UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS E MANUFATURA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

PABLO FELIPE MARINS FINOTTI

**Estudo do comportamento mecânico e biocompatibilidade de blendas PLA/PCL
compatibilizadas e não-compatibilizadas**

São Carlos

2014

PABLO FELIPE MARINS FINOTTI

**Estudo do comportamento mecânico e biocompatibilidade de blendas PLA/PCL
compatibilizadas e não-compatibilizadas**

Versão Corrigida

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais e Manufatura, Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Área de concentração: Polímeros

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Aparecido Chinelatto

São Carlos

2014

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

MF515E e Marins Finotti, Pablo Felipe
Estudo do comportamento mecânico e biocompatibilidade de blendas PLA/PCL compatibilizadas e não-compatibilizadas / Pablo Felipe Marins Finotti; orientador Marcelo Aparecido Chinelatto. São Carlos, 2014.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2014.

1. Blendas Poliméricas. 2. Poli (ácido lático). 3. Policaprolactona. 4. Bioimplantes. 5. Bioreabsorção. 6. Stents. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **PABLO FELIPE MARINS FINOTTI**.

Título da dissertação: "Estudo do comportamento mecânico e biocompatibilidade de blendas PLA/PCL compatibilizadas e não-compatibilizadas".

Data da defesa: 15/01/2015

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. **Marcelo Aparecido Chinelatto (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Profa. Dra. **Lidiane Cristina Costa**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Resultado: *Aprovado.*

Aprovado

Aprovado

aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Associado **Paulo César Lima Segantine**

“O homem superior é impassível por natureza:
pouco se lhe dá que o elogiem ou censurem - ele
não ouve senão a voz da própria consciência”

Napoleão Bonaparte

RESUMO

FINOTTI, P. F. M. **Estudo do comportamento mecânico e biocompatibilidade de blendas PLA/PCL compatibilizadas e não-compatibilizadas**. 201p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

O Poli (ácido lático), PLA, e a Policaprolactona, PCL, são dois poliésteres termoplásticos alifáticos, conhecidos por suas capacidades de biodegradabilidade e bioreabsorção e, nos últimos anos, têm sido amplamente estudados como alternativas aos metais em bioimplantes. Por terem características mecânicas distintas, muitas vezes estes materiais são utilizados em blendas poliméricas, visando obter uma combinação construtiva entre tais propriedades; o PLA é mais rígido, tem maior resistência à tração, contudo é frágil; o PCL tem menor rigidez, contudo apresenta maior tenacidade, além de ser extremamente dúctil. A combinação destas propriedades em uma blenda torna a dupla PLA/PCL especialmente atraente à utilização em stents coronarianos, no qual o uso do PLA como único componente do stent pode causar complicações ao paciente, devido à necessidade de aquecimento do material acima de sua temperatura de transição vítrea (ao redor dos 60°C) para que ele possa ser inflado sem risco de uma catastrófica falha. Entretanto, tal aquecimento pode causar necrose dos tecidos coronarianos. Assim sendo, a inclusão do PCL na blenda tem como principal objetivo diminuir a temperatura de transição vítrea do conjunto do PLA. Este estudo teve como principal foco a análise de como o acréscimo de PCL e de dois diferentes tipos de compatibilizantes impactou no comportamento térmico e mecânico das blendas. Para tal, testes dos vinte tipos de blendas desenvolvidas foram submetidos a análises de DSC, DMTA e a ensaios de tração e impacto. Os últimos dois são de fundamental importância, pois o PLA tem pouca ductilidade e resistência ao impacto. Além desses testes, foram efetuadas também análises MEV, com intuito de verificar as modificações morfológicas das blendas ao adicionar-se tanto os compatibilizantes, quanto PCL às formulações. Ensaios espectroscópicos na região do infravermelho também foram conduzidos, a fim de analisar-se, além das estruturas químicas dos componentes da blenda, as interações entre eles e as modificações espectrais causadas por ela. Testes preliminares, como o GPC e a termogravimetria, também estão presentes. Com isso foi possível, além de fazer a determinação da massa molar dos componentes da blenda, ter acesso a dados acerca da degradação térmica dos polímeros utilizados. Ademais, a fim de analisar-se preliminarmente o potencial das blendas desenvolvidas como biomaterial, foram efetuados testes de Citotoxicidade em formulações

selecionadas. Como resultado da intensa investigação sobre as propriedades das blendas PLA/PCL, compatibilizadas ou não, foi verificado grande aumento de ductilidade nas formulações, sem perda apreciável de resistência mecânica. Em muitas das blendas, houve também expressivo aumento na tenacidade. Em contrapartida, não foram verificadas alterações significativas no perfil térmico das amostras, conforme DMTA e DSC.

Palavras-chave: Blendas poliméricas, poli (ácido lático), policaprolactona, bioimplantes, bioreabsorção, stents

ABSTRACT

FINOTTI, P. F. M. Study of the mechanical properties and biocompatibility of compatibilized or not compatibilized PLA/PCL blends. 201p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014

The Polylactide, PLA, and the Polycaprolactone, PCL, are two thermoplastic aliphatic polyesters, known for their biodegradability and bioresorption abilities and, in the latest years, they have been extensively studied as alternatives to metals in bioimplants. Since they have distinct mechanical properties, these materials are many times used in polymeric blends, in order to obtain a constructive combination of the mechanical properties; the Polylactide is more rigid and has better tensile resistance, however it is brittle; on the other hand, the Polycaprolactone has lower rigidity, but it has better toughness, in addition to its great ductility. The combination of these properties in a blend makes the PLA/PCL configuration especially attractive to the use in coronary stents, on which the use of the PLA as only component may cause serious complications to the patient, due to its need to be warmed above its glass transition temperature (around 60°C) in order to be inflated without the risk of any catastrophic failure. However, this heating might cause necrosis of the coronary tissue. The inclusion of the PCL on the blend has, as a main goal, the objective of, in addition to lowering the glass transition temperature on the aggregate, is to allow the expansion of the material with no risk of failure. This study focused on how the addition of PCL and two different kinds of compatibilizers alters the thermal and mechanical behavior of the blends. To do so, tests were performed on the twenty types of blends developed, e.g. DSC, DMTA, tensile and impact tests. The latter two are of critical importance, because the Polylactide has little toughness and ductility. Furthermore, SEM was also performed in order to verify the morphological changes caused by increasing the PCL concentration on the blends, as well as the addition of the compatibilizers. Infrared spectroscopic analysis was also conducted on the blends, thus the chemical structures of the main components of the blends could be assessed, as well as the interactions and the spectral changes caused by it. Preliminary tests, for example, GPC and thermogravimetry were also conducted. With this data, it was possible to determine the molar mass of the blends components and assess the thermal degradation profile of the materials used. Moreover, preliminary tests were conducted in order to determine the potential some selected blends have as biomaterials. As the result of this deep research on the PLA/PCL blends' properties, compatibilized or not, it was possible to achieve

relevant increase in the ductility and toughness of the formulations, with no significant loss in terms of mechanical resistance. On the other hand, no significant changes on the thermal profile of the blends were observed, according to DMTA and DSC tests.

Keywords: Polymer blends, polylactide, polycaprolactone, bioimplants, bioresorption, stents

SUMÁRIO

1. Introdução (OK?).....	17
1.1. Materiais Utilizados	24
1.1.1. Fabricação dos materiais.....	26
1.1.2. Condições de processamento	29
1.1.3. Mecanismos de degradação e bioreabsorção	30
1.1.4. Tabela das formulações utilizadas	34
2. Ensaio de Citotoxicidade (OK).....	35
2.1. Fundamentos teóricos.....	35
2.2. Materiais utilizados e preparação do meio de cultura	36
2.3. Procedimento Experimental	36
2.4. Análise Estatística	37
2.5. Resultados e discussão	38
3. GPC (OK)	40
3.1. Fundamentos Teóricos	40
3.1.1. Princípio de Funcionamento	42
3.1.2. O Equipamento	43
3.2. Materiais utilizados e procedimentos experimentais.....	45
3.3. Resultados e discussão	46
4. Termogravimetria (OK).....	49
4.1. Fundamentos Teóricos	49
4.1.1. Fatores que afetam as medidas	51
4.2. Materiais utilizados	52
4.3. Resultados e discussão	52
5. FTIR (OK)	57
5.1. Fundamentos teóricos.....	57
5.1.1. O éter, a velocidade da luz e o interferômetro de Michelson	58
5.1.2. Funcionamento do interferômetro	62
5.1.3. Espectro FTIR.....	66
5.2. Materiais e métodos utilizados	67
5.3. Resultados e discussão	67
6. MEV (OK).....	82

6.1.	Fundamentos Teóricos	82
6.2.	O equipamento	82
6.2.1.	Interações entre os elétrons e a amostra e a formação da imagem.....	84
6.2.2.	Preparação da amostra.....	87
6.3.	Materiais utilizados.....	88
6.4.	Resultados e discussão	88
6.4.1.	Blendas com base em PLA1.....	89
6.4.2.	Blendas com base em PLA2.....	95
7.	Propriedades Mecânicas (OK)	101
7.1.	Fundamentos Teóricos	101
7.1.1.	Ensaio de Tração	101
7.1.1.1.	Máquina de Ensaios.....	102
7.1.1.2.	Definição dos parâmetros	104
7.1.2.	Teste de impacto.....	105
7.1.2.1.	Alguns parâmetros que afetam os testes de impacto	106
7.1.2.1.1.	Temperatura.....	107
7.1.2.1.2.	Processamento	107
7.1.2.1.3.	Orientação molecular.....	108
7.1.2.1.4.	Grau de cristalinidade e massa molar	108
7.2.	Materiais e métodos utilizados	108
7.2.1.	Metodologia dos ensaios	108
7.2.1.1.	Ensaio de Tração	108
7.2.1.1.1.	Corpos de prova.....	109
7.2.1.1.2.	O ensaio	109
7.2.1.1.3.	Velocidade do ensaio.....	110
7.2.1.2.	Teste de Impacto IZOD	110
7.2.2.	Materiais utilizados	113
7.3.	Resultados e discussão	113
7.3.1.	PLA Puro.....	113
7.3.2.	Blendas de PLA1.....	114
7.3.2.1.	Análise comparativa das blendas obtidas a partir do PLA1	119
7.3.3.	Blendas de PLA2.....	121
7.3.3.1.	Análise comparativa das blendas obtidas a partir do PLA2	127

7.3.4.	Análise comparativa entre todas as blendas.	128
7.3.4.1.	Blendas N/C	128
7.3.4.2.	Blendas compatibilizadas.....	129
8.	DSC (OK)	132
8.1.	Fundamentos Teóricos	132
8.1.1.	DSC por compensação de potência	133
8.1.1.1.	Preparação das amostras	135
8.1.1.2.	Condições experimentais	135
8.1.1.3.	Curvas DSC.....	137
8.1.1.3.1.	Transição vítrea.....	137
8.1.1.3.2.	Outras transições	140
8.2.	Materiais e métodos utilizados	143
8.3.	Resultados e discussão	144
9.	DMTA (OK)	161
9.1.	Fundamentos teóricos.....	161
9.1.1.	Funcionamento e modos de deformação	161
9.2.	Materiais e métodos utilizados	165
9.2.1.	Metodologia do ensaio e preparação das amostras	166
9.3.	Resultados e discussão	167
10.	Conclusões.....	186
	Referências Bibliográficas	190

1. Introdução

O interesse por materiais biodegradáveis¹ tem aumentado significativamente nos últimos anos, em especial devido ao seu baixo impacto ambiental e sua fácil eliminação como resíduo. Paralelamente, foram desenvolvidos inúmeros materiais poliméricos² biodegradáveis e biocompatíveis³, e.g., PLA (Poli (ácido láctico)), PCL (Policaprolactona), PLGA (Poli (ácido láctico-co-glicólico)), entre outros. Tais materiais têm sido exaustivamente testados como possíveis substitutos para metais em implantes e têm sobressaído em relação a estes, especialmente por conta de duas propriedades que são raramente encontradas nos metais: a biocompatibilidade quase total e a bioreabsorção. Das duas propriedades anteriormente citadas, a primeira delas é fundamental para que se assegure que não haja nenhuma reação agressiva do corpo à presença de um corpo estranho, especialmente quando se pensa na utilização dos materiais como stents coronarianos, que será um dos objetivos deste trabalho. Por reação agressiva, leia-se rejeição, que pode se manifestar de diversas maneiras, como trombose do vaso implantado, necrose do tecido adjacente ao implante, inflamação e acúmulo de colesterol [1 – 6].

Em relação à propriedade de bioreabsorção (que será explicada na sequência), ela é fundamental em implantes que necessitam um tempo de residência pequeno para cumprirem o seu papel, como no caso de stents e de pele artificial utilizada na cicatrização de queimaduras, e que tem contato com os tecidos moles do corpo, e.g., pele, artérias, musculatura, que também se encaixam no caso anterior. Os tecidos moles, como as artérias,

¹ Um material biodegradável é aquele que sofre degradação resultante de ação enzimática resultante da ação de células, segundo a IUPAC [7]. De maneira menos estrita, geralmente este conceito é utilizado, de maneira inadequada, segundo a norma, para descrever materiais que sofram degradação quando expostos ao ambiente, e.g., luz do sol, umidade, ventos, além dos fatores biológicos, como a ação de células.

² A palavra polímero é advinda do grego, da junção entre Poli (muitos) e mero (parte, parcela). Um polímero é caracterizado por ser uma molécula em que há a presença de muitas unidades de repetição (meros) ligadas por ligações covalentes. Dentro da classe dos polímeros enquadram-se os plásticos, as borrachas e, até mesmo, macromoléculas orgânicas de estrutura repetitiva, como o DNA [8].

³ Ainda de acordo com a IUPAC [7], a biocompatibilidade é considerada a habilidade de um material de estar em contato com um sistema vivo sem causar a ele efeitos adversos.

são mais sujeitos a rejeitar materiais estranhos se eles forem deixados lá por um tempo muito superior ao necessário para a recuperação do tecido adjacente, tempo que, geralmente, não ultrapassa seis meses [9], como no stent Igaki-Tamai, que mantém seu suporte radial por este período [1, 6]. Acima deste tempo, os polímeros usados começam a ter sua massa molar reduzida e serem absorvidos pelo corpo a uma taxa muito maior, fazendo com que o organismo não interprete o implante como sendo um corpo estranho, conseqüentemente não atacando as adjacências da implantação, gerando menor risco de rejeição (trombose, necrose) até a absorção completa do stent, que ocorre entre 12 e 24 meses.

Este tipo de reação é especialmente perigoso quando o músculo coronariano está envolvido, por tal motivo, muitas vezes opta-se por fazer-se uma angioplastia de balão ao invés de implantar-se um stent metálico, contudo o simples alargamento da artéria e conseqüente aumento do lúmen⁴ é uma solução paliativa, uma vez que não há nenhum suporte para o tecido danificado regenerar-se, e a artéria em pouco tempo apresentará estenose [2, 10].

Por outro lado, a implantação de um stent metálico fornecerá o suporte por todo o tempo necessário para a regeneração do tecido, porém o stent ficará no corpo, podendo causar todas as complicações já mencionadas [1 – 6].

Neste intuito começaram os estudos com materiais bioabsorvíveis, inclusive há metais entre eles, como o magnésio, que é eliminado do corpo em dois meses. Entre os materiais bioabsorvíveis, pode-se fazer uma importante divisão: os materiais que são apenas bioabsorvíveis e os materiais bioreabsorvíveis [1]. Os primeiros como o próprio nome diz, são absorvidos pelo corpo dentro de uma determinada janela de tempo, a depender do material, e.g., os dois meses do magnésio [1]. Neste caso, pode haver subprodutos tóxicos que serão absorvidos pelo corpo e não serão excretados em um curto período de tempo, podendo assim causar algum tipo de dano. De maneira oposta, os materiais bioreabsorvíveis, além de serem absorvidos pelo corpo após certo tempo, são convertidos em subprodutos atóxicos ou

⁴ É o espaço interior, ou área, da seção transversal existente dentro de uma estrutura corporal de forma tubular, e.g., uma artéria, brônquios, trato intestinal.

facilmente elimináveis pelo corpo, como no caso do PLA, que sofre hidrólise⁵ e acaba por ser eliminado na urina [1].

Neste contexto, alguns polímeros mostraram-se bastante adequados à utilização como biomateriais, especialmente por apresentarem a propriedade de bioreabsorção, dentre os quais o PLA e o PCL que serão o foco deste trabalho.

Nos últimos vinte anos tem-se estudado alternativas poliméricas aos stents metálicos, conhecidos por BMS⁶ (Bare Metal Stent) e DES⁷ (Drug Eluting Stents), os primeiros feitos apenas de metal e os DES, que contém recobrimento de sirolimus, paclitaxel, everolimus ou zotarolimus, todos esses medicamentos antirrejeição [11]. Contudo, em estudos de longa duração, os stents DES têm apresentado maus resultados no que toca às suas performances, como taxas de restenose de 9,4% após 5 anos e 32% de eventos cardiovasculares de grande extensão em pacientes com quadros cardiovasculares complexos. Além disso, estudos *post mortem* revelaram processos inflamatórios persistentes ao redor do implante e cicatrização inadequada do tecido coronariano [1]. Estes resultados altamente inadequados são incrivelmente superiores aos apresentados pelos primeiros stents, os BMS, feitos de aço inoxidável, que apresentavam taxas de complicações como restenose, oclusão da artéria e trombose subaguda em valores que atingiam 38-56% dos pacientes, além de uma altíssima taxa de mortalidade e infartos, especialmente em seu desenvolvimento inicial [3, 12].

⁵ De maneira bastante simplificada, pode-se explicar este fenômeno como sendo o ataque do carbono do grupo carbonila em um éster ou amida, por um nucleófilo (espécie química doadora de elétrons), neste caso a água, resultando geralmente, para o caso de ésteres em uma molécula de um ácido carboxílico e outra de um álcool. O mecanismo de hidrólise para os ésteres será explicado mais adiante.

⁶ Os “bare metal stents”, surgidos entre fim dos anos 80 e início dos anos 90 consistiam, como o nome diz, em stents metálicos sem recobrimento de medicamentos antirrejeição. Os primeiros stents BMS eram feitos a partir de aço do tipo 316L. Modelos posteriores de stents BMS utilizam ligas de níquel-crômio e cobalto-crômio.

⁷ Os “drug eluting stents” começaram a ser estudados em meados dos anos 90, como alternativa aos BMS. O recobrimento do stent é usualmente feito de medicamentos antirrejeição misturados a polímeros biodegradáveis, como o Poli (ácido lático). Essa é uma maneira de controlar a entrega de medicamento durante um período longo de tempo, que pode chegar a três anos. Na atualidade, esse tipo de stent tirou a supremacia de mercado dos BMS.

Na esperança de ter os problemas acima citados resolvidos (ou amenizados), nos últimos vinte anos, tem-se estudado alternativas poliméricas aos stents metálicos, com foco especial no PLA e no PLGA, devido à sua excelente biocompatibilidade. Contudo, maior foco tem sido dado ao PLA, pois este consegue manter-se íntegro por um período de tempo maior dentro do corpo, o suficiente para que as células cicatrizem-se completamente, sem gerar contratempos adicionais [6, 13].

Entretanto, o PLA apresenta uma característica bastante incômoda para o uso em stents coronarianos: possui uma temperatura de transição vítrea⁸ nas cercanias dos 60°C. Isso não seria um grande problema se este material fosse altamente dúctil abaixo de tais temperaturas, contudo não é, e isto representa uma enorme desvantagem em relação aos metais.

Na comparação com a liga Cobalto-Crômio, a mais usada em stents, os 5% de elongação máxima suportados pelo PLA abaixo da sua transição vítrea são irrelevantes e fazem do aquecimento do stent de PLA dentro do paciente um procedimento praticamente obrigatório [6], posto que um stent é inflado até praticamente o dobro do seu tamanho a frio dentro das artérias coronarianas [14]. Durante o processo de inflação, Figura 1.1, a temperatura pode atingir até 70°C, com o tempo de duração do aquecimento sendo obviamente maior para temperaturas mais baixas, e.g., 0,2 segundos a 70°C, 13 segundos a 50°C e 20 minutos a 37°C [6].

Contudo, há outro problema associado ao aquecimento do stent dentro dos vasos do paciente, existe um pequeno risco de haver necrose dos tecidos adjacentes ao procedimento, que, ironicamente, é o tipo exato de complicação que se quer evitar ao substituir metais por polímeros nos implantes [1].

⁸ Este tipo de transição pode ser classificado como uma “pseudo transição” termodinâmica em polímeros, por ter uma natureza diferente de uma transição de fase propriamente dita. Acima da temperatura de transição vítrea (T_g) o polímero tem sua dureza e rigidez diminuídas, além de ter sua ductilidade aumentada [15]. Pode-se definir T_g como sendo a temperatura na qual a parte amorfa dos polímeros ganha liberdade de movimento, passando do estado vítreo para um estado “borrachoso”. Todos os polímeros termoplásticos apresentam uma transição vítrea, conquanto apenas os polímeros semicristalinos apresentem o comportamento de ter uma fusão cristalina.

Figura 1.1 – Esquema de inflação de um stent, de [16]

Cabe aqui um pequeno aparte, stents de PLA estão sendo amplamente utilizados em estudos médicos [4, 10] apesar dos riscos associados, que na opinião dos especialistas supera amplamente qualquer risco associado a eles.

Aparte posto, e tendo em vista todas as ponderações acima feitas, chegou-se à conclusão óbvia de que o melhor tipo de procedimento é aquele que oferece o mínimo de riscos e prováveis complicações ao paciente. Com isso, este projeto propõe a utilização de um tipo diferente de material, não somente composto por PLA.

Analisando-se as propriedades dos biomateriais bioreabsorvíveis disponíveis no mercado, propõe-se então a criação de um tipo de blenda que possua um das duas propriedades a seguir: a primeira seria que esta blenda tivesse uma temperatura de transição vítrea mais baixa que a do PLA, e ainda mais desejável que isso, que esta temperatura fosse mais baixa que a do corpo humano, a fim de não ser mais necessário o aquecimento do stent pré-inflação dentro dos vasos do paciente; a segunda saída avaliada é criar uma blenda que tenha alta ductilidade (acima de 50% de elongação suportada), a fim de que não seja necessário nenhum aquecimento para sua implantação e ela possa ser inflada “a frio” em poucos segundos, tal qual seus concorrentes metálicos.

Dentre os materiais bioreabsorvíveis disponíveis comercialmente, a Policaprolactona, conhecido biomaterial por seus usos em suturas e como meio de entrega de medicamentos em longo prazo [17 – 19] foi escolhida por possuir baixíssima temperatura de

transição vítrea, baixo ponto de fusão⁹ e por ser altamente dúctil a temperaturas como a do corpo humano. Ademais, o PCL também apresenta um tempo de residência no corpo humano adequado à implantação, ou seja, mantém parte de suas propriedades mecânicas inalteradas por um tempo suficiente à regeneração do tecido celular, mas que não é suficientemente longo para que complicações sejam causadas. Em condições de laboratório, uma blenda de 70% PLA e 30% PCL é totalmente absorvida pelo corpo no intervalo entre 12 e 24 meses [1].

