), copolímeros em bloco, e copolímeros enxertados (ou graftizados) (Figura 2) (EBEWELE, 2000).

Figura 2 - Representação gráfica de alguns exemplos de copolímeros



Fonte: Adaptado de Huang e Turner (2017).

O comportamento térmico dos polímeros também pode ser usado para classificá-los. Os termoplásticos são formados por cadeias poliméricas lineares ou ramificadas. Em função de interações intermoleculares entre as cadeias poliméricas de uma dada amostra, há a possibilidade de cristalização parcial, que dá origem a regiões cristalinas e regiões amorfas (não-cristalinas). As temperaturas de processamento dos polímeros estão intimamente ligadas às temperaturas de transição vítreia (T_g , relacionada às regiões amorfas) e de fusão (T_m , relacionada às regiões cristalinas). A quebra das ligações intermoleculares dos materiais termoplásticos acontece em temperaturas menores que suas temperaturas de decomposição, e estes podem ser, portanto, moldados e reciclados. Adicionalmente, muitos polímeros lineares são solúveis em solventes comuns, e podem ser convertidos a filmes por evaporação de soluções, em processamento conhecido como *casting* (WAGNER, 2017).

Os termorrígidos são polímeros entrecruzados, cujas cadeias formam uma rede tridimensional densa que, por definição, possui massa molecular infinita. Esses materiais se decompõem sob altas temperaturas, não podem ser moldados e devem ser polimerizados diretamente na forma final de uso (WAGNER, 2017).

Os elastômeros são polímeros que possuem baixo grau de entrecruzamento. Sob resfriamento se tornam quebradiços e não podem ser processados em função da presença de ligações cruzadas. Quando submetidos a estresse mecânico, podem se deformar em pelo menos duas vezes o seu comprimento inicial, com pouca ou nenhuma deformação permanente (MCKEEN, 2017; WAGNER, 2017).

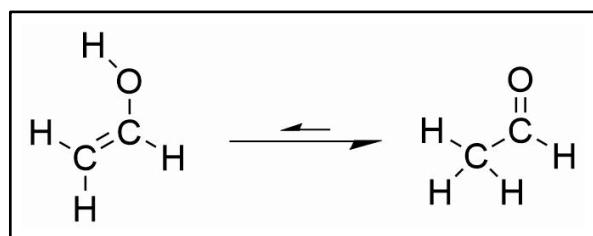
Fibras são polímeros de cadeias lineares com alta simetria e altas forças intermoleculares que resultam geralmente da presença de grupos polares. São polímeros que apresentam alto grau de cristalinidade, sendo caracterizados por altos valores de módulo de Young (alta rigidez) e alta resistência à tração (EBEWELE, 2000).

2.2. POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)

O poli(álcool vinílico) (PVA, PVOH ou PVAI) é um polímero sintético solúvel em água e levemente solúvel em etanol, usado em uma variedade de aplicações industriais, comerciais, médicas e alimentícias (DEMERLIS; SCHONEKER, 2003; SAXENA, 2004).

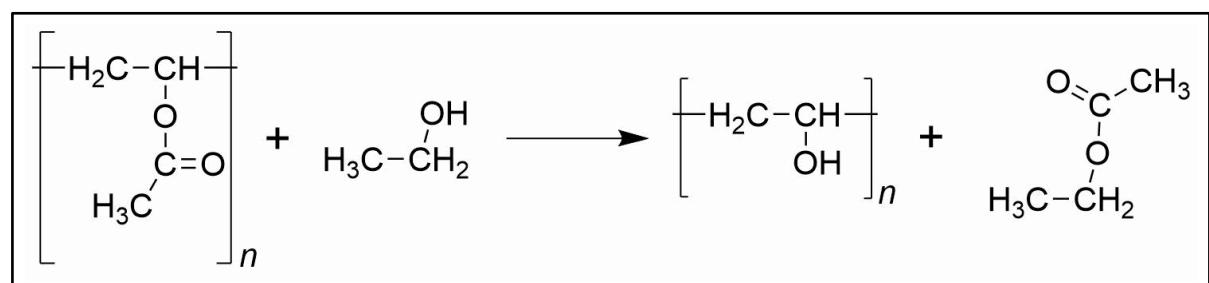
Diferentemente da maioria dos polímeros vinílicos, o PVA não é produzido a partir da polimerização do monômero correspondente, o álcool vinílico. Este monômero é instável e, sob condições normais, se converte a acetaldeído (Figura 3). Por este motivo, o PVA é preparado pela polimerização radicalar do acetato de vinila e posterior modificação do poli(acetato de vinila) (PVAc) a partir de reações de hidrólise ou de transesterificação (Figura 4) (DUNN, 2015).

Figura 3 - Conversão do álcool vinílico à acetaldeído



Fonte: Próprio autor.

Figura 4 - Representação esquemática de reação de transesterificação do poli(acetato de vinila) para a síntese do poli(álcool vinílico)

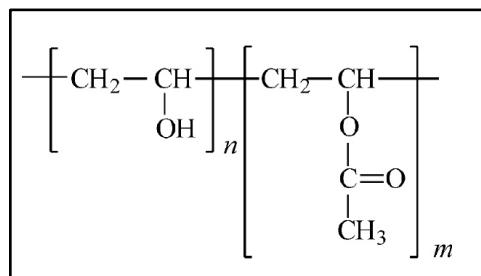


Fonte: Próprio autor.

A primeira síntese do PVA foi reportada em 1924 por Willy O. Herrmann e Wolfram Haehnel, que adicionaram uma base a uma solução alcoólica de PVAc com o objetivo de saponificar (hidrolisar) o éster polimérico. Em 1932, observaram que o PVA poderia ser preparado a partir de diversos ésteres polivinílicos por transesterificação com etanol anidro na presença de quantidades catalíticas de uma base. Este processo de transesterificação é, até os dias de hoje, a base da produção industrial do PVA (HALLENSLEBEN, 2000; SAKURADA, 1985; THONG; TEO; NG, 2016).

A massa molecular média das cadeias iniciais de poli(acetato de vinila) (que pode variar entre 20 e 400 kDa), bem como o grau de hidrólise, geram PVAs com diferentes características como solubilidade em diferentes solventes, cristalinidade, propriedades óticas, térmicas, mecânicas, entre outras. Comercialmente o PVA é encontrado como altamente hidrolisado (acima de 98,5% de substituição dos grupos acetato por hidroxilos) e parcialmente hidrolisado (entre 80 e 98,5% de substituição). Devido à presença de grupos acetato residuais, a fórmula molecular do PVA deve ser representada de acordo com a Figura 5 (DEMERLIS; SCHONEKER, 2003; MANSUR et al., 2008).

Figura 5 - Estrutura molecular do PVA, considerando a presença de grupos acetato residuais



Fonte: Demerlis e Schoneker (2003).

A versatilidade do PVA em função dos diferentes graus de hidrólise e da massa molecular média, aliada à sua solubilidade em água, biocompatibilidade e potencial biodegradabilidade, o tornam um importante polímero na área dos biomateriais (ALEXANDRE et al., 2014; BEN HALIMA, 2016; DEMERLIS; SCHONEKER, 2003). Assim, o PVA tem sido utilizado em várias aplicações biomédicas avançadas como na confecção de lentes de contato, curativos e sistemas de administração controlada de fármacos, em engenharia de tecidos e em

órgãos artificiais (LEE; MOONEY, 2001; TEODORESCU; BERCEA; MORARIU, 2018).

Na maioria desses casos, o PVA é associado a polímeros de fontes renováveis, como polissacarídeos ou proteínas, com o objetivo de melhorar suas propriedades mecânicas e físicas, e produzir materiais com performances aprimoradas. Assim, membranas, hidrogéis e nanofibras são produzidos utilizando o PVA em blendas e compósitos, combinando-o com polímeros naturais como ácido algínico e alginato de sódio, ácido hialurônico, dextrana, amido e derivados, glucanos, derivados de quitina e quitosana, colágeno, gelatina, sericina, e poli(ácido aspártico). Além disso, alguns materiais para aplicações biomédicas são produzidos utilizando o PVA em conjunto com outros polímeros sintéticos, como polivinilpirrolidona, poli(N-isopropilacrilamida) e polietilenoglicol (BAJPAI et al., 2008; BOLTO et al., 2009; COSTA-JÚNIOR et al., 2009; FOLLAIN et al., 2005; KAMOUN et al., 2015; KAMOUN; KENAWY; CHEN, 2017; SHALUMON et al., 2009; SIONKOWSKA, 2011; TEODORESCU; BERCEA; MORARIU, 2018).

PVA e diversos materiais compósitos a base de PVA exibem boas capacidades absorventes, e são alternativas atraentes a adsorventes clássicos como o carvão ativado ou resinas sintéticas de troca iônica para o tratamento de águas contaminadas, devido às suas propriedades físico-químicas ajustáveis, diversidade estrutural e capacidade de reutilização (MOK et al., 2020). Um exemplo é a formação de compósitos de PVA e quitosana para a adsorção de metais pesados, como Cu(II) e Cd(II) (WAN NGAH; TEONG; HANAFIAH, 2011). Outra área amplamente estudada é a adsorção de corantes poluentes, na qual diversos compósitos à base de PVA vem sendo pesquisados. Para este fim, PVA é associado a outros polímeros, como alginato, poli(ácido acrílico) e quitosana, a materiais cerâmicos, como caulim, bentonita e zeólitas, e a fibras naturais, como casca de arroz e casca de coco (ABD EL-LATIF et al., 2010; CASEY; WILSON, 2015; ETIM et al., 2013; KONG et al., 2019; SANCHEZ; OLLIER; ALVAREZ, 2019; YUSRA; HAQ, 2011).

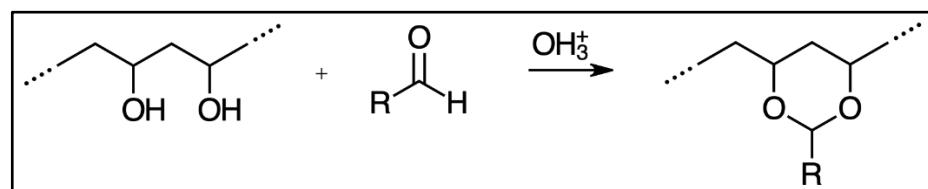
Ainda referente à produção de compósitos baseado em PVA, vale a pena mencionar a possibilidade de produção de condutores elétricos baseados em PVA a partir de sua associação com cobre (MOSAAD; BASHA, 1990), silicatos de sódio (STRAWHECKER; MANIAS, 2000), nanotubos de carbono (LIU; KUMAR, 2014;

SHAFFER; WINDLE, 1999), grafeno (LIANG et al., 2009; SALAVAGIONE; GÓMEZ; MARTÍNEZ, 2009), e zeólitas, para o desenvolvimento de revestimentos super oleofóbicos (LI et al., 2019). Ainda, quando empregado na forma de fibras, o PVA pode ser utilizado em compósitos à base de cimento, como um agente de modificação, de pré-tratamento de superfícies ou de reforço (THONG; TEO; NG, 2016).

Modificações químicas do PVA abrem caminhos para uma ampla gama de possíveis aplicações. Tais modificações podem ser conduzidas a partir de reações convencionais como esterificação, eterificação, transesterificação, aminaçāo, carbamatação e acetalização, e de rotas químicas mais modernas e sofisticadas, baseadas em novas gerações de catalisadores químicos e enzimáticos.

A acetalização é uma das formas de modificação química do PVA mais bem estabelecidas, que consiste em sua reação com aldeídos ou cetonas para a formação de anel acetal (Figura 6) (CHANG et al., 2018; FUJII; UKIDA; MATSUMOTO, 1963; GOUSSE; GANDINI, 1997; NAKAMURA; SUZUKI, 1996; RUMYANTSEV; ZELENTSOV; GUSHCHIN, 2013). Acetais de PVA são importantes produtos industriais, encontrando aplicação em diversos setores, como aviação e automobilismo (RUMYANTSEV; ZELENTSOV; GUSHCHIN, 2013). Diferentes compostos podem ser usados nas reações de acetalização, e alguns como o glutaraldeído e o gioxal, são utilizados especificamente para promover o entrecruzamento das cadeias poliméricas (KIM; LEE; HAN, 1994; ZHANG; ZHU; EDGREN, 2010).

Figura 6 - Representação esquemática de uma reação genérica de acetalização do PVA.

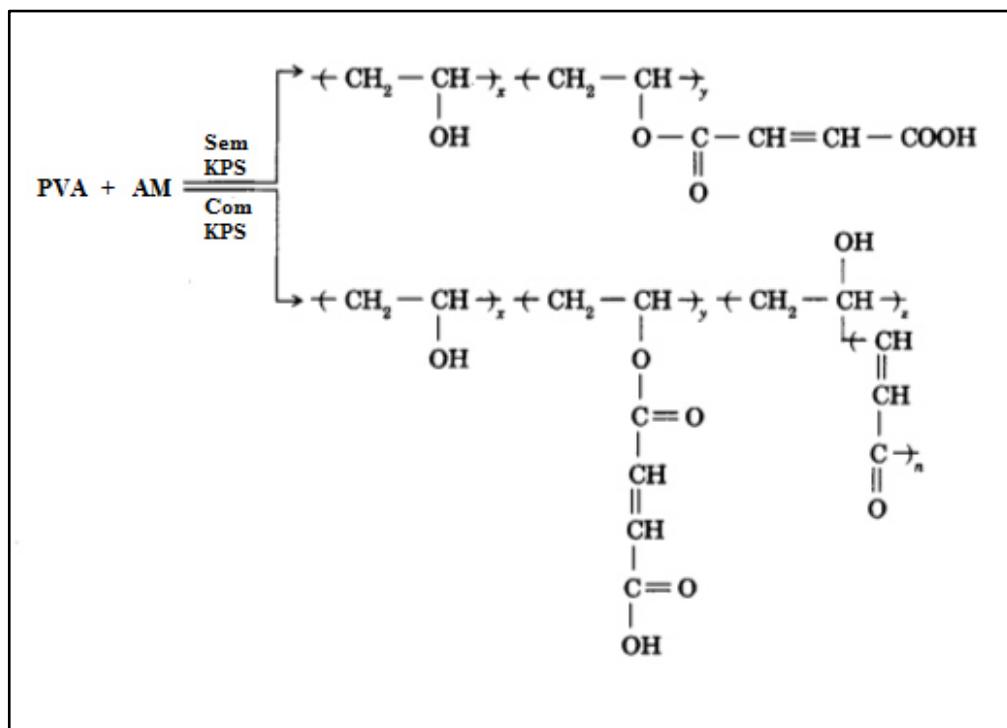


Fonte: Adaptado de Gousse e Gandini (1997).

A reação entre PVA e anidrido maleico foi estuda por Chiang e Hu (1985), que descreveram a ocorrência de reações de crescimento de cadeias laterais ou de simples esterificação, em função da presença ou da ausência do iniciador persulfato de potássio (KPS), Figura 7. Em ambos os casos, houve um aumento na resistência a água do polímero e na propensão ao entrecruzamento. Yang, Qin e

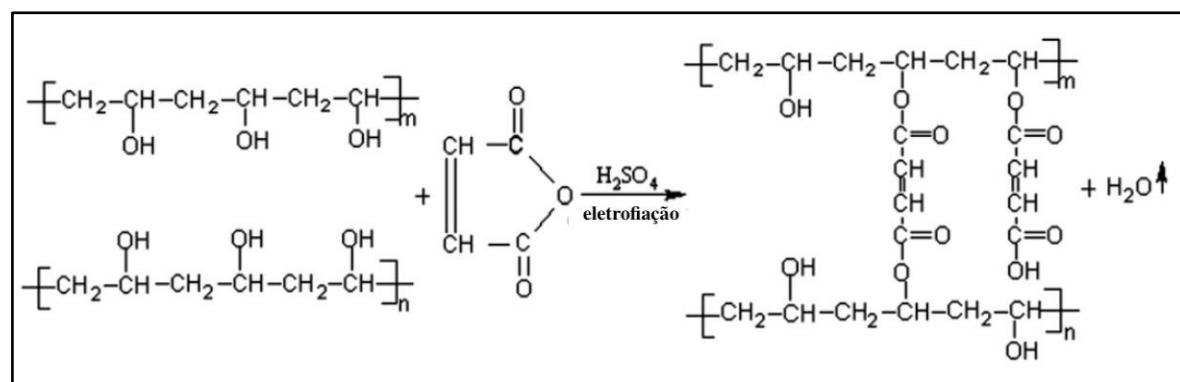
Wang (2008) descreveram a eletrofiação reativa entre PVA e anidrido maleico, usando H_2SO_4 como catalisador (Figura 8), em procedimento muito útil para produzir membranas nanofibriladas de PVA entrecruzado.

Figura 7 - Reação entre PVA e anidrido maleico



Fonte: Adaptado de Chiang e Hu (1985).

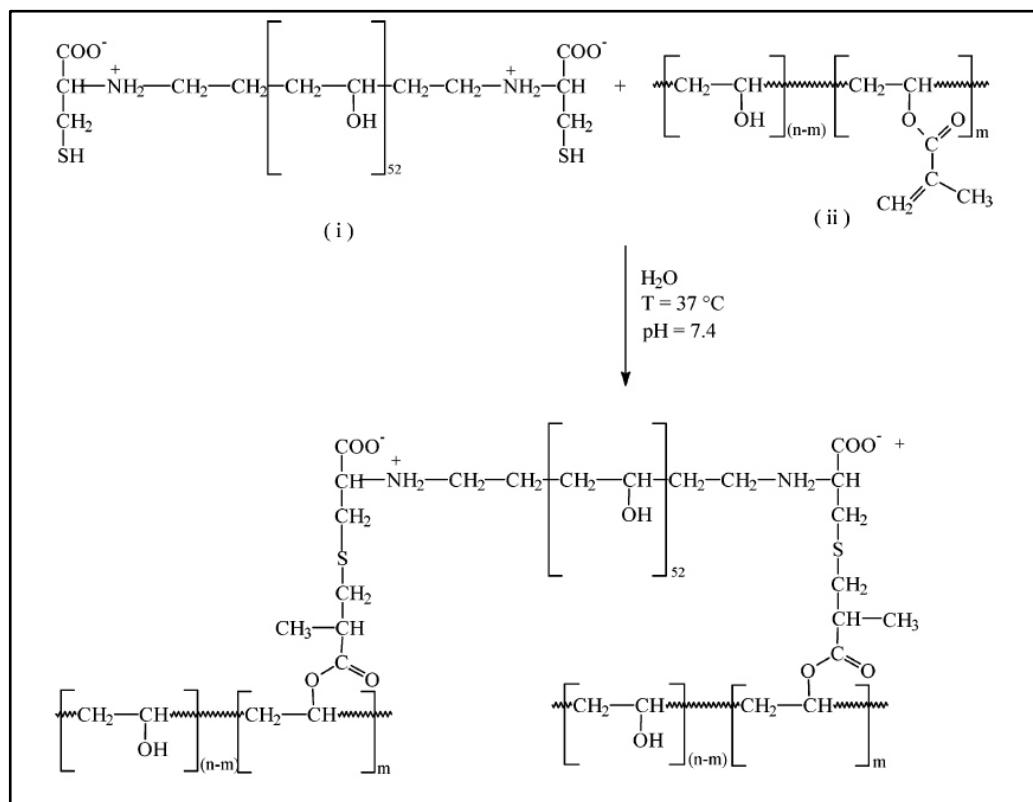
Figura 8 - Reação entre PVA e anidrido maleico durante eletrofiação



Fonte: Adaptado de Yang, Qin e Wang (2008).

A reação de cadeias de PVA modificadas com L-cisteína e cadeias modificadas com metacrilato de glicidila foi utilizada por Tortora et al. (2007) (Figura 9). Este estudo buscou uma forma de realizar o entrecruzamento do polímero para o desenvolvimento de hidrogéis para aplicação *in situ* em cirurgias de substituição de retina.