Tendo esta sido a escolha que pareceu ser mais adequada, o que se esperava de uma blenda PLA/PCL é que tivesse a transição vítrea a uma temperatura um pouco mais baixa que 60°C e que fosse altamente dúctil, contudo ser perder a resistência mecânica, propriedade pela qual o PLA é reconhecido. Contudo, estes dois polímeros são reportados na literatura como sendo imiscíveis [20]. Por esse motivo, optou-se por, além de testar-se formulações não compatibilizadas das blendas, testar-se dois diferentes tipos de compatibilizantes, ambos copolímeros em bloco de PCL: PCL-b-PTMEG (Politetrametileno éter glicol, um poliéter alifático) e PCL-b-PC (Policarbonato).

As escolhas dos compatibilizantes não foram óbvias, especialmente aquele que leva PC, contudo trata-se de um Policarbonato alifático, que foi bastante pesquisado como biomaterial, e que não apresenta os problemas relacionados ao PC obtido do bisfenol-A [21, 22].

Escolheram-se estes dois compatibilizantes para fugir-se dos tradicionais PLGA e PGA (Poli (ácido glicólico)) e apresentar novas alternativas ao desenvolvimento das blendas PLA/PCL.

É importante citar que a escolha da quantidade máxima de PCL nas blendas foi tomada tendo em vista que não se perdesse muita resistência mecânica nas formulações. O número considerado ideal para tal foi de 20% em massa de PCL. Acima deste valor, verifica-

⁹ A fusão, também conhecida como fusão cristalina, pois só ocorre em polímeros semicristalinos, é uma transição termodinâmica de primeira ordem. A ordem de uma transição de fase é, classicamente, definida pela ordem mais baixa em que a derivada da Energia Livre de Gibbs (G) é descontínua [23]. Como outros exemplos de transições de primeira ordem tem-se a vaporização da água e sua solidificação, ou até mesmo a sublimação da naftalina. Como exemplos de transições de ordem superiores há a condensação de Bose-Einstein, a transição fluido-superfluido no Hélio e a transição condutor-supercondutor para materiais desenvolvidos pela Física do Estado Sólido.

se uma grande perda de resistência à tração, ao passo que a ductilidade não aumenta apreciavelmente [24].

A partir de agora, na sequência deste capítulo, serão apresentados, de maneira mais detalhada, os materiais utilizados ao longo do trabalho. Serão apresentadas as suas estruturas e será explorado o mecanismo de degradação por hidrólise, processo pelo qual os polímeros utilizados passam. Além disso, a sequência do capítulo também trará detalhes acerca do processamento utilizado na obtenção das blendas, e.g., padrão de rosca de extrusão, temperatura de injeção etc.

Nos próximos capítulos, serão mostrados os ensaios a que as blendas desenvolvidas foram submetidas e os resultados atingidos, cada um destes capítulos sendo correspondente a um tipo de teste aplicado aos materiais, geralmente divididos em uma fundamentação teórica, que em certos casos, além das bases do experimento e da descrição dos equipamentos utilizados, fará uma pequena introdução histórica acerca do desenvolvimento dos equipamentos e sua relação com famosos experimentos em Física (formação do autor), caso do Experimento de Michelson-Morley na parte de FTIR e do Espalhamento Rutherford, na parte da microscopia eletrônica de varredura, sempre deixando dicas de bibliografia aos interessados em aprofundar-se no assunto. Passada a parte de fundamentação teórica, estará a descrição dos materiais e equipamentos utilizados e, por fim, os resultados e discussão de cada tipo de teste efetuado.

Inicialmente, será mostrado o Teste de Citotoxicidade, a fim de se ter resultados preliminares com relação à possibilidade de uso das blendas desenvolvidas como biomateriais. Após, virão os testes de caracterização dos materiais puros, como a Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) e a Termogravimetria (TG), a fim de se determinar a massa molar (MM) e temperatura de decomposição térmica dos materiais, respectivamente.

Na sequência destes dois tipos de verificação, serão mostrados os testes das blendas desenvolvidas neste projeto e, naturalmente, sua comparação com os materiais puros, o PLA1 e PLA2.

1.1. Materiais Utilizados

Para este trabalho foram selecionados dois diferentes tipos de PLA e dois diferentes tipos de compatibilizantes, além da Policaprolactona.

Os dois diferentes tipos de PLA são de fabricação de NatureWorks®, uma subsidiária da Cargill® que foca seus esforços na fabricação de polímeros biodegradáveis. Estes materiais são o Ingeo™ 2003D e o Ingeo™ 3251D, doravante chamados de PLA1 e PLA2, respectivamente. A Figura 1.2 traz a estrutura química do PLA.

Figura 1.2 – Representação esquemática do Poli (ácido láctico), de: [25]

De acordo com a ficha técnica fornecida pela NatureWorks® [26], o PLA1 possui um limite de escoamento (tensão no escoamento) de 60 MPa, limite de resistência de 53 MPa, alongação de ruptura em 6%, módulo elástico de 3.5 GPa e MFI de 6 g/10min a 210°C (com carga de 2,16 kg). Seu ponto de fusão cristalina não foi divulgado.

Por sua vez, o PLA2 [27] possui limite de escoamento de 62 MPa, rompe-se aos 3,5% de alongação, temperatura de transição vítrea entre 55 e 60°C e fusão cristalina entre 155 e 170°C. Desta vez, o módulo elástico nominal do material não foi fornecido, assim como a massa molar (MM) de ambos os tipos de PLA.

A Policaprolactona, cuja estrutura química está na Figura 1.3, foi fabricada pela companhia sueca Perstorp. Trata-se de uma Capa™ 6500, que, segundo a ficha técnica [28, 29], possui massa molar de aproximadamente 50000 g/mol, índice de fluidez de 7 g/10min (a 160°C) e temperatura de fusão cristalina entre 58 e 60°C, além de alongação na ruptura de aproximadamente 800%.

Embora não tendo sido colocado como um tópico do trabalho, o índice de fluidez dos materiais puros foi medido a 190°C (com carga de 2,16 Kg), e os resultados obtidos foram: 7, 28 e 28 g/10min, para o PLA1, PLA2 e PCL, respectivamente.

Figura 1.3 – Representação esquemática da Policaprolactona, de: [30]

Voltando-se agora aos compatibilizantes usados, ambos foram fabricados pela Perstorp, a Capa™ 7201A e a Capa™ 7203, doravante chamadas de C1 e C2, respectivamente.

Ambos compatibilizantes se apresentam na forma de uma cera e possuem massa molar média na faixa dos 2000 g/mol, de acordo com suas fichas técnicas [31, 32].

Ambos compatibilizantes, C1 e C2, são copolímeros em bloco contendo PCL em sua formulação. O compatibilizante chamado de C1 constitui-se de PCL-b-PTMEG, onde o PTMEG é o Poli (tetra metileno éter-glicol), um éter alifático bastante utilizado na fabricação de elastômeros de Poliuretano. A estrutura de C1 encontra-se na Figura 1.4.

Figura 1.4 – Representação esquemática do PCL-b-PTMEG, onde o bloco indicado pela letra n corresponde ao PCL e o bloco indicado por m corresponde ao PTMEG, adaptado de: [30, 33]

C2, por outro lado, constitui-se de PCL-b-PC, onde PC é o Policarbonato conhecido material, muito utilizado em lentes de óculos, em CDs e como substituto do vidro

em carros de corrida (o PMMA também é utilizado), a fim de aliviar peso do conjunto. O PC utilizado neste copolímero é alifático e tem sua estrutura mostrada na Figura 1.5¹⁰.

Figura 1.5 – Representação esquemática do PCL-b-PC, onde o bloco indicado pela letra n corresponde ao PCL e o bloco indicado por m corresponde ao PC, adaptado de: [30, 34]

É importante que se faça uma distinção entre o PC utilizado neste trabalho, um polímero alifático, e o PC que é obtido a partir de bisfenol-A. O primeiro é conhecido e estudado por ser um biomaterial, possuindo uma degradação mais lenta na comparação com os poliésteres, tanto em meios biológicos, quanto na resistência à hidrólise [35], sendo mais utilizado em funções que demandam um material que se degrade bastante lentamente, ou não se degrade [36].

Outro tipo de policarbonato, este mais conhecido, especialmente por seus efeitos adversos é aquele obtido através do bisfenol-A, substância que vem sido banida de diversos países por, supostamente, ser adjuvante no desenvolvimento do câncer e muitos outros males [21, 22].

1.1.1. Fabricação dos materiais

Começando-se pelo PLA, os Poli (ácidos láticos) fabricados pela Cargill (NatureWorks®) são obtidos de fontes 100% renováveis, como: milho, açúcar de beterraba e arroz [37, 38].

Após a colheita, o milho tem separado o amido do resto de seus componentes, e este amido é convertido em dextrose em uma reação de hidrólise enzimática [37, 38]. A

¹⁰ A Figura 1.5 mostra um PC alifático obtido através da transesterificação do pentano-1,5-diol. Através deste tipo de reação, controla-se o tamanho unidade repetitiva do polímero, i.e., a quantidade de CH₂, pelo tipo de diol utilizado na reação. É possível também obter PCs alifáticos através da polimerização pela abertura de anel de carbonatos cíclicos. Neste caso o tamanho da unidade de repetição será controlada pelo tamanho do anel utilizado durante o processo [34, 39].

dextrose (no caso de fabricação pela Cargill) é fermentada em ácido láctico por vários tipos de bactérias do gênero *Lactobacilli*, sendo estas modificadas ou otimizadas para este fim [40].

Outros tipos de açúcares também podem ser utilizados na fabricação do PLA, como glucose, maltose e lactose [40]. Obviamente, as bactérias usadas no processo não se alimentam somente de carboidratos, mas também de proteínas e outros nutrientes, que podem ser providos por leveduras, farinha de semente de algodão ou de soja, a depender do tipo de espécie de bactéria utilizada [40].

Alguns processos podem ser usados para a obtenção do fermentado de ácido láctico, mas é geralmente obtido em lotes, que demoram entre três e seis dias para ficarem prontos [40].

Na solução bacteriana, concentrações de açúcar entre 5 e 10% são utilizadas, produzindo 2 g de ácido láctico por litro de solução por hora, contudo, quando as concentrações de ácido láctico ficam muito altas, é necessário diminuí-la extraíndo parte do ácido, para que a produção não seja afetada. Para tal existem alguns métodos, como a adição de carbonato de cálcio ou de hidróxido de cálcio para neutralizar o ácido da fermentação e fornecer lactato de cálcio solúvel [37, 38].

A solução de lactato de cálcio é purificada e a ela tem-se adicionado ácido sulfúrico, resultando em ácido láctico e sulfato de cálcio, que é filtrado, por ser insolúvel em ácido láctico. Essa reação geralmente fornece uma proporção 1:1 entre o ácido láctico e o sulfato de cálcio.

Existem duas maneiras de obter PLA à partir do ácido láctico: uma polimerização por condensação, diretamente à partir do ácido e a polimerização por abertura de anel, através de um lactídeo intermediário [37]. Destes métodos, o primeiro geralmente produz polímeros frágeis e de baixa massa molar [37, 40]. A NatureWorks™ só utiliza o segundo destes métodos [37].

Na primeira parte do processo remove-se a água a fim de criar-se um pré-polímero de baixa MM. Este pré-polímero é então cataliticamente despolimerizado, formando um dímero, conhecido como lactídeo, que é purificado por destilação, criando um lactídeo “grau polimerizável”. Então este lactídeo é polimerizado por abertura de anel e processado em pellets [37]. Todo este processo está retratado na Figura 1.6.

O ácido láctico é uma molécula quiral, ou seja, que não pode ser sobreposta exatamente, tal qual nossas mãos, que possui estereoisômeros¹¹, a configuração L (“canhota”, de maneira bem simplista) e a configuração D (“destra”). Como resultado da fermentação, cerca de 99,5% dos isômeros será L [37].

Figura 1.6 – Processo de polimerização do Poli (ácido láctico), adaptado de: [37]

Após a polimerização, estes dois tipos de isômeros do ácido láctico podem dar origem a três diferentes tipos de PLA, o PLLA, PLA- D,D e o PLA-meso (L,D ou D,L). Estes três tipos de PLA possuem características mecânicas totalmente distintas, especialmente o D,D, que é frágil e amorfo, enquanto os outros dois têm maior índice de resistência mecânica, especialmente o PLLA¹² [24].

¹¹ A quiralidade refere-se a uma propriedade de assimetria da molécula. Um dos exemplos mais conhecidos de quiralidade é uma imagem ao espelho, que é idêntica à imagem real, porém invertida. Essa é a definição básica de quiralidade em química, duas moléculas de composição química idêntica, mas que não podem ser superpostas.

¹² No caso dos grades de PLA utilizados neste trabalho, os teores do isômero D estão entre aproximadamente 3,7 e 4,8% para o PLA1 e estão entre 1,4 e 2% para o PLA2.

É importante ressaltar que a proporção entre os isômeros L e D é de fundamental importância nas propriedades do stent, conforme mostrado por Durand et al. [9], sendo que a eficiência do implante aumenta conforme a proporção do isômero L aumenta. Importante notar, que todos os stents bioreabsorvíveis de PLA testados têm em comum o fato de serem baseados em PLLA [1, 9].

Passando-se agora à fabricação da Policaprolactona, obtém-se o monômero da caprolactona pela oxidação da ciclohexanona pelo ácido peracético, conforme Figura 1.7.

Figura 1.7 – Processo de oxidação da ciclohexanona pelo ácido peracético, resultando em ácido acético e em caprolactona, de: [41].

Geralmente se obtém a Policaprolactona pelo processo de abertura do anel da caprolactona (ou ϵ -caprolactona). Para tal, existem diversos métodos, a depender do tipo do catalisador utilizado [41], a abertura de anel por catalisador aniônico ou catiônico, a abertura de anel ativada pelo monômero, ou ainda a polimerização por coordenação.

Diversos catalizadores podem ser usados na fabricação do PCL, dos mais diversos tipos, como aqueles baseados em metais alcalinos, alcalinos terrosos, metais de transição, metais “pobres” (Alumínio, estanho), terras raras (lantanídeos), entre outros [41].

1.1.2. Condições de processamento

Inicialmente, para o processo de extrusão, o PLA foi secado durante 8 horas em uma estufa a 80°C, conforme recomendação do fabricante [26]. O PCL, por sua vez, foi secado em um dessecador com vácuo por períodos acima de 12 horas. Os compatibilizantes foram à estufa juntamente com o PLA, e a mistura dos pellets de PLA envolto pelo compatibilizante e PCL se deu imediatamente antes da extrusão.

Todo o processamento inicial foi feito em uma extrusora de dupla rosca, no perfil de temperaturas 175/180/180/185/190°C (entrada – saída). Foi utilizada uma rotação de 40 rpm e uma taxa de alimentação de aproximadamente 2 kg/h. Em relação ao perfil de rosca utilizado, optou-se um bastante cisalhante, de alto efeito dispersivo.

O perfil é composto (entrada – saída) por blocos de condução de 28,5 mm e de 19 mm, blocos de malaxagem à 30°, blocos de malaxagem à 60°, blocos de malaxagem à 90°, blocos de condução de 19mm, blocos de malaxagem à 60°, blocos de condução de 28,5mm e blocos de condução de 28,5mm de passo reduzido.

Importante citar que o mesmo perfil de rosca foi utilizado para a obtenção de todas as blendas.

Do material extrudado, obtiveram-se as vinte formulações utilizadas. Parte do material resultante da extrusão foi peletizado, para uma posterior injeção. Uma fração desta outra parte foi fraturada criogenicamente em nitrogênio líquido para que fossem obtidas as amostras para a análise no microscópio eletrônico, a outra fração foi utilizada como amostras de DSC e FTIR.

Os pellets não processados foram utilizados para os testes de GPC. Por outro lado, a maior parte do material extrudado passou por uma segunda etapa de processamento.

A menor fração do material extrudado (e em apenas algumas formulações) foi solubilizada e transformada em filme, a fim de que os testes de citotoxicidade fossem efetuados.

A maior parte do material extrudado, por sua vez, foi reprocessada pelo método de injeção, onde foram obtidos os corpos de prova (CPs) para os ensaios de tração, impacto e DMTA. O perfil de temperaturas utilizado para os CPs de tração foi: 190/180/170°C, com tempo de injeção entre 2,8 e 4s. Para os CPs utilizados nos ensaios de impacto e DMTA, o processo injeção teve perfil de temperaturas de: 170/160/150°C, com tempo de injeção entre 1,6 e 2,5s. A temperatura utilizada do molde foi de 30°C.

1.1.3. Mecanismos de degradação e bioreabsorção

Os componentes principais das blendas desenvolvidas neste trabalho, o PCL e o PLA, sofrem degradação pelo processo chamado hidrólise.

A hidrólise consiste em um processo químico no qual ocorre a cisão de uma ligação do tipo éster por uma molécula de água, de acordo com a Figura 1.8.

Figura 1.8 – Representação da hidrólise em um poliéster, adaptado de: [1]

Em um poliéster, a hidrólise ocorre em algumas etapas. Na primeira das etapas, a água difunde para as regiões amorfas do polímero, que são menos empacotadas, por conseguinte mais acessíveis à água [1, 42].

Na segunda etapa, inicialmente ocorre a degradação hidrolítica das regiões amorfas do polímero. Nesta fase do processo, enquanto a massa molar ainda não apresentou grande queda, nem ocorreu perda de massa significativa, o processo de hidrólise tem forma de decaimento exponencial, segundo Equação (1-1) [1, 43, 44].

$$M_n = M_n^0 e^{-kt} \quad (1-1)$$

onde M_n é a massa molar, M_n^0 é a massa molar antes do processo de degradação, k é a constante que expressa a velocidade média da reação e t é o tempo decorrido.

Outra maneira de escrever a Equação (1-1) está abaixo. A Equação (1-2) é a forma original de (1-1), que pode ser obtida fazendo-se algumas aproximações de (1-2).

$$[\text{COOH}]_t = k'[\text{COOH}]_0[\text{H}_2\text{O}][\text{Éster}] \quad (1-2)$$

onde as quantidades em colchetes referem-se às concentrações das espécies referidas, os índices 0 e t referem-se à quantidade inicial e no tempo t de carboxila no sistema. Em (1-2) considerou-se a água e a quantidade do grupamento éster constantes, além de $[\text{COOH}] = M_n^{-1}$. Além disso, foi feita a integração em t de (1-2), resultando na Equação (1-1) [43].

De (1-2) vê-se que o processo de hidrólise é diretamente dependente da quantidade de éster e de carboxila no sistema. De maneira distinta, pode-se dizer que a reação de hidrólise é auto catalisada pela presença da carboxila gerada [1, 42, 43].

Ainda neste segundo estágio, apesar de ser verificada uma queda na massa molar do polímero, muitas vezes é verificado o aumento do grau de cristalinidade, pois, como dito anteriormente, a hidrólise ocorre com maior facilidade nas regiões amorfas, que são mais facilmente acessíveis pelas moléculas de água.

Outro fator que pode afetar a velocidade do processo de hidrólise é o tamanho da peça polimérica em questão. Em peças poliméricas grandes, a velocidade com que a reação ocorre no centro é maior que a velocidade do processo na superfície. A explicação para tal decorre do fato de que os produtos formados decorrentes da hidrólise na superfície da peça escapam, ou se dissolvem mais facilmente no meio em que a peça está, ao passo que, no meio da peça, os produtos da hidrólise ficam confinados. Esse confinamento e o fato de que o grupo carboxila é um auto catalisador da reação implicam na maior degradação no centro da amostra em relação à superfície [42].

Após as regiões amorfas terem sido degradadas, a água começa a penetrar lentamente nas regiões cristalinas do polímero, marcando o início da próxima fase da hidrólise, quando a relação expressa por (1-1) não é mais válida, implicando em perda da cristalinidade, juntamente com perda das propriedades mecânicas [1, 42, 44].

Num próximo estágio, começa a haver perda de massa na peça¹³, juntamente à perda de sua coesão estrutural e uma perda mais significativa das propriedades mecânicas [1, 42].

Neste estágio observa-se a conversão do polímero em monômero, após a total hidrólise do material. Evidências experimentais mostram que essa conversão se dá mais rapidamente a temperaturas maiores [42].

Em relação à bioreabsorção, focando-se no PLA, ainda há mais alguns estágios. Após haver a transformação do polímero em monômero, existe a necessidade de o corpo

¹³ No caso do PCL, a perda de massa começa a ocorrer quando a massa molar está abaixo de 5000 g/mol [Pitt].

absorver/metabolizar os produtos da hidrólise. Isso se dá quando os fagócitos¹⁴ absorvem o monômero (L-lactida) e o transformam em piruvato¹⁵, podendo ser convertido então em dióxido de carbono, através do Ciclo de Krebs¹⁶ [1].

Os produtos do Ciclo de Krebs são excretados pelo corpo através do fígado ou rins, resultando na completa bioreabsorção do implante [1].

Além da hidrólise, existem outras maneiras pelas quais os materiais utilizados neste trabalho podem ser degradados. O PLA, por exemplo, pode ser degradado pela ação de várias bactérias, mas especificamente dos gêneros *Amycolalatopsis* e *Saccharotrix* [35]. Verificou-se também a degradação do PLA pela ação enzimática da Proteinase K, sintetizada pelo fungo *Tritirachium album* [35].

O PCL, assim como o PLA, pode ser degradado por diversos tipos de microorganismos, como os fungos dos gêneros *Aspergillus* e *Penicillium*. Além do mais, a Policaprolactona também pode ser degradada enzimaticamente, pela lipase e esterase [35].

Da mesma maneira procede a degradação do PC alifático, suscetível ao ataque da lipase. Em adição a essa enzima, os ácidos adípico e succínico, sintetizados por diversos microorganismos apresentaram efeito degradante [35]. Ademais o PC alifático também sofre hidrólise, embora seja mais resistente a ela que os poliésteres [35].

Em relação ao PTMEG, não foi determinada a capacidade degradação biológica [35].

¹⁴ Os fagócitos, nos seres humanos, pertencem à classe dos glóbulos brancos, que são responsáveis pela defesa do corpo contra o ataque de agentes externos. Este tipo de célula elimina as ameaças externas por meio da fagocitose, que é um modo de operação presente em diversos organismos, como protozoários e bactérias. A fagocitose consiste em um processo no qual a célula envolve seu alvo e o incorpora.

¹⁵ O piruvato, ou ácido pirúvico, tem importante papel em funções metabólicas importantes, como o Ciclo de Krebs, sendo fundamental tanto na manutenção dos níveis de açúcar no sangue, quanto na obtenção de energia pelo corpo.

¹⁶ O Ciclo de Krebs corresponde a uma série de reações químicas que ocorrem nas células aeróbias a fim de se obter energia.

1.1.4. Tabela das formulações utilizadas

A Tabela 1.1 traz as vinte formulações desenvolvidas e analisadas neste trabalho.

Tabela 1.1 – Numeração das formulações utilizadas neste trabalho

Formulação	% PCL (massa)	Compatibilizante (5% em massa)
F01	-	-
F02	5	-
F03	10	-
F04	20	-
F05	5	C1
F06	10	C1
F07	20	C1
F08	5	C2
F09	10	C2
F10	20	C2
F11	-	-
F12	5	-
F13	10	-
F14	20	-
F15	5	C1
F16	10	C1
F17	20	C1
F18	5	C2
F19	10	C2
F20	20	C2

2. Ensaio de Citotoxicidade

2.1. Fundamentos teóricos

O ensaio XTT é comumente usado como ferramenta na análise da atividade metabólica das células, constituindo-se em um importante método para análise preliminar de materiais visando seu uso como implante, uma vez que permite descartar o uso de materiais que apresentam alta citotoxicidade dentro da janela do experimento. Neste teste, é cultivado um biofilme composto de células, que podem ter diversas origens, como animais ou fungos.

Este tipo de ensaio mede a atividade celular do filme através da redução do sal XTT, sódio 3-[1-(fenil amino carbonil)-3,4-tetrazólio]-bis(4-metil-6-nitro) ácido benzeno sulfonato sódio hidratado, pelas células metabolicamente ativas, formando o corante formazan, que pode ser quantificado por estimativas colorimétricas [45, 46]

Figura 2.1 - Sais XTT tetrazólio e XTT formazan, adaptado de [47]

Existem, ainda, outras maneiras de medir-se a atividade celular, como a contagem de colônias e análise espectrométrica [48], mas elas mostraram-se menos precisas que o ensaio XTT [45].

É importante frisar que, por tratar-se de um teste preliminar, qualquer análise definitiva acerca da biocompatibilidade dos materiais depende de outros testes, como os testes de longo prazo *in vitro* e, posteriormente, a implantação em animais e seres humanos.

2.2. Materiais utilizados e preparação do meio de cultura

As blendas utilizadas no ensaio de citotoxicidade foram: F04, F07, F10, F14, F17 e F20¹⁷.

O meio de cultura usado neste ensaio foi o D-MEM (ou EMEM), Dulbecco's Modified Eagle Medium, no qual foi utilizada a mistura de nutrientes HAM'S F10, desenvolvida especialmente para as células de ovário de hamster chinês, CHO-K1 (Chinese Hamster Ovary), usadas no experimento. A mistura de nutrientes utilizada não foi suplementada com soro fetal bovino, contudo possui alta concentração de glucose. A proporção utilizada entre o meio de cultura e a mistura de nutrientes foi de 1:1.

Daqui em diante, meio de cultura se referirá ao conjunto composto pela mistura de nutrientes e o meio de cultura, HAM'S F10: D-MEM (1:1).

Os testes colorimétricos foram feitos utilizando-se uma solução XTT/electron obtidos de Roche Molecular Biochemicals (Mannheim, Alemanha) e utilizando-se um leitor de microplacas para teste de ELISA de tipo Ultraspec 2100 Pro Uv/Visible. A absorbância medida foi de 492nm.

2.3. Procedimento Experimental

Inicialmente, as blendas testadas foram imersas no meio de cultura, sem adição de soro fetal bovino, por 72 horas. Foram mantidas a 37°C e sob agitação de 133 rpm, dentro de uma incubadora New Brunswick Scientific Excella E24 Incubator Shaker Series.

Células de ovário de hamster chinês (CHO-K1), crescidas em meio de cultura suplementado com 10% de soro fetal bovino, sob atmosfera com 5% de CO₂, foram cultivadas e repicadas por três passagens.

¹⁷ Essas blendas foram escolhidas, pois todas elas possuem 20% em massa de PCL e, uma vez que não era possível executar o teste em todas as blendas, devido a dificuldades técnicas, optou-se por escolher as formulações com maior quantidade de Policaprolactona.

Foram semeadas 20000 células CHO-K1 em um volume de 1mL de meio de cultura, sob as mesmas condições nas quais as células foram crescidas.

Para as medidas de citotoxicidade, as blendas permaneceram em contato com as células por 24 horas.

Como controle negativo (CN) de citotoxicidade foram utilizadas as células CHO-K1, sem nenhum tipo de tratamento, cultivadas sob as condições descritas anteriormente.

Como controle positivo de citotoxicidade (CP), na concentração de 3 mg/mL, foi utilizado o cloridrato de doxorubicina, nome comercial Caelyx®, produzido por Janssen-Cilag, um poderoso antibiótico antitumoral utilizado no combate à multiplicação de células tumorais em diversos tipos de câncer, como câncer de mama, pulmão, bexiga, tireoide e ovário [38].

Após terem ficado 24 horas em contato com os materiais testados, ou seja, as blendas, CN e CP, as células foram lavadas com 250µL de solução PBS.

Posteriormente, as células foram imersas em 1 mL de meio de cultura D-MEM (sem adição de fenol vermelho), sendo adicionado posteriormente 60 µL de solução XTT/elétron, a fim de atingir-se a concentração de 0,3 g/mL de sal XTT.

As amostras foram, então, analisadas colorimetricamente em um leitor de placas para teste de ELISA, sendo medida a absorbância de 492 nm.

Todos os testes foram submetidos a três repetições independentes e em triplicata.

2.4. Análise Estatística

Todos os resultados obtidos no teste de citotoxicidade, dos três experimentos independentes e em triplicata, foram submetidos a um amplo tratamento estatístico.

Inicialmente, os dados obtidos foram submetidos ao teste de Shapiro-Wilk, que consiste em avaliar se há uma distribuição normal nos resultados do ensaio.

Como os dados apresentaram distribuição normal, foram aplicadas análises de variância simples (ANOVA one-way) e o Teste de Tukey.

Finalmente, o Teste de Dunnett, que serve para comparar os valores obtidos em cada um dos ensaios com os valores da amostra de referência (neste caso, CN), foi aplicado.

Todos os testes foram considerados ao nível de significância de 5%.

Todos os dados foram tratados pelo programa Graphpad Prism, desenvolvido especialmente para aplicações biomédicas.

Para o melhor entendimento do procedimento envolvido nos testes estatísticos de múltipla comparação de amostras com um controle usados nessa seção, as duas principais referências são os textos de Tukey (1949) [50], “*Comparing individual means in the analysis of variance*” e o texto de Dunnett (1955) [51], “*A multiple comparison procedure for comparing several treatments with a control*”.

2.5. Resultados e discussão

A análise dos dados referentes aos ensaios de citotoxicidade conduzidos nas blendas demonstrou que a maioria das formulações testadas apresentou baixo nível de citotoxicidade na comparação com as células CHO-K1 (CN), à exceção de F14, que apresentou absorvância (diretamente relacionada à atividade celular) estatisticamente diferente da amostra de controle ($p > 0,05$; Tukey), conforme Figura 2.2.

Figura 2.2 – Média das absorvâncias medidas pelo método XTT para diversas formulações

Apesar disso, não se pode dizer que F14 seja totalmente inadequada ao uso como biomaterial, pois apresentou distinção estatística em relação ao cloridrato de doxorubicina (CP), ambiente extremamente desfavorável ao crescimento e sobrevivência de qualquer tipo de célula.

Analisando com mais atenção os dados obtidos no experimento, nota-se que todos os materiais testados apresentaram relevante diferença estatística em relação a CP ($p > 0,05$; Tukey), mostrando-se diferenciados em relação a um material altamente tóxico.

Por outro lado, se for feita a mesma análise levando-se em conta CN (usa-se o Teste de Dunnett), nota-se que não há relevante diferença estatística entre CN, F07, F10, F17 e F20. Apesar disso, percebe-se que F07 e F17 apresentam maiores valores de absorbância que CN.

Baseado nesta observação, e no fato de que F04 e F14 são estatisticamente diferentes de CN e de F07 e F17, vê-se que, de alguma maneira, os compatibilizantes ajudam a diminuir a citotoxicidade das amostras.

Com base nas considerações anteriores, podemos concluir que F07, F10, F17 e F20 não apresentaram citotoxicidade significativa em comparação a CN, ao passo que F04 e F14 apresentam algum dano à atividade mitocondrial da célula, mas consideravelmente inferior ao controle positivo.

3. GPC

3.1. Fundamentos Teóricos

A Cromatografia por Permeação em Gel, do inglês Gel Permeation Chromatography é um tipo de técnica que se inclui dentre aquelas de denominadas SEC (Size Exclusion Chromatography) ou Cromatografia de Exclusão por Tamanho.

Este tipo de técnica tem como objetivo, como seu próprio nome diz, separar os analitos em questão, no caso as cadeias moleculares de uma amostra polimérica. Desta maneira, pode-se estabelecer uma curva de distribuição de massas molares da amostra em questão.

A determinação da massa molar média em um polímero é de extrema importância, pois algumas propriedades mecânicas estão ligadas a esta propriedade, como resistência à tração e ao impacto [52].

Uma vez que o objetivo deste tipo de teste é determinar a distribuição das massas molares e, especialmente, suas médias, deve-se dizer que existem várias maneiras de se calcular esta quantidade, de acordo com a ênfase que se deseja dar à informação.

Por exemplo, quando se calcula a massa molar pode-se dar ênfase ao número de cadeias presentes com uma determinada massa molar, este tipo de média é chamada de Massa Molar Numérica Média [52. 53], ou $\overline{M}_n$, mostrada na Equação 3-1.

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (3-1)$$

Em (3-1), o numerador refere-se à massa total do sistema, já o denominador diz respeito ao número total de cadeias moleculares no sistema.

Outra maneira de se calcular a massa molar média de uma amostra é se dando maior importância à massa molar de cadeia em específico, ou seja, fazendo-se uma média ponderada em que a massa tem maior importância que o número de cadeias presentes. Esta quantidade é chamada de Massa Molar Ponderal Média, $\overline{M}_w$ [15, 52] e está na Equação (3-2).

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (3-2)$$

Se houver a necessidade, ou intenção, de se levar ainda mais em consideração a contribuição das cadeias mais longas presentes na distribuição de massas molares, pode-se calcular a Massa Molar Z-média, $\overline{M}_z$ [15, 52] Equação (3-3).

$$\overline{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} \quad (3-3)$$

Posto que, cada uma das médias supracitadas leva em consideração e pondera as massas molares das cadeias mais longas de maneira diferente, cada uma delas se localiza em um ponto diferente da curva de distribuição das massas obtidas pela técnica de GPC, conforme Figura 3.1.

Figura 3.1 – Curva GPC para uma amostra de Policaprolactona com as indicações da localização dos três tipos de Massa Molar comentados

De posse dos valores de $\overline{M}_n$ e $\overline{M}_w$ pode-se calcular um quantidade chamada de “Dispersividade da MM”, antigamente chamada de polidispersividade. Aqui um aparte, o nome polidispersividade não é mais usado por determinação da IUPAC [53]. Essa quantidade, expressa na equação (3-4), é a razão entre $\overline{M}_n$ e $\overline{M}_w$ e ajuda a determinar a largura da distribuição das MMs presentes na amostra.

$$p = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} \quad (3-4)$$

Se p for igual à unidade, todas as cadeias moleculares possuirão a mesma MM e a distribuição será semelhante a uma função Delta de Dirac, essa comparação é só para fim de ilustração, dadas as propriedades desta função [54]. Caso contrário, haverá uma distribuição como a da Figura 3.1, podendo ser mais larga ou mais estreita, a depender da dispersividade de MM da amostra.

3.1.1. Princípio de Funcionamento

Como dito anteriormente, a GPC é um tipo de SEC, isto significa que os componentes, no caso as múltiplas cadeias moleculares em uma amostra polimérica, precisam ser separados de alguma maneira para, posteriormente, serem classificados por ordem de “tamanho”, para se utilizar o termo que está no nome da técnica.

A GPC é uma técnica cromatográfica de eluição, ou fracionamento, das cadeias de um polímero, na qual a separação é feita de acordo com o tamanho das moléculas do soluto [55].

Para que o polímero seja solubilizado, existem alguns padrões, ou “regras”, para que haja uma melhor solubilização. Empiricamente, sabe-se que a solubilidade, via de regra, aumenta com a temperatura, e.g., o açúcar em uma xícara de chá, que tende a concentrar-se no fundo dela quando o chá esfria. Sabe-se também, que, em geral, polímeros de menores massas molares são mais solúveis [15].

Por outro lado, quando um polímero possui alto grau de cristalinidade, sua solubilização se torna mais complicada, dada sua estrutura mais emaranhada, comparado a um polímero não cristalino. Nestes casos, a solubilidade aumenta bastante a temperaturas próximas da fusão cristalina destes materiais.

Pode-se dizer também que se há semelhança química entre o solvente e o polímero, a solubilidade será maior.

Por fim, polímeros termofixos, em geral, não são solúveis.

Uma vez solubilizada, a amostra é carregada por uma fase móvel (polímero + solvente) através de uma superfície de uma fase estacionária (gel) [55].

O gel usualmente utilizado é feito de um copolímero de PS-co-DVB (poli(estireno- co- divinilbenzeno)) com ligações cruzadas, possuindo uma porosidade de dimensões conhecidas [55].

No conjunto solução + gel, as cadeias menores adentram os poros, ao passo que as maiores contornam as partículas de gel, sendo eluídas em primeiro lugar. As cadeias menores, por penetrarem nos poros do gel, percorrem um caminho maior, chegando ao final do trajeto na coluna de eluição atrasadas em relação às maiores cadeias [55].

Diferentes estruturas de gel permitem que se dê ênfase a certos tamanhos de cadeias moleculares, logo a escolha correta do tamanho e da distribuição dos poros torna possível fracionar uma ampla gama de cadeias de diferentes massas molares, conseguindo-se assim uma distribuição contínua das cadeias da amostra polimérica [15, 55].

De acordo com a Waters, que é uma fabricante de colunas de eluição para GPC, o tamanho dos poros relaciona-se à MM de acordo com a relação mostrada na Tabela 3.1 [56].

Tabela 3.1 – MM verificadas pela GPC de acordo com o tamanho dos poros do gel

Gama de MM verificada (g/mol)	Tamanho do poro (Ångström)
100 - 1000	50 A
250 - 2500	100 A
1,000 - 18000	500 A
5,000 - 40000	10^3 A
10,000 - 200000	10^4 A
50,000 - 1000000	10^5 A
200000 - 5000000	10^6 A
500000 - 20000000	10^7 A

Da mesma maneira, no website da Waters há um guia completo acerca da calibração dos equipamentos GPC, tipo de eluente a ser usado com uma série de polímeros e procedimentos para a escolha de colunas de eluição e detectores, que são os produtos deles.

3.1.2. O Equipamento

A Figura 3.2 traz um desenho esquemático de um típico aparelho de medida GPC.

Figura 3.2 – Esquema de um aparelho de GPC, adaptado de: [57]

Para que se bombeie o solvente para dentro do equipamento, deve haver uma bomba, que pode ser pulsante ou contínua [15] e precisa manter o mesmo fluxo independentemente da viscosidade do solvente utilizado [56].

O sistema injetor é colocado após a bomba. Ele tem como função introduzir a solução polimérica na fase móvel. É importante que o injetor não mude o fluxo da fase móvel [56].

A parte mais importante do sistema são as colunas de eluição que, geralmente, são feitas de aço inoxidável e recheadas pelo gel usado para a medição das diversas MMs presentes na amostra. Como exemplo de gel de PS-co-DVB há os BioBeads®, que foram desenvolvidos para polímeros de baixa MM.

Se as colunas usadas tiverem uma faixa de distribuição de tamanho de poros no gel muito estreita (ver Tabela 3.1), talvez seja necessária a presença de mais de uma coluna, visando a cobertura do maior espectro possível de MMs presentes na amostra. As colunas devem ser instaladas em série.

Passando-se aos detectores, eles “devem ter sensibilidade suficiente para a determinação das cadeias poliméricas presentes na solução” [15]

Os detectores mais comumente usados são os de Índice de Refração (RI), Figura 3.3, e Refratômetro Ultravioleta (UV) [15]. O primeiro é um detector sensível à diferença no índice de refração entre uma referência e o conjunto amostra + eluente. O índice de refração da solução varia de acordo com o aumento da concentração do soluto [15], o que dá uma excelente resposta se houver uma diferença significativa no RI entre a amostra e o solvente (e

poucas impurezas na coluna, obviamente) [56]. Se a diferença no RI entre a amostra e o solvente for baixa, o sinal deste tipo de detector será baixo, assim como o fato de ela detectar pequenas variações na composição do solvente, outra desvantagem [15, 56]

Figura 3.3 – Detector RI usado na GPC, modelo Waters 2414, de [56]

O outro tipo de detector comumente usado é o UV, que é excelente para a detecção de polímeros estirênicos (com forte absorção a 254 nm), fenólicos, policarbonatos e poliésteres aromáticos [15, 56].

Passando-se ao tipo de solvente usado, os mais comuns são a água, o tetrahidrofurano (THF), a dimetil formamida (DMF), entre outros, e o fluxo padrão para a análise do material é de 1mL/min.

3.2. Materiais utilizados e procedimentos experimentais

Para os testes de cromatografia de permeação em gel (GPC) foram utilizados os seguintes materiais e condições:

Colunas: pré-coluna PLgel + 3 colunas em série PLgel 500 A + 10^3 A + 10^4 A (Polymer Laboratories), de dimensões: 7,5 mm diâmetro x 300 mm altura¹⁸ (especificações em <https://www.brechbuehler.ch/fileadmin/redacteur/pdf/columns-sampleprep/lc-columns/zhplg.pdf>)

¹⁸ especificações da coluna em: <https://www.brechbuehler.ch/fileadmin/redacteur/pdf/columns-sampleprep/lc-columns/zhplg.pdf>)

Enchimento: gel de poli (estireno/divinilbenzeno) – PS/DVB (10 μ ou 6 μ).

Limite de exclusão da coluna: 100 – 700.000 (PS).

Eluente: THF, da marca Tedia – grau HPLC.

Fluxo: 1,0 mL /min.

Pressão: 69 Kg/cm²

Detector (ch.1): IR.

Detector (ch.2): UV/254nm.

Temperatura: 35°C

Volume Injeção / Loop: 20 μ L

3.3. Resultados e discussão

Primeiramente, é importante frisar que não foi possível efetuar medidas de GPC no PLA2, pois demonstrou baixíssima solubilidade em THF, e não foi possível efetuar a eluição desse material.

A Tabela 3.2 traz os resultados obtidos na Cromatografia de Permeação em Gel para os dois polímeros testados, o PLA1 e a Policaprolactona.

Tabela 3.2 - Dados da cromatografia de permeação em gel dos polímeros testados

Material	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w$ (g/mol)	$\overline{M}_z$ (g/mol)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
PLA1	216900	308200	396200	1,42
PCL	130500	173500	216500	1,33

Pelos dados da tabela acima, percebe-se que além de possuir maior massa molar, PLA1 possui também maior dispersividade da MM na comparação com a Policaprolactona. A Figura 3.4 traz a curva GPC obtida para o PLA1, com as três diferentes maneiras de obtenção da MM já citadas indicadas.

Figura 3.4 – Curva GPC para o PLA1

De posterior análise, sabe-se que o pico da distribuição das massas molares no PLA1 encontra-se ao redor de 210000 g/mol e que a maioria das suas cadeias moleculares encontra-se entre 100000 e 500000 g/mol.

Vê-se na Figura 3.5 que o PCL parece ter as massas molares um pouco mais concentradas em torno do valor de aproximadamente 138000 g/mol, e em distribuição mais próxima à Gaussiana, com uma quantidade menos expressiva de cadeias mais pesadas, como ocorre no PLA1, por isso vê-se que seu índice de polidispersividade é um pouco menor.

Figura 3.5 - Distribuição das massas molares no PCL

Apesar de não ter sido possível efetuar as medidas de massa molar do PLA2, o fabricante afirma, de maneira qualitativa, que este tipo de PLA apresenta massa molar inferior ao PLA1, que se solubilizou em THF.

4. Termogravimetria

4.1. Fundamentos Teóricos

A Termogravimetria (TG) é uma técnica que permite avaliar o ganho ou perda de massa molar de uma amostra em função da temperatura e/ou tempo. Para tal, submete-se a amostra a um aquecimento controlado.

O objetivo da técnica é verificar alterações promovidas pelo aumento da temperatura na massa molar (MM), assim permitindo a análise da decomposição térmica da amostra, além de possíveis outros usos, como: acompanhamento de reações de desidratação, combustão e oxidação.

Neste trabalho foi utilizada a técnica de TG conhecida como convencional, onde a amostra é aquecida a uma razão constante e tem sua massa aferida à medida que a temperatura cresce.

Há ainda outras técnicas de TG que podem ser usadas, como a isotérmica, na qual a massa da amostra é medida em função do tempo, enquanto a temperatura se mantém constante.

Para a medição da variação da massa da amostra, é utilizada uma associação entre forno e balança, a termobalança.

Durante o processo de decomposição térmica, é possível que a amostra libere para a atmosfera da termobalança algum produto originário do aquecimento, como: vaporização do material, vapores d'água devido à desidratação, etc. Para tal, a atmosfera durante o ensaio de TG é renovada, ou seja, é uma atmosfera dinâmica.

Dentre as técnicas de TG existentes, neste trabalho foi escolhida a convencional, na qual a temperatura varia, preferencialmente, em uma razão linear [15]. Os resultados são apresentados em porcentagem da massa inicial, no eixo-y e a temperatura no eixo-x. Na Figura 3.1, tem-se uma curva TG de uma amostra de Poli (3-hexiltiofeno-amino)-b-(Poliestireno-monocarboxila), (P3HT-NH₂)-b-(PS-COOH).

Na curva abaixo, Figura 4.1, observa-se um patamar inicial, onde a massa permanece praticamente constante. No ponto **a** há o início do processo de decomposição

térmica de maneira mais acentuada e, então, a amostra começa a liberar produtos originários do aquecimento [15].

O ponto **b** significa o término do processo de decomposição térmica, a partir deste ponto o material se torna praticamente estável termicamente. Embora se tenha observado perda total de massa em algumas formulações, usou-se 99% de perda de massa como parâmetro para tal ponto neste trabalho.

Figura 4.1 - Curva TG, característica, com especificação dos pontos de análise descritos, adaptado de: [58].