Figura 9 - Entrecruzamento de cadeias de PVA modificadas com L-cisteína e metacrilato de glicidila



Fonte: Adaptado de Tortora et al. (2007).

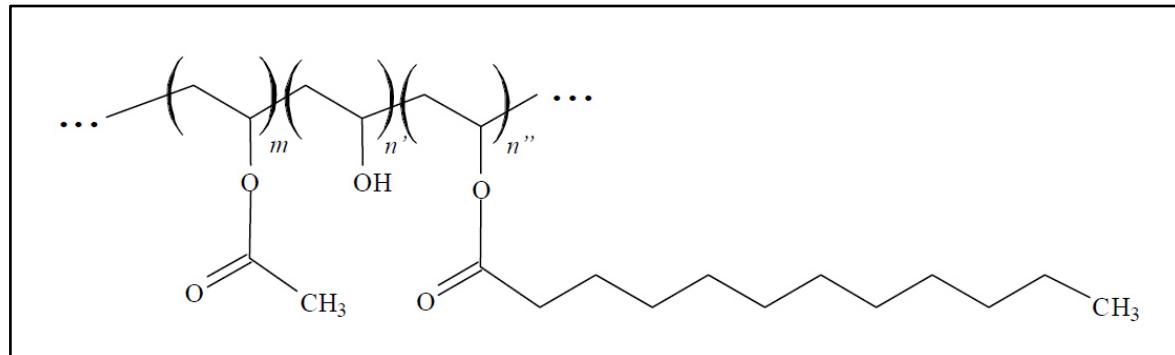
A copolimerização de cadeias laterais de acrilamida, metacrilamida e acrilonitrila em PVA foi descrita por Roosta et al. (2018), para a criação de um material inibidor do crescimento de hidratos de gás em sistemas de transporte tubular de metano-propano-água.

PVAs quimicamente modificados possuem extensa possibilidade de aplicação na área biomédica. A modificação superficial de hidrogéis de PVA com metacrilato de carboxibetaína por mecanismo de transferência de elétrons fotoinduzida - transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação (PET-RAFT) foi realizada para a obtenção de um material polimérico com superfície anti-adesão de microrganismos (LIN et al., 2019). Bonakdar et al. (2010) utilizaram um pré-polímero de uretano como agente de entrecruzamento de PVA para a produção de hidrogéis com propriedades apropriadas para aplicação como cartilagem articular.

Cloreto de diferentes ácidos graxos foram utilizados na reação de esterificação de cadeias de PVA parcialmente hidrolisado, na presença de piridina

(Figura 10). O estudo tinha como principal objetivo a obtenção de PVAs modificados que apresentassem pequenas variações no balanço hidrofílico/lipofílico e nas propriedades interfaciais de suas respectivas soluções (ARANHA; LUCAS, 2001).

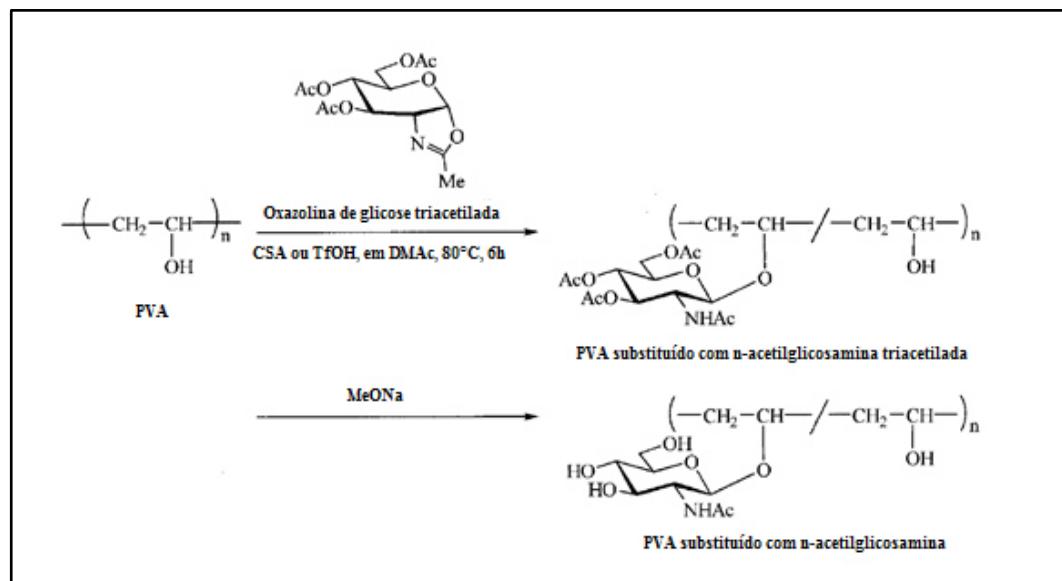
Figura 10 - Exemplo de PVA parcialmente hidrolisado modificado com ácido graxo



Fonte: Adaptado de Aranha e Lucas (2001).

A modificação dos grupos hidroxila do PVA por reação de glicosidação para a introdução de grupos laterais de n-acetilglicosamina (Figura 11) foi estudada por Takasu et al. (2000), como uma forma de obtenção de um PVA modificado com um possível aumento em sua taxa de biodegradação.

Figura 11 - Reações de modificação para introdução de grupos laterais de n-acetilglicosamina no PVA



Fonte: Adaptado de Takasu et al. (2000).

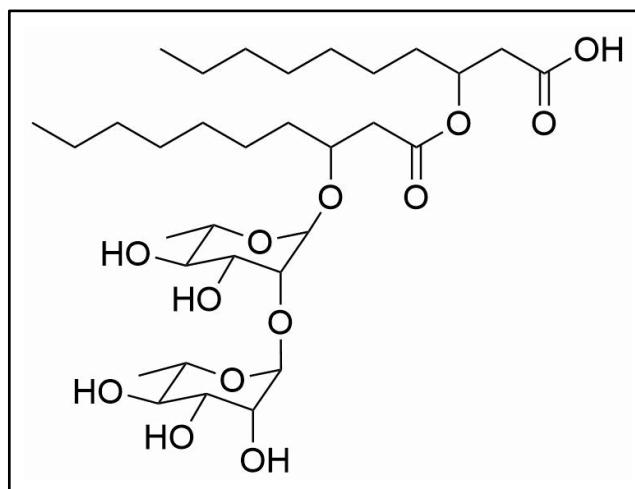
Levando em consideração todas as possibilidades de modificação química do PVA, pretendeu-se no presente trabalho, estudar a obtenção de um novo

material polimérico a partir da modificação do poli(álcool vinílico) com uma molécula anfifílica de origem renovável, isto é, um ramnolipídeo de origem microbiana.

2.3. RAMNOLIPÍDEOS

Os ramnolipídeos (RLs) são um grupo de glicolipídeos extracelulares produzidos por bactérias da espécie *Pseudomonas aeruginosa*. São comumente chamados de biosurfactantes, pois são moléculas que apresentam propriedades tensoativas/emulsificantes. Sua produção ocorre durante a fermentação bacteriana como uma mistura de diversos congêneres, que normalmente consistem em uma porção hidrofílica de um ou dois resíduos de açúcar L-ramnose, unida por uma ligação glicosídica a uma porção hidrofóbica composta por um ou dois β -hidroxiácidos graxos, cujas cadeias podem variar de 8 a 14 átomos de carbonos. Os RLs são, geralmente, classificados como mono ou di-ramnolipídeos (Figura 12), moléculas com um ou dois resíduos de L-ramnose. O tipo de RL produzido depende da cepa bacteriana, da fonte de carbono usada e da forma de condução do processo (HABA et al., 2003; HENKEL et al., 2012; HEYD et al., 2008; IRFAN-MAQSOOD; SEDDIQ-SHAMS, 2014).

Figura 12 - Estrutura do di-ramnolipídeo



Fonte: Próprio autor.

Além de biodegradáveis, os ramnolipídeos são atóxicos, não-mutagênicos e possuem um índice de redução de tensão superficial maior que qualquer tensoativo convencional. Os RLs e outros biosurfactantes se destacam também por possuírem atividades antimicrobianas, anti-adesivas e de dispersão de biofilme, com eficácia demonstrada contra diversos microrganismos, incluindo bactérias

gram-positivas, gram-negativas e fungos (ABALOS et al., 2001; ARAUJO et al., 2016; DUSANE et al., 2010; HABA et al., 2003; IRFAN-MAQSOOD; SEDDIQ-SHAMS, 2014; MAGALHÃES; NITSCHKE, 2013).

O presente trabalho teve como objetivo explorar as condições de reação para a esterificação dos grupos hidroxilas (-OH) presentes no PVA com o grupo carboxila (-COOH) presente no RL, para a produção de novos materiais poliméricos. O sucesso da reação permitirá a obtenção de polímeros anfifílicos, com maior ação surfactante que a apresentada pelo PVA *in natura* (RAWAT et al., 2015), maior taxa de biodegradabilidade e de atividades antimicrobiana e antibiofilme (ARAUJO et al., 2016; IRFAN-MAQSOOD; SEDDIQ-SHAMS, 2014), maiores interações intermoleculares com polissacarídeos (TAKASU et al., 2000), e maiores possibilidades de entrecruzamento para a produção de hidrogéis (KAMOUN et al., 2015).

A pesquisa corresponde ao desenvolvimento de materiais que não foram previamente reportados na literatura, parcialmente baseados em insumos químicos de fonte renovável e que, em função das propriedades que apresentarem, poderão ter aplicações em diversas áreas de interesse.

3. METODOLOGIA

3.1. MÉTODO DE PESQUISA

O presente trabalho adotou o método de pesquisa aplicada com abordagem quantitativa denominado Pesquisa Experimental, no qual o autor participou na elaboração e execução de experimentos, obtenção e análise de resultados e tomada de decisões.

3.2. MATERIAIS

Ramnolipídeo (Sigma-Aldrich, 90%), poli(álcool vinílico) (PVA, Sigma-Aldrich, MM 85,000–124,000, +99% hidrolisado), metanol (Labsynth, 99,8%), ácido sulfúrico, (H₂SO₄, Sigma-Aldrich, 99,999%), hidróxido de sódio, (NaOH, Labsynth, 99,9%), acetato de etila (Dinâmica Química Moderna, 99,8%), dimetilsulfóxido (DMSO, Labsynth, 99%), ácido p-toluenossulfônico mono-hidratado (PTS, Carlo Erba, 99%), DMSO deuterado (Sigma-Aldrich, 99,9%), e clorofórmio deuterado

(Sigma-Aldrich, 99,8%) foram utilizados como recebidos, sem prévia purificação. Outros reagentes específicos, solventes e agentes precipitantes também foram utilizados neste trabalho.

3.3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.3.1. Caracterização dos reagentes de partida

PVA e RL comercial foram caracterizados via espectroscopia de infravermelho (FTIR) e de ressonância magnética nuclear (RMN ^1H e RMN ^{13}C).

As análises de FTIR foram realizadas em espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 100, com módulo de reflexão total atenuada (ATR), do Laboratório de Plasmas da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista (FEG/Unesp). Aproximadamente 10 mg de amostras secas do PVA e do RL foram utilizados.

As análises por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ^1H) foram realizadas no laboratório de espectroscopia da EEL/USP. Amostras de PVA não modificado foram solubilizadas em DMSO deuterado. Para análise do RL foi usado clorofórmio deuterado (CDCl_3). Todas as amostras seguiram uma proporção de, em média, 50 mg de amostra para 600 μL de solvente deuterado.

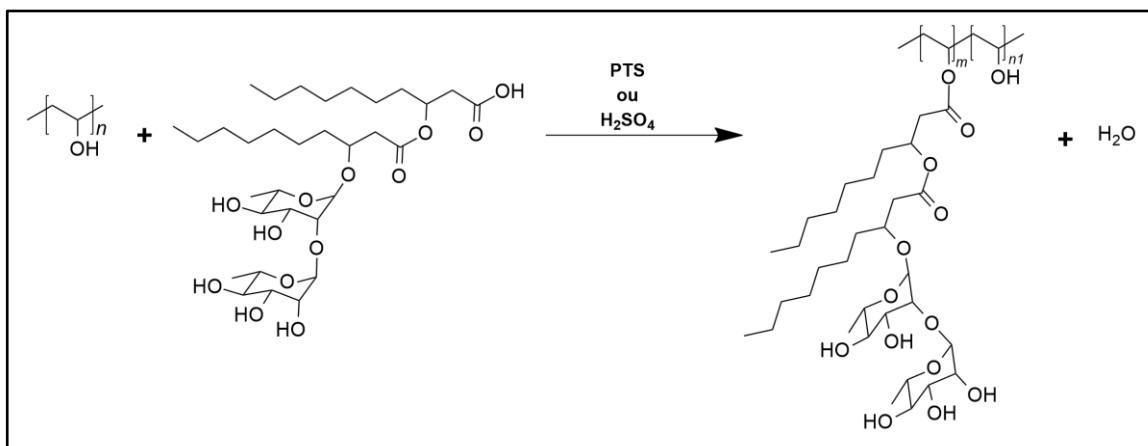
As análises por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono (RMN ^{13}C) foram realizadas no laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Amostras de PVA não modificado e de RL foram solubilizadas em DMSO deuterado, seguindo uma proporção de, em média, 90 mg de amostra para 600 μL de solvente deuterado.

3.3.2. Reação de esterificação do PVA com RL

A esterificação do PVA com RL (Figura 13) foi realizada com base nos procedimentos de Miao et al. (2014) e Nakamura e Suzuki (1996), variando-se a proporção molar de RL em relação às hidroxilas (OH) do PVA, o catalisador e o tempo de reação, conforme apresentado na Tabela 1.

Aproximadamente 0,5 g de PVA foi seco a 55 °C sob vácuo por 24 h. Em um balão de reação, PVA foi dissolvido em 20 mL de DMSO (previamente seco com peneiras moleculares) em banho de silicone a 70 °C, sob agitação magnética constante. Após a temperatura do banho ser reduzida naturalmente a 45 °C, o RL foi adicionado ao balão e, após total dissolução, o catalisador (ácido p-toluenossulfônico ou ácido sulfúrico) foi adicionado, em quantidade suficiente para atingir concentração de 4 g/L, assim como peneiras moleculares para adsorver qualquer umidade gerada. A mistura reacional foi mantida a 45 °C e sob agitação por diferentes intervalos de tempo (2, 3 ou 24 h). Ao final da reação, o catalisador ácido foi neutralizado com solução aquosa de NaOH (0,001 mol/L), os produtos foram precipitados em acetato de etila, redissolvidos em água, precipitados em metanol e secos sob vácuo a 50 °C para posterior caracterização.

Figura 13 - Representação esquemática da reação de esterificação do PVA com RL



Fonte: Próprio autor.

Tabela 1 - Condições experimentais empregadas para o preparo das amostras P1-P6

AMOSTRA	PROPORÇÃO DE RL (mol/mol OH)	CATALISADOR	TEMPO DE REAÇÃO (h)
P-1	1%	Ácido p-toluenossulfônico	2
P-2	1%	Ácido p-toluenossulfônico	3
P-3	5%	Ácido p-toluenossulfônico	3
P-4	5%	Ácido p-toluenossulfônico	24
P-5	1%	Ácido sulfúrico	3
P-6	5%	Ácido sulfúrico	3

Fonte: Próprio autor.

3.3.3. Caracterização dos produtos de reação (P-1 a P-6)

Os produtos das reações P-1 a P-6 foram caracterizados via espectroscopia de infravermelho (FTIR/ATR) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN ^1H e RMN ^{13}C), conforme descrito na seção 3.3.1 para os reagentes de partida.

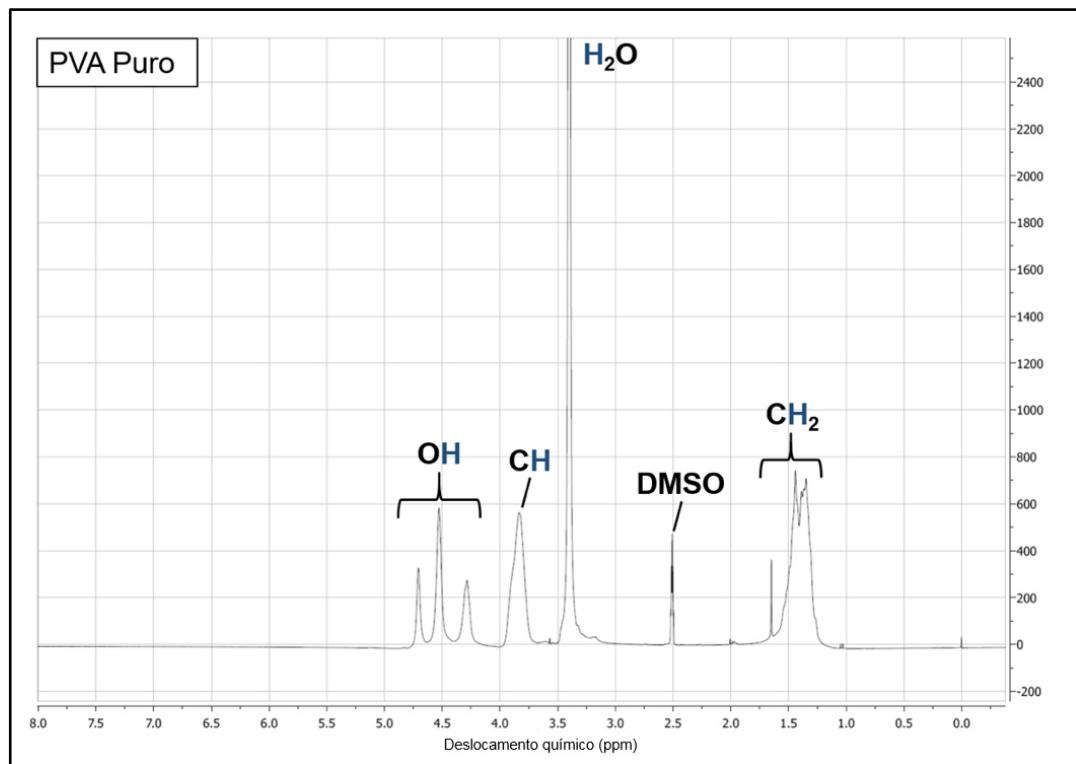
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS REAGENTES DE PARTIDA

4.1.1. Caracterização do PVA

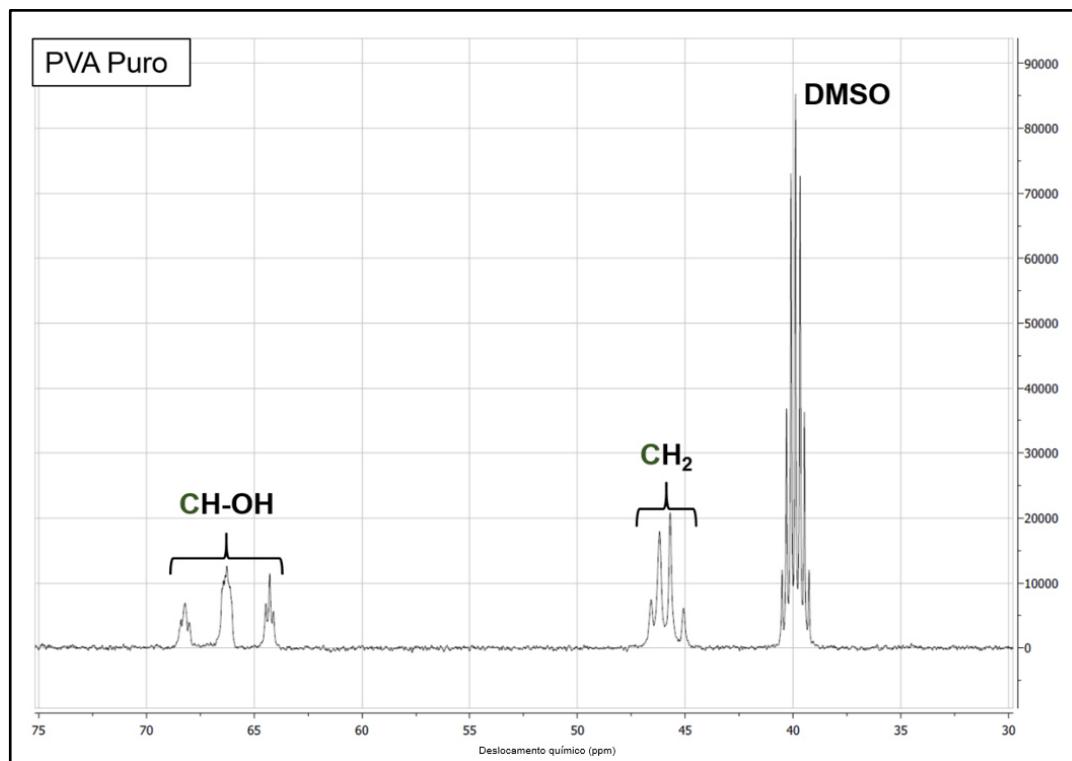
Os espectros de RMN ^1H e de RMN ^{13}C do PVA comercial de alto grau de hidrólise estão representados, respectivamente, nas Figuras 14 e 15.