Como dito acima, o processo de decomposição ocorre entre os pontos **a** e **b**, contudo, distintamente, podem-se usar T_{onset} e T_{endset} , respectivamente as temperaturas extrapoladas de início e fim do processo de decomposição térmica, para determinar o intervalo de temperaturas no qual o processo ocorre [15]. A maneira de obterem-se tais pontos está indicada na figura acima.

Para uma análise mais precisa, pode-se utilizar a curva DTG, que é obtida através da primeira derivada da variação da massa em relação ao tempo.

Tal curva pode apresentar importantes informações, por exemplo, a temperatura na qual a perda de massa é mais acentuada.

Na Figura 4.2 está uma associação entre as duas curvas, TG e DTG. Neste trabalho, contudo, optou-se apenas por fazer a análise da curva TG, pois esta contém toda a informação necessária para que se obtivessem as informações desejadas.

Figura 4.2 - Curvas TG e DTG de uma amostra de substâncias húmicas extraídas da turfa, adaptado de: [59]

4.1.1. Fatores que afetam as medidas

Como fatores que afetam as medidas de TG, podem-se citar a razão de aquecimento, que é um fator que modifica decisivamente as curvas obtidas, independentemente da atmosfera utilizada [15]. Tem-se um exemplo disto na Figura 4.3.

Outro importante fator na obtenção das curvas TG é a atmosfera utilizada. Geralmente usa-se uma atmosfera dinâmica e inerte, que se renova a uma taxa constante, para que se limpe a atmosfera da termobalança de possíveis produtos resultantes do aquecimento [15].

Neste trabalho, utilizou-se uma atmosfera de N_2 , um gás inerte, para que não fosse possível qualquer interação da atmosfera com o polímero.

Figura 4.3 - Curvas TG para diversas taxas de aquecimento, adaptado de: [60]

Numa atmosfera de ar, há a presença de moléculas de água suspensas e, posto que todos os polímeros aqui utilizados sofrem hidrólise [40], tal atmosfera poderia afetar os resultados da medida. Uma atmosfera onde há oxigênio, também não é mais indicada nos casos em que o material em teste sofra oxidação.

4.2. Materiais utilizados

Para os testes de TG, foram utilizados todos os materiais puros envolvidos nesta pesquisa, ou seja: PLA1, PLA2, PCL, C1 e C2.

As amostras foram testadas no intervalo entre 25 e 650°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, com massas ao redor de 5 mg. A atmosfera utilizada foi de nitrogênio, a uma taxa de renovação de 20mL/min.

O equipamento usado para se adquirirem os dados é um termo analisador Pyris TGA 1, fabricado pela PerkinElmer.

4.3. Resultados e discussão

Os resultados dos materiais avaliados nos ensaios termogravimétricos revelou que todos eles possuem grande estabilidade térmica até temperaturas de, pelo menos, 250°C.

A análise feita na sequência avaliará a quantidade de perda de massa das amostras de acordo com a temperatura, nos seguintes valores: 2, 5, 10, 50 e 99%, este último, por uma questão de limite de tolerância do equipamento, corresponderá à total decomposição do material.

As Figuras 4.4 e 4.5 mostram as curvas termogravimétricas dos dois tipos de PLA utilizados neste trabalho – PLA1 e PLA2 – respectivamente. Ver-se-á que ambos os tipos de PLA só começam a ter significativa perda de massa nas cercanias dos 400°C. Este comportamento foi o observado para todos os polímeros “principais” testados. Os compatibilizantes, por sua vez, iniciam seu processo de decomposição térmica a temperaturas mais baixas, pois possuem massa molar bem mais baixa, perto de 2000g/mol.

Figura 4.4 – Curva TG do PLA1

A Figura 4.5, abaixo, traz a curva termogravimétrica do PLA2

Figura 4.5 – Curva TG do PLA2

Na Figura 4.6 está o gráfico da análise termogravimétrica da Policaprolactona, que apresenta comportamento bastante similar àquele apresentado pelo PLA, embora sua taxa de decomposição a partir de aproximadamente 400°C seja um pouco menor.

Figura 4.6 – Curva TG da Policaprolactona

As Figuras 4.7 e 4.8, mostram a análise termogravimétrica dos dois tipos de compatibilizantes usados neste estudo:

Figura 4.7 – Curva TG de C1

A Figura 4.8 traz a curva TG de C2, nela observa-se que, partir do momento em que C2 começa a se degradar, o fenômeno se dá de maneira mais abrupta que em C1, embora a temperatura em que tal decomposição comece a ocorrer seja um pouco superior.

Figura 4.8 – Curva TG de C2

A Tabela 4.1 sumariza os dados obtidos nos testes de TG efetuados nas amostras. As colunas sinalizadas como 2, 5, 10, 50 e 99% referem-se à perda de massa verificada, de acordo com os valores inseridos na tabela, que correspondem à temperatura (°C) em que isso ocorre.

Tabela 4.1 - Valores de perda de massa dos materiais testados, de acordo com a temperatura.

Material	2%	5%	10%	50%	99%
PLA1	340	358	371	398	440
PLA2	343	358	369	395	415
PCL	360	398	412	442	>650
C1	262	288	308	375	526
C2	281	304	323	378	422

Pode-se verificar que ambos os tipos de PLA possuem comportamentos muito próximos em termos de perda de massa com o aumento da temperatura, com uma diferença mais significativa apenas para a decomposição térmica quase total, que ocorre apenas acima de 400°C, mesmo resultado obtido por Mano et al. [61].

Dos polímeros testados, o PCL é o mais resistente a altas temperaturas, tendo perdido metade da sua massa apenas acima dos 440°C, enquanto, nos dois tipos de PLA usados essa perda ocorre abaixo dos 400°C.

A Tabela 4.2 mostra a perda de massa na temperatura de processamento utilizada neste trabalho, embora se deva ressaltar que exista uma grande diferença entre a atmosfera utilizada no processamento, que é o ar, possuidor de umidade e oxigênio, por exemplo, e a atmosfera inerte do experimento, nitrogênio.

Tabela 4.2 - Perda de massa à temperatura de processamento usada

Material	Perda de massa a 175°C, (%)
PLA1	0,48
PLA2	0,20
PCL	0,14
C1	0,52
C2	0,88

Vê-se que a massa perdida pelos materiais à temperatura em que foram processados foi muito pequena, contudo sempre se deve fazer a ressalva da atmosfera controlada do experimento. Mesmo assim, este resultado pode oferecer uma noção da perda de massa sofrida durante o processamento dos materiais.

5. FTIR

5.1. Fundamentos teóricos

A técnica chamada FTIR, do inglês Fourier Transform Infrared Spectroscopy, é um tipo de espectroscopia que, como dito no nome, mede a interação da radiação com a matéria na região do infravermelho (IR). Esta técnica utiliza a função matemática Transformada de Fourier (FT, no nome) para converter os dados brutos no espectro utilizado para análise.

Como esta é uma técnica de espectroscopia de absorção, ela mede a capacidade da matéria em absorver radiação em diversos comprimentos de onda. Uma vez que ocorra a absorção em um determinado comprimento de onda, isto indica que, de alguma forma, houve interação entre a radiação incidente e a amostra, excitando algum dos modos vibracionais moleculares, ou ligações químicas, dentro do material estudado.

Cada frequência na qual a radiação é absorvida, i.e., na qual há menor transmitância da frequência emitida após a interação com a amostra, indica a presença de um determinado grupamento químico (e.g., cetona ou um éster) ou algum modo vibracional presente nas ligações químicas que se excitaram (e.g., uma ligação do tipo C-H, C=O, etc.).

A espectroscopia de absorção no IR é dividida em três regiões de interesse [15], de acordo com o número de onda da radiação incidente; lembrando que o número de onda k é definido por [62]:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (5-1)$$

onde λ é o comprimento de onda (em cm) e k é expresso em cm^{-1} . Tendo-se definido o número de onda, as três regiões de interesse na espectroscopia IR são:

FIR	10 a 400 cm^{-1}	IR Longínquo ou Far IR
MIR	400 a 4000 cm^{-1}	IR médio ou Mid IR
NIR	4000 a 12820 cm^{-1}	IR próximo ou Near IR

Neste trabalho apenas a região chamada de MIR foi analisada, esta região compreende comprimentos de onda entre 2500 e 25000 nm e frequências entre $1,2 \cdot 10^{13}$ a $1,2 \cdot 10^{14}$ Hz.

Estes valores podem ser calculados facilmente com o auxílio de (5-2):

$$c = \lambda f \quad (5-2)$$

onde f corresponde à frequência da radiação e c corresponde à velocidade da luz, exatamente $299792458 \cdot 10^8$ m/s [62].

Optou-se por escolher a região do MIR neste trabalho, pois ela contempla as transições entre o nível fundamental e o primeiro estado excitado para os átomos, ligações químicas e grupamentos químicos presentes nos polímeros.

Novamente, para que haja a transição entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado, energia deve ser absorvida, e isso se reflete no espectro de transmitância da amostra.

Para a obtenção do espectro FTIR, utiliza-se um interferômetro de Michelson, cujo funcionamento e história serão mostrados na sequência.

5.1.1. O éter, a velocidade da luz e o interferômetro de Michelson

Do eletromagnetismo clássico deriva-se que a velocidade de uma onda eletromagnética (EM) é equivalente a $c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}}$ [63], sendo ϵ_0 a permissividade elétrica no vácuo e μ_0 a permeabilidade magnética no vácuo.

O problema desta definição para época é que o vácuo era uma idealização, logo esta velocidade c , que se verificaria como sendo a da luz, era uma velocidade extrapolada para uma condição inexistente para o conhecimento da época. Em fins do século XIX, acreditava-se que, tal qual os outros tipos de ondas conhecidos até então, as ondas eletromagnéticas necessitariam de um meio para que sua propagação fosse possível, uma vez que o vácuo era considerado uma abominação à época.

Posto isso, convencionou-se dizer que o meio no qual as ondas EM se propagavam era o éter, que consistia de um fluido sem massa, invisível, não viscoso e extremamente rígido (comparável ao aço), a fim de suportar as ondas de altíssimas frequências [64]. Além disso, este fluido seria totalmente incompressível. Como é do conhecimento de todos, tal meio “mágico” não existe, e é aí que entra o interferômetro de Michelson.

A fim de medir a velocidade da Terra em relação ao éter e também comprovar a sua existência, em 1887 Michelson e Morley desenvolveram um sofisticado aparato com o qual mediriam a velocidade da luz em relação ao interferômetro, Figura 5.1, abaixo. Contudo, o grande e pesado equipamento poderia ser posicionado em diferentes direções (foi montado sobre um banho de mercúrio), e essa variação na direção de realização do experimento tornaria possível ver diferenças nas velocidades da luz medidas em diversas direções, comprovando assim a existência do éter e verificando a velocidade da Terra em relação a ele.

Figura 5.1 – Interferômetro usado por Michelson e Morley em seu experimento, adaptado de: [62]

Como é sabido, o experimento não revelou qualquer diferença entre as medições efetuadas nas mais diversas direções, logo, ironicamente, o experimento comprovou a não existência do éter.

Além disso, o experimento provou a validade das equações de Maxwell e que a velocidade da luz independe do movimento da fonte em relação ao observador em um referencial inercial. Isto é completamente distinto do que ocorre na Mecânica Clássica [65].

Esta descoberta, da diferente relação entre os movimentos relativos na Mecânica Clássica e no Eletromagnetismo, levou Einstein à descoberta do Princípio da Relatividade Restrita, que leva em conta o movimento em referenciais inerciais (a teoria geral considera movimentos em referenciais acelerados), publicada em seu famoso artigo “*On the Electrodynamics of moving bodies*”, de 1905, que é uma referência para os Físicos até hoje. Para mais detalhes acerca do experimento de Michelson e Morley e da Teoria da Relatividade Restrita, consultar referências em Física Moderna, como Tipler [62] e Serway [64].

Passado o desenvolvimento inicial da Física Moderna e, posteriormente, da Mecânica Quântica e seus derivados, foi achado um novo uso para o interferômetro de Michelson, a análise de materiais. Então, com o advento dos computadores e diferentes fontes de radiação, foi criada a técnica conhecida com FTIR.

O esquema do aparato usado no FTIR difere um pouco daquele usado por Michelson e Morley, pode-se ver uma versão simplificada dele na Figura 5.2, e foi inicialmente comercializado em 1969, pela Digilab, Modelo FTS-14 [66].

Figura 5.2 – Esquema de um Interferômetro de Michelson, de: [67]

Como visto anteriormente, o espectrômetro FTIR é composto com uma fonte de radiação IR, um divisor de feixe, que seria o equivalente a um espelho semitransparente ($T = R = 50\%$, na angulação usada no experimento; T e R, transmitância e reflectância - respectivamente), um espelho fixo e um móvel, além do detector.

Espectrômetros que atuam na região do MIR podem usar diversas fontes de radiação: o Global, que é uma barra de Carbetto de Silício (CSi) que se comporta de maneira muito próxima a um emissor de radiação de corpo negro [68], pode-se também usar como fonte uma lâmpada de Nernst [68], que é composta de um bastão cerâmico que se aquece até incandescer, com a passagem da corrente elétrica, tal qual uma lâmpada de tungstênio. Ainda pode ser usada como fonte uma espiral de Níquel-Cromo (Ni-Cr) [66].

Passando-se ao divisor de feixe, na região do MIR, ele é usualmente composto por duas janelas de Brometo de Potássio (KBr), separadas por uma camada de Germânio [15, 68]. Este tipo de divisor de feixe está retratado na Figura 5.3. Pode-se ainda utilizar janelas de Cloreto de Sódio (NaCl) [68]. A diferença entre os dois tipos de janela usadas no divisor de feixe está no fato de que aquela com base em NaCl transmite toda a radiação com número de onda superior a 700 cm^{-1} , ao passo que a janela de KBr transmite toda a radiação acima de 400 cm^{-1} [68].

Figura 5.3 – Divisor de feixe de KBr usado na região do MIR, de: [69]

Passando-se ao detector, na região do MIR existem alguns tipos usados: o DTGS (Deuterated Tri-Glycine Sulfate) com janela de KBr, o MCT (HgCdTe), que é resfriado a nitrogênio líquido, tem-se também detector o fotoacústico [15] e, por fim o bolômetro [70],

que é um aparato que mede o tipo de radiação incidente mudando a temperatura do aparelho e, por consequência, sua resistividade elétrica, uma melhor explicação encontra-se no website do grupo de bolômetros da Universidade de Berkeley [70].

5.1.2. Funcionamento do interferômetro

A radiação IR proveniente de uma fonte policromática é colimada por um espelho côncavo e direcionada ao divisor de feixe que, idealmente, divide a radiação em duas partes iguais, que se dirigem a um espelho fixo e um móvel.

Inicialmente, ambos os espelhos se situam a uma distância $\mathbf{l}$ do divisor de feixe, contudo o espelho móvel mover-se-á durante sua varredura de uma distância $\mathbf{X}$, logo para um instante de tempo durante a execução do experimento este espelho estará localizado a uma distância $(\mathbf{l} + \mathbf{X})$ do divisor.

A radiação refletida por ambos os espelhos atinge novamente o divisor de feixe, que divide a combinação das radiações provenientes dos dois espelhos em 50% para a amostra/detector e 50% de volta para a fonte.

As duas componentes da radiação sofrem uma recombinação ao se encontrarem no divisor de feixe, que é devida à diferença de caminho óptico percorrido por elas.

A diferença de caminho óptico entre os dois feixes é de $2\mathbf{X}$, esta quantidade será convenientemente chamada de δ . Se $\delta = n\lambda$ (5-3), a interferência será construtiva, por outro lado, se $\delta = \left(n + \frac{1}{2}\right)\lambda$ (5-4), a interferência será destrutiva, se a diferença entre os caminhos não for múltipla de λ ou $\lambda/2$, haverá interferência parcialmente destrutiva.

A radiação recombinada atinge então a amostra e, após interagir com ela, é dirigida a um espelho côncavo, onde é focada no detector.

Estas ondas interagem com a amostra, que absorverá parte da radiação incidente ou a transmitirá integralmente ao detector.

Assim sendo, o detector e seu sistema computadorizado acoplado somarão todas as radiações incidentes sobre ele durante uma varredura do espelho móvel. Estas radiações

que incidem sobre o detector, podem ter sido moduladas, devido às bandas de absorção na amostra. A soma de todos os sinais detectados formará o interferograma.

A figura abaixo mostra o aspecto “natural” de um interferograma IR e o mesmo após ter sido submetido à transformada de Fourier.

Figura 5.4 – Espectro FTIR natural (esq.) e após ser submetido à Transformada de Fourier, de [15]

Para fins de ilustração, a Figura 5.5 traz um modelo do interferômetro de Michelson como disposto geralmente nos ensaios FTIR, percebe-se a enorme diferença na complexidade deste aparato, cujo funcionamento está bem detalhado em Hollas [68], página 68.

Figura 5.5 – Esquema de um espectrômetro de Michelson usado para a técnica FTIR, adaptado de : [68]

Muitas vezes, a fim de se obter um espectro IR com melhor resolução, equipa-se o dispositivo FTIR com um acessório chamado de ATR – attenuated total reflection, ou reflectância total atenuada – que está mostrado na Figura 5.6, abaixo.

Figura 5.6 – Figura esquemática de um acessório ATR, de [15]

Este acessório é montado no compartimento da amostra no espectrômetro [15], e consiste de um meio com alto índice de refração e transparente à radiação IR [71], que deve estar em perfeito contato físico com a amostra testada [15, 71]. Existem espelhos que direcionam o feixe, tanto o incidente quanto o de saída, provenientes da fonte e em direção ao detector, respectivamente.

Figura 5.7 – Esquema do interior de um acessório ATR, modificado de: [71]

Direcionado pelo espelho, o feixe IR entra no acessório ATR, onde sofre a reflexão total múltiplas vezes, conforme Figura 5.7. O arranjo funciona de maneira similar a um guia de onda [15], onde a radiação incidente interagirá com a amostra diversas vezes, penetrando-a e interagindo com ela, a fim de obter um espectro de melhor qualidade.

A profundidade a partir da qual o espectro será formado é dada pela equação 5-1 e corresponde à profundidade em que a amplitude campo elétrico da onda incidente decai a uma fração e^{-1} de seu valor inicial [15, 71].

$$d_p = \frac{\lambda_1}{2\pi \sqrt{\sin^2 \varphi_1 - \frac{n_2^2}{n_1^2}}} \quad (5-5)$$

onde $\lambda_1 = \lambda/n_1$ é o comprimento de onda efetivo no meio mais denso, φ_1 é o ângulo de incidência do feixe e n se referindo ao índice de refração dos dois meios, sendo o índice 1 relativo a amostra e o índice 2 ao cristal.

Da equação 5-5, obtém-se que é possível ajustar a profundidade de penetração do feixe ao mudar-se o material do cristal em contato com a amostra, sendo assim possível fazer uma análise da composição da amostra em camadas [71]. Outra maneira de fazê-lo é mudando o ângulo de incidência do feixe.

A eficiência do método ATR fica mais clara se a comparação com o método de FTIR por transmissão for feita. Para tal, existe uma quantidade chamada espessura efetiva (d_e), compara a espessura da amostra em uma medida FTIR por transmissão ao equivalente de uma reflexão interna [71].

$$d_e = \frac{n_{21} \cos \theta}{\sqrt{2} n_{21}^2} \left(\frac{1 + 2 \sin^2 \theta - n_{21}^2}{[1 + n_{21}^2] \sin^2 \theta - n_{21}^2} \right) d_p \quad (5-6)$$

Na Equação (5-2), θ refere-se ao ângulo de incidência do feixe e n_{21} é a razão entre n_2 e n_1 . Obviamente o valor obtido por d_e será menor que d_p , mas com múltiplas reflexões internas tem-se uma espessura efetiva maior que os valores atingidos em uma utilização do método de transmissão.

A explicação para a diferença entre os espectros FTIR observados pelos dois métodos, conforme Figura 5.8, é que perto dos valores críticos de θ , isto é, dos valores próximos aos quais a reflexão total do feixe acontece, d_e excede d_p , então o aumento do módulo do campo elétrico na interferência faz do ATR uma medida mais sensível que a transmissão [71].

Figura 5.8 – Espectro FTIR de uma mesma amostra utilizando o método de transmissão (acima) e o acessório ATR (abaixo), de [15]

A explicação para a diferença entre os espectros FTIR observados pelos métodos é que perto dos valores críticos de θ , isto é, dos valores próximos aos quais a reflexão total do feixe acontece, d_e excede d_p , então o aumento do módulo do campo elétrico na interferência faz do ATR uma medida mais sensível que a transmissão [71], conforme Figura 5.8.

Para maiores detalhes acerca do fenômeno de reflectância total, recomenda-se a leitura de uma boa referência em Eletromagnetismo, como Reitz [72], onde há a dedução teórica relativa a este assunto.

5.1.3. Espectro FTIR

Um típico espectro FTIR pode ser visto na Figura 5.6, abaixo:

Figura 5.9 - Espectro FTIR do hidróxido de apatita, adaptado de: [73]

Vê-se que o eixo vertical representa a transmitância ou porcentagem de transmissão da radiação IR. O eixo horizontal representa o número de onda da radiação incidente.

Quando há uma menor transmitância para um número de onda específico, significa que houve interação da radiação com a amostra e, de acordo com a localização deste evento, revelam-se diversos tipos de ligações químicas excitadas, com diferentes modos vibracionais visíveis. Na figura anterior, o pico de absorbância em $3431,8\text{ cm}^{-1}$ refere-se à deformação da ligação O-H, presente no hidróxido de apatita.

5.2. Materiais e métodos utilizados

Para o experimento de FTIR, utilizou-se o equipamento Spectrum 100, fabricado por PerkinElmer. As varreduras foram efetuadas entre 4000 cm^{-1} e 650 cm^{-1} , portanto na zona do MIR.

A resolução utilizada foi de 4 cm^{-1} e foi utilizado o método de reflectância total atenuada (ATR), com cristal de diamante.

Todas as vinte formulações foram submetidas a dezesseis varreduras na faixa de números de onda acima descrita.

5.3. Resultados e discussão

Iniciar-se-á esta parte apresentando-se, da mesma maneira que nos outros tipos de ensaio, as formulações baseadas em PLA1, para que posteriormente seja feita a análise das demais blendas.

A primeira formulação a ser analisada é F01, o PLA1 puro. A partir deste espectro, será possível notar as diferenças espectrais causadas tanto pelo PCL, quanto pelos compatibilizantes utilizados, que possuem algumas ligações e grupamentos químicos distintos dos dois componentes principais das blendas.

A Figura 5.10 contém o espectro FTIR presente em F01, que é o PLA1 puro. Pelo fato de que há apenas a medição de ruído entre 1900 e 2800 cm^{-1} , para que a visualização dos espectros, bandas de absorção e suas marcas indicadoras deles fiquem mais facilmente

visualizáveis, dividir-se-á o espectro FTIR em duas partes, a primeira compreendendo o intervalo entre 650 e 1900 cm^{-1} e a segunda englobando o intervalo entre 2800 e 3100 cm^{-1} .