Figura 14 - Espectro de RMN ^1H do PVA comercial



Fonte: Próprio autor.

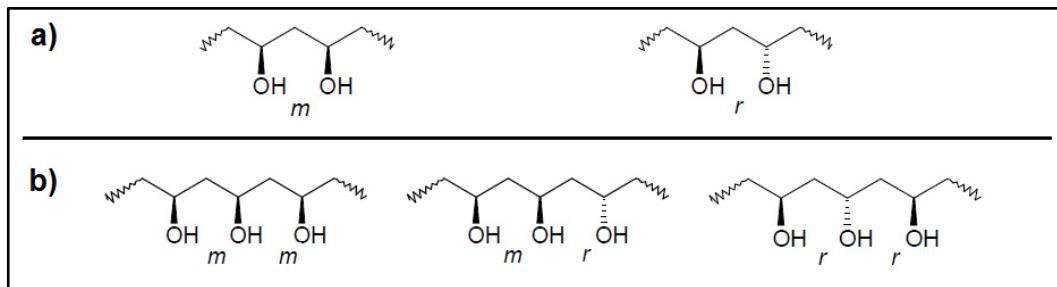
Figura 15 - Espectro de RMN ^{13}C do PVA comercial



Fonte: Próprio autor.

O espectro de RMN ^1H está de acordo com dados previamente descritos na literatura (ATTA; AL-LOHEDAN; EZZAT, 2014; CONGDON; SHAW; GIBSON, 2015; KORBAG; MOHAMED SALEH, 2016). Os picos entre 1,25 a 1,60 ppm são provenientes dos hidrogênios dos -CH₂ da cadeia principal. Em 2,50 ppm está o sinal do solvente usado na análise (DMSO) e em 3,40 ppm está o sinal dos hidrogênios da água, presente como umidade neste solvente. Os hidrogênios dos -CH surgem como um pico em 3,80 ppm, e os hidrogênios das hidroxilas dão origem aos três picos entre 4,25 e 4,75 ppm. Os três picos das hidroxilas no espectro surgem devido a diferentes taticidades das cadeias poliméricas. Cada hidroxila pode estar orientada na mesma direção de sua hidroxila vizinha (Figura 16 a, "m"), ou em direção oposta (Figura 16 a, "r"). Dessa forma, cada trio de hidroxilas ao longo da cadeia pode assumir a configuração isotática (mm), atática (mr) ou sindiotática (rr), conforme ilustrado na Figura 16 b. Assim, cada uma destas configurações dá origem a um sinal de hidrogênio de hidroxila diferente no espectro de RMN ^1H (ATANASE, 2010; WU; OVENALL, 1973).

Figura 16 - Taticidade das hidroxilas do PVA

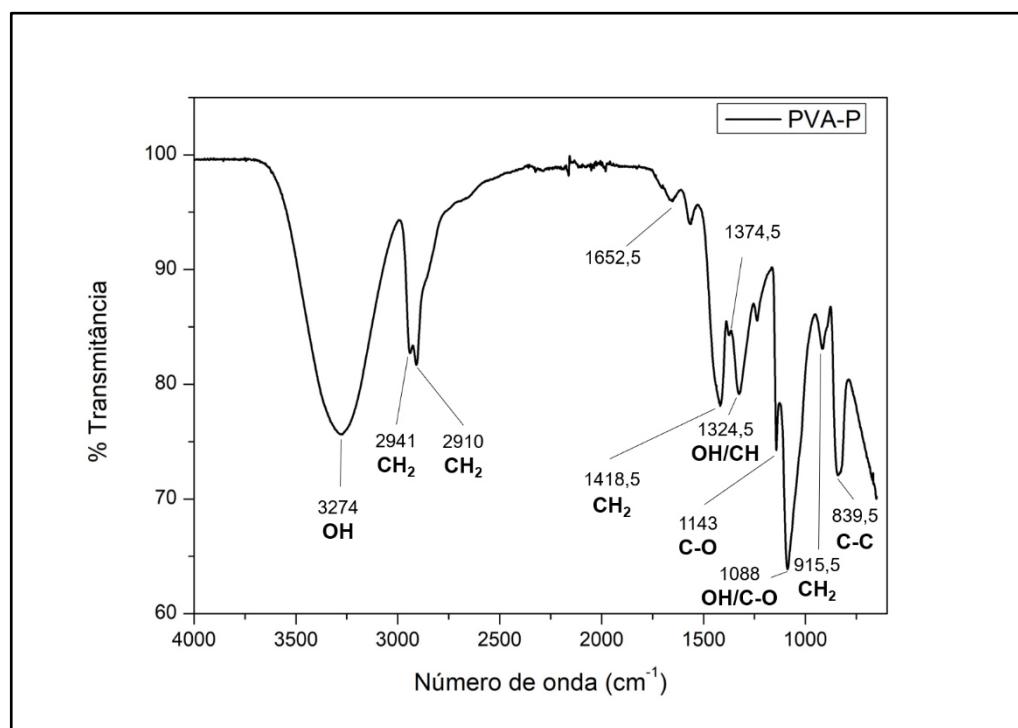


Fonte: Adaptado de Atanase (2010).

Da mesma forma, o espectro de RMN ^{13}C do PVA comercial também está de acordo com resultados previamente reportados na literatura (ATANASE, 2010; CHANA; FORBES; JONES, 2008; GUAN et al., 2015; WU; OVENALL, 1973). Os sinais entre 39 e 41 ppm são oriundos do solvente usado na análise (DMSO); entre 45 e 47 ppm estão os picos dos carbonos de $-\text{CH}_2$ da cadeia principal; e entre 64 e 68 ppm estão os três picos dos carbonos diretamente ligados às hidroxilas. Estes três sinais também ocorrem devido a diferentes taticidades do PVA, de maneira análoga aos picos das hidroxilas no espectro de RMN ^1H .

Na Figura 17 apresenta-se o espectro de infravermelho (FTIR) obtido a partir da análise do PVA comercial.

Figura 17 - Espectro de FTIR do PVA comercial



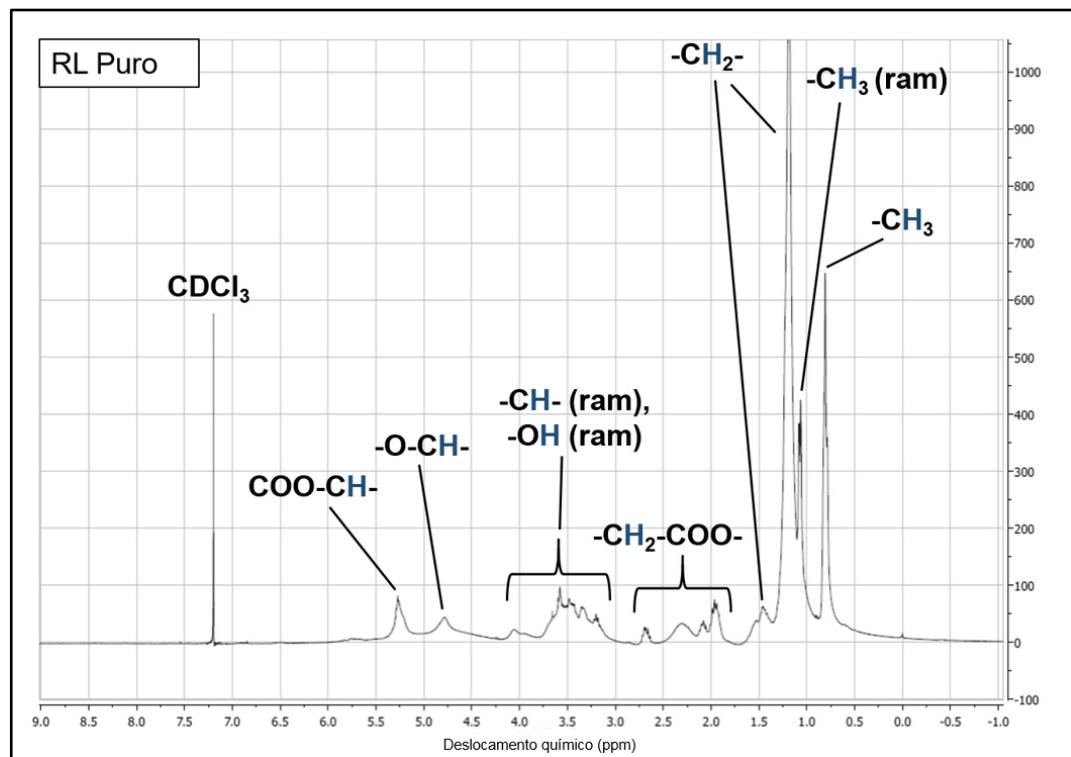
Fonte: Próprio autor.

De acordo com a literatura (JIPA et al., 2012; STOICA et al., 2010), é possível identificar as seguintes bandas oriundas de movimentos vibracionais das ligações covalentes da cadeia polimérica do PVA: 3274 cm^{-1} , vibração de estiramento da ligação -O-H; 2941 cm^{-1} , estiramento assimétrico de -CH₂; 2910 cm^{-1} , estiramento simétrico de -CH₂; 1652 cm^{-1} , devido à absorção de água; $1418,5\text{ cm}^{-1}$, deformação angular de -CH₂; 1324 cm^{-1} , deformação angular da ligação -OH acoplada ao grupo -CH; 1143 cm^{-1} , estiramento de C-O; 1088 cm^{-1} , estiramento de C-O e deformação angular de -OH; 915 cm^{-1} , deformação angular de -CH₂; 839 cm^{-1} , estiramento de C-C.

4.1.2. Caracterização do ramnolipídeo (RL)

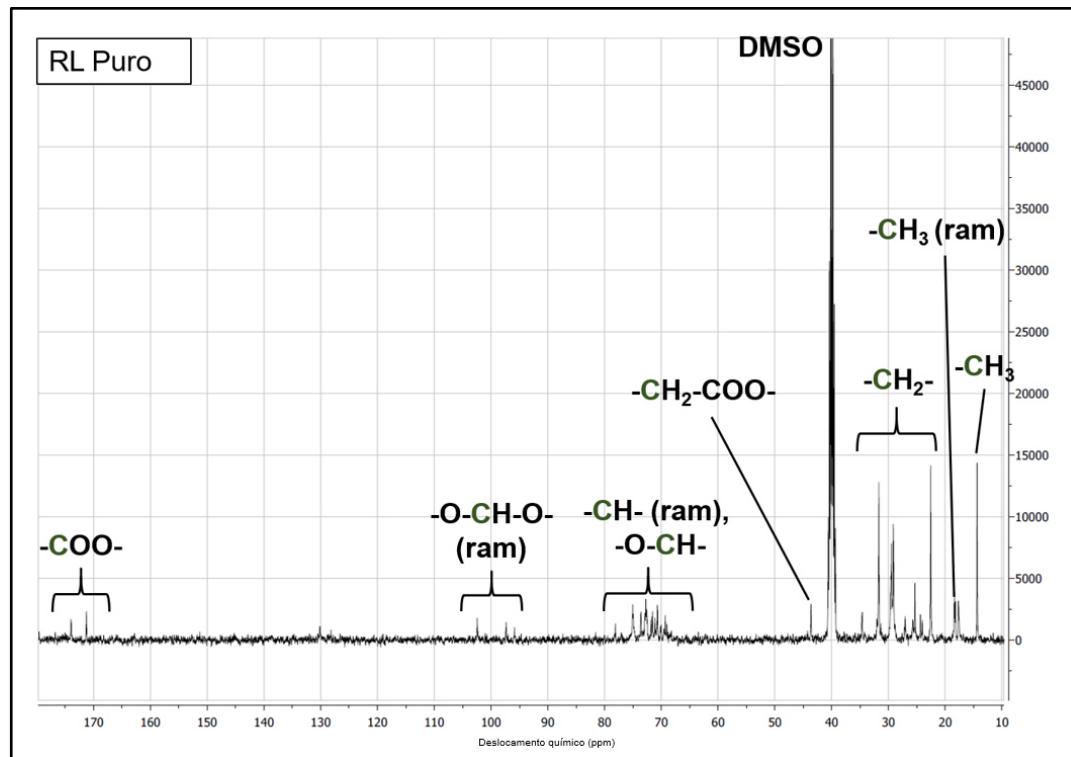
Os espectros de RMN ^1H e de RMN ^{13}C do RL comercial estão representados, respectivamente, nas Figuras 18 e 19.

Figura 18 - Espectro de RMN ^1H do ramnolipídeo comercial



Fonte: Próprio autor.

Figura 19 - Espectro de RMN ^{13}C do ramnolipídeo comercial



Fonte: Próprio autor.

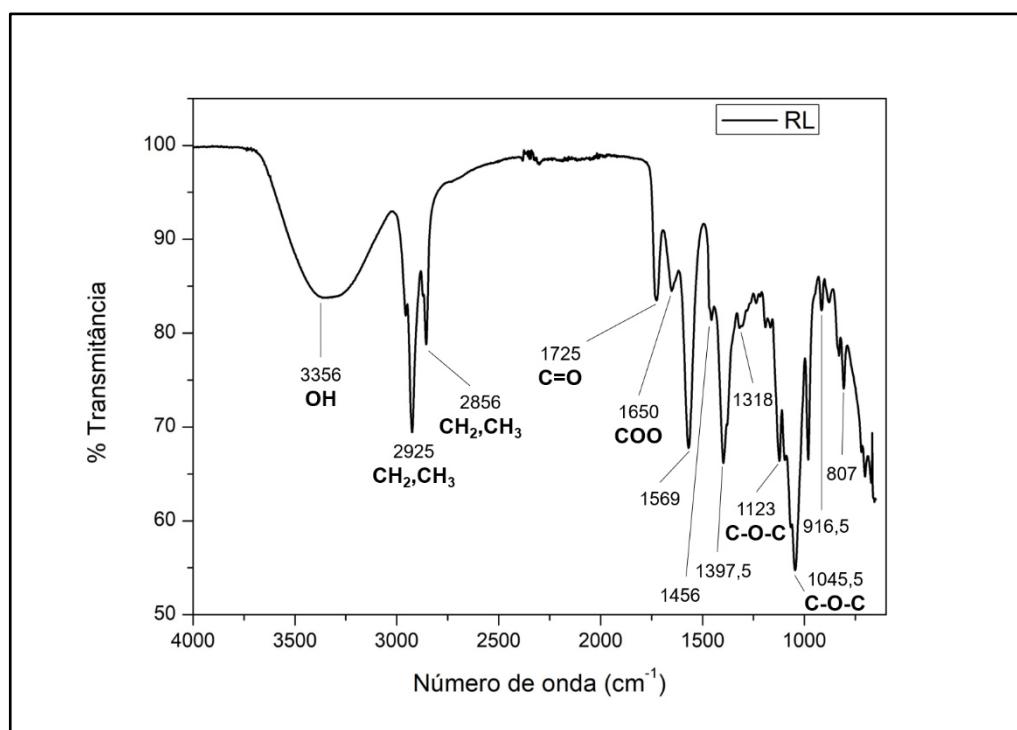
O espectro de RMN ^1H do RL comercial está de acordo com a literatura (LOTFABAD et al., 2010; NICOLÒ et al., 2017; SHARMA et al., 2015). Os picos em 0,80 e 1,20 ppm representam os hidrogênios dos grupos $-\text{CH}_3$ ao final da cadeia de ácido graxo e dos resíduos de ramnose, respectivamente. Os picos em 1,25 e 1,50 ppm correspondem aos hidrogênios dos $-\text{CH}_2$ das cadeias lipídicas, e os picos entre 1,90 e 2,70 ppm correspondem aos hidrogênios dos $-\text{CH}_2$ ligados às carboxilas dos resíduos de ácido graxo. Entre 3,20 e 4,10 ppm estão os picos dos hidrogênios das hidroxilas e dos $-\text{CH}$ dos anéis de ramnose. O pico em 4,80 ppm indica o hidrogênio ligado ao carbono da cadeia lipídica que participa da ligação éter. O pico em 5,30 ppm é proveniente do hidrogênio ligado ao carbono da cadeia lipídica que participa da ligação éster. Por fim, o sinal próximo a 7,25 ppm é oriundo do solvente usado na análise (clorofórmio, CDCl_3).

Do mesmo modo, o espectro de RMN ^{13}C do RL comercial está de acordo com a literatura (CHRISTOVA et al., 2013; DE SOUSA et al., 2011). O sinal próximo a 14 ppm corresponde ao carbono do grupo $-\text{CH}_3$ terminal da cadeia lipídica; entre 17 e 19 ppm estão os picos do carbono do grupo $-\text{CH}_3$ dos anéis de ramnose; entre 22 e 35 ppm estão os picos dos carbonos $-\text{CH}_2$ da cadeia lipídica; entre 39 e 41

ppm estão os picos dos carbonos do solvente (DMSO deuterado); próximo a 44 ppm está o pico que indica os $-\text{CH}_2$ ligados aos grupos carboxila ($-\text{COO}-$); entre 69 e 78 ppm estão os picos provenientes dos carbonos $-\text{CH}$ dos anéis de ramnose e dos grupos $-\text{CH}$ das cadeias lipídicas ligados a oxigênios na ligação éster e na ligação éter; entre 97 e 103 ppm estão os sinais dos grupos $\text{O}-\text{CH}-\text{O}$ dos anéis de ramnose; entre 171 e 174 ppm estão os picos dos carbonos dos grupos carboxila.

A Figura 20 apresenta o espectro de FTIR do RL comercial.

Figura 20 - Espectro de FTIR do ramnolipídeo comercial



Fonte: Próprio autor.

A partir do espectro de FTIR do RL comercial é possível identificar as bandas características do composto, que estão de acordo com resultados previamente descritos na literatura (DEEPIKA; RAGHURAM; BRAMHACHARI, 2017; KHADEMOLHOSSEINI et al., 2019; ZHANG; YANG, 2015). Tais bandas estão em: 3356 cm^{-1} , proveniente do estiramento do grupo $-\text{OH}$; 2925 e 2856 cm^{-1} , provenientes do estiramento simétrico e assimétrico de grupos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$ em cadeias alifáticas de lipídeos; 1725 cm^{-1} , gerado pelo estiramento de $\text{COO}-$ em ligações éster; 1650 cm^{-1} , gerado pelo estiramento de $\text{COO}-$ em ligações éster; 1456 , $1397,5$ e 1318 cm^{-1} , referentes à deformação angular de $-\text{CH}$ e $-\text{OH}$ em carboidratos; 1123 e $1045,5\text{ cm}^{-1}$, provenientes do estiramento de ligações $\text{C}-\text{O}-\text{C}$.