Figura 5.10 – Espectro FTIR de F01

Este expediente facilitará a visualização dos detalhes das curvas, não havendo sobreposição dos marcadores relativos aos números de onda dos picos, que serão praticamente os mesmos na maioria das blendas testadas.

As Figuras 5.11 e 5.13 trazem o espectro FTIR obtido de F01 ampliado em duas zonas de interesse.

Figura 5.11 – Primeira parte do espectro FTIR de F01

A Figura 5.10 revela alguns picos de absorção importantes, porém é importante ressaltar que números de onda abaixo do pico de 956 cm^{-1} têm difícil interpretação e muitas vezes ainda não se conseguiu estabelecer uma relação deles com deformações sofridas devido à interação com a amostra [74], embora Garlotta [40] relate a absorção presente em 868 cm^{-1} como sendo relacionado a uma deformação axial das ligações C-C.

O pico situado a 956 cm^{-1} está relacionado à deformação axial da ligação do conjunto C-CH₃ [68] presente no PLA, cuja estrutura encontra-se na Figura 5.12.

Figura 5.12 – Estrutura do Poli (ácido lático), de: [18]

O pico de absorção presente aos 1042 cm^{-1} está relacionado à terminação de cada uma das cadeias poliméricas presentes, já que é relacionado à deformação axial do conjunto C-CHO [32, 62]. Por sua vez, as absorções existentes em 1079 e 1128 cm^{-1} relacionam-se à deformação assimétrica axial do conjunto C-O-C presente no éster [40, 71].

O pico de absorção em 1180 cm^{-1} é relacionado a uma deformação axial em C-C(=O)-O presente no éster [74]. A absorção em 1266 cm^{-1} também se refere à ligação do tipo éster, mas é devido a uma deformação axial da ligação C-O, que diferencia o espectro do éster do de uma cetona. Por outro lado, o pico em 1382 cm^{-1} (há outro pico relacionado em 1365 cm^{-1}) está relacionado a uma deformação angular simétrica das ligações C-H em CH₃ [40, 68, 71, 74]. Já a absorção presente em 1453 cm^{-1} relaciona-se também às ligações C-H em CH₃, contudo trata-se de uma deformação angular assimétrica [68, 71, 74].

Por fim, em 1747 cm^{-1} tem-se a deformação axial da ligação C=O da carbonila [40, 71, 74].

Na sequência, Figura 5.13, tem-se o espectro FTIR de F01 ampliado em outra área de interesse. As duas absorções presentes relacionam-se às deformações axiais de CH₃, sendo que o pico em 2945 cm^{-1} está ligado a uma deformação simétrica e o pico em 2966 cm^{-1} está

relacionado a uma deformação assimétrica [68, 74], embora a primeira difira um pouco do presente na referência 74.

Figura 5.13 – Segunda parte do espectro FTIR de F01

A Tabela 5.1 mostra todas as absorções verificadas em F01. Estas absorções e seus respectivos números de onda serão verificados em todas as formulações daqui em diante, a menos que apareça algo diferente (que será notado e explicado), a referência será esta.

Tabela 5.1 – Picos FTIR e suas respectivas interações correspondentes

Número de onda (cm ⁻¹)	Descrição da interação
863	Deformação axial da ligação -C-C-
956	Deformação axial da ligação C-CH ₃
1042	Deformação axial de C-CHO (terminação das cadeias)
1079/1128	Deformação axial assimétrica de C-O-C (éster e éter)
1180	Deformação axial de C-C(=O)-O do éster
1266	Deformação axial de C-O do éster
1362/1382	Deformação angular simétrica de C-H em CH ₃
1453	Deformação angular assimétrica de C-H em CH ₃
1747	Deformação axial da ligação C=O na carbonila
2945	Deformação axial simétrica de CH ₃
2996	Deformação axial assimétrica de CH ₃

Passando-se a análise às blendas de F02 a F04, vê-se um comportamento, no mínimo, curioso. Os picos crescem de tamanho no eixo-y conforme a quantidade de PCL

aumenta, como se estivessem sendo ampliados, isto é devido à melhor adesão das blendas com maior quantidade de PCL ao aparato ATR, uma vez que a adição de PCL torna o material mais maleável, fazendo com que seu contato com o cristal seja melhorado. Por questão de conveniência, os rótulos com os números de onda só foram colocados na formulação mais rica em PCL, posto que todos os picos repetem-se nas três formulações e nos mesmos números de onda, com variações de no máximo 1 cm^{-1} para mais ou para menos.

Figura 5.14 – Primeira parte do espectro FTIR para as blendas F02 a F04

Como os picos são completamente equivalentes aos apresentados por F01, o significado deles é o mesmo, como será na Figura 5.16, que tratará da segunda parte do espectro destas três blendas.

Antes de passar à próxima parte do espectro, cabe uma lembrança da estrutura química da Policaprolactona (Figura 5.15), que por também tratar-se de um éster e não ter grupamentos laterais, não modificou notadamente a posição dos picos nos espectros das blendas N/C.

Figura 5.15 – Estrutura da Policaprolactona, de: [30]

A Figura 5.16 se refere à segunda parte do espectro FTIR das blendas em questão, com os rótulos nos picos das três blendas.

Figura 5.16 – Segunda parte do espectro FTIR para as blendas F02 a F04

Vê-se que, como no caso anterior, a única coisa que diferencia estas três blendas é a intensidade de seus picos, que cresce com a concentração de PCL na formulação.

Passando-se às blendas compatibilizadas com C1, imediatamente não se nota uma grande diferença no espectro FTIR na comparação com as formulações N/C, conforme figura 5.17, que traz a primeira parte do espectro FTIR das blendas de F05 a F07.

Figura 5.17 – Primeira parte do espectro FTIR para as blendas F05 a F07

Imediatamente se vê que as absorções presentes são exatamente as mesmas que no caso das blendas N/C, o que de certa forma não surpreende, posto que este compatibilizante é um copolímero entre PCL e PTMEG, que é um éter, portanto apresenta uma estrutura semelhante aos ésteres, mais especificamente a ligação C-O-C, cujo pico já é marcante num éster.

Passando-se à segunda parte do espectro destas três blendas, verifica-se na Figura 5.16 que, desta feita, há certa diferença entre os espectros apresentados por estas formulações, uma vez que F05 e F06 apresentaram três picos na zona entre 2800 e 3100 cm^{-1} . F07 volta a mostrar o comportamento “convencional”.

Aparentemente, este novo pico localizado em 2866 cm^{-1} refere-se à deformação axial de CH_2 no conjunto $\text{R}_1\text{-CH}_2\text{-R}_2$ [74], onde R_n refere-se ao radical alquila. Este tipo de ligação é o mais comum dentro do PTMEG (Figura 5.18) e, aparentemente, a menor quantidade de PCL na blenda ajudou este pico a sobressair.

Figura 5.18 – Estrutura do PTMEG, de: [33]

Tendo sido feito este aparte, a Figura 5.19 mostra a segunda parte do espectro FTIR para as três blendas em questão.

Figura 5.19 – Segunda parte do espectro FTIR para as blendas F05 a F07

Observa-se que os picos ditos “convencionais” (neste trabalho), posicionam-se exatamente no mesmo lugar em que se revelaram nas blendas N/C e no PLA1 puro, portanto a interpretação dada a eles permanece a mesma (verificar Tabela 5.1).

Passando-se a análise às blendas em que C2 foi usado, vê-se que o comportamento usualmente apresentado, de blendas com mais PCL apresentarem maiores picos, não se repete aqui.

Verifica-se em F09 e F10, Figura 5.20, um pequeno pico na faixa de 1240 cm^{-1} , verificado também em F06. Este pico pode indicar algum tipo de interação que está ocorrendo entre os componentes da blenda, tanto no caso em que aparece como um pico separado em relação ao presente em 1265 cm^{-1} , como quando aparece como pico único, apresentando deslocamento.

Figura 5.20 – Primeira parte do espectro FTIR para as blendas F08 a F10

Verifica-se nos espectros acima, que F08 não apresenta uma absorção visível em 1240 cm^{-1} , contrariamente a F09 e F10. Também nota-se que, nestas mesmas formulações, há uma banda dupla de absorção em 1749 cm^{-1} . Tal qual anteriormente, percebe-se uma absorção dupla em $1365/1382\text{ cm}^{-1}$.

Passando-se à outra parte do espectro FTIR destas blendas, Figura 5.21, nota-se para F09 e F10 a presença de três picos em 2867 , 2946 e 2995 cm^{-1} , por outro lado em F08 só podem ser distinguidos claramente os dois últimos, o pico localizado em 2867 cm^{-1} , que é

relativo à deformação axial simétrica de $\text{R-CH}_2\text{-R}$ [77] é muito sutil e não foi reconhecido pelo programa de análise de dados, assim como a banda de absorção presente em 2895 cm^{-1} , possivelmente relacionado às deformações assimétricas de $\text{R-CH}_2\text{-R}$.

Figura 5.21 – Segunda parte do espectro FTIR para as blendas F08 a F10

Antes de se passar às formulações baseadas em PLA2, a Tabela 5.2 está atualizada com todas as interações vistas até aqui nas dez primeiras amostras testadas, algo que não mudará nas dez formulações que serão analisadas na sequência.

Tabela 5.2 – Picos FTIR e suas respectivas interações correspondentes, atualizada

Número de onda (cm^{-1})	Descrição da interação
863	Deformação axial da ligação -C-C-
956	Deformação axial da ligação C-CH_3
1042	Deformação axial de C-CHO (terminação das cadeias)
1079/1130	Deformação axial assimétrica de C-O-C (éster e éter)
1180	Deformação axial de C-C(=O)-O do éster
1266	Deformação axial de C-O do éster
1361/1382	Deformação angular simétrica de C-H em CH_3
1453	Deformação angular assimétrica de C-H em CH_3
1747	Deformação axial da ligação C=O na carbonila
2866	Deformação axial simétrica de CH_2 em $\text{R-CH}_2\text{-R}$ (PCL/ PTMEG)
2926	Deformação axial assimétrica de CH_2 em $\text{R-CH}_2\text{-R}$ (PCL/ PTMEG)
2945	Deformação axial simétrica de CH_3
2996	Deformação axial assimétrica de CH_3

Iniciando-se agora a análise das formulações de F11 a F20, que utilizam PLA2 como matriz. A Figura 5.22, traz a primeira parte da curva FTIR obtida de F11 (PLA2 puro).

Figura 5.22 – Primeira parte do espectro FTIR de F11

Comparando-se esta curva àquela obtida a partir de F01, nota-se uma enorme semelhança entre elas, inclusive nas intensidades relativas dos picos verificados e, obviamente, na posição deles, já que se ambas se tratam do PLA, embora haja algumas diferenças as propriedades dos grades, como as massas molares e índices de fluidez.

A segunda parte do espectro, na Figura 5.23, é praticamente igual àquela apresentada por F01. Verifica-se, tal qual em F01, apesar de não comentado na ocasião, dois “picos” muito sutis na região que foi determinada como sendo relativa às deformações axiais sofridas por CH₂.

Obviamente, como mostrado na Figura 5.12, o Poli (ácido láctico) não possui CH₂ em sua cadeia molecular, logo se imagina que estas pequenas oscilações na curva FTIR tanto de F01 quanto de F11 possam ser devidas a alguma impureza presente nas amostras, tanto devido ao processo de fabricação quanto a alguma possível e mínima “contaminação” durante o processamento (extrusão e injeção) por Polipropileno ou Polietileno.

De qualquer maneira, os resultados foram extremamente consistentes considerando as duas formulações de PLA puro e de acordo com algumas referências para este tipo de material [76, 77].

Figura 5.23 – Segunda parte do espectro FTIR de F11

Passando-se a análise às blendas N/C com base em PLA2, o que se vê é uma quase réplica das blendas N/C com base em PLA1, conforme Figura 5.24, abaixo.

Figura 5.24 – Primeira parte do espectro FTIR para as blendas F12 a F14

Embora os picos FTIR verificados nestas formulações sejam os mesmos que no caso em que a matriz é o PLA1, a grande diferença entre as curvas reside na intensidade. Desta vez a curva com menor concentração de PCL apresenta os picos mais proeminentes, indicando uma melhor aderência desta formulação com o aparato ATR.

Passando-se à segunda parte do espectro, por fim veem-se definidos as quatro bandas de absorção relativas tanto a CH_3 quanto a CH_2 nas três blendas, conquanto o pico localizado a aproximadamente 2925 cm^{-1} esteja mais saliente em F13, conforme Figura 5.25.

A presença dos picos relacionados a CH_2 se explica pela grande presença deste conjunto no PCL, tanto que a profundidade dos picos em F14 parece ser superior ao caso das duas blendas que possuem menos PCL em sua composição.

Figura 5.25 – Segunda parte do espectro FTIR para as blendas F12 a F14

Focando-se agora nas blendas com base em PLA2 em que C1 foi utilizado, novamente, as curvas são muito semelhantes àsquelas obtidas em condições semelhantes, porém com a matriz de PLA1.

A Figura 5.26, mostra a primeira parte do espectro obtido a partir de amostras das blendas F15 a F17. Notar-se-á que o comportamento no qual a intensidade dos picos de absorção aumenta com a quantidade de PCL presente volta a aparecer, distintamente do caso das blendas N/C.

Vê-se que os picos mostrados na Figura 5.23 são exatamente os mesmos que ocorreram nos casos anteriores, apesar de haver em duas situações, mais especificamente nas bandas localizadas em 1181 e 1750 cm^{-1} , um segundo pico relacionado.

Verifica-se que há dois picos conjugados em 1363 e 1385 cm^{-1} , como ocorrido em todas as blendas analisadas até agora e relatado por Garlotta [40].

Figura 5.26 – Primeira parte do espectro FTIR para as blendas F15 a F17

Passando-se à segunda parte do espectro destas três blendas (Figura 5.27), ver-se-á desta feita que apenas três picos de absorção estão claramente visíveis para este conjunto de formulações.

Figura 5.27 – Segunda parte do espectro FTIR para as blendas F15 a F17

O pico relacionado à deformação axial assimétrica de CH_2 não aparece em nenhum dos três casos, apesar de tanto o PCL, como o compatibilizante serem ricos nesta forma.

Os picos relacionados à deformação simétrica de CH_2 são bastante discretos em F15 e F16, diferentemente de F17, onde ele aparece mais explicitamente.

Por fim, analisar-se-ão as blendas de PLA2 em que C2 foi usado. A Figura 5.25 traz a primeira parte dos espectros FTIR.

Figura 5.28 – Primeira parte do espectro FTIR para as blendas F18 a F20

A Figura 5.28 revela o mesmo espectro verificado nas formulações baseadas em PLA1 e compatibilizadas com C2, porém se ressalta que nas formulações F18 e F19 o pico de absorção presente em 1241 cm^{-1} não está visível.

A segunda parte do espectro destas blendas, Figura 5.29, revela apenas dois picos para as menores concentrações de PCL estudadas, ao passo que F20 mostra três picos claros e há a insinuação da presença de um pico ao redor de 2920 cm^{-1} , como esperada, dada a quantidade de PCL nesta blenda e a presença do compatibilizante.

Vê-se que os picos em F20 estão bastante definidos, distintamente de F18 e F19. Novamente, a concentração de PCL pode ter sido definitiva para isso, ao passo que materiais menos duros têm maior aderência ao aparato ATR, o que melhora a aquisição dos espectros.

Figura 5.29 – Segunda parte do espectro FTIR para as blendas F18 a F20

Para concluir a análise das blendas por FTIR, notou-se a grande semelhança entre todos os espectros submetidos a este tipo de teste, o que já era esperado, posto que a composição dos membros das blendas e os tipos de ligações presentes neles são comuns a todos.

Uma vez que não tenha sido feita a análise FTIR do PCL puro, embora sua influência possa ser vista na intensidade dos picos, recomenda-se consultar *Elzein et al.* [75], onde há a análise FTIR deste material. O espectro, em geral, é bastante parecido com o do PLA, assim como a interpretação dos picos, uma vez que a composição química destes materiais é bastante semelhante.

6. MEV

6.1. Fundamentos Teóricos

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) vem sendo desenvolvida há cerca de 80 anos, quando Max Knoll e Ernst Ruska, em 1931, desenvolveram o primeiro microscópio eletrônico [15]. Após onze anos deste esforço inicial, conseguiu-se criar o primeiro microscópio eletrônico exclusivamente de varredura [15, 78]. A partir de 1965, microscópios eletrônicos passaram a ser oferecidos comercialmente, um tempo razoavelmente longo desde o primeiro desenvolvimento [15, 78].

Diferentemente dos microscópios ópticos, que têm seu alcance limitado à escala micrométrica, os aparatos MEV garantem um ampliação muito superior, sendo possível a análise de estruturas em escala nanométrica, com ampliações que podem chegar a 100000x.

Isso posto, a grande diferença entre a microscopia óptica e a eletrônica é que, enquanto na primeira a luz forma a imagem, na segunda os elétrons fazem este papel [15].

Entre 1965 e os dias atuais, inúmeros avanços foram feitos com o intuito de melhorar as imagens obtidas e seu processamento como, por exemplo, novas fontes de elétrons, com feixe mais concentrado, softwares de processamento e aquisição de dados mais sofisticados, etc.

6.2. O equipamento

O MEV pode ser utilizado no estudo das superfícies ou mesmo camadas inferiores a elas. Por possuir um foco com alta capacidade de penetração, podem-se obter, simultaneamente, vários relevos da amostra analisada.

O MEV é um equipamento dotado de grande versatilidade, pois é capaz de obter imagens tridimensionais e de alta resolução sem perda de nitidez.

Focar-se-á agora no microscópio em si, em sua estrutura e funcionamento. A Figura 6.1 mostra o esquema de um microscópio eletrônico de varredura.

Figura 6.1 – Esquema de um microscópio eletrônico de varredura, de: [79]

Obviamente, por se tratar de um microscópio que emite feixes de elétrons, deve haver uma fonte que os produza. Usualmente, ela consiste de um filamento de tungstênio, pois se trata do metal com maior ponto de fusão, ao passo que também possui a menor pressão de vapor entre todos os metais, sem contar o baixo custo. Além do tungstênio, existem outros tipos de fonte de elétrons, como o LaB_6 , hexaboreto de lantânio, que pode ser usado num filamento de tungstênio padrão [15].

Geralmente, o feixe eletrônico tem energia numa faixa que vai de 1 a 40 KeV, com correntes variando entre 10^{-6} e 10^{-12} A [15]. Este feixe é muito largo para que se gere uma imagem definida a grandes ampliações, portanto, como pode-se ver na figura, ele passa por uma ou duas lentes condensadoras e diafragmas, ou anodos, a fim de reduzir o diâmetro do feixe a valores menores que 10 nm e correntes suficientemente altas para que se detecte e se forme uma imagem.

O feixe ainda passa por um par de bobinas de varredura, que se encontram tipicamente antes da última lente, que defletem o feixe em ambos os eixos, controlando assim sua varredura sobre a superfície da amostra.

6.2.1. Interações entre os elétrons e a amostra e a formação da imagem

Pode-se dividir a interação entre os elétrons e a matéria em duas classes: espalhamento elástico e espalhamento inelástico.

O espalhamento do tipo elástico, mais conhecido entre os físicos como Espalhamento Rutherford [80] é evento no qual todas as forças em ação são puramente eletrostáticas. Este fenômeno foi descoberto ao bombardearem-se finas folhas de ouro com feixes de partículas alfa (nada mais do que o He^{+2} , ou seja, o “núcleo duro” do hélio, formado por dois prótons e dois nêutrons), ver Figura 6.2.

Este tipo de espalhamento caracteriza-se pelo fato de que não há mudança na energia cinética da partícula espalhada, apenas uma mudança de direção.

No caso do MEV, este fenômeno se dá pela interação do feixe eletrônico com o núcleo dos átomos da amostra.

Figura 6.2 – Esquema simplificado do experimento de Rutherford, adaptado de: [81]

Percebe-se então que, embora o fenômeno seja o mesmo, no clássico experimento de Ernst Rutherford, partículas positivas eram defletidas pelos núcleos de ouro, ao passo que no caso do MEV os elétrons, que são cargas negativas, é que são defletidos.

Este tipo de fenômeno está representado pelos elétrons de retroespalhamento, que gera um dos sinais utilizados para a formação das imagens. Além do mais, “estes elétrons são os principais formadores de contraste em campo claro e de padrões de difração” [15, 78],

além de a resolução da imagem ser proporcional à interação deste tipo de elétron com a amostra [78].

Há também processos decorrentes do espalhamento inelástico, que é o processo no qual a energia cinética da partícula incidente não é conservada, sendo transferida para alguma outra partícula com a qual ela tenha se chocado. Nota-se que, apesar do nome, o processo inteiro não é necessariamente inelástico, i.e., pode ter havido alguma colisão na qual a energia tenha sido conservada, não implicando assim que a energia após o evento seja menor que antes do ocorrido. Esta definição é totalmente distinta da usada pelos físicos na Mecânica Clássica, na qual um choque inelástico necessariamente implica em perda de energia cinética.

Todos os poréns postos, é óbvio que, em ambos os casos, por tratar-se de um processo de espalhamento, há a mudança na trajetória do elétron incidente.

Diversos processos de interação podem causar a perda de energia nos elétrons incidentes e uma possível transferência dessa energia aos átomos da amostra. Por transferência de energia, pode-se considerar neste caso, haver a excitação de algum átomo da amostra, liberando assim raios-x ou outras frequências de radiação, como UV, IR e até luz visível, a depender do ângulo e da energia transferida durante o choque. Outros subprodutos de uma possível transferência de energia são os elétrons secundários, gerados como produto da ionização de um átomo na amostra [15].

O nome secundário advém do fato de que estes elétrons são gerados por outras partículas (íons, elétrons, fótons) com energia suficiente para exceder o potencial de ionização do átomo.

Outros tipos de subprodutos do espalhamento inelástico são os fônons e elétrons Auger, estes últimos comumente verificados na técnica de Espectroscopia Mössbauer [82, 83], que são elétrons do núcleo interior, i.e., que não são da camada de valência, que são removidos e elétrons de camadas superiores o substituem, liberando assim energia. Quando esta energia é absorvida por outro elétron de camada superior e ele acaba sendo expelido, este elétron é chamado elétron Auger.

Voltando aos elétrons secundários, eles estão entre os mais abundantes e geralmente possuem baixa energia (menor que 50 eV). São eles os responsáveis “pela construção do tipo de imagem mais comum na Microscopia Eletrônica de Varredura” [15].

Além de todos os tipos de elétrons e dos raios-X expelidos durante o espalhamento, pode ocorrer a excitação de um elétron na camada de valência de algum dos átomos, geralmente liberando um fóton no processo, conhecido como autoluminiscência [15].

Outra possibilidade, já dita anteriormente, é a excitação dos modos vibracionais da rede, os fônons, o que pode levar ao aquecimento da amostra. Tal grau de aquecimento depende diretamente da intensidade do feixe eletrônico incidente na amostra.

Todas as interações previamente descritas trazem informações acerca da amostra. Embora seja raro um microscópio conter detectores que cubram todos os tipos de informações disponíveis, leva-se em conta a maior quantidade possível de dados para que seja feita uma boa análise do experimento. Em relação à imagem, obviamente ela é dependente do tipo de detector utilizado.

Deve-se notar também o volume da interação dos elétrons com a amostra. A Figura 6.3 mostra as profundidades típicas de acordo com os tipos de interação envolvidos.

Figura 6.3 – Volume de interação e tipos de elétrons envolvidos nelas [15]

Sabe-se que quanto maior a voltagem do feixe, maior será seu volume de interação na amostra, mais que isso, quanto mais energético for o feixe, maior será a profundidade alcançada por ele na amostra [15].

Vê-se na figura anterior que elétrons secundários trazem informação relativa a camadas mais superficiais da amostra. Por outro lado, os elétrons retroespalhados trazem informações relativas a camadas mais profundas da amostra.

A Figura 6.3 indica que a faixa na qual os elétrons Auger penetram na amostra é de 1 nm, ao passo que os elétrons secundários tem penetração dez vezes maior, entretanto em amostras poliméricas recobertas com ouro, caso deste trabalho, este valor está entre 0,3 e 1 nm [84].

Por outro lado, elétrons de retroespalhamento, por sua maior energia, trazem informações de profundidades da ordem de micrômetros.

Por possuírem características diferentes, as informações contidas nos diferentes “tipos” de elétrons formam imagens com características distintas: os elétrons retroespalhados geram imagens com contraste topográfico e de composição e os elétrons secundários geram imagens topográficas [15].

Estes dois tipos de sinais podem ser isolados por meio de um detector segmentado e produzem imagens diferentes. Nas partes superiores da amostra, mais próximas aos detectores, observa-se que estas regiões aparecerão mais claras na imagem.

Quando a amostra é revestida com um filme condutor, haverá emissão de elétrons secundários do filme e das camadas adjacentes da amostra [15].

6.2.2. Preparação da amostra

Como este trabalho trata de polímeros, focar-se-á apenas na preparação de amostras poliméricas para a Microscopia Eletrônica de Varredura.

Geralmente na Microscopia Eletrônica de Varredura de polímeros, enfoca-se na superfície e em sua morfologia, e.g., no caso de blendas e da interação entre suas fases. Por tal motivo, a espessura da amostra não é fator relevante. De fato, o que é analisado é a superfície

de uma fratura frágil na blenda. No caso das amostras utilizadas neste trabalho, a fratura frágil foi efetuada após congelamento das blendas em nitrogênio líquido, conseguindo-se assim um “corte” reto, livre de deformações plásticas e que mantém a morfologia interna da blenda inalterada.

Como dito anteriormente, todas as amostras utilizadas neste trabalho foram recobertas em ouro, para tal pode-se utilizar algumas técnicas, como: a evaporação do metal e a metalização por sputtering. Tal camada deve ser extremamente fina (da ordem de poucos nanômetros), a fim de que não haja alterações na topologia e na morfologia da superfície de fratura, mas esta camada metálica deve ser espessa o suficiente para que se evite o acúmulo de cargas negativas na superfície da amostra através da condução destas cargas pelo filme metálico [15].

Um dos motivos pelo qual o ouro foi escolhido para o recobrimento da amostra, provém do fato de sua excelente interação com os elétrons secundários, a fim de conseguirem-se imagens topográficas de alta resolução. Caso o recobrimento da amostra não seja possível, basta que se diminua a voltagem do feixe eletrônico, porém há a possibilidade de que a resolução seja afetada [15].

Após ter sido concluída a preparação e metalização da superfície da amostra, elas são montadas sobre um suporte metálico e afixadas a ele por fitas de carbono.

6.3. Materiais utilizados

Para a obtenção das micrografias eletrônicas foi utilizado um MEV de tipo FEI Inspect S50, com feixes de elétrons de 5 e 10 kV e ampliações entre 5000 e 30000x.

Em relação às amostras, todas elas foram obtidas a partir de material extrudado e fraturadas em nitrogênio líquido.

6.4. Resultados e discussão

É importante frisar, antes do início da discussão das micrografias das blendas que, não foi feita uma conexão entre a morfologia aqui apresentada e as propriedades mecânicas por tratarem-se de CPs com processamentos distintos (extrusão versus injeção).

Logo, sem haver sido realizados as testes de MEV nas amostras injetadas, não se pode inferir acerca da relação entre a morfologia e as propriedades mecânicas, pois se assume que ela não permaneceu constante.

6.4.1. Blendas com base em PLA1

A Figura 6.4 traz duas micrografias de F01 (PLA1 puro). Nelas, pode-se observar a superfície da fratura criogênica a qual foram submetidas as amostras. Na Figura 6.4(b), nota-se um pequeno círculo, bem definido, na parte superior da imagem, além de algumas partes visivelmente mais claras, que são, provavelmente, devidas à diferença na topologia da amostra, com essas partes mais claras significando trechos mais altos da amostra.

Figura 6.4 –Micrografias do PLA1 puro;

Passando-se a análise às formulações F02 a F04, a Figura 6.5 mostra duas micrografias de cada uma destas blendas.

Iniciando-se por F02, Figuras 6.5 (a) e (b), não se percebe a existência de uma fratura simultânea das “gotas” da fase dispersa (PCL) e da matriz (PLA). Em ambas as micrografias verifica-se a presença de pequenos “buracos” e de “hemisférios” de PCL, o que pode indicar que a adesão entre as fases não foi grande. Nota-se também que a morfologia apresentada é bem fina e uniforme, com as gotas da fase dispersa (FD) pouco coalescidas, o que é esperado para misturas em que os índices de fluidez da matriz e do segundo componente são muito distintos e a FD é menos viscosa que a matriz [85, 86].

Figura 6.5 – (a) e (b) Micrografias de F02; (c) e (d) Micrografias de F03; (e) e (f) Micrografias de F04

Antes de prosseguir, é importante ressaltar que o processamento tem papel fundamental na morfologia apresentada pelas blendas. Fatores como a composição da blenda, a taxa de cisalhamento utilizada no processamento, a razão entre as viscosidades dos componentes, se há recozimento do material, tempo e temperatura de processamento têm grande influência na morfologia mostrada [20, 85, 86].

Neste trabalho, como dito anteriormente, as únicas variáveis modificadas foram a composição das blendas, com uso ou não de compatibilizantes, e a razão de viscosidade entre a matriz e a FD.

Analisando-se a morfologia apresentada por F03, vê-se que ela está muito semelhante a F02, apenas com uma pequena diferença no diâmetro da FD apresentada. Como pequena diferença entre as duas formulações, nota-se a presença, na fronteira entre as gotas da FD e a matriz, de pequenas ranhuras circulando-as.

Essas ranhuras, ou fendas, podem agir como concentradores de tensão, assim como duas gotas muito próximas, podendo haver impacto, desta maneira, nos resultados dos ensaios de tração e impacto.

Morfologia semelhante apresenta F04, com a diferença de que o aumento na quantidade de PCL ocasionou um pequeno marginal do diâmetro médio da FD em relação a F03, mas com maior desvio em relação à média. A Tabela 6.1 traz o diâmetro médio da FD apurado nas micrografias das blendas N/C com base em PLA1.

Tabela 6.1 – Diâmetro médio das “gotas” da fase dispersa nas blendas N/C com base em PLA1

Formulação	Diâmetro médio da FD (μm)
F02	$0,36 \pm 0,20$
F03	$0,66 \pm 0,28$
F04	$0,69 \pm 0,39$

Passando-se a análise às blendas baseadas em PLA1 e compatibilizadas com C1, nota-se em F05 uma dispersão bem fina, com uma morfologia aparentemente distinta das blendas N/C. A Figura 6.6(b) indica o que pode se tratar das gotas da FD sendo rompidas ao meio juntamente com a matriz, indicando um maior nível de compatibilização nessa blenda.

Figura 6.6 – (a) e (b) Micrografias de F05, em (b) foi utilizada ampliação de 25000x; (c) e (d) Micrografias de F06; (e) e (f) Micrografias de F07

Ainda na Figura 6.6(b), pode-se notar que há pequenas gotas dentro de alguns domínios da FD.

F06 apresenta morfologia similar a F05, com os domínios da FD tendo sido aparentemente fraturados em conjunção à matriz. Nota-se também que houve um aumento do diâmetro das gotas da FD em relação a F05.

Considerando-se F07, enquanto na Figura 6.6(e) é verificada a presença de alguns domínios fraturados, nota-se a presença de um grande número de buracos, que são predominantes na Figura 6.6(f), a julgar-se pela diferença na tonalidade associada à FD.

Os dados obtidos do diâmetro da FD neste conjunto de blendas estão na Tabela 6.2, a seguir.

Tabela 6.2 – Diâmetro médio da fase dispersa nas blendas de PLA1 em que C1 foi utilizado

Formulação	Diâmetro médio da FD (μm)
F05	$0,51 \pm 0,20$
F06	$0,72 \pm 0,34$
F07	$0,38 \pm 0,18$

Vendo os dados da tabela, observa-se que F06 possui o maior diâmetro da fase dispersa de PCL em PLA, ao passo que F07, apesar de possuir a maior quantidade de PCL entre as três blendas, apresentou os menores diâmetros da fase de PCL.

Considerando-se agora as blendas de PLA1 compatibilizadas com C2, nota-se que a morfologia de F08, especialmente na Figura 6.7(b), contempla a presença de uma quantidade menor dos ditos buracos e hemisférios da FD. Vê-se, mais claramente na Figura 6.7(b), que em alguns pontos é difícil definir a fronteira entre os domínios da matriz e da FD, que se apresenta de maneira bastante sutil.

F09, por outro lado, tem os domínios da matriz e da fase dispersa com fronteiras mais bem definidas, contudo a morfologia desta blenda apresenta traços interessantes. Vê-se com clareza na Figura 6.7(c), que, em alguns pontos, existe uma fase dispersa dentro da fase dispersa. Nota-se também que, na maioria dos casos, ambas as fases parecem ter sofrido a fratura ao mesmo tempo, o que pode indicar uma melhor aderência entre a FD e a matriz.

Figura 6.7 – (a) e (b) Micrografias de F18, em (b) foi utilizada ampliação de 25000x; (c) e (d) Micrografias de F19, em (d) foi utilizada ampliação de 5000x (e) e (f) Micrografias de F20, em (e) foi utilizada ampliação de 30000X

F10, por sua vez, apresenta uma morfologia diferente de F09, mais próxima a F08, com trechos nos quais é difícil visualizar uma fronteira clara entre as duas fases, como na parte inferior direita das Figuras 6.7 (e) e (f).

Por fim, a Tabela 6.3 traz o diâmetro médio da FD aferida nas blendas compatibilizadas com C2.

Tabela 6.3 – Diâmetro médio da fase dispersa nas blendas de PLA1 em que C2 foi utilizado

Formulação	Diâmetro médio da FD (μm)
F08	$0,45 \pm 0,19$
F09	$0,79 \pm 0,30$
F10	$0,42 \pm 0,23$

6.4.2. Blendas com base em PLA2

A Figura 6.8 traz uma micrografia obtida de F11 (PLA2 puro). Como é de se esperar, vê-se uma superfície lisa de fratura, embora existam pequenas falhas, aparentemente pequenos buracos, que podem ter sido originados durante o processamento, como bolhas.

Figura 6.8 - Micrografia de F12

Iniciando-se a análise das blendas N/C por F12, percebe-se que, especialmente na Figura 6.9(a), não ter havido uma dispersão uniforme da FD, posto que há uma faixa em que pode ser vista apenas a matriz.

Figura 6.9 - (a) Micrografia de F12; (b) Micrografia de F13; (c) Micrografia de F14;

Em relação à fase dispersa, verifica-se a existência de uma morfologia bastante fina, com a presença de muitos pequenos “grãos”.

F13 revela uma morfologia bastante próxima a de F12, embora se verifiquem em alguns trechos uma possível zona em que houve a fratura das gotas juntamente com a matriz, com fronteiras entre as fases pouco distinguíveis.

De maneira oposta, F14 mostra uma morfologia completamente diferente das outras formulações N/C, com fronteiras entre fases claramente visíveis. Nota-se, especialmente, a existência de sulcos, ou ranhuras, definindo essa fronteira. Percebe-se também que o diâmetro da FD cresceu de maneira abrupta na comparação com as outras duas blendas, conforme Tabela 6.4.

Tabela 6.4 – Diâmetro médio da fase dispersa nas blendas de PLA2 N/C

Formulação	Diâmetro médio da FD (μm)
F12	$0,40 \pm 0,16$
F13	$0,48 \pm 0,32$
F14	$1,15 \pm 0,81$

Destaca-se na tabela o grande desvio nos diâmetros da FD observados, especialmente em F13 e F14, onde este valor chega a dois terços da média aferida. Isto pode ser observado nas micrografias, pois existe uma distribuição bastante larga dos diâmetros da FD.

Analisando-se as blendas com base em PLA2 que C1 foi utilizado, vê-se que F17 apresenta uma morfologia completamente distinta de todas as outras previamente apresentadas, com visível fratura das gotas da FD. Apresenta-se também a fronteira entre as fases de maneira clara, mas, em geral, sem um relevo aparente entre elas, como os sulcos apresentados por F14.

Voltando-se a F15, vê-se que, de maneira semelhante as gotas parecem ter sido fraturadas juntamente com a matriz, embora ainda haja alguns “hemisférios” superiores das gotas da FD presentes.

F16, por sua vez, mostra certa diferença entre as duas micrografias, conforme Figuras 6.10 (c) e (d). Em uma delas há a clara presença de buracos, indicando pouca interação entre as fases. Por outro lado, a outra micrografia mostra uma morfologia mais próxima a F15, com algumas gotas fraturadas.

Figura 6.10 – (a) e (b) Micrografias de F15; (c) e (d) Micrografias de F16; (e) e (f) Micrografias de F17, ambas ampliadas 10000x

A Tabela 6.5, por fim, mostra os diâmetros médios da FD verificados para este conjunto de blendas.

Tabela 6.5 – Diâmetro médio da fase dispersa nas blendas de PLA2 em que C1 foi utilizado

Formulação	Diâmetro médio da FD (μm)
F15	$0,59 \pm 0,21$
F16	$0,84 \pm 0,35$
F17	$1,78 \pm 0,88$

Passando-se a análise às blendas com base em PLA2 e compatibilizadas com C2, vê-se que F18 e F19 apresentam morfologias semelhantes, com aparentes fraturas da FD conjuntamente à matriz, o que pode demonstrar boa aderência entre ambas as fases.

Vê-se também que a fronteira entre o domínio da FD e a matriz está bem definida, mas sem apresentar sulcos ou ranhuras significativas, como em F14.

Já em F20, verifica-se uma coalescência maior das gotas da FD, assim como uma distribuição um pouco mais larga de seus diâmetros. Em geral, a morfologia se assemelha à de F18 e F19, mas neste caso, existe a dificuldade em estabelecer as fronteiras em alguns domínios da FD.

Os dados da Tabela 6.6 contêm os dados referentes ao diâmetro das gotas da FD nas três blendas baseadas em PLA2 e compatibilizadas com C2.

Tabela 6.6 – Diâmetro médio da fase dispersa nas blendas de PLA2 em que C2 foi utilizado

Formulação	Diâmetro médio da FD (μm)
F18	$0,69 \pm 0,21$
F19	$0,82 \pm 0,26$
F20	$1,12 \pm 0,64$

Analisando os dados referentes ao diâmetro das fases dispersas em todas as blendas, nota-se que as formulações baseadas em PLA1 possuem valores desta quantidade, na média, inferiores. A explicação para tal comportamento reside na razão entre as viscosidades dos componentes da blenda. Enquanto o PLA1 tem MFI calculado em 7.5 g/10 min., tanto o PLA2 quanto o PCL possuem MFI de cerca de 28g/ 10 min. Grandes diferenças na viscosidade entre os componentes da blenda levam a uma dispersão bastante fina no caso em

que o componente disperso é menos viscoso que a matriz. Se as viscosidades foram semelhantes, a distribuição será uniforme, não necessariamente fina [85, 86].

Figura 6.11 – (a) e (b) Micrografias de F18; (c) e (d) Micrografias de F19; (e) e (f) Micrografias de F20

7. Propriedades Mecânicas

Neste capítulo serão abordadas as técnicas de caracterização puramente mecânica dos materiais, ou seja, os ensaios de tração e impacto. Com fim de facilitar o entendimento do leitor, as partes contendo a fundamentação teórica e metodologia utilizada em ambos os ensaios estão separadas em diferentes seções, contudo os resultados serão analisados em conjunto.

É importante ressaltar que por não se tratar de um teste puramente mecânico, uma que a variação da temperatura tem papel fundamental, os ensaios das propriedades termomecânicas (DMTA) serão mostrados conjuntamente com a análise de DSC dos materiais.

7.1. Fundamentos Teóricos

7.1.1. Ensaio de Tração

Sabendo-se que a seleção dos materiais envolvidos em grande parte dos projetos passa por suas propriedades mecânicas, sendo uma das principais a resistência à tração, a medição destas características é de fundamental importância.

Tal escolha é baseada na comparação de tais propriedades mecânicas, que podem ser modificadas por meio de blendas e do acréscimo de aditivos como, plastificantes, cargas, etc. [15].

Os resultados dos ensaios de tração são apresentados sob a forma de uma curva tensão versus deformação, que se encontra na Figura 7.1, abaixo.

Figura 7.1 - Curva tração versus deformação de uma amostra de PLLA

Aqui um aparte, pode-se representar a deformação sofrida pela amostra tanto em unidades percentuais, quanto em unidades adimensionais, os cálculos dos dois tipos de deformação estarão mais adiante, mas ao decorrer deste trabalho optou-se por explicitar os resultados em %.

Voltando-se à metodologia dos ensaios, é feita uma solicitação em forma de tração sobre o material testado e sua resposta a tal solicitação é a tensão necessária para que haja a deformação correspondente.

Geralmente os ensaios são efetuados à velocidade e temperatura constantes, pois a alteração destes parâmetros implicaria em diferentes resultados, e.g., é mais fácil que um material se quebre se a exigência à qual ele for submetido se der de maneira muito rápida (o contrário também é válido), ou se o ensaio for conduzido a temperaturas muito baixas, conforme Figura 7.2, adiante.

Figura 7.2 – Efeito da temperatura durante o ensaio de tração, neste caso o ensaio é do acetato de celulose, adaptado de: [87]

7.1.1.1. Máquina de Ensaio

Inicialmente, deve-se dizer que o nome do equipamento no qual se dão os testes de tração é: “Máquina Universal de Ensaio”.

Este equipamento consiste de uma travessa fixa e uma móvel, nas quais as extremidades do CP são afixadas por meio de garras, conforme esquema da Máquina mostrado na Figura 7.3, mais adiante; também há um extensômetro, que é o aparato que mede a deformação da amostra de maneira precisa.

Figura 7.3 – Esquema da Máquina Universal de Ensaio, de: [88]

À travessa móvel se acopla uma célula de carga, que pode ter diversas capacidades, de 0,5kN a 50kN. O objetivo da célula de carga é registrar a resistência das amostras durante o teste.

Para o gráfico tensão versus deformação, a carga aplicada é convertida em Pascals (Pa ou N/m^2), usada em Física como uma unidade de pressão, mas aqui este tipo de unidade é utilizada para padronizar os testes, assim sendo, divide-se a carga aplicada em Newtons pela área de seção central do CP, detalhes maiores serão dados adiante..

Tal padronização dos resultados visa facilitar a comparação dos seus resultados de tração, informando assim a resistência por unidade de área do material, o que exclui qualquer diferença inerente ao tamanho do CP, como sua espessura, tamanho, etc.

Por fim, deve-se dizer que as células de carga utilizadas devem ter precisão de, no mínimo, 99%. Esta foi outra medida para que se assegurasse a padronização dos resultados.

7.1.1.2. Definição dos parâmetros

A tensão de tração (σ_T) é definida pela razão entre a força de tração (F) e a área da seção (A_0) transversal do CP, e deve ser expressa em MPa (Mega Pascal), sendo matematicamente representada por [15]:

$$\sigma_T = \frac{F}{A_0}$$

A resistência nominal à tração é a máxima tração suportada pelo CP durante o ensaio. Neste trabalho, em todas as blindas, a tensão máxima se deu no ponto de escoamento, portanto, a convenção aqui usada é de se chamar tal ponto de limite de escoamento do material.

Definir-se-á agora o conceito de deformação, para isso é necessário ter conhecimento do comprimento original da região do CP sobre a qual haverá a deformação, comenta-se sobre isso na seção, que trata especificamente do CP. Tal comprimento inicial se denomina L_0 , por outro lado, L é a elongação sofrida pelo CP quando solicitado sob tração. Calcula-se a elongação percentual de acordo com a equação abaixo, contudo se não houver a multiplicação por 100, ter-se-á a elongação adimensional do CP.

$$\Delta L = \left(\frac{L - L_0}{L_0} \right) \times 100 \quad (9-1)$$

Comumente se expressam as propriedades de tração levando-se em conta a área transversal inicial do CP. Contudo, em casos de grandes elongações e/ou empescoamento, recomenda-se usar a área transversal real (após a elongação). Na Figura 7.4, temos um exemplo de CP “empescoado”.

Figura 7.4 - Corpo de prova “empescoado”, adaptado de: [89]

Por fim, abordar-se-á o conceito de módulo de elasticidade, ou Módulo de Young, designado pela letra **E**.

O módulo de elasticidade é a grandeza que define a rigidez à tração exibida pelo material testado. Calcula-se **E** da seguinte maneira [15]:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (9-2)$$

Onde σ é a tensão suportada pelo material e ϵ é a elongação adimensional sofrida pelo CP. No caso deste trabalho, por obedecerem à Lei de Hooke (ou muito próximos a ela), todos os valores de **E** foram calculados da maneira descrita pela equação (9-2).

Para materiais que não se comportam linearmente até o limite de escoamento, há outros métodos que podem ser utilizados, como o limite de proporcionalidade, o limite elástico e o módulo recente, mas não serão dados mais detalhes acerca destes métodos.

7.1.2. Teste de impacto

Os testes de impacto têm como principal objetivo apontar a habilidade de um material polimérico em resistir a impactos.

Para usos gerais, a habilidade do material em suportar impactos é de fundamental importância para seu sucesso.