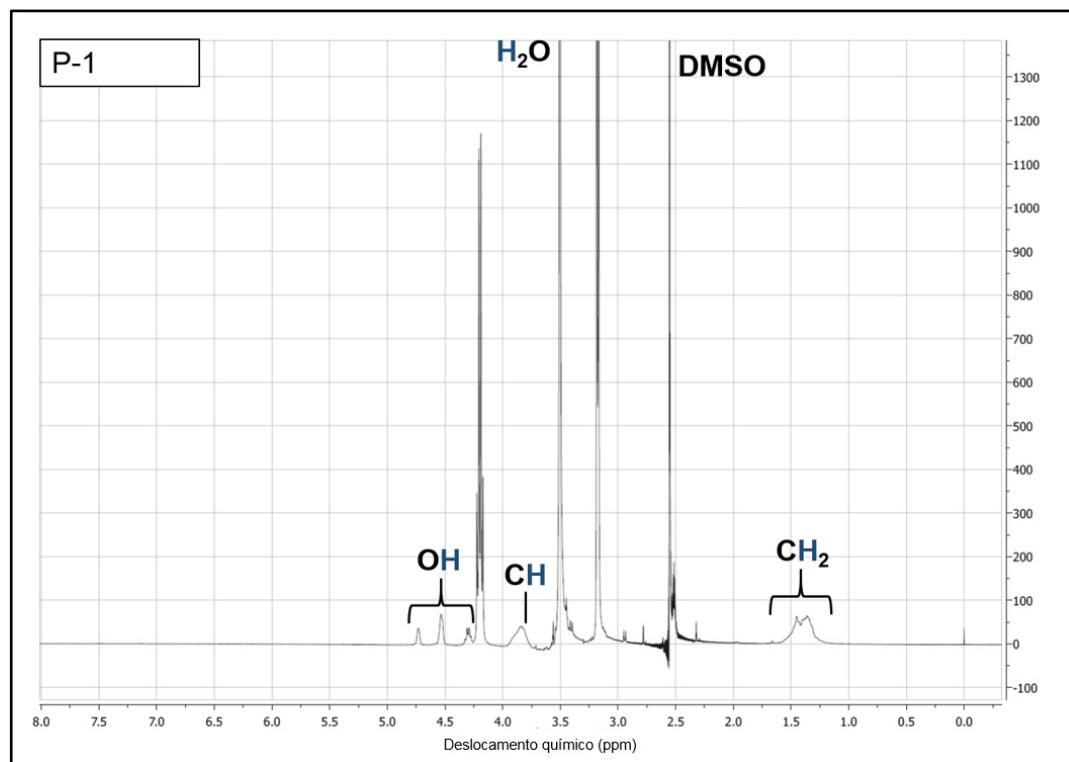
em carboidratos cíclicos; 916,5 e 807 cm^{-1} , devido à presença de ligações glicosídicas.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE REAÇÃO

4.2.1. Amostra P-1

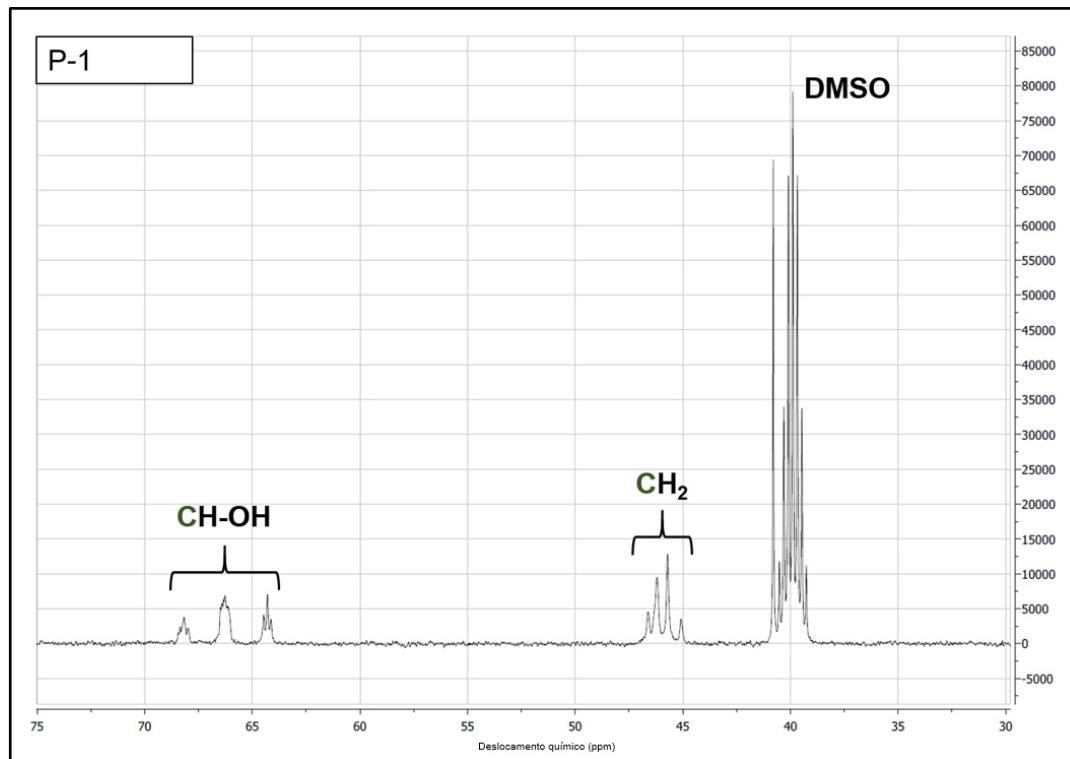
As Figuras 21 e 22 ilustram, respectivamente, os espectros de RMN ^1H e RMN ^{13}C do produto P-1 (obtido na reação com 1% mol/mol OH de RL, catalisador ácido p-toluenossulfônico e tempo reacional de 2h).

Figura 21 - Espectro de RMN ^1H da amostra P-1



Fonte: Próprio autor.

Figura 22 - Espectro de RMN ^{13}C da amostra P1



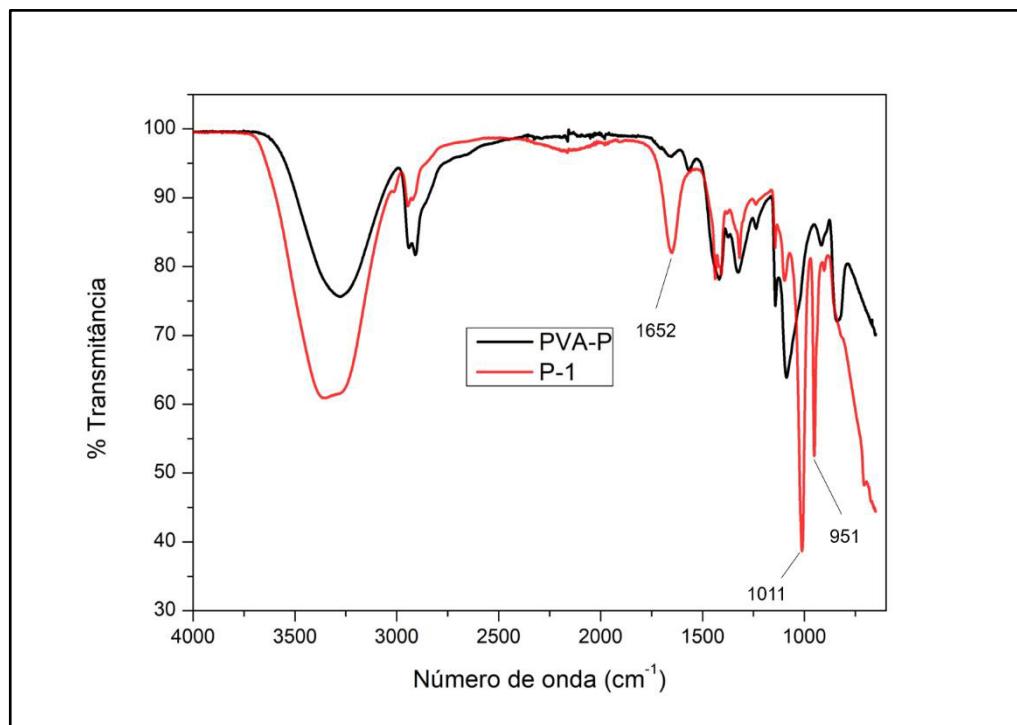
Fonte: Próprio autor.

No espectro de RMN ^1H , os picos dos hidrogênios do PVA provenientes dos grupos -CH₂, -CH e -OH aparecem com intensidade reduzida comparativamente ao PVA comercial, o que pode indicar que a concentração da amostra foi insuficiente para a análise. Também estão presentes os picos provenientes do solvente (2,50 ppm) e da água (deslocado para 3,50 ppm), além de dois novos picos de grande intensidade, em 3,20 e 4,24 ppm, que aparentam indicar a presença de contaminantes na amostra.

O espectro de RMN ^{13}C da amostra P-1, apresenta os exatos mesmos sinais do espectro de PVA puro (DMSO, CH₂ e CH-OH), o que é um forte indício da não ocorrência de modificação do polímero.

A Figura 23 apresenta o espectro de FTIR da amostra P-1 e o do PVA comercial.

Figura 23 - Espectros de FTIR do PVA puro e amostra P-1



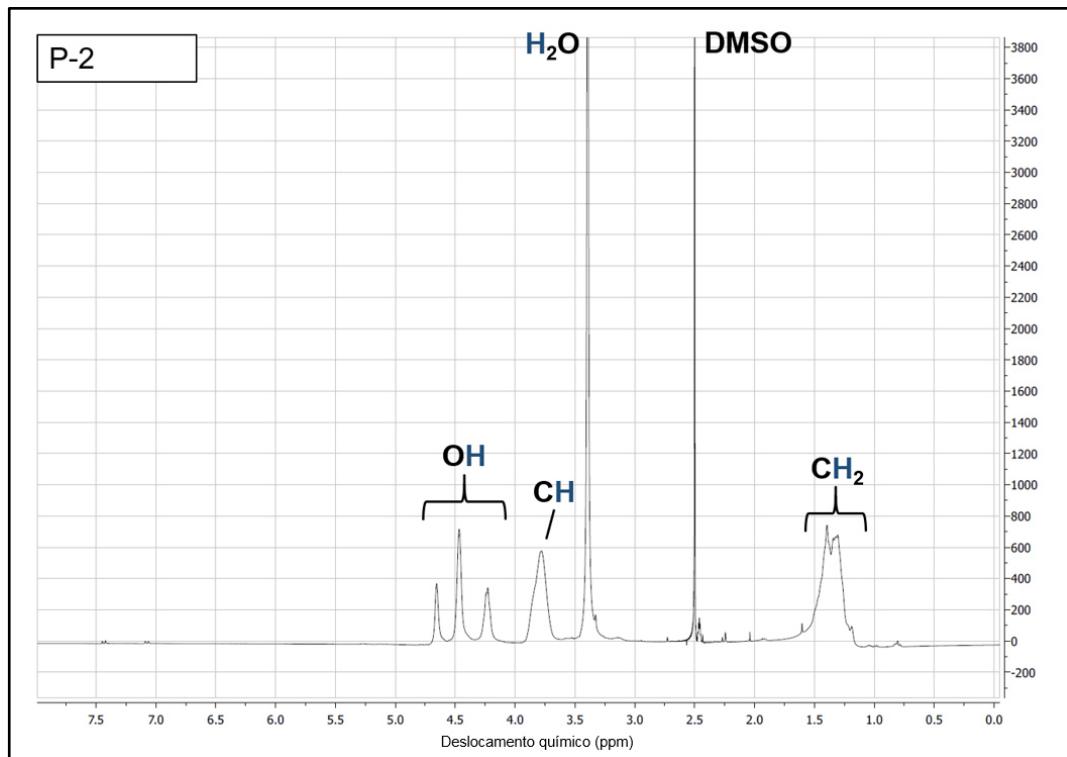
Fonte: Próprio autor.

No espectro de FTIR da amostra P-1 é possível identificar algumas mudanças nas posições e nas intensidades das bandas características do PVA, como o aumento na banda em 1652 cm^{-1} , que poderia indicar o estiramento de ligações éster, o surgimento de bandas em 1011 cm^{-1} e em 951 cm^{-1} , que podem ser atribuídas a ligações éter de carboidratos, e o desaparecimento da banda em 839 cm^{-1} . Essas mudanças podem indicar que houve algum tipo de modificação na estrutura do PVA. No entanto como já foi citado, bandas em torno de 1650 cm^{-1} no PVA podem estar relacionadas a absorção de água (JIPA et al., 2012; STOICA et al., 2010), e o espectro não apresenta bandas de estiramento de carbonila de éster (1740 cm^{-1}). Assim, a partir das três análises, não há evidências conclusivas de que houve sucesso na reação de esterificação.

4.2.2. Amostra P-2

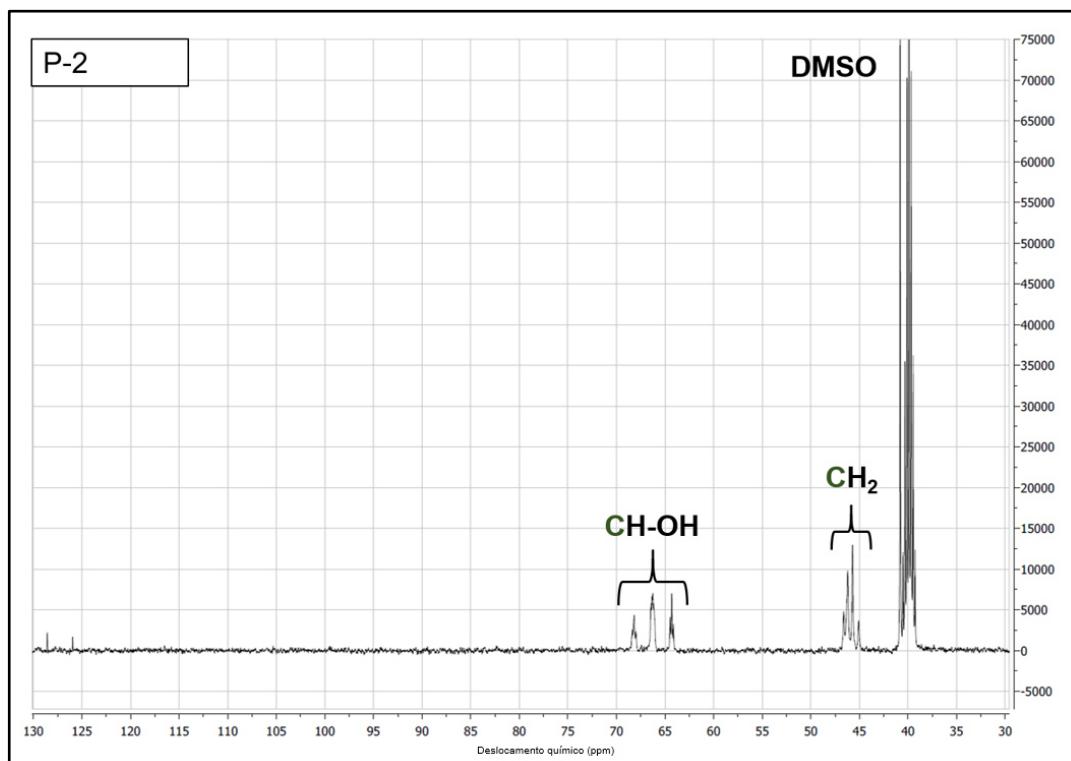
Nas Figuras 24 e 25 são apresentados, respectivamente, os espectros de RMN ^1H e RMN ^{13}C do produto P-2 (obtido na reação com 1% mol/mol OH de RL, catalisador ácido p-toluenossulfônico e tempo reacional de 3h).

Figura 24 - Espectro de RMN ^1H da amostra P-2



Fonte: Próprio autor.

Figura 25 - Espectro de RMN ^{13}C da amostra P-2



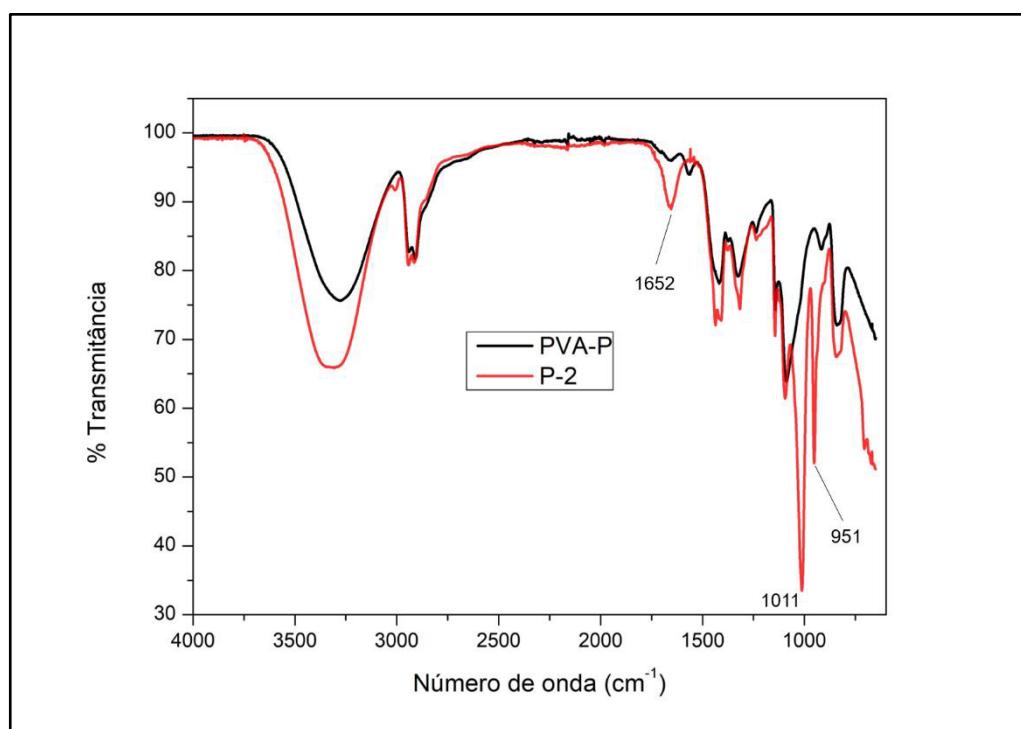
Fonte: Próprio autor.

O espectro de RMN ¹H da amostra P-2 é similar àquele proveniente do PVA puro, não havendo evidências de que alguma modificação ocorreu nessas reações.

Já o espectro de RMN ¹³C da amostra P-2 exibe além dos picos característicos do PVA comercial, dois novos picos em torno de 126 e 128 ppm. No entanto, nenhum desses sinais correspondem a picos de carbonos de carbonila (tipicamente surgem próximos a 170 ppm) ou qualquer outro pico característico que possa indicar sucesso na esterificação do PVA com o RL.

Os espectros de FTIR da amostra P-2 e do PVA comercial estão representados na Figura 26.

Figura 26 - Espectros de FTIR do PVA puro e amostra P-2



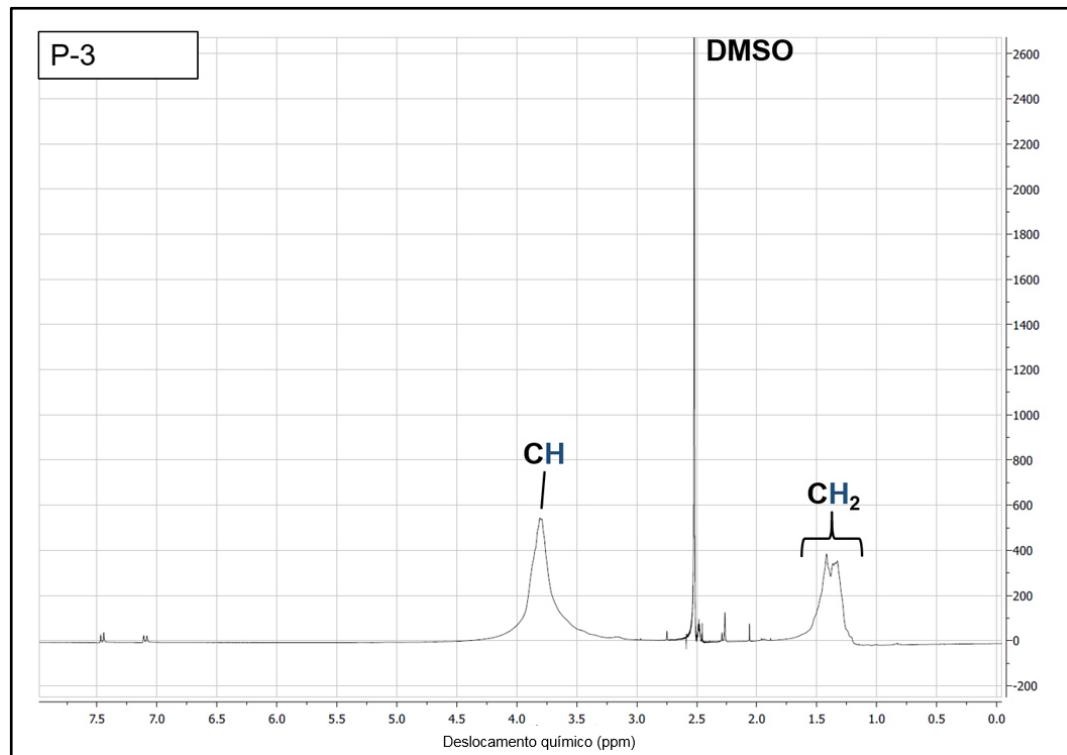
Fonte: Próprio autor.

Assim como para a amostra P-1, nota-se no espectro de FTIR da amostra P-2, a presença das bandas em 1652 cm⁻¹, 1011 cm⁻¹ e 951 cm⁻¹. Novamente, essas bandas podem indicar que alguma modificação ocorreu no PVA, mas não são evidências suficientes que provam a ocorrência da esterificação pretendida.

4.2.3. Amostra P-3

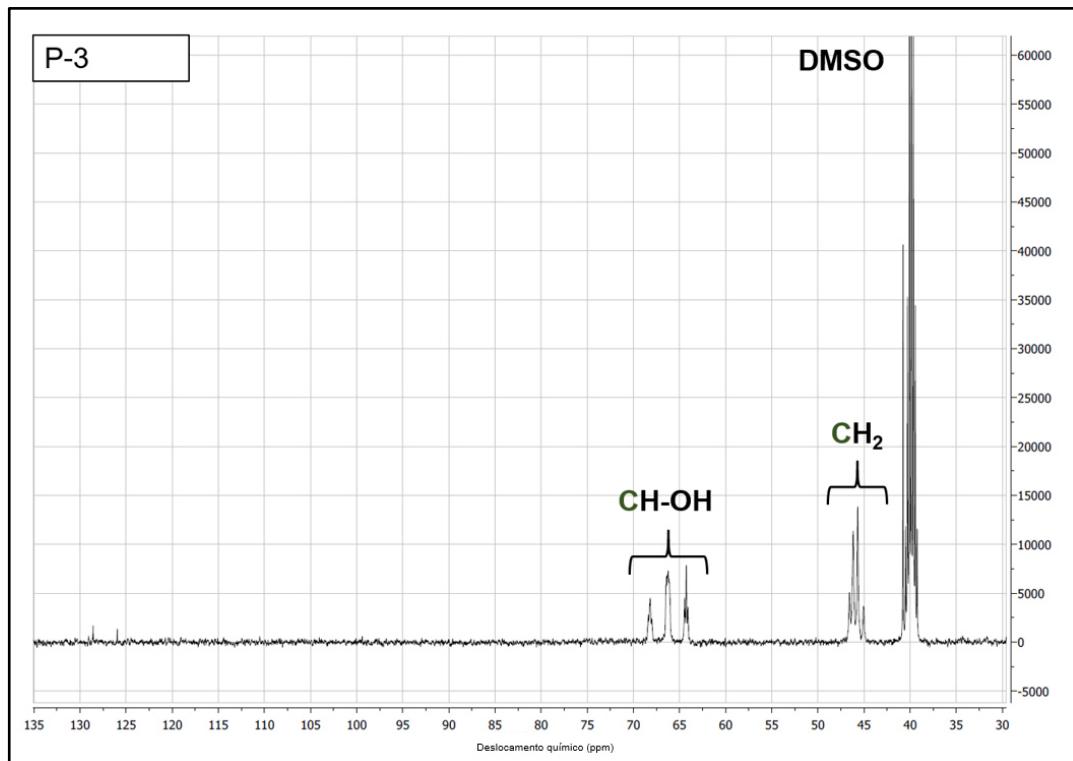
Os espectros de RMN ^1H e RMN ^{13}C do produto P-3 (obtido na reação com 5% mol/mol OH de RL, catalisador ácido p-toluenossulfônico e tempo reacional de 3h), estão ilustrados nas Figuras 27 e 28, respectivamente.

Figura 27 - Espectro de RMN ^1H da amostra P-3



Fonte: Próprio autor.

Figura 28 - Espectro de RMN ^{13}C da amostra P-3



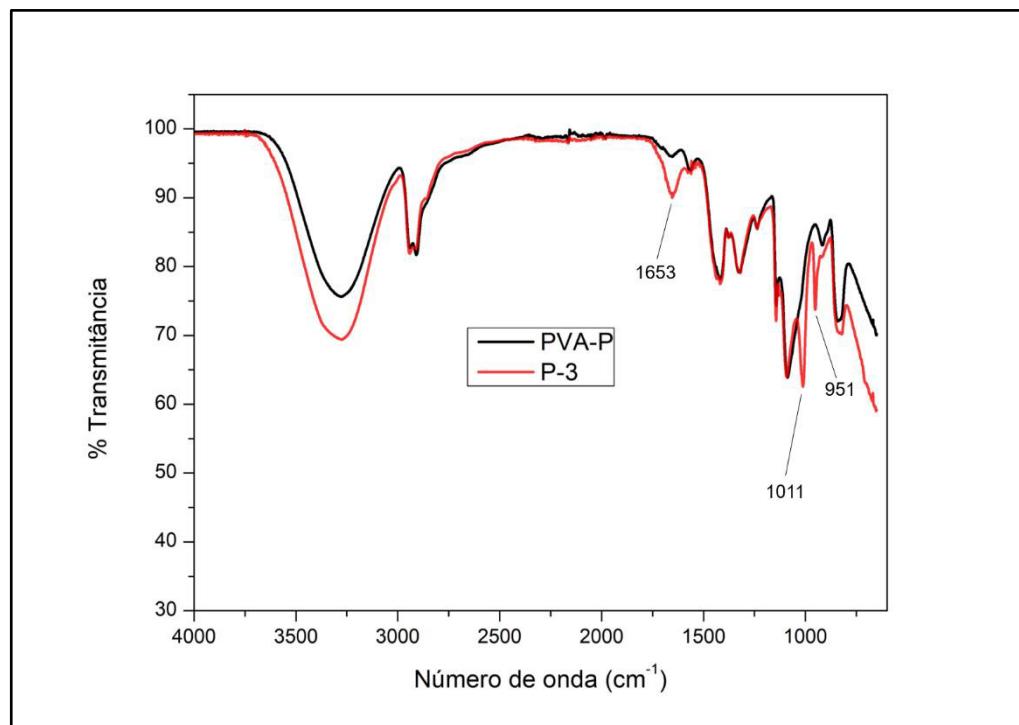
Fonte: Próprio autor

O espectro de RMN ^1H da amostra P-3 apresenta picos provenientes dos hidrogênios de -CH₂, -CH e do DMSO. Não é possível observar a presença do sinal proveniente da água nesse caso, e surpreendentemente também não há picos referente aos hidrogênios das hidroxilas do PVA, o que poderia ser um indício de que a reação de esterificação ocorreu nesse caso. Além disso, o espectro contém sinais discretos entre 2,00 e 2,60 ppm e em 2,75 ppm, que poderiam ser provenientes de hidrogênios de carbonos ligados a carboxilas, e entre 7,10 e 7,50 ppm, que não representam hidrogênios possivelmente oriundos do RL.

O espectro de RMN ^{13}C da amostra P-3 contém os mesmos picos característicos do PVA comercial. Assim como a amostra P-2, há novos picos entre 126 e 128 ppm, mas nenhum dos sinais corresponde ao que seria esperado para o produto da reação de esterificação entre PVA e RL.

O espectro de FTIR da amostra P-3 e o do PVA comercial são apresentados na Figura 29.

Figura 29 - Espectros de FTIR do PVA puro e amostras P-3



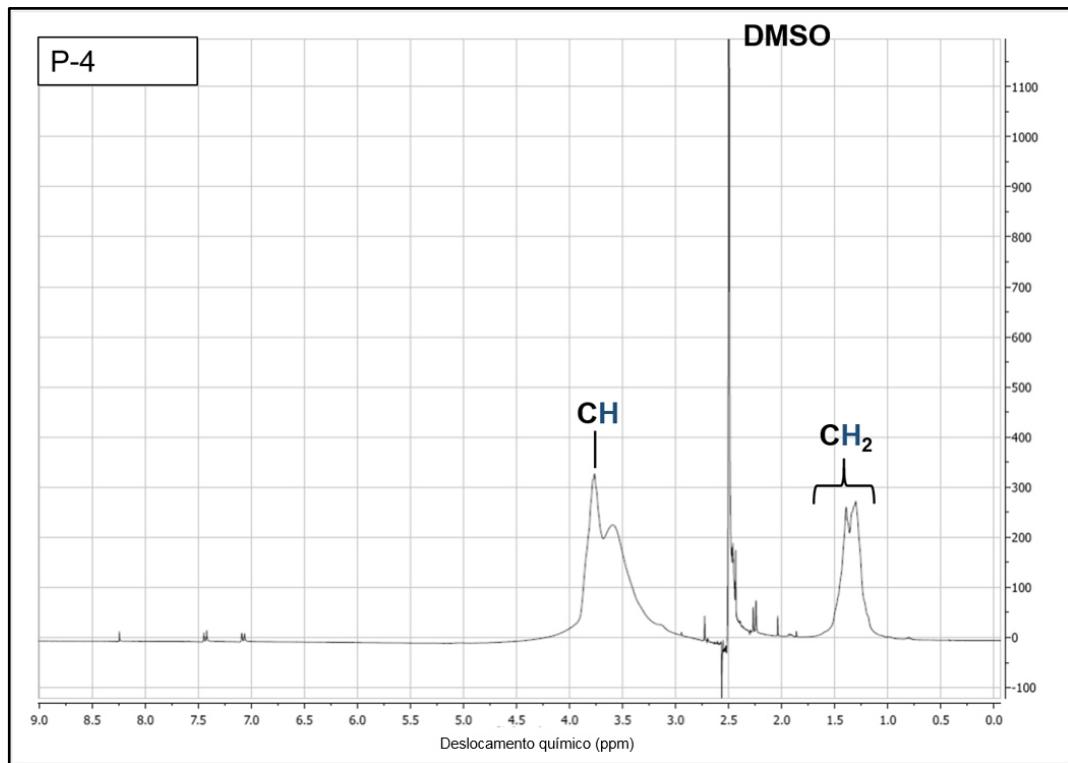
Fonte: Próprio autor.

A amostra P-3 exibe bandas em torno de 1652 cm^{-1} , 1011 cm^{-1} e 951 cm^{-1} . E, assim como nas amostras P-1 e P2, essas bandas não são indícios conclusivos da ocorrência da reação de esterificação.

4.2.4. Amostra P-4

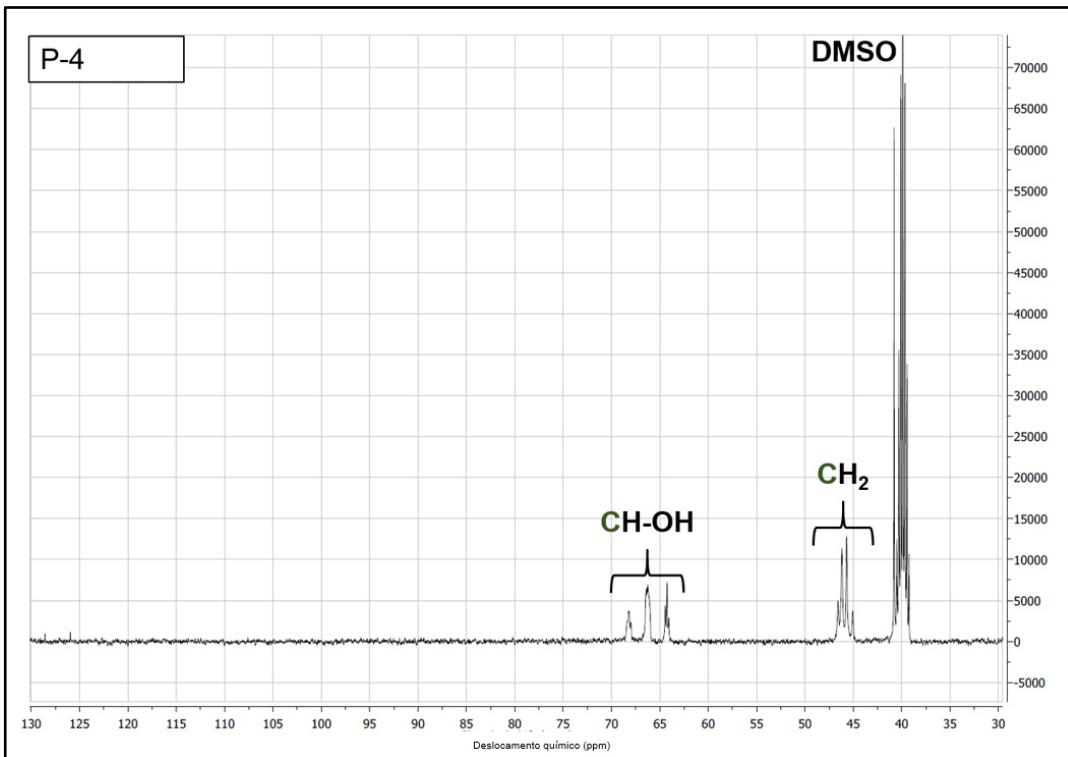
As Figuras 30 e 31 apresentam, respectivamente, os espectros de RMN ^1H e RMN ^{13}C do produto P-4 (obtido na reação com 5% mol/mol OH de RL, catalisador ácido p-toluenossulfônico e tempo reacional de 24h).

Figura 30 - Espectro de RMN ^1H da amostra P-4



Fonte: Próprio autor.

Figura 31 - Espectro de RMN ^{13}C da amostra P-4



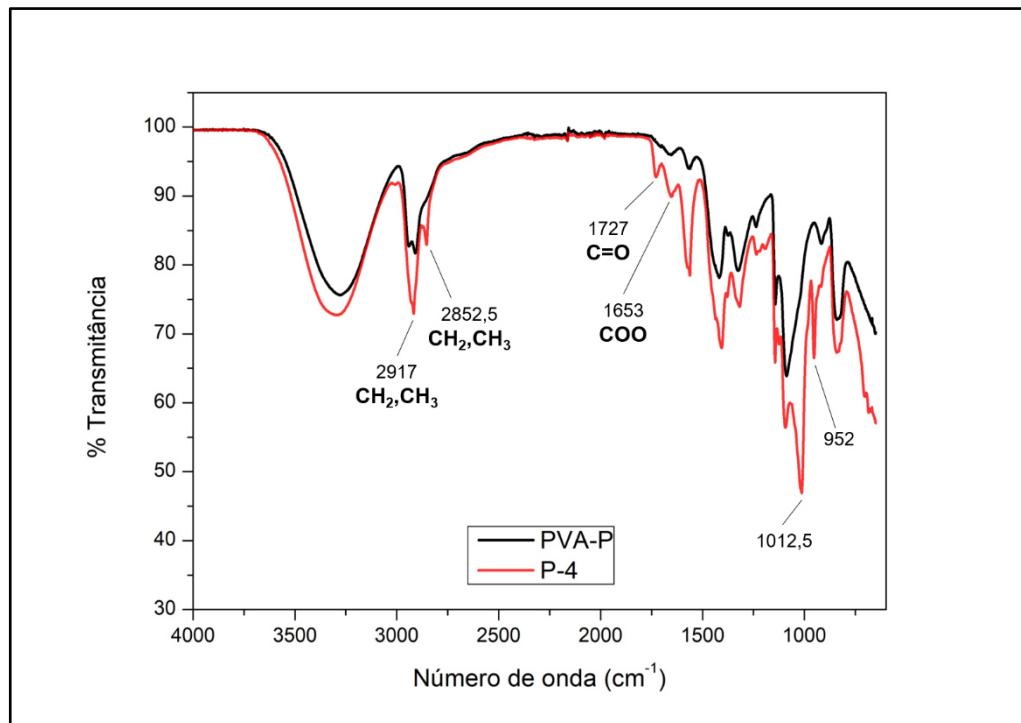
Fonte: Próprio autor.

O espectro de RMN ^1H contém picos gerados a partir dos prótons dos grupos $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}$ e aqueles provenientes do DMSO. De maneira similar à amostra P-3, não há o pico oriundo da água presente no DMSO, tampouco picos dos hidrogênios das hidroxilas do PVA. Além disso, também é possível observar a presença de picos discretos entre 2,00 e 2,60 ppm e em 2,75 ppm, que podem indicar a presença de hidrogênios ligados a carbonos ligados a carboxilas, entre 7,10 e 7,50 ppm, e 8,25 ppm, que não são representativos de hidrogênios de funções presentes no RL, além de um pico proeminente em 3,60 ppm, que pode ser atribuído a hidrogênios presentes nos anéis de ramnose do RL.

A amostra P-4 apresentou um espectro de RMN ^{13}C similar aos obtidos para as amostras P-2 e P-3. Comparando os espectros com aquele proveniente do PVA comercial, os dois picos entre de 126 e 128 ppm, surgem aqui como sinais de baixa intensidade.

Na Figura 32 estão ilustrados os espectros de FTIR da amostra P-4 e do PVA comercial.

Figura 32 - Espectros de FTIR do PVA puro e amostra P-4



Fonte: Próprio autor.

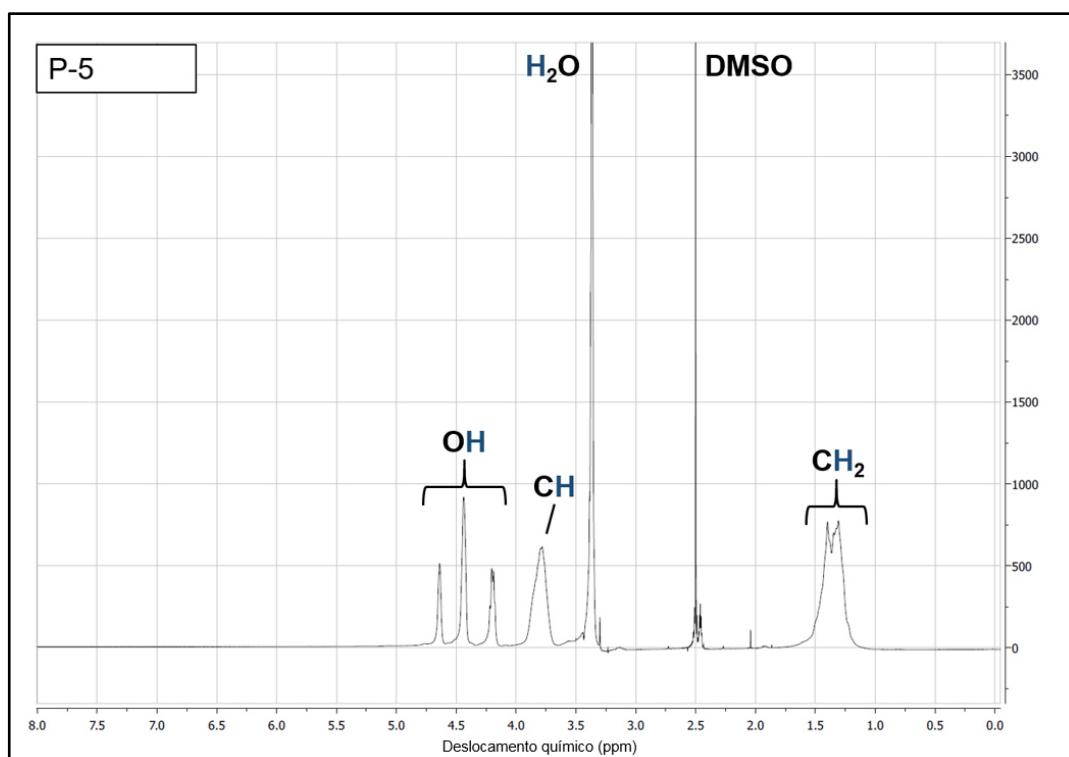
O espectro de FTIR da amostra P-4, assim como os referentes às amostras anteriores, apresentou bandas em torno de 1653 cm^{-1} , 1012 cm^{-1} e 952 cm^{-1} .