Embora a propriedade de resistência, ou tenacidade ao impacto seja amplamente considerada na escolha do material, as medidas de tal propriedade são, de certa maneira, pouco confiáveis, pois existem diversas variáveis que podem mudar ou comprometer os resultados dos testes, tais quais: a temperatura na qual o ensaio é conduzido, a força do impacto, a velocidade do impacto, a geometria do corpo de prova (CP), e outras condições externas como, por exemplo, a humidade do ar [15].

Todas essas variáveis afetam decisivamente o resultado dos ensaios, embora haja um grande número de normas que os ditam.

Apesar das ressalvas acima feitas, tais testes fornecem uma boa base de escolha dos materiais e, usualmente, são retirados e ensaiados CPs do produto final, atestando o desempenho do material na forma do produto moldado.

Para as medidas de impacto, são geralmente utilizados CPs entalhados, como o da Figura 7.5. O objetivo do ensaio é que se meça a energia necessária para que este entalhe se propague, causando a ruptura do material

Figura 7.5- Corpo de prova para um ensaio de impacto, de: [90]

Tal qual a Mecânica da Fratura, que calcula o tamanho máximo que uma trinca pode ter para que agüente uma solicitação, ou vice-versa, os entalhes visam diminuir a tensão de ruptura do material, agindo como um concentrador de tensão. Ao impactar-se um pendulo contra o CP, tem-se a situação mais extrema de solicitação mecânica do material. Assim pode-se avaliar, de fato, a resistência do material e quanta energia é necessária para fratura-lo.

Neste trabalho, o tipo de teste feito foi o impacto IZOD, de acordo com a norma ASTM D256-10 [91], o que significa que há um martelo acoplado a um pêndulo, o qual pode ter sua energia de impacto regulada, entretanto, maiores detalhes sobre a metodologia do teste serão dados na sequência do texto.

7.1.2.1. Alguns parâmetros que afetam os testes de impacto

Dentre os parâmetros que podem afetar os resultados dos testes, alguns serão destacados: temperatura, processamento, velocidade do impacto, grau de cristalinidade e MM e espessura do CP [15].

7.1.2.1.1. Temperatura

As temperaturas têm importante papel nos testes de impacto, já que, em geral, os materiais (metais, cerâmicas, polímeros) tendem a ficar frágeis a baixas temperaturas. Isto significa, obviamente, menor resistência ao impacto. A Figura 7.6 ilustra este tipo de comportamento para alguns materiais.

Figura 7.6 – Resistência ao impacto versus temperatura do ensaio para três tipos de polímeros, adaptado adaptado de:[92]

Assim como temperaturas mais baixas tendem a deixar os plásticos mais frágeis, a temperaturas mais altas, acima de T_g , por exemplo, as cadeias moleculares da fase amorfa ganhariam mobilidade e dissipariam os impactos com maior facilidade.

Outro fator ao qual a temperatura está relacionada é ao processo de relaxamento (ou condicionamento) da temperatura do CP à temperatura ambiente. Este procedimento é adequado aos CPs moldados, antes que se faça o entalhe.

7.1.2.1.2. Processamento

Além da temperatura, o método de processamento da amostra (a temperatura está relacionada ao processamento) também faz uma grande diferença nos resultados.

Supondo que o material tenha sido processado a uma temperatura muito alta, há a possibilidade de que tenha havido algum tipo de decomposição térmica, diminuindo, por conseguinte, sua resistência ao impacto.

Por tal razão, é sempre recomendável fazer uma análise termogravimétrica do material antes de processá-lo.

7.1.2.1.3. Orientação molecular

A orientação molecular presente na amostra pode afetar os resultados de maneira a criar anisotropia nas resistências ao impacto. O processo de orientação molecular se dá ao estirar-se um filme ou fibra polimérica.

Ao passar por este processo, o material passa a ser mais resistente na direção em que as fibras estão orientadas, e mais frágil nas outras direções.

7.1.2.1.4. Grau de cristalinidade e massa molar

Estes fatores afetam as medidas do teste da seguinte maneira: quanto menor a MM, menor será a resistência ao impacto.

Em relação ao grau de cristalinidade, polímeros muito cristalinos tendem a ser menos resistentes também, posto que estes têm menor quantidade de fase amorfa, que é a parte que absorve os impactos com mais eficiência, por ter maior mobilidade.

7.2. Materiais e métodos utilizados

7.2.1. Metodologia dos ensaios

7.2.1.1. Ensaio de Tração

As normas vigentes mais importantes para os ensaios de tração em polímeros são a ASTM D638 e ISO 527-1, tais metodologias são adequadas à determinação das propriedades de plásticos reforçados e não reforçados, rígidos e semirrígidos [15].

Segundo as normas, os CPs podem ser obtidos de diversas maneiras, como: moldagem por injeção, placas moldadas por compressão, chapas extrudadas, etc. [93]. Obviamente é necessário que os CPs sejam obtidos da maneira mais homogênea possível.

De acordo com as normas, um mínimo de 5 CPs de cada tipo de formulação/amostra, é exigido para os ensaios de tração.

Posto que as propriedades mecânicas dos polímeros podem variar de acordo com a maneira pela qual os CPs ficam armazenados, a norma ASTM D638 [93] cita que as amostras devem ser armazenadas à temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade de $50 \pm 5\%$ por, pelo menos 40 horas antes do ensaio, sendo este efetuado nas mesmas condições do armazenamento.

7.2.1.1.1. Corpos de prova

A Figura 7.7, na sequência, tem o esquema de um típico CP utilizado nos ensaios de tração.

Figura 7.7 - Corpo de prova para um ensaio de tração de tipo I [93], os valores estão em mm, de: [94]

Foi este tipo de CP que foi utilizado nas medidas efetuadas neste trabalho. A região onde ocorre a deformação é a que corresponde a 57 mm na figura.

7.2.1.1.2. O ensaio

Após o CP ter suas extremidades afixadas às travessas, tem início o ensaio de tração. A taxa e a velocidade da deformação são controladas pelo mecanismo de direcionamento, enquanto o controle da tensão exercida é feito pela célula de carga, que também registra essa tensão. A Figura 7.8 mostra um esquema do dispositivo de tração.

Para medir-se a deformação sofrida pela amostra, pode ser utilizado um extensômetro, cujo uso pode ser bastante diversificado, como em medições de elongações de ruptura, de elongação no escoamento e de módulo elástico. Para o caso em que haja deformações acima de 100%, usa-se medir o deslocamento das travessas diretamente.

Figura 7.8 – Esquema simplificado da Máquina Universal de Ensaios, adaptado de: [95]

7.2.1.1.3. Velocidade do ensaio

A velocidade do ensaio está, geralmente, especificada nas normas técnicas, a se depender do tipo de polímero e da geometria do CP usado.

Se a velocidade do ensaio não estiver especificada, deve-se fazer com que o CP se rompa num tempo entre 30s e 5 min. [88].

7.2.1.2. Teste de Impacto IZOD

A norma ASTM D256-10 [91], usada nos ensaios aqui apresentados, demanda que os CPs devam ser entalhados, para que se tenha um ponto concentrador de tensão na ponta do entalhe, a fim de promover uma fratura frágil no CP.

A máquina de testes é constituída de um pêndulo, do equipamento de registro de energia de impacto (“friction pointer”) e da base sobre a qual o CP é fixado, além, é claro, do martelo que efetua o impacto. Tal martelo pode ser substituído de acordo com as necessidades do teste, explica-se: há vários pesos padrões para que se gere a velocidade desejada no momento do impacto, velocidades também padronizadas. O martelo deve ser escolhido de tal maneira a que a energia do impacto fique abaixo de 85% da capacidade do pêndulo [91].

Logo, se a energia nominal do pêndulo for de 10J, a energia do impacto deve ser de, no máximo, 8,5J, caso isto não ocorra, o martelo deve ser trocado.

Vê-se na Figura 7.9 que, neste tipo de ensaio, o CP é afixado verticalmente na máquina de testes, com o entalhe voltado para a direção do impacto.

Figura 7.9 - Equipamento utilizado nos ensaios de impacto do tipo IZOD, adaptado de: [96]

Os CPs são geralmente injetados, mas também podem ser obtidos por usinagem de placas planas.

Os entalhes são feitos através de usinagem do tipo fresa, obedecendo sempre aos estritos padrões ditados pela norma, como: profundidade, ângulo de abertura e raio de extremidade do entalhe.

As medidas padrões ditadas pela ASTM para o CP estão na Figura 7.10, os valores correspondentes estão em mm. A espessura do CP deve ser de, no mínimo, 3mm e R, o raio de curvatura do entalhe, deve ser de $0,25 \pm 0,05$ mm.

Figura 7.10 – Medidas padrão para corpos de prova em ensaios de impacto do tipo IZOD, adaptado de:
[91]

O primeiro passo para se iniciar o ensaio é zerar a escala de energia, para tal, posiciona-se o pêndulo a uma altura padrão e ele é liberado. O registrador deve indicar zero, ou então o valor de energia indicado deve ser deduzido da energia de impacto registrada nos testes.

Então se fixa o CP em sua posição na base do equipamento, com o entalhe voltado para o lado do impacto, posiciona-se o pêndulo e tem-se o início do teste.

Tendo-se seguido o procedimento de se deduzir uma possível energia residual registrada pelo aparelho, calcula-se a resistência ao impacto IZOD dividindo-se o valor da energia de impacto obtida pela espessura do CP, preferencialmente em unidades do Sistema Internacional, embora o Sistema Imperial também possa ser usado, o que dá resultados em J/m.

Alternativamente, pode-se dividir a energia pela área da seção transversal no entalhe, o que dá resultados em J/m^2 . Este trabalho deu preferência ao primeiro método de cálculo.

7.2.2. Materiais utilizados

Para a obtenção das curvas tração versus deformação foi utilizado um aparato do tipo Instron 5569, com software de análise Merlin.

Foram utilizados corpos de prova do tipo I, com célula de carga de 5kN e velocidade de ensaio de 5mm por minuto.

Para os testes de impacto foram utilizados corpos de prova para no padrão da norma ASTM D256-10 [91], com medidas de 64 x 12,7 x 3,2 mm (comprimento, largura e espessura, respectivamente). A profundidade do material abaixo do entalhe possuía 10,16 mm em todos os casos.

Em todos os testes, o pêndulo usado foi o de 1J e a energia residual, em todos os casos, foi de 0,001 J. Os resultados apresentados referem-se à média dos resultados dos 10 CPs testados para cada tipo de formulação.

7.3. Resultados e discussão

7.3.1. PLA Puro

Ambas as amostras apresentaram comportamentos semelhantes durante os testes de tração, com alta tensão no escoamento (σ_y), pouca ductilidade, módulos elásticos e resistência ao impacto de mesma magnitude, conforme Tabela 7.1.

Tabela 7.1 - Resultados dos ensaios de tração dos dois tipos de PLA

Material	σ_y (MPa)	σ_r (MPa)	E (GPa)	El. de ruptura (%)	Energia de impacto (J/m)
PLA1 (F01)	63,15 $\pm$ 1,05	54,26 $\pm$ 2,21	2,48 $\pm$ 0,09	4,97 $\pm$ 1,24	28,48 $\pm$ 2,0
PLA2 (F11)	58,07 $\pm$ 2,66	53,16 $\pm$ 4,59	2,42 $\pm$ 0,08	2,81 $\pm$ 0,34	26,44 $\pm$ 1,8

Verifica-se uma pequena diferença a favor do PLA1 em todas as propriedades, elas podem ser devidas à maior massa molar do PLA1.

Abaixo, a Figura 7.11 mostra as propriedades de elongação na ruptura e resistência ao impacto das amostras de PLA puro:

Figura 7.11 - Gráfico comparativo entre as duas formulações de PLA puro.

Por fim, analisando-se o conjunto dos dados da tabela, vê-se que PLA1 mostrou-se mais dúctil em relação a PLA2, possuindo ainda maiores limites de escoamento e de resistência (σ_r). Embora haja algumas diferenças entre os dois tipos de PLA, os valores estão de acordo com o encontrado na literatura [40], exceção à resistência ao impacto, pouco superior.

7.3.2. Blendas de PLA1

A análise das blendas baseadas em PLA1 será iniciada pelas formulações não compatibilizadas (N/C), seguindo-se das blendas compatibilizadas com C1 e C2. Na sequência, será feita uma comparação de desempenho entre todas as formulações com base em PLA1, apontando-se possíveis efeitos dos compatibilizantes e da quantidade de PCL no desempenho das blendas.

A Figura 7.12(a) põe lado a lado os valores das tensões no escoamento (σ_y) alcançadas por cada uma das formulações N/C. Já a Figura 7.12(b), por outro lado, correlaciona as propriedades de resistência ao impacto e elongação na ruptura. Estes são dados de extrema importância, uma vez que essas duas propriedades são consideradas pontos fracos do PLA.

Neste tipo de gráfico, a combinação desejável das duas propriedades encontra-se na parte superior direita da representação, significando uma alta tenacidade aliada a uma alta ductilidade.

Figura 7.12 – (a): Tensões no escoamento para as formulações 1 a 4; (b): Elongações na ruptura e resistências ao impacto para as formulações 1 a 4.

Na Figura 7.12(a) percebe-se um leve aumento na tensão no escoamento suportada por F02 em relação a F01 e uma posterior queda desta propriedade conforme se aumenta a quantidade de PCL nas blendas.

Analisando-se a Figura 7.12(b) vê-se que há uma pequena queda na resistência ao impacto de F02 em relação ao PLA1 puro (F01), contudo, ao adicionar-se mais PCL às formulações, observou-se um aumento considerável tanto da ductilidade quanto na tenacidade das blendas.

Os dados obtidos nos ensaios de tração e impacto das formulações N/C com base em PLA1 encontram-se na Tabela 7.2, abaixo.

Tabela 7.2 - Resultados dos ensaios de tração e impacto nas formulações N/C com base em PLA1

Formulação	σ_y (MPa)	E (GPa)	σ_r (MPa)	El. de ruptura. (%)	Energia de Impacto (J/m)
F01	$63,15 \pm 1,05$	$2,48 \pm 0,09$	$54,26 \pm 2,21$	$4,97 \pm 1,24$	$28,48 \pm 2,0$
F02	$63,39 \pm 1,38$	$2,53 \pm 0,07$	$52,11 \pm 2,97$	$8,18 \pm 2,98$	$27,19 \pm 1,9$
F03	$56,46 \pm 0,79$	$2,36 \pm 0,04$	$37,59 \pm 6,71$	$16,83 \pm 3,70$	$34,22 \pm 1,9$
F04	$51,11 \pm 0,37$	$2,14 \pm 0,02$	$28,71 \pm 0,78$	$25,03 \pm 3,12$	$46,04 \pm 2,9$

Comparando-se os resultados com F01, percebem-se amplos ganhos em ductilidade e resistência ao impacto, sem que haja grande perda na resistência à tração e módulo elástico.

Focando-se no uso como stent, as propriedades verificadas, como a maior ductilidade, facilitariam a inflação a frio do stent, i.e., abaixo da T_g do PLA, o que é altamente desejável, pois reduz a chance de falha do material nesta condição.

A Figura 7.13(a) mostra a tensão no escoamento alcançada pelas blendas em que foi utilizado C1. É importante recordar-se de que F05, F06 e F07 possuem quantidades crescentes de PCL em sua composição, 5, 10 e 20% em massa, respectivamente, e que a quantidade de compatibilizante é mantida fixa em 5% em todos os casos. Já a Figura 7.13(b) mostra os valores de resistência ao impacto e de elongação na ruptura atingidos pelas blendas.

Figura 7.13 – (a): Tensão no escoamento das três blendas em que C1 foi utilizado; (b): Elongações na ruptura e resistências ao impacto para as formulações 5 a 7

A primeira coisa a que se atenta é a quantidade de deformação suportada por F05 na comparação com as outras blendas. Outro ponto a ser destacado é que o acréscimo de PCL às blendas surtiu um efeito oposto àquele visto anteriormente nas formulações N/C, a adição de PCL não aumentou a ductilidade das misturas, muito pelo contrário.

Observou-se também uma grande queda desta propriedade ao aumentar-se a concentração de PCL de 5 para 10%, contudo a elongação máxima suportada voltou a aumentar com a passagem da concentração para 20% de PCL, conforme dados da Tabela 7.3.

Em relação à resistência ao impacto, observou-se que as blendas com maior quantidade de PCL em sua formulação apresentaram uma maior tenacidade, destacadamente superior às blendas N/C com a mesma porcentagem em massa de Policaprolactona.

Tabela 7.3 - Resultados dos ensaios de tração e impacto nas blendas compatibilizadas com C1 e base em PLA1

Formulação	σ_y (MPa)	El. na ruptura (%)	σ_r (MPa)	E (GPa)	Energia de impacto (J/m)
F05	$35,88 \pm 0,76$	$107,86 \pm 25,62$	$25,71 \pm 0,71$	$1,87 \pm 0,06$	$38,97 \pm 2,5$
F06	$32,17 \pm 0,44$	$36,38 \pm 3,37$	$24,35 \pm 0,26$	$2,15 \pm 0,05$	$48,94 \pm 2,0$
F07	$26,56 \pm 0,62$	$45,77 \pm 9,77$	$22,52 \pm 0,51$	$1,88 \pm 0,04$	$65,75 \pm 3,8$

Fazendo-se a análise dos dados da tabela, vê-se que há um significativo aumento no módulo elástico entre as concentrações de 5 e 10% de PCL, voltando-se ao patamar inicial para a blenda que contém 20% de PCL, este comportamento será discutido adiante.

Percebe-se também uma queda muito acentuada do “limite de escoamento” na comparação com as blendas N/C, comportamento que se acentua com maior a quantidade de PCL presente nas blendas.

Nota-se também que F05 apresentou uma grande inconsistência nos dados referentes à elongação máxima suportada, o que se configura em um fato altamente inadequado à utilização como implante, posto que uma falha inesperada pode ser fatal dentro de um órgão como o coração. Para ter-se ideia da inconsistência de F05, as amostras testadas variaram entre 78 e 145% de elongação suportada logo, para que se evitem problemas com este material, seria adequado estabelecer um grande fator de segurança em caso de uso como stent e/ou um maior controle no processo de fabricação do material.

Apesar dessa inconsistência nos dados de ductilidade apresentados por F05, destaca-se que as outras propriedades medidas apresentaram uma grande constância nas aferições.

Passando-se agora a análise às blendas de PLA1 compatibilizadas com C2, vê-se um comportamento mecânico mais próximo àquele apresentado pelas formulações compatibilizadas com C1; o acréscimo de PCL à mistura, além de diminuir o “limite de escoamento”, também diminui a ductilidade da blenda, até certo limite, conforme Figura

7.14(b). Comportamento semelhante também é visto nos testes de impacto, onde é verificada uma diferença bastante significativa entre a tenacidade das blendas, conforme a quantidade de PCL cresce nas formulações.

Figura 7.14 – (a): Gráfico tensão no escoamento x concentração de PCL das blendas compatibilizadas com C2 de PLA1; (b) Elongações na ruptura e resistências ao impacto para as formulações 8 a 10.

Vê-se que assim como nas blendas compatibilizadas com C1, há uma enorme queda na ductilidade passando-se da concentração de 5 para 10% em massa de PCL. Assim como no caso anterior, também se percebe um leve aumento na ductilidade quando há 20% de PCL na blenda.

A Tabela 7.4 mostra os principais dados relativos ao comportamento mecânico das formulações 8, 9 e 10.

Tabela 7.4 - Propriedades mecânicas das blendas compatibilizadas com C2 e com base em PLA1

Formulação	σ_y (MPa)	El. na ruptura (%)	σ_r (MPa)	E (GPa)	Energia de impacto (J/m)
F08	$44,57 \pm 0,89$	$109,12 \pm 19,48$	$26,73 \pm 0,92$	$2,33 \pm 0,04$	$35,41 \pm 1,8$
F09	$41,42 \pm 0,67$	$29,53 \pm 1,85$	$27,89 \pm 0,69$	$2,19 \pm 0,03$	$42,50 \pm 3,1$
F10	$30,03 \pm 0,43$	$31,16 \pm 2,43$	$23,32 \pm 0,66$	$1,79 \pm 0,03$	$58,87 \pm 5,0$

Os dados contidos na Tabela 7.4 mostram que, em relação ao módulo elástico, essas três formulações seguem aproximadamente o mesmo comportamento apresentado pelas blendas N/C, com esta propriedade caindo com o acréscimo de PCL.

Percebe-se também que as tensões no escoamento, na comparação com as blendas em que C1 foi utilizado, se mostraram superiores nos três casos, embora haja uma queda bastante abrupta desta propriedade entre as blendas com 10 e 20% de PCL.

7.3.2.1. Análise comparativa das blendas obtidas a partir do PLA1

Comparando-se as dez formulações com base em PLA1, chega-se a algumas conclusões:

- O acréscimo de PCL à mistura diminui a tensão máxima suportada pelas blendas
- O módulo elástico decresce com o aumento da concentração de PCL, à exceção das blendas compatibilizadas com C1
- Quando compatibilizadas, as misturas atingem o pico ductilidade quando o PCL se encontra em menor concentração, ou seja, 5%
- O uso dos compatibilizantes nas formulações torna as falhas dos materiais “mais previsíveis”, uma vez que se observou que a tensão necessária para deformá-los tem pequeno decréscimo e mantém-se em um patamar estável por certo período, ao passo que nas blendas N/C a quebra acontece repentinamente, conforme Figura 7.15. Este mesmo comportamento foi verificado em todas as blendas compatibilizadas ou não.

Figura 7.15 – Curvas tração versus deformação de F03 e F07

- O uso de compatibilizantes reduz expressivamente o limite de escoamento das blendas, ao passo que aumenta consideravelmente sua ductilidade, especialmente a baixas concentrações de PCL.

- Isto pode ocorrer, pois o PCL e o PLA são parcialmente imiscíveis e o compatibilizante, que possui Policaprolactona em sua composição, parece facilitar a miscigenação entre os componentes da blenda em baixas concentrações de PCL. Por outro lado, parece haver a “saturação” do PCL na mistura acima de 5% em massa de concentração, tanto que na maior concentração testada de PCL (20%), ocorre a volta do aumento da ductilidade, como é de se esperar da mistura entre os dois componentes da blenda.
- Assim sendo, os compatibilizantes parecem ter eficácia limitada dentro das blendas, “compatibilizando” o equivalente à sua própria massa de PCL.
- Comportamento distinto foi observado nos testes de impacto, nos quais a adição de Policaprolactona às blendas aumentou de maneira expressiva a tenacidade apresentada.
- Cruzando-se os dados destes dois tipos de testes para todas as blendas com base em PLA1, tem-se um gráfico que permite a análise da evolução destas duas propriedades em relação a F01, conforme Figura 7.16.