Entretanto, destaca-se aqui a presença de outras bandas comuns similares a algumas bandas presentes no espectro do RL como, por exemplo, em 2917 e 2852 cm^{-1} , oriundas do estiramento simétrico e assimétrico de grupos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$ em cadeias carbônicas alifáticas; em 1727 cm^{-1} , que poderia indicar a existência de grupos carbonila (C=O); e a própria banda em 1653 cm^{-1} , que poderia ser indicativa da presença de ligações éster ($-\text{COO}-$). Entretanto, no espectro de RMN ^{13}C da amostra P-4 não há qualquer indicativo da presença de carbono de carbonila ou de ligações éster. De qualquer forma, considerando a natureza polimérica da amostra, e o possível baixo grau de substituição alcançado, pode-se dizer que as condições experimentais adotadas para a preparação da amostra P-4 foram as mais promissoras no presente trabalho.

4.2.5. Amostra P-5

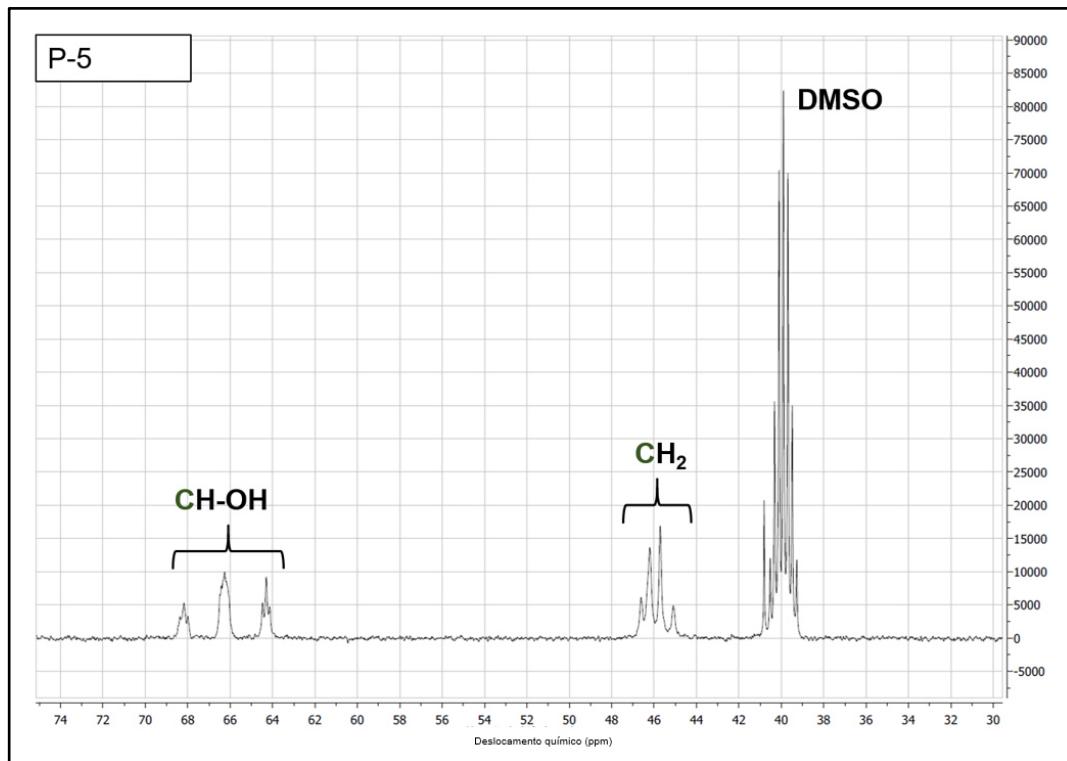
Os espectros de RMN ^1H , RMN ^{13}C e FTIR do produto P-5 (obtido na reação com 1% mol/mol OH de RL, catalisador ácido sulfúrico e tempo reacional de 3h) estão ilustrados, respectivamente, nas Figuras 33, 34 e 35.

Figura 33 - Espectro de RMN ^1H da amostra P-5



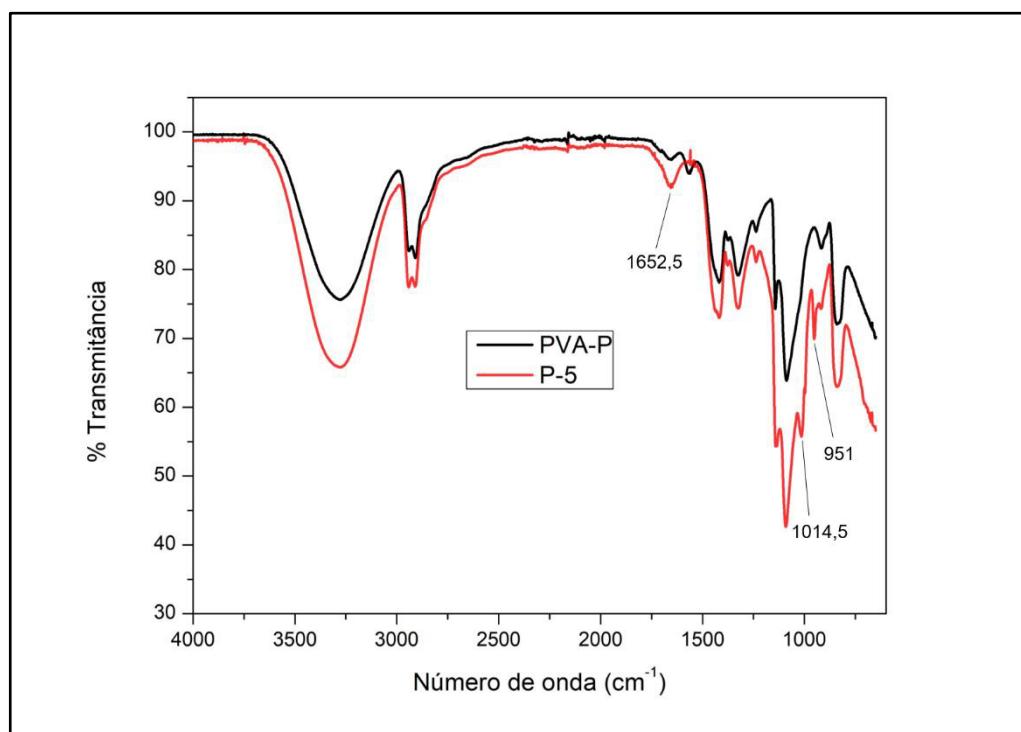
Fonte: Próprio autor.

Figura 34 - Espectro de RMN ^{13}C da amostra P-5



Fonte: Próprio autor.

Figura 35 - Espectros de FTIR do PVA puro e amostra P-5



Fonte: Próprio autor.

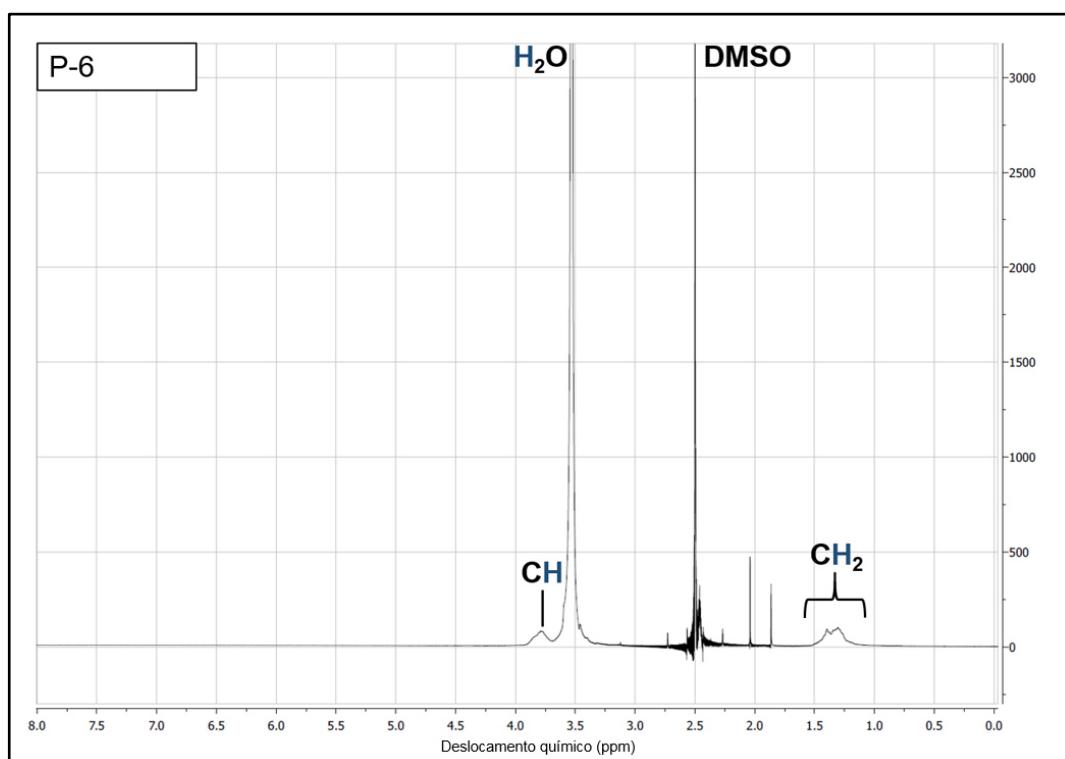
Ambos os espectros de RMN ^1H e RMN ^{13}C da amostra indicam a presença dos mesmos picos encontrados nos espectros correspondentes ao PVA comercial.

As mesmas mudanças inconclusivas encontradas nas amostras P1, P2 e P3, são observadas ao se comparar o espectro de infravermelho do produto P-5 com o referente ao PVA comercial. Estes resultados sugerem a não ocorrência de esterificação com o RL na condição reacional testada.

4.2.6. Amostra P-6

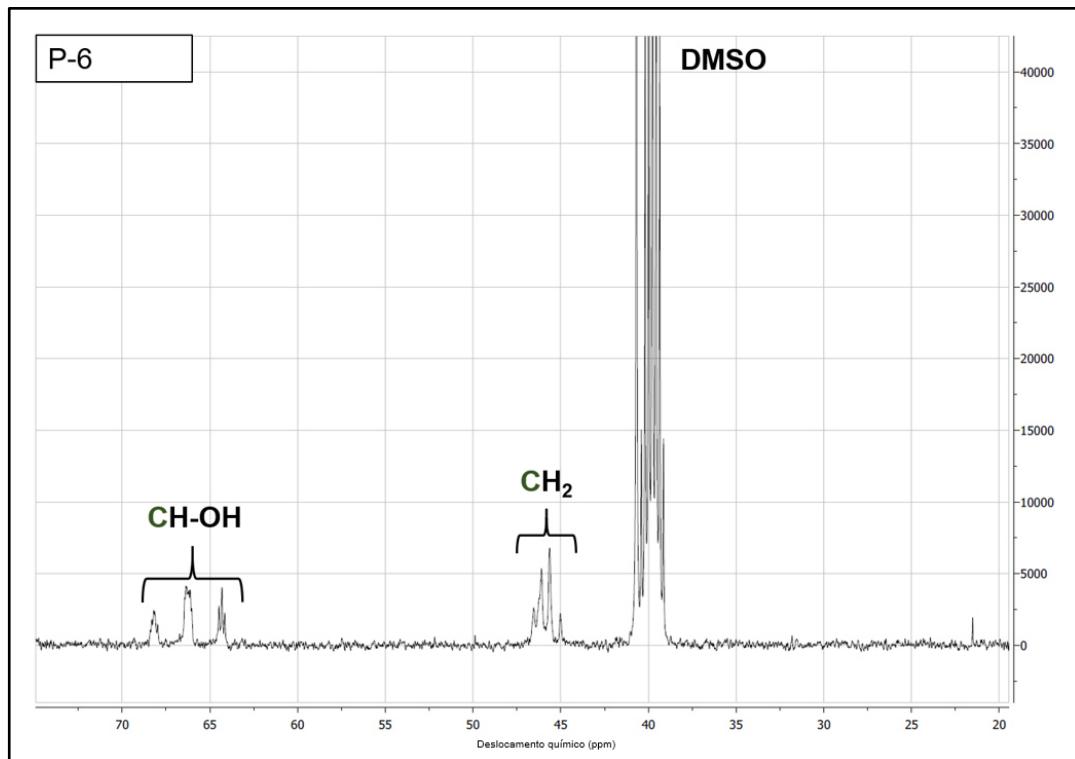
As Figuras 36 e 37 apresentam, respectivamente, os espectros de RMN ^1H , RMN ^{13}C do produto P-6 (obtido na reação com 5% mol/mol OH de RL, catalisador ácido sulfúrico e tempo reacional de 3h).

Figura 36 - Espectro de RMN ^1H da amostra P-6



Fonte: Próprio autor.

Figura 37 - Espectro de RMN ^{13}C da amostra P-6



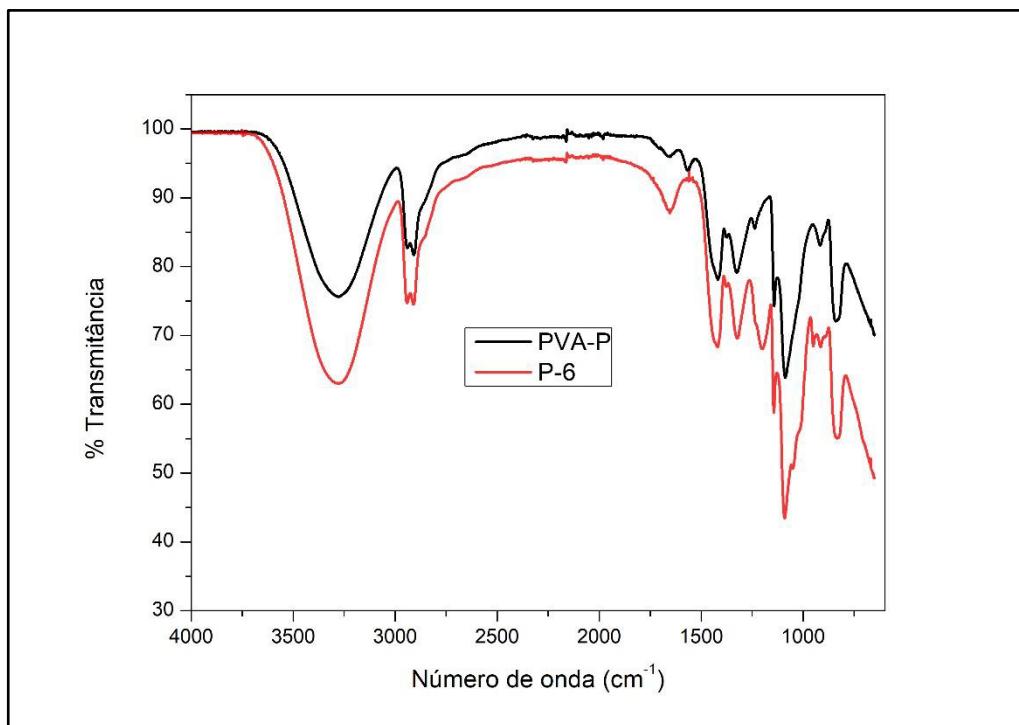
Fonte: Próprio autor.

Os sinais presentes no espectro de RMN ^1H da amostra P-6, são de baixa intensidade e indicam a baixa concentração da amostra usada para a análise. Entretanto, é possível identificar os picos oriundos dos hidrogênios dos grupos -CH₂ e -CH, do DMSO e de água (sinal deslocado para 3,5 ppm), e assim como as amostras P-3 e P-4, nota-se a ausência dos picos das hidroxilas do PVA. Esse espectro exibe também dois novos picos entre 1,80 e 2,10 ppm, que não representam nenhum pico específico do RL.

No espectro de RMN ^{13}C da amostra P-6, também é possível observar a presença dos picos característicos do PVA comercial e de um sinal de baixa intensidade próximo a 22 ppm, que não representa nenhum pico específico do RL.

Na Figura 38 estão representados os espectros de FTIR da amostra P-6 e do PVA comercial.

Figura 38 - Espectro de FTIR do PVA puro e amostra P-6



Fonte: Próprio autor.

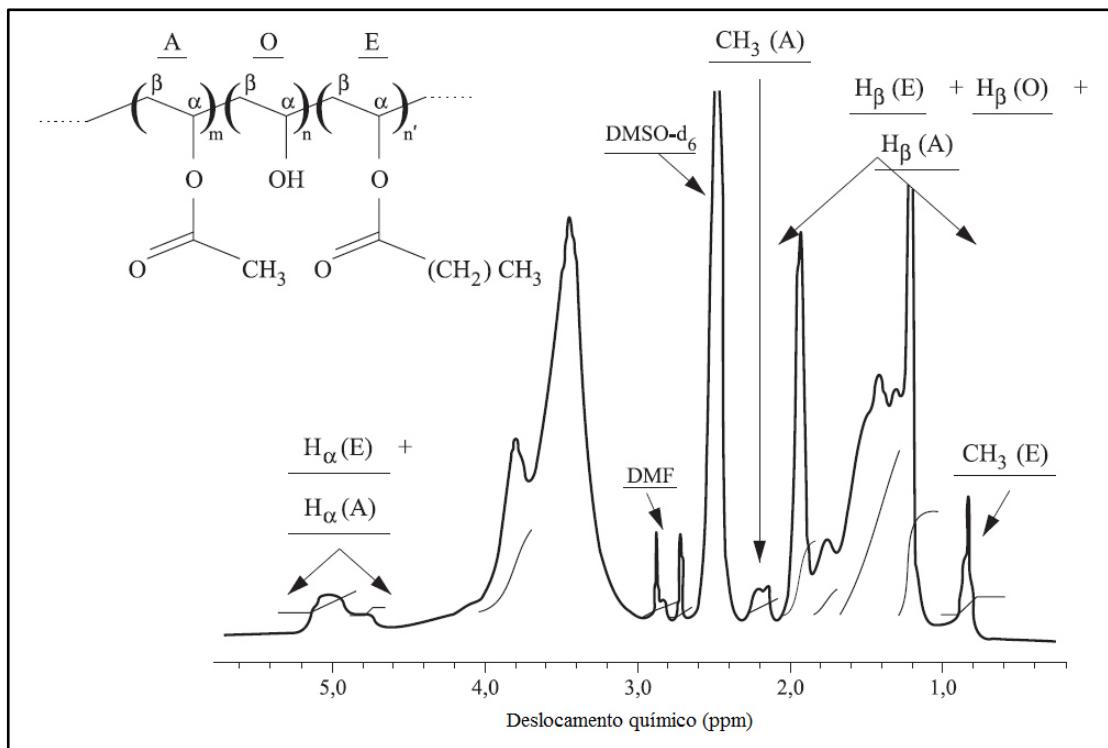
O espectro de FTIR da amostra P-6 não contém mudanças significativas nas posições das bandas características do PVA comercial. Dessa forma, além do espectro de RMN ^1H , não existem evidências da ocorrência da esterificação.

Levando em consideração o caráter inconclusivo dos resultados obtidos neste trabalho, buscou-se analisar brevemente outros trabalhos disponíveis na literatura relacionados à modificação química do PVA, tendo como foco as metodologias utilizadas para a caracterização dos produtos e a suas interpretações de resultados.

No trabalho de Aranha e Lucas (2001), o PVA parcialmente hidrolisado foi modificado com cloreto de acila por meio de reação de esterificação na presença de piridina. A ocorrência da reação foi confirmada e o produto foi caracterizado por meio de espectroscopia por ressonância nuclear de hidrogênio. Na Figura 39 apresenta-se o espectro de RMN ^1H do PVA esterificado com cloreto de lauroíla. As principais evidências do sucesso da reação estão na presença do pico de CH_3 da cadeia carbônica longa em 0,9 ppm, e nos picos na região de 5 ppm, que indicam os hidrogênios α tanto dos meros esterificado quanto dos meros acetato, além dos

picos superpostos dos hidrogênios β do álcool vinílico, do acetato de vinila e do éster de cadeia longa, encontrados na região entre 1,3 e 1,9 ppm.

Figura 39 - Espectro de RMN ^1H do PVA esterificado com cloreto de lauroíla

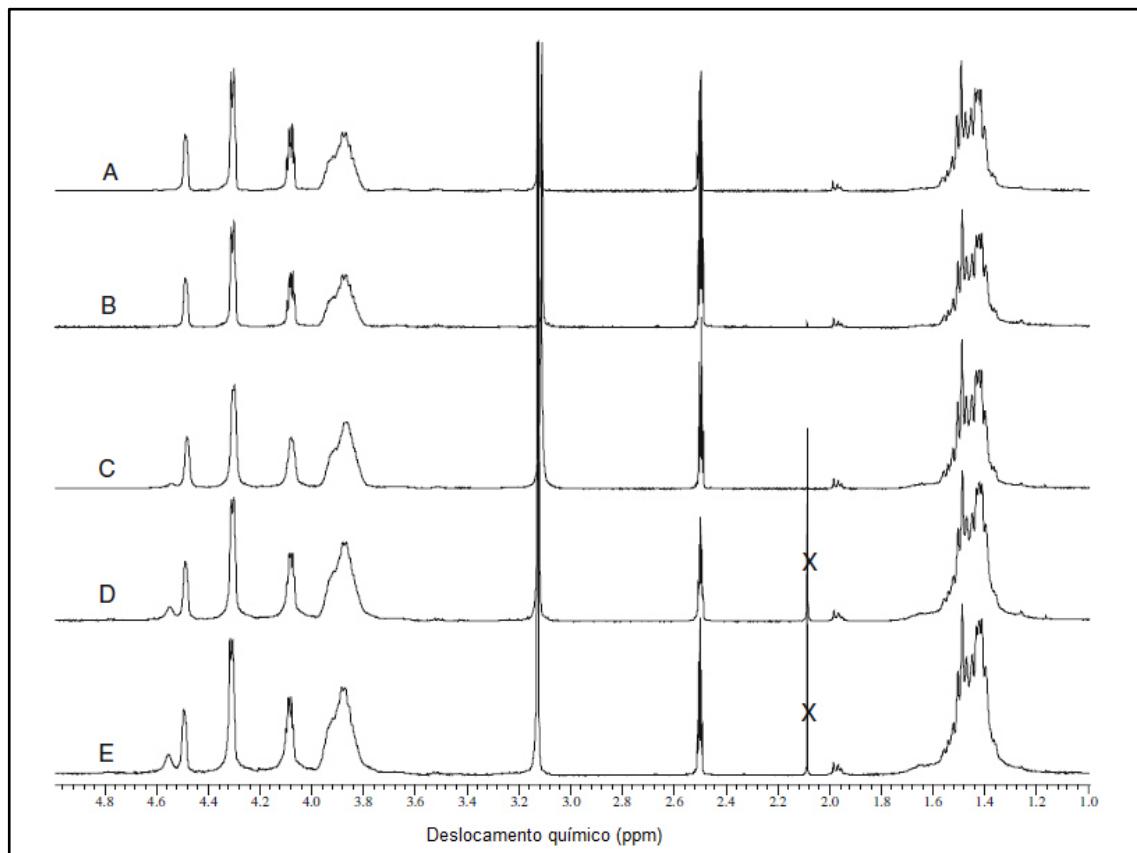


A) mero acetato, O) mero hidrolisado e E) mero esterificado.

Fonte: Adaptado de Aranha e Lucas (2001).

Zhang, Zhu e Edgren (2010), produziram PVAs entrecruzados com diferentes proporções de glioxal (5, 10, 20 e 50 %mol/mol de glioxal), e a principal ferramenta de caracterização dos produtos foi a espectroscopia de RMN ^1H . Inicialmente, a análise do PVA comercial e dos produtos foram realizadas em solução de DMSO deuterado, conforme apresentado na Figura 40. Neste espectro nota-se o surgimento de um pico em 4,55 ppm, próximo aos sinais do hidrogênio das hidroxilas (entre 4,0 e 4,5 ppm), que aumenta proporcionalmente em razão da concentração de glioxal utilizada na reação. Para melhorar a observação deste novo pico, as análises foram refeitas, desta vez utilizando H_2O deuterado como solvente, como apresentado na Figura 41. Assim os picos da hidroxila se tornam um grande pico em 4,18 ppm, e o leve sinal em 4,55 se tornou um sinal forte em 4,67 ppm. Esta troca de solvente na análise espectroscópica foi reportada pelos autores como importante na melhoria da resolução dos espectros, permitindo seu uso para uma análise quantitativa do grau de substituição das amostras.

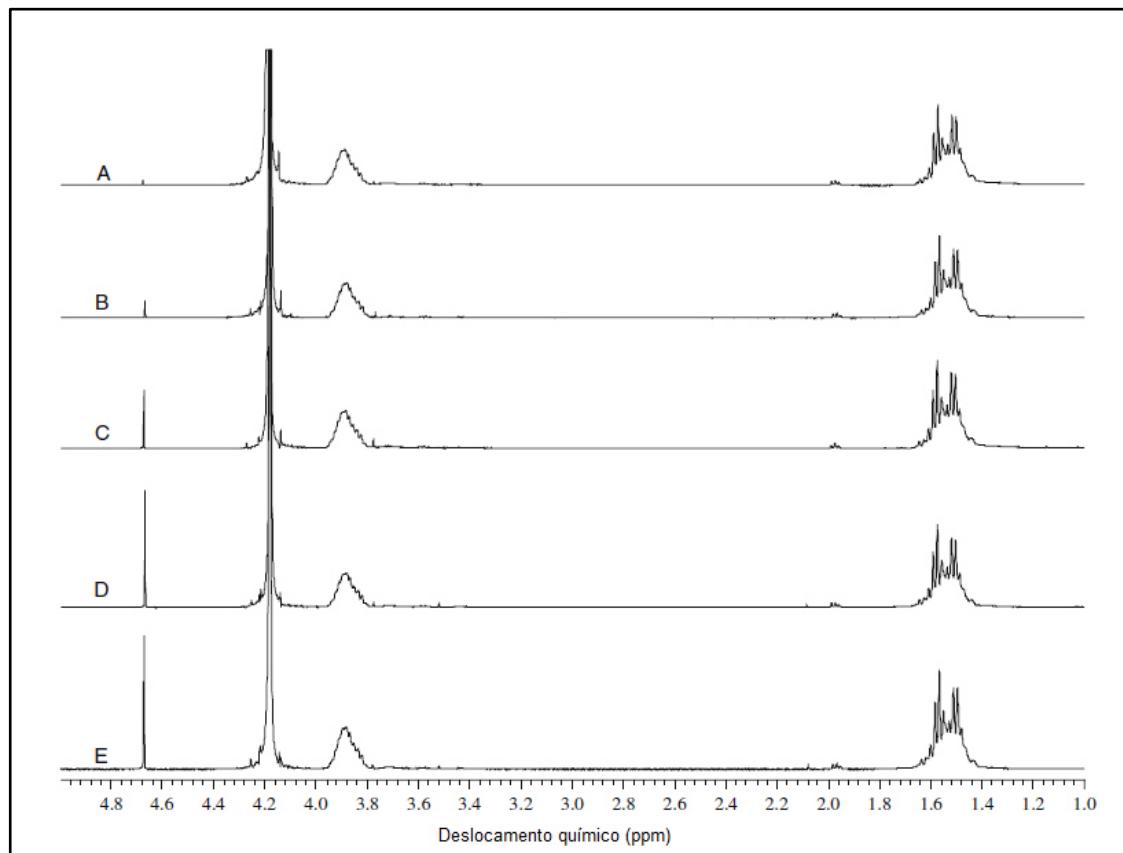
Figura 40 - Espectros de RMN ^1H do PVA comercial e de amostras de PVA entrecruzado com glioxal (em DMSO deuterado)



A) PVA comercial, B) PVA+5 %mol/mol de glioxal, C) PVA+10 %mol/mol de glioxal, D) PVA+20 %mol/mol de glioxal, E) PVA+50 %mol/mol de glioxal.

Fonte: Adaptado de Zhang, Zhu e Edgren, (2010).

Figura 41 - Espectros de RMN ^1H do PVA comercial e de amostras de PVA entrecruzado com gioxal (em H_2O deuterado)

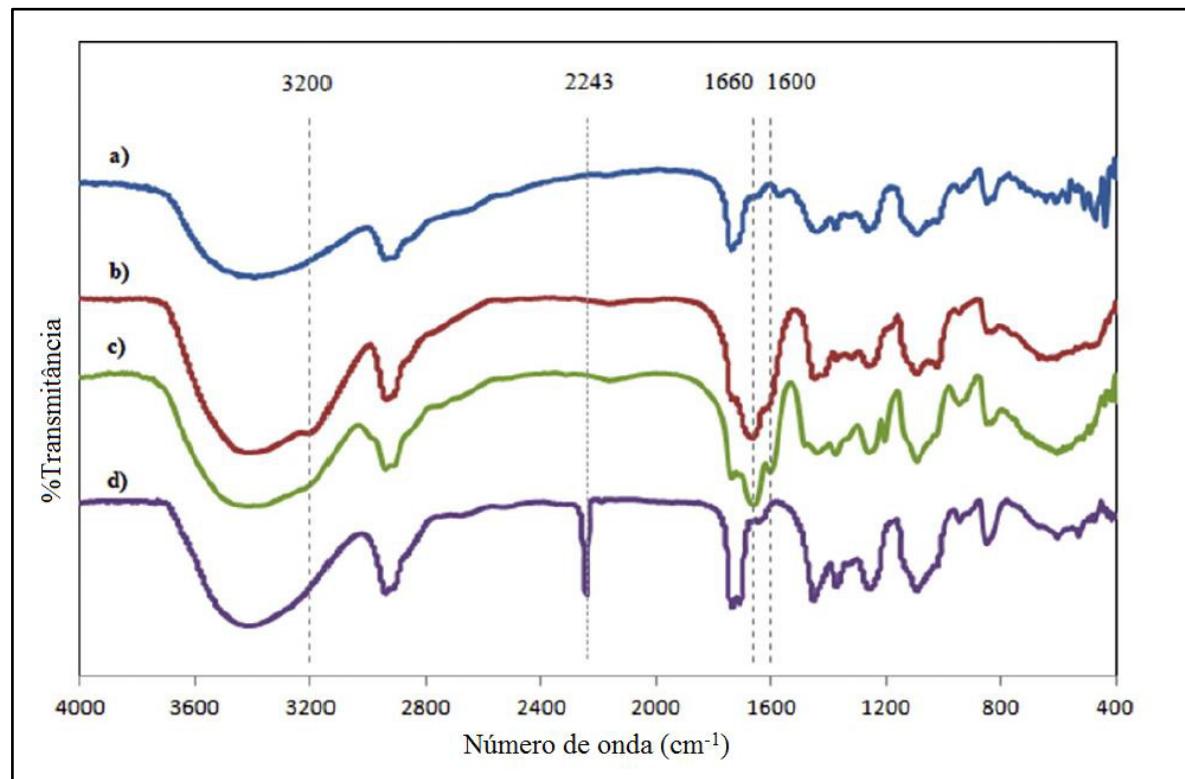


A) PVA comercial, B) PVA+5 %mol/mol de gioxal, C) PVA+10 %mol/mol de gioxal, D) PVA+20 %mol/mol de gioxal, E) PVA+50 %mol/mol de gioxal.

Fonte: Adaptado de Zhang, Zhu e Edgren, (2010).

Roosta et al. (2018) reportaram a modificação de PVA com acrilamida, metacrilamida e acrilonitrila, na presença de iniciador persulfato de amônio e bissulfeto de sódio, e utilizaram espectroscopia por FTIR como ferramenta para caracterização do PVA comercial e dos produtos de reação. Observando-se os espectros de FTIR apresentados na Figura 42, é possível perceber o surgimento de uma nova banda em 3200 cm^{-1} nos espectros do PVA modificado com acrilamida (b) em PVA modificado com metacrilamida (c), que indica uma associação entre os grupos amida e as hidroxilas do PVA. Outras duas novas banda foram observadas nos espectros (b) e (c), uma em 1660 cm^{-1} corresponde à carbonila do grupo amida da acrilamida e da metacrilamida, e outra em 1600 cm^{-1} , que pode ser atribuída à vibração de deformação angular do grupo NH da amida. Com relação ao espectro do PVA modificado com acrilonitrila (d), notou-se o surgimento de uma banda em 2243 cm^{-1} , que corresponde ao grupo CN da acrilonitrila.

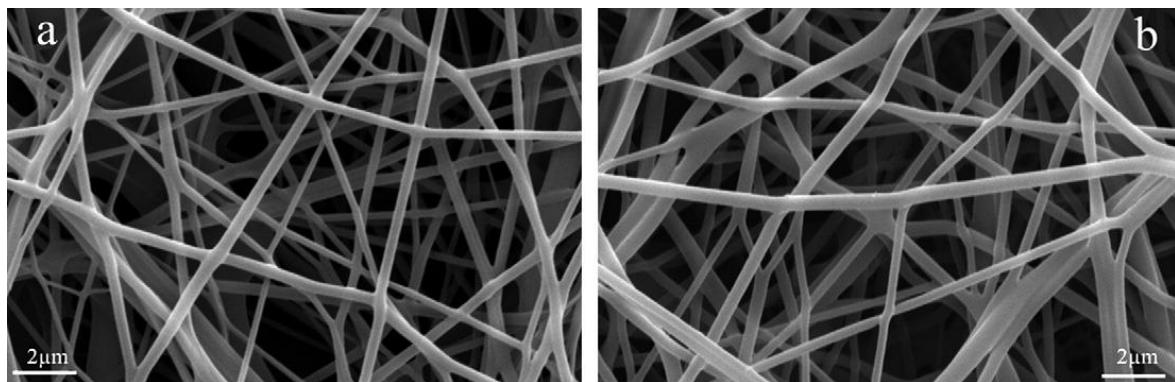
Figura 42 - Espectro FTIR do PVA comercial (a), PVA modificado com acrilamida (b), PVA modificado com metacrilamida (c) e PVA modificado com acrilonitrila (d)



Fonte: Adaptado de Roosta et al. (2018).

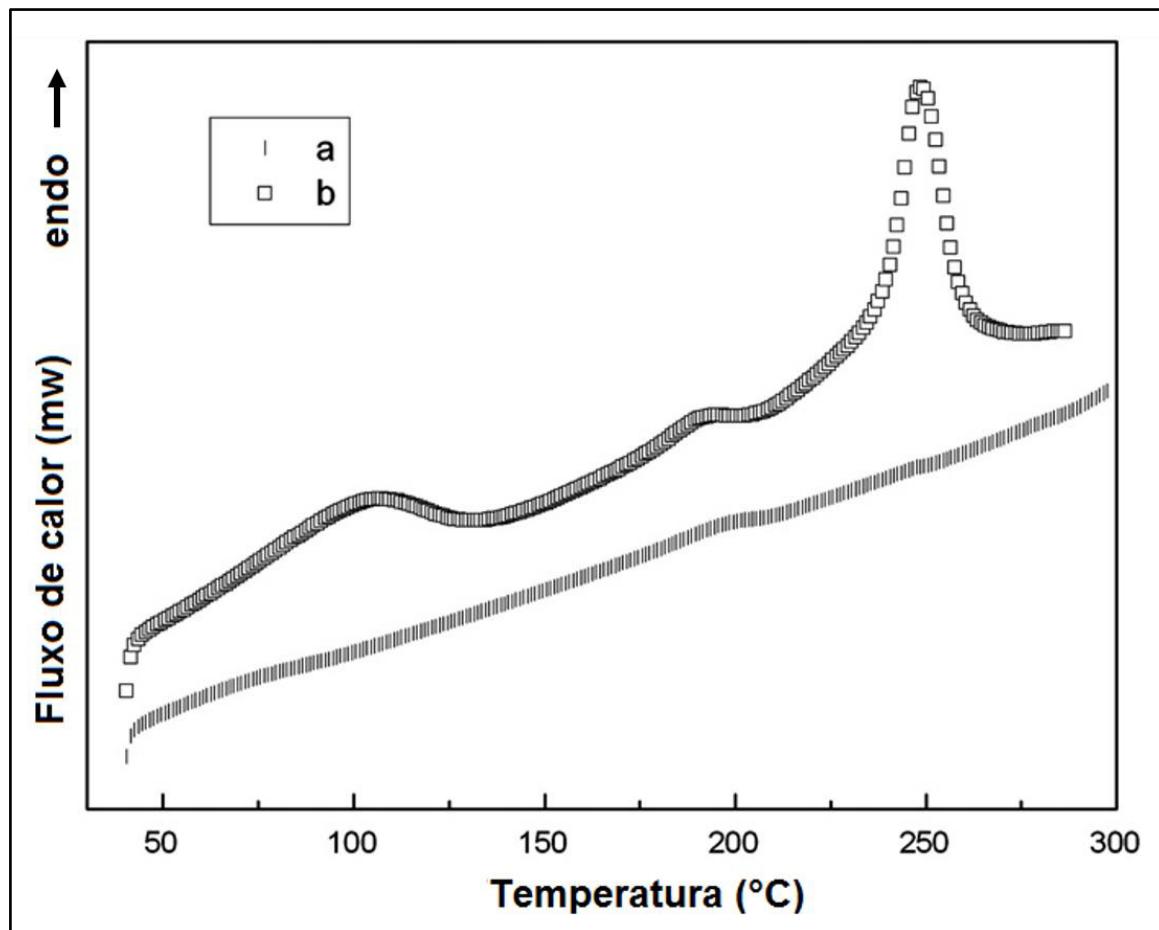
Por fim, pode-se destacar o trabalho de Yang, Qin e Wang (2008), no qual foram produzidas membranas eletrofiadas de PVA entrecruzado com anidrido maleico na presença de H_2SO_4 . Membranas do PVA não modificado e PVA modificado foram caracterizadas por análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). A partir das imagens de MEV (Figura 43), conforme reportado pelos autores, foi possível calcular o diâmetro das fibras, sendo 193 nm para o PVA não modificado (a) e 238 nm para o PVA entrecruzado com anidrido maleico. No termograma de DSC (Figura 44) foi observado a presença do pico de fusão endotérmica do PVA modificado (b) em torno de 250 °C, enquanto o PVA não modificado não apresenta ponto de transição vítreo ou pico de fusão, pois, segundo os autores, sua cristalinidade na membrana analisada era muito baixa.

Figura 43 – Imagem de MEV de membranas eletrofiadas de PVA (a) e PVA entrecruzado com anidrido maleico (b)



Fonte: Adaptado de Yang, Qin e Wang (2008).

Figura 44 - Termogramas DSC de membranas eletrofiadas de PVA (a) e PVA entrecruzado com anidrido maleico (b)



Fonte: Adaptado de Yang, Qin e Wang (2008).

A partir desses trabalhos estudados nota-se a grande gama de metodologias analíticas que podem ser usadas no estudo de modificações do PVA, e diferentes formas como seus resultados podem ser interpretados. O trabalho de Aranha e Lucas (2001) explorou uma reação em certos aspectos muito semelhante à do

presente trabalho, principalmente levando em consideração que os dois buscaram a esterificação do PVA com uma molécula de cadeia carbônica longa. Assim, seria coerente esperar que os espectros de RMN ^1H das amostras de PVA modificado com RL apresentassem novos picos semelhantes aos encontrados nos espectros do PVA modificado com cloreto de lauroíla. Por outro lado, conforme apresentado por Zhang, Zhu e Edgren (2010), certos parâmetros analíticos como solvente utilizado podem exercer influência na resolução espectral e promover alterações nos espectros de RMN ^1H . Em relação à espectroscopia de FTIR, para Roosta et al. (2018), a presença de algumas bandas específicas no espectro de FTIR foram suficientes para confirmar o sucesso de sua reação de modificação do PVA. Yang, Qin e Wang (2008), por sua vez, fizeram uso de metodologias analíticas diferentes das utilizadas neste trabalho que, além de confirmar a reação, apresentaram algumas propriedades importantes do material obtido.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir das pesquisas bibliográficas realizadas, ficou evidenciada a versatilidade do PVA, sua ampla gama de modificações e áreas de aplicação. Além disso, sua biocompatibilidade e biodegradabilidade, tornam o polímero um ótimo precursor na criação de novos biomateriais. Desse modo, este projeto buscou realizar a inédita modificação química do PVA com o ramnolipídeo, a partir da reação de esterificação, visando a criação de um novo biomaterial polimérico com propriedades inovadoras.

No entanto, levando em considerações todos os resultados experimentais apresentados, não é possível afirmar que a modificação química do PVA com o ramnolipídeo foi alcançada, pois os resultados foram em sua maior parte inconclusivos, devido à ausência de evidências categóricas do sucesso da reação nos espectros das análises realizadas. Apesar disso, pode-se dizer que o conhecimento obtido é de grande importância, tendo em vista que essa reação específica não foi previamente descrita na literatura científica.

Assim, sugere-se a trabalhos futuros, que explorem reações similares, a realização de outras análises que possam não só confirmar a ocorrência da reação, mas que explorem as propriedades mecânicas, físico-químicas e bioquímicas dos

materiais finais. Tais análises, como cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), entre outras, possibilitarão a obtenção de resultados significativos e irão contribuir com o entendimento geral do sistema.

REFERÊNCIAS

- ABALOS, A. et al. Physicochemical and Antimicrobial Properties of New Rhamnolipids Produced by *Pseudomonas a eruginosa* AT10 from Soybean Oil Refinery Wastes. **Langmuir**, v. 17, n. 5, p. 1367–1371, 2001.
- ABD EL-LATIF, M. et al. Alginato/ Polyvinyl Alcohol -Kaolin Composite for Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution in a Batch Stirred Tank Reactor. **Journal of American Science**, v. 6, p. 280–292, 2010.
- ALEXANDRE, N. et al. Biocompatibility and hemocompatibility of polyvinyl alcohol hydrogel used for vascular grafting- In vitro and in vivo studies. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, p. n/a-n/a, 2014.
- ARANHA, I. B.; LUCAS, E. F. Poli(Álcool Vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocarbonínicas: Avaliação do Balanço Hidrófilo/Lipófilo. **Polímeros**, v. 11, n. 4, p. 174–181, 2001.
- ARAUJO, L. V. DE et al. Rhamnolipid and surfactin: Anti-adhesion/antibiofilm and antimicrobial effects. **Food Control**, v. 63, p. 171–178, 2016.
- ATANASE, L.-I. **Contribution to the study of poly (vinyl alcohol-vinyl acetate) / anionic surfactants complexes : colloidal characteristics of nanogels and extension to diblock copolymers**. [s.l.] Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2010.
- ATTA, A.; AL-LOHEDAN, H.; EZZAT, A. Synthesis of Silver Nanoparticles by Green Method Stabilized to Synthetic Human Stomach Fluid. **Molecules**, v. 19, n. 5, p. 6737–6753, 2014.
- BAJPAI, A. K. et al. Responsive polymers in controlled drug delivery. **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 11, p. 1088–1118, 2008.
- BEN HALIMA, N. Poly(vinyl alcohol): review of its promising applications and insights into biodegradation. **RSC Advances**, v. 6, n. 46, p. 39823–39832, 2016.
- BOLTO, B. et al. Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 9, p. 969–981, 2009.
- BONAKDAR, S. et al. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol hydrogels crosslinked by biodegradable polyurethane for tissue engineering of cartilage. **Materials Science and Engineering: C**, v. 30, n. 4, p. 636–643, 2010.
- CASEY, L. S.; WILSON, L. D. Investigation of Chitosan-PVA Composite Films and Their Adsorption Properties. **Journal of Geoscience and Environment Protection**, v. 03, n. 02, p. 78–84, 2015.
- CHAN, J.; FORBES, B.; JONES, S. A. The Synthesis of High Molecular Weight Partially Hydrolysed Poly(vinyl alcohol) Grades Suitable for Nanoparticle Fabrication. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, n. 11, p. 5739–5747, 2008.
- CHANG, Y.-I. et al. The reinforcement of the physical strength of PVA sponge through the double acetalization. **Separation and Purification Technology**, v. 198, p. 100–107, 2018.

- CHIANG, W.-Y.; HU, C.-M. Studies of reactions with polymers. I. The reaction of maleic anhydride with PVA and the properties of the resultant. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 30, n. 9, p. 3895–3910, 1985.
- CHRISTOVA, N. et al. Chemical Structure and In Vitro Antitumor Activity of Rhamnolipids from *Pseudomonas aeruginosa* BN10. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 170, n. 3, p. 676–689, 2013.
- CONGDON, T.; SHAW, P.; GIBSON, M. I. Thermoresponsive, well-defined, poly(vinyl alcohol) co-polymers. **Polymer Chemistry**, v. 6, n. 26, p. 4749–4757, 2015.
- COSTA-JÚNIOR, E. S. et al. Preparation and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol) chemically crosslinked blends for biomedical applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 3, p. 472–481, 2009.
- DE SOUSA, J. R. et al. Evaluation of a co-product of biodiesel production as carbon source in the production of biosurfactant by *P. aeruginosa* MSIC02. **Process Biochemistry**, v. 46, n. 9, p. 1831–1839, 2011.
- DEEPIKA, K. V.; RAGHURAM, M.; BRAMHACHARI, P. V. Rhamnolipid biosurfactant production by *Pseudomonas aeruginosa* strain KVD-HR42 isolated from oil contaminated mangrove sediments. **African Journal of Microbiology Research**, v. 11, n. 6, p. 218–231, 2017.
- DEMERLIS, C. C.; SCHONEKER, D. R. Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA). **Food and chemical toxicology : an international journal published for the British Industrial Biological Research Association**, v. 41, n. 3, p. 319–26, 2003.
- DUNN, T. Barrier Resins. In: **Flexible Packaging**. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 207–217.
- DUSANE, D. H. et al. Rhamnolipid mediated disruption of marine *Bacillus pumilus* biofilms. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 81, n. 1, p. 242–248, 2010.
- EBEWELE, R. O. **Polymer Science and Technology**. Boca Raton: CRC Press, 2000.
- ETIM, U. J. et al. Dye Removal from Aqueous Solution Using Coconut Coir Dust Extract-modified Polyvinyl alcohol: A Novel Adsorbent. **International Journal of Environment and Bioenergy**, v. 5, n. 2, p. 62–79, 2013.
- FOLLAIN, N. et al. Properties of starch based blends. Part 2. Influence of poly vinyl alcohol addition and photocrosslinking on starch based materials mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, n. 2, p. 185–192, 2005.
- FUJII, K.; UKIDA, J.; MATSUMOTO, M. Effect of stereospecificity on equilibrium acetalization of poly(vinyl alcohol) and of pentane-2,4-diol. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters**, v. 1, n. 12, p. 693–696, 1963.
- GOUSSE, C.; GANDINI, A. Acetalization of polyvinyl alcohol with furfural. **European Polymer Journal**, v. 33, n. 5, p. 667–671, 1997.
- GUAN, Y. et al. Physically Crosslinked Composite Hydrogels of Hemicelluloses with Poly(vinyl alcohol phosphate) and Chitin Nanowhiskers. **BioResources**, v.

10, n. 1, 2015.

HABA, E. et al. Physicochemical characterization and antimicrobial properties of rhamnolipids produced by *Pseudomonas aeruginosa* 47T2 NCBIM 40044. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 81, n. 3, p. 316–322., 2003.

HALLENSLEBEN, M. L. Polyvinyl Compounds, Others. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.

HENKEL, M. et al. Rhamnolipids as biosurfactants from renewable resources: Concepts for next-generation rhamnolipid production. **Process Biochemistry**, v. 47, n. 8, p. 1207–1219, 2012.

HEYD, M. et al. Development and trends of biosurfactant analysis and purification using rhamnolipids as an example. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 391, n. 5, p. 1579–1590, 2008.

HUANG, J.; TURNER, S. R. Recent advances in alternating copolymers: The synthesis, modification, and applications of precision polymers. **Polymer**, v. 116, p. 572–586, 2017.

IRFAN-MAQSOOD, M.; SEDDIQ-SHAMS, M. Rhamnolipids: Well-Characterized Glycolipids with Potential Broad Applicability as Biosurfactants. **Industrial Biotechnology**, v. 10, n. 4, p. 285–291, 2014.

JIPA, I. et al. Potassium sorbate release from poly(vinyl alcohol)-bacterial cellulose films. **Chemical Papers**, v. 66, n. 2, 2012.

KAMOUN, E. A. et al. Crosslinked poly(vinyl alcohol) hydrogels for wound dressing applications: A review of remarkably blended polymers. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 8, n. 1, p. 1–14, 2015.

KAMOUN, E. A.; KENAWY, E.-R. S.; CHEN, X. A review on polymeric hydrogel membranes for wound dressing applications: PVA-based hydrogel dressings. **Journal of Advanced Research**, v. 8, n. 3, p. 217–233, 2017.

KHADEMOLHOSSEINI, R. et al. Physicochemical characterization and optimization of glycolipid biosurfactant production by a native strain of *Pseudomonas aeruginosa* HAK01 and its performance evaluation for the MEOR process. **RSC Advances**, v. 9, n. 14, p. 7932–7947, 2019.

KIM, K.-J.; LEE, S.-B.; HAN, N.-W. Kinetics of crosslinking reaction of PVA membrane with glutaraldehyde. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 11, n. 1, p. 41–47, 1994.

KONG, Y. et al. Dye removal by eco-friendly physically cross-linked double network polymer hydrogel beads and their functionalized composites. **Journal of Environmental Sciences**, v. 78, p. 81–91, 2019.

KORBAG, I.; MOHAMED SALEH, S. Studies on the formation of intermolecular interactions and structural characterization of polyvinyl alcohol/lignin film. **International Journal of Environmental Studies**, v. 73, n. 2, p. 226–235, 2016.

LEE, K. Y.; MOONEY, D. J. Hydrogels for Tissue Engineering. **Chemical Reviews**, v. 101, n. 7, p. 1869–1880, 2001.

- LI, S. et al. Bioinspired poly(vinyl alcohol)/zeolite composite coating with multifunctional integration. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2019.
- LIANG, J. et al. Molecular-Level Dispersion of Graphene into Poly(vinyl alcohol) and Effective Reinforcement of their Nanocomposites. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 14, p. 2297–2302, 2009.
- LIN, Y. et al. Surface modification of PVA hydrogel membranes with carboxybetaine methacrylate via PET-RAFT for anti-fouling. **Polymer**, v. 162, p. 80–90, 2019.
- LIU, Y.; KUMAR, S. Polymer/carbon nanotube nano composite fibers-A review. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 9, p. 6069–6087, 2014.
- LOTFABAD, T. B. et al. Structural characterization of a rhamnolipid-type biosurfactant produced by *Pseudomonas aeruginosa* MR01: Enhancement of di-rhamnolipid proportion using gamma irradiation. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 81, n. 2, p. 397–405, 2010.
- MAGALHÃES, L.; NITSCHKE, M. Antimicrobial activity of rhamnolipids against *Listeria monocytogenes* and their synergistic interaction with nisin. **Food Control**, v. 29, n. 1, p. 138–142, 2013.
- MANSUR, H. S. et al. FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. **Materials Science and Engineering: C**, v. 28, n. 4, p. 539–548, 2008.
- MCKEEN, L. W. Introduction to Plastics and Polymers. In: **Film Properties of Plastics and Elastomers**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 1–24.
- MIAO, S. et al. Ethylation of Di-rhamnolipids: A Green Route to Produce Novel Sugar Fatty Acid Nonionic Surfactants. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 17, n. 6, p. 1069–1080, 2014.
- MOK, C. F. et al. Adsorption of Dyes Using Poly(vinyl alcohol) (PVA) and PVA-Based Polymer Composite Adsorbents: A Review. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 28, n. 3, p. 775–793, 2020.
- MOSAAD, M. M.; BASHA, A. F. Electrical conduction in copper-poly(vinyl-alcohol) composites. **Czechoslovak Journal of Physics**, v. 40, n. 5, p. 569–575, 1990.
- MOULAY, S. Review: Poly(vinyl alcohol) Functionalizations and Applications. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 54, n. 12, p. 1289–1319, 2015.
- NAKAMURA, N.; SUZUKI, K. Study on ketalization reaction of poly(vinyl alcohol) by ketones. VIII. kinetic study on acetalization and ketalization reactions of poly(vinyl alcohol). **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 34, n. 16, p. 3319–3328, 1996.
- NICOLÒ, M. S. et al. Carbon source effects on the mono/dirhamnolipid ratio produced by *Pseudomonas aeruginosa* L05, a new human respiratory isolate. **New Biotechnology**, v. 39, p. 36–41, 2017.
- RAVVE, A. Introduction and Nomenclature. In: **Principles of Polymer Chemistry**.

- New York, NY: Springer New York, 2012. p. 1–15.
- RAWAT, S. et al. Molecular Mechanism of Poly(vinyl alcohol) Mediated Prevention of Aggregation and Stabilization of Insulin in Nanoparticles. **Molecular Pharmaceutics**, v. 12, n. 4, p. 1018–1030, 2015.
- ROOSTA, H. et al. Effects of chemical modification of PVA by acrylamide, methacrylamide and acrylonitrile on the growth rate of gas hydrate in methane-propane-water system. **Journal of Molecular Liquids**, v. 253, p. 259–269, mar. 2018.
- RUMYANTSEV, M.; ZELENTSOV, S. V.; GUSHCHIN, A. V. Retardation effect in acetalization of poly(vinyl alcohol) with butyraldehyde. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 6, p. 1698–1706, 2013.
- SAKURADA, I. **Polyvinyl alcohol fibers**. New York, NY: Marcel Dekker, 1985.
- SALAVAGIONE, H. J.; GÓMEZ, M. A.; MARTÍNEZ, G. Polymeric Modification of Graphene through Esterification of Graphite Oxide and Poly(vinyl alcohol). **Macromolecules**, v. 42, n. 17, p. 6331–6334, 2009.
- SANCHEZ, L. M.; OLLIER, R. P.; ALVAREZ, V. A. Sorption behavior of polyvinyl alcohol/bentonite hydrogels for dyes removal. **Journal of Polymer Research**, v. 26, n. 6, p. 142, 2019.
- SAXENA, S. K. **POLYVINYL ALCOHOL (PVA)**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.fao.org/fileadmin/templates/agns/pdf/jecfa/cta/61/PVA.pdf>>.
- SHAFFER, M. S. P.; WINDLE, A. H. Fabrication and Characterization of Carbon Nanotube/Poly(vinyl alcohol) Composites. **Advanced Materials**, v. 11, n. 11, p. 937–941, 1999.
- SHALUMON, K. T. et al. Electrospinning of carboxymethyl chitin/poly(vinyl alcohol) nanofibrous scaffolds for tissue engineering applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 4, p. 863–869, 2009.
- SHARMA, D. et al. Biosurfactant production by *Pseudomonas aeruginosa* DSVP20 isolated from petroleum hydrocarbon-contaminated soil and its physicochemical characterization. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 22, p. 17636–17643, 2015.
- SIONKOWSKA, A. Current research on the blends of natural and synthetic polymers as new biomaterials: Review. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 9, p. 1254–1276, 2011.
- STAHL, G. A. A Short History of Polymer Science. In: [s.l.: s.n.]. p. 25–44.
- STOICA, A. et al. Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy for characterization of antimicrobial films containing chitosan. **Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for characterization of antimicrobial films containing chitosan**, 2010.
- STRAWHECKER, K. E.; MANIAS, E. Structure and Properties of Poly(vinyl alcohol)/Na + Montmorillonite Nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 10, p. 2943–2949, 2000.
- TAKASU, A. et al. Chemical modification of hydroxyl groups of poly(vinyl alcohol)

by a glycosidation reaction. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 21, n. 11, p. 764–769, 2000.

TEIXEIRA, M. A.; AMORIM, M. T. P.; FELGUEIRAS, H. P. Poly(Vinyl Alcohol)-Based Nanofibrous Electrospun Scaffolds for Tissue Engineering Applications. **Polymers**, v. 12, n. 1, p. 7, 2019.

TEODORESCU, M.; BERCEA, M.; MORARIU, S. Biomaterials of Poly(vinyl alcohol) and Natural Polymers. **Polymer Reviews**, v. 58, n. 2, p. 247–287, 2018.

THONG, C. C.; TEO, D. C. L.; NG, C. K. Application of polyvinyl alcohol (PVA) in cement-based composite materials: A review of its engineering properties and microstructure behavior. **Construction and Building Materials**, v. 107, p. 172–180, 2016.

TORTORA, M. et al. Michael-Type Addition Reactions for the In Situ Formation of Poly(vinyl alcohol)-Based Hydrogels. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 1, p. 209–214, 2007.

WAGNER, M. Polymers. In: **Thermal Analysis in Practice**. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2017. p. 19–27.

WAN NGAH, W. S.; TEONG, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1446–1456, 2011.

WU, T. K.; OVENALL, D. W. Proton and Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Studies of Polyvinyl alcohol). **Macromolecules**, v. 6, n. 4, p. 582–584, 1973.

YANG, E.; QIN, X.; WANG, S. Electrospun crosslinked polyvinyl alcohol membrane. **Materials Letters**, v. 62, n. 20, p. 3555–3557, 2008.

YUSRA, S.; HAQ, N. B. Adsorptive removal of direct dyes by low cost rice husk: Effect of treatments and modifications. **African Journal of Biotechnology**, v. 10, n. 16, p. 3128–3142, 2011.

ZHANG, C.; YANG, H. Characterization of Rhamnolipid Production in a *Pseudomonas aeruginosa* Strain. In: ZHANG, T.-C.; NAKAJIMA, M. (Eds.). **Advances in Applied Biotechnology**. 1. ed. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015. p. 61–71.

ZHANG, Y.; ZHU, P. C.; EDGREN, D. Crosslinking reaction of poly(vinyl alcohol) with glyoxal. **Journal of Polymer Research**, v. 17, n. 5, p. 725–730, 2010.