Figura 7.16 – Gráfico de elongação na ruptura versus tensão no escoamento para todas as blendas baseadas em PLA1

7.3.3. Blendas de PLA2

Como anteriormente, a análise será iniciada pelas formulações N/C das blendas de PLA2 e, posteriormente, proceder-se-á à análise das formulações compatibilizadas e se dará a comparação entre as blendas com base em PLA2.

Em um segundo momento, para terminar a análise dos dados obtidos a partir dos ensaios de tração, será comparado o desempenho das blendas de PLA1 com as PLA2.

O início das análises se dará pelas blendas N/C e, prontamente, observa-se que o acréscimo de PCL à mistura praticamente não afetou as propriedades mecânicas das blendas, já que tanto os limites de escoamento quanto a ductilidade e a resistência ao impacto tiveram modificações marginais em relação ao PLA2 puro (F11), sempre dentro do desvio experimental das medidas, conforme Tabela 7.5, abaixo.

Tabela 7.5 - Resultados dos ensaios de tração nas blendas N/C e base em PLA2

Formulação	σ_y (MPa)	El. na ruptura (%)	σ_r (MPa)	E (GPa)	Energia de impacto (J/m)
F11	$58,07 \pm 2,66$	$2,39 \pm 0,06$	$53,16 \pm 4,59$	$2,42 \pm 0,08$	$26,44 \pm 1,8$
F12	$59,31 \pm 1,79$	$4,44 \pm 0,38$	$50,09 \pm 1,59$	$2,25 \pm 0,05$	$25,00 \pm 1,2$
F13	$59,54 \pm 0,66$	$5,74 \pm 0,16$	$47,73 \pm 0,62$	$2,63 \pm 0,03$	$25,50 \pm 1,2$
F14	$54,92 \pm 0,86$	$5,95 \pm 2,24$	$43,34 \pm 2,36$	$2,37 \pm 0,04$	$32,60 \pm 2,1$

Focando-se na resistência ao impacto, é importante notar que, apesar de todos os valores estarem dentro do desvio experimental em relação a F11, em F14 os valores estão fora desta margem em relação a F12 e F13, verificando-se assim um ganho real em ductilidade da blenda com 20% de PCL.

Figura 7.17 – (a): Tensão no escoamento das três blendas N/C baseadas em PLA2; (b): Elongações na ruptura e resistências ao impacto para as formulações 11 a 14

Por outro lado, os módulos elásticos apresentaram variação considerável, especialmente entre F12 e F13, onde é possível notar um crescimento destacado. Vê-se também que F14 tem módulo maior que F12. Tais propriedades estão explicitadas na Figura 7.18, a seguir.

Figura 7.18 – módulos elásticos das formulações F11 a F14

Comparando-se estes resultados àqueles obtidos pelas blendas N/C de PLA1, nota-se imediatamente uma grande diferença. As blendas N/C de PLA2 são pouco dúcteis, contudo podem possuir tensões no escoamento superiores. Por outro lado, os módulos elásticos apresentam comportamento não usual, quase errático.

Outro ponto importante a ser observado é que a adição de PCL pouco modificou as propriedades do PLA2 puro, à exceção de um pouco mais de ductilidade. Tal

comportamento foi completamente distinto daquele apresentado pelas formulações F02, F03 e F04 se comparadas ao PLA1 puro.

Passar-se-á agora a análise às blendas compatibilizadas com C1 e base em PLA2. Iniciar-se-á a análise notando-se que o comportamento destas blendas é completamente distinto ao das misturas N/C.

A Figura 7.19(a) mostra as tensões no escoamento atingidas pelo material e a 7.19(b) mostra as elongações na ruptura obtidas, juntamente com a energia de impacto. Percebe-se imediatamente que, ao aumentar-se a quantidade de PCL na mistura, a elongação suportada aumenta drasticamente em comparação às blendas N/C, configurando-se em uma melhoria notável desta propriedade, uma vez que F11 se rompe com uma deformação menor que 3%.

Nota-se também que, diferentemente das blendas compatibilizadas baseadas em PLA1, o acréscimo de PCL à mistura aumenta de maneira mais significativa a ductilidade do material.

Em relação aos resultados obtidos dos testes de impacto, F15, uma blenda com 5% de PCL, apresentou resultados muito inferiores aos das outras formulações compatibilizadas com C1. Comparando-se as outras duas blendas de PLA2 em que C1 foi utilizado, nota-se que elas demonstraram uma tenacidade inferior àquelas em que o PLA1 foi usado.

Figura 7.19 – (a): Tensão no escoamento das três blendas compatibilizadas com C1; (b): Elongações na ruptura e resistências ao impacto para as formulações 15 a 17

A Figura 7.19(b) mostra que conforme a quantidade de PCL aumenta, a ductilidade aumenta, embora não proporcionalmente entre as concentrações de 10% e 20%, como ocorreu entre as duas concentrações menores de PCL.

A Figura 7.19(a) explicita a diminuição na tensão no escoamento das blendas ao crescer-se PCL à mistura. Foi feito um ajuste exponencial do tipo $y = Ae^{-x/b} + y_0$, os valores dos coeficientes obtidos estão na Tabela 7.7.

Tabela 7.7 - Parâmetros usados no ajuste da equação dos pontos relativos à tensão no escoamento versus concentração de PCL

Coeficiente	Valor
A	24,91
b	-19,19
y₀	32,98

Este tipo de ajuste permite especular sobre o comportamento da blenda ao adicionar-se mais PCL à mistura, que pode vir a ser um passo a ser dado em uma pesquisa futura. Deixando as especulações de lado, os dados obtidos nos ensaios de tração e impacto das formulações F15 a F17 encontram-se na Tabela 7.8.

Tabela 7.8 - Resultados dos ensaios de tração nas blendas compatibilizadas com C1 e base em PLA2

Formulação	σ_y (MPa)	El. na ruptura. (%)	σ_r (MPa)	E (GPa)	Energia de impacto (J/m)
F15	40,36 ± 0,98	53,86 ± 13,27	23,18 ± 0,66	2,51 ± 0,10	26,04 ± 2,1
F16	35,59 ± 1,02	99,18 ± 16,63	23,39 ± 0,72	2,30 ± 0,05	33,32 ± 2,5
F17	33,18 ± 0,28	122,45 ± 9,37	23,49 ± 0,18	2,12 ± 0,04	36,75 ± 2,2

Olhando-se os dados da tabela, vê-se que há uma grande queda da tensão no escoamento em comparação às blendas N/C. Comportamento semelhante mostra o módulo elástico, tornando a apresentar aquilo que é usualmente observado ao acrescentar-se PCL.

Para F17, especialmente, o trabalho frio pode ser facilitado, pois além de possuir um menor limite de escoamento, seu módulo decresceu, facilitando a inflação pelo balão de angioplastia, conforme Figura 7.20.

Figura 7.20 – Desenho esquemático da inflação de um stent por um balão intravenoso de: [16]

A partir dos resultados obtidos nas blendas em que C1 foi usado, pode-se concluir que C1 apresentou boa capacidade de compatibilização quando utilizada em conjunto com o PLA2, posto que, nestas condições, as formulações passaram a apresentar, nos ensaios de tração, propriedades mistas entre o PCL e o PLA, respeitando as proporções de cada um deles nas blendas.

Passando-se agora a análise às blendas com base em PLA2 e compatibilizadas com C2, os resultados mostram certa diferença em relação às formulações em que C1 foi usado.

A blenda com 20% de PCL apresentou tensão no escoamento inferior às duas anteriores, que apresentam o mesmo valor desta propriedade, conforme Figura 7.21(a). Por outro lado, observou-se uma grande diminuição de ductilidade destas blendas, na comparação com aquelas em que C1 foi usado.

Os módulos elásticos também foram menores na comparação com as formulações F15 a F17.

Nota-se na Figura 7.21 (b) que há pouca diferença de ductilidade entre as blendas com 10 e 20% de PCL, embora tenha se observado um grande aumento desta propriedade em concentrações superiores a 5% de PCL.

Figura 7.21 - (a): Tensão no escoamento das três blendas compatibilizadas com C2; (b): Elongações na ruptura e resistências ao impacto para as formulações 18 a 20

Ainda na Figura 7.21(b), vê-se que não há nenhuma evolução no quesito de resistência ao impacto entre F18 e F19. Diferentemente, F20 mostra um valor superior desta propriedade, conquanto tenha uma incerteza associada à medida bastante considerável. Ressalta-se ainda que os valores atingidos por este conjunto de blendas está bastante abaixo das formulações compatibilizadas com C2, mas baseadas nos PLA1.

Podem-se creditar estes resultados a uma menor capacidade de compatibilização de C2 em comparação a C1, uma vez que as misturas de F18 a F20 incorporaram menos as propriedades do PCL, ou ainda, pode-se creditar estes resultados a uma menor afinidade entre C2 e a dupla PCL/PLA, embora os co-polímeros utilizados tenham uma estrutura química bastante parecida com PLA e PCL.

Os dados obtidos das blendas PLA/PCL/C2 podem ser vistos na Tabela 7.9, que se encontra na sequência.

Tabela 7.9 - resultados obtidos nos ensaios de tração efetuados com as blendas PLA/PCL/C2.

Formulação	σ_y (MPa)	El. Máx. (%)	σ_r (MPa)	E (GPa)	El. na ruptura (%)
F18	$45,83 \pm 2,06$	$24,53 \pm 1,23$	$25,31 \pm 0,32$	$2,21 \pm 0,01$	$26,28 \pm 1,6$
F19	$45,80 \pm 0,57$	$61,73 \pm 1,60$	$26,61 \pm 0,64$	$2,10 \pm 0,11$	$25,82 \pm 1,6$
F20	$38,41 \pm 0,31$	$58,44 \pm 11,54$	$24,82 \pm 0,56$	$2,09 \pm 0,05$	$35,73 \pm 3,6$

Analisando-se os dados da tabela, verifica-se que os limites de escoamento das blendas F18 e F19 permanecem praticamente iguais. Nota-se também que, como dito

anteriormente os módulos elásticos decrescem com o acréscimo de PCL, embora muito discretamente entre F19 e F20.

Olhando-se mais atentamente aos dados da tabela, percebe-se que, na média, F19 é mais dúctil que F20. Contudo há de se ressaltar que F20 apresenta grande inconsistência nos dados, possuindo assim um grande fator de erro. Pode-se explicar este fato, considerando que a mistura já tenha sido saturada e, assim, o compatibilizante perdeu eficiência com o PCL adicionado além dos 10% em massa do total.

A seguir, haverá a análise comparativa das blendas com base em PLA2; na sequência, haverá a análise comparativa entre todas as blendas, onde será verificada a evolução das formulações em relação ao PLA puro em relação às propriedades mecânicas.

7.3.3.1. Análise comparativa das blendas obtidas a partir do PLA2

- As blendas N/C pouco se diferenciam, em termos de comportamento mecânico, do PLA2 puro. Apenas aumentou-se timidamente a ductilidade, sem perdas em termos de limite de escoamento.
- Da mesma maneira, este tipo de blenda apresentou propriedades de resistência ao impacto bastante próximas ao PLA2, apenas apresentando variações dentro da margem de erro experimental em relação ao material puro.
- Nas blendas em que C1 foi usado, verificaram-se menores limites de escoamento e um grande aumento de ductilidade sem, contudo, haver um aumento significativo na tenacidade.
- Como previamente observado, o acréscimo de PCL acima dos 10% em massa quando utilizado C2 diminui as propriedades em tração das blendas, acrescentando-se também o fator de imprevisibilidade quanto à quebra com elongação, verificando-se uma margem de erro de cerca de 20% do resultado médio alcançado.
- Não foi observado este mesmo comportamento quando C1 foi utilizado, pois ao acrescentar-se PCL à mistura, as propriedades continuaram a interagir de maneira construtiva.
- Ainda em relação às blendas em que C2 foi utilizado, observou-se apenas uma melhoria de tenacidade, ainda que pequena, na formulação com 20% de PCL.

7.3.4. Análise comparativa entre todas as blendas.

Neste trecho serão comparadas, preferencialmente, as blendas que possuem a mesma quantidade PCL em sua composição, assim poderá se inferir acerca do desempenho do trinômio PLA/PCL/compatibilizante.

7.3.4.1. Blendas N/C

Fazendo-se a avaliação das formulações com 5% de PCL, nota-se que seus comportamentos sob tração são bastante similares, com alto limite de escoamento e módulo elástico e pouca ductilidade, conforme Tabela 7.10.

Tabela 7.10 - Resultados dos ensaios de tração e de impacto das blendas N/C, para formulações com 5% de PCL

Formulação	σ_y (MPa)	σ_r (MPa)	E (GPa)	El na ruptura (%)	Energia de impacto (J/m)
F02	63,39 $\pm$ 1,38	52,11 $\pm$ 2,97	2,50 $\pm$ 0,04	8,18 $\pm$ 2,98	27,19 $\pm$ 1,9
F12	59,51 $\pm$ 1,79	50,09 $\pm$ 1,59	2,25 $\pm$ 0,05	4,44 $\pm$ 0,38	25,00 $\pm$ 1,2

Verifica-se que F02 possui valores superiores em todas as propriedades medidas. Diferentemente destas duas formulações, as outras blendas N/C apresentam comportamento mecânico completamente distinto, enquanto as blendas com base em PLA1 apresentam maior ductilidade e propriedades, em geral, “mais cooperativas” com o PCL, as de PLA2 permanecem semelhantes ao material puro, conforme Figura 7.22.

Ressalta-se ainda que, em relação à tenacidade, as blendas cujo principal componente foi o PLA1 apresentaram uma grande diferença em relação às blendas baseadas em PLA2.

Isso pode ser um indicativo de que haja uma melhor miscibilidade entre o PLA1 e o PCL, apesar destes dois possuírem índices de fluidez bastante distintos (aproximadamente 7g/10 min. e 28g/10 min., respectivamente, enquanto o PLA2 se situa ao redor de 28g/10 min.). Outro fator que pode ter levado as blendas de PLA1 a um melhor desempenho geral nos ensaios mecânicos é sua MM, superior em relação ao PLA2.

Figura 7.22 – Comparativo das propriedades de resistência ao impacto e elongação na ruptura entre as formulações N/C

7.3.4.2. Blendas compatibilizadas

Voltando agora a atenção às blendas compatibilizadas, não se pode deixar de frisar que há blendas que, em relação às propriedades de tração se adequam melhor àquele que foi o núcleo motivador deste trabalho, o uso como bioimplante, com foco em stents.

Para que se evitem complicações como necrose no interior dos vasos, o ideal é que o material seja facilmente expansível por balão a baixas temperaturas, i.e., as do corpo humano. Para tal, é ideal que haja baixo módulo elástico e que, também, se permita bastante deformação plástica pré-falha, tal qual há nos stents metálicos.

Frisa-se então que a necessidade da capacidade de deformação do material provém do fato de que é necessário que haja uma boa margem de segurança para a expansão, evitando-se assim uma falha catastrófica dentro do paciente e reduzindo-se o tempo do procedimento [6], para que não haja nenhum risco de complicação.

Tendo este fim em mente, pode-se eleger como blendas mais viáveis a tais aplicações F05, F08, F16 e F17. Todas as formulações escolhidas foram compatibilizadas

com C1, indicando seu melhor desempenho como compatibilizante para misturas entre Poli (ácido láctico) e Policaprolactona, quando utilizadas baixas concentrações deste último. As quatro blendas “escolhidas” têm em comum o fato de suportarem elongações próximas ou superiores a 100%, tais informações estão contidas na Tabela 7.11 para melhor comparação.

Tabela 7.11- Dados relativos aos ensaios mecânicos das formulações 5, 8, 16 e 17

Formulação	Composição	σ_y (MPa)	σ_r (MPa)	E (GPa)	El. Máx. (%)
F05	90% PLA1, 5% PCL, 5% C1	$35,88 \pm 0,76$	$25,71 \pm 0,71$	$2,28 \pm 0,06$	$107,86 \pm 25,62$
F08	90% PLA1, 5% PCL, 5% C2	$44,57 \pm 0,89$	$26,73 \pm 0,92$	$2,33 \pm 0,04$	$109,12 \pm 19,48$
F16	85% PLA2, 10% PCL, 5% C1	$35,59 \pm 1,02$	$23,39 \pm 0,72$	$2,30 \pm 0,05$	$99,18 \pm 16,63$
F17	75% PLA2, 20% PCL, 5% C1	$33,18 \pm 0,28$	$23,49 \pm 0,18$	$2,12 \pm 0,04$	$122,45 \pm 9,37$

Observa-se que todas as blendas em questão possuem elongação máxima suportada em valores próximos ou superiores a 100%.

Por outro lado, deve-se observar a maior consistência dos dados de ductilidade obtida por F17, assim como também possui o menor módulo elástico, o que facilita sua expansão a frio.

Verifica-se que, para as blendas com base em PLA1, os melhores resultados foram obtidos para concentrações de PCL de 5%, ao passo que as blendas que levam PLA2 como base obtiveram melhor resposta para quantidades maiores de PCL, mas sempre com C1 como compatibilizante.

Já foi discutida a questão do desempenho dos compatibilizantes, contudo não é sabido se, aumentando-se a quantidade deles nas misturas, as blendas, especialmente as obtidas a partir do PLA1, apresentariam melhor resultado.

Por ora, a “concentração ótima” de PCL para as blendas de PLA1 é de 5% em massa de Policaprolactona, levando-se em consideração apenas a ductilidade.

Com base nas informações contidas neste capítulo, elege-se F17 como a blenda mais adequada para o fim de uso como stent, por ser a que possui menor módulo elástico (facilitando a expansão abaixo da temperatura de transição vítrea do PLA), também mostrou ser a blenda mais dúctil, além de apresentar o comportamento mais consistente, com variações

pré-falha menores que 10% da elongação total suportada. Estes valores podem ser ainda melhorados com maior cuidado no processo de manufatura, seguindo padrões médicos.

Levando-se também a tenacidade em conta, vê-se que há um vazio no almejado quadrante superior direito da Figura 7.23. Contudo, há de se destacar que as quatro blendas “escolhidas” anteriormente se destacam bastante no quesito ductilidade, assim como F07 se destaca no quesito tenacidade. Há de se escolher o melhor compromisso, a depender do tipo de utilização desejada para os materiais.

Figura 7.23 - Comparativo das propriedades de resistência ao impacto e elongação na ruptura entre as formulações compatibilizadas

8. DSC

8.1. Fundamentos Teóricos

Existem diversos tipos de testes e equipamentos de Calorimetria de Varredura Diferencial ou Calorimetria Experimental de Varredura, mais conhecida como DSC, do inglês Differential Scanning Calorimetry. Tais instrumentos podem ser divididos em DSC de fluxo de calor e DSC compensação de potência, que aqui será focado, pois foi o tipo utilizado neste trabalho.

Importante ainda notar que existem aparelhos de TG que fazem ensaios DSC, assim como existe a técnica chamada MDSC, na qual a temperatura é modulada de maneira senoidal, daí o M da sigla, respeitando certa taxa de aquecimento. A Figura 8.1 mostra uma curva de aquecimento MDSC, na qual é possível ver a modulação senoidal da temperatura, com período de 60s e variação entre picos de 1K.

Figura 8.1 - Curva MDSC, na qual estão indicados o tamanho da variação da temperatura para um “pico” e o período da oscilação, adaptado de [97]

Antes de voltar ao ponto principal, que é o aparelho de DSC por compensação de potência, cabe citar a existência de outro tipo de modulação, que o equipamento utilizado neste trabalho permitia, que é o StepScan™, desenvolvido pela PerkinElmer™, no qual o aquecimento se dá por meio de degraus de temperatura [98].

Neste método, define-se o intervalo de temperatura entre os degraus, a taxa de aquecimento entre eles e o tempo da isoterma, antes que se repita este processo, que está detalhado na Figura 8.2.

Figura 8.2 - Perfil tempo-temperatura para um ensaio utilizando a técnica StepScan®, adaptado de: [98]

Como dito anteriormente, o equipamento no qual as medidas deste trabalho foram efetuadas tem suporte para esta técnica, contudo não se verificou absolutamente nenhuma vantagem associada a ele, como a alegada maior sensibilidade nas transições. O principal motivo de ter-se descartado este método foi o tempo tomado para que se efetuassem as medidas em cada amostra, cerca de quatro vezes superior. Por tais razões, optou-se pelo método convencional de medida, com taxas de aquecimento e resfriamento constantes.

Tendo-se feito este aparte, passar-se-á agora à fundamentação do funcionamento do DSC por compensação de potência.

8.1.1. DSC por compensação de potência

Este tipo de equipamento DSC mede a energia envolvida nos processos térmicos [15], para tal, há dois fornos idênticos separados [99], um para a amostra e outro para a referência, no caso um cadinho alumínio vazio.

Ambos os fornos são submetidos ao mesmo processo térmico (isoterma, aquecimento ou resfriamento) e o software supõe que sempre a amostra e a referência estejam em condições isotérmicas.

Quando a amostra sofre algum processo físico, seja ele endotérmico ou exotérmico, o software detecta a diferença de temperatura entre os dois fornos e compensa-a, modificando a potência aplicada a um dos fornos, a fim de igualar as temperaturas de ambos [15, 99].

A diferença no calor fornecido à amostra é registrado em uma curva, geralmente mW (miliwatts) x T (temperatura) ou H (entalpia) x T, a partir da qual pode-se fazer a análise térmica do material, e.g., temperaturas de transição, como a vítrea, a temperatura de fusão cristalina e a temperatura de cristalização.

A comparação para que se faça a curva é a quantidade de calor aplicada à referência, que constitui uma linha base, a partir da qual são registradas as diferenças entre as potências enviadas a cada forno [15].

A fim de ilustrar toda essa explicação, a Figura 8.3 mostra uma típica curva DSC.

Figura 8.3 – Curva DSC para uma amostra cristalina de PLA; nota-se a transição vítrea ao redor dos 60°C e a fusão cristalina perto dos 170 °C, adaptado de: [100]

8.1.1.1. Preparação das amostras

A amostra geralmente consiste de um pedaço possuindo entre 1 e 10 mg do material a ser testado [15], o qual é posto dentro de um porta-amostra de alumínio e selado. Conforme dito anteriormente, no forno adjacente está um porta-amostra vazio e selado.

8.1.1.2. Condições experimentais

Existem alguns fatores que devem ser observados antes que se faça o ensaio. Sempre é adequado possuir dados termogravimétricos dos materiais, uma vez que a temperatura do teste não deve ser suficiente para que se degrade a amostra.

Tendo em posse esses dados, é necessário definir as taxas de aquecimento e resfriamento às quais a amostra será submetida. Este é um ponto bastante sensível da medida, pois ao se optar por determinada taxa de mudança de temperatura pode haver um aumento na resolução ou na sensibilidade da medida [15].

Uma taxa de aquecimento mais lenta permite ver os eventos ocorridos com maiores detalhes, apesar de que, nestas condições, os picos detectados são menores e mais largos [15].

Por outro lado, uma variação rápida da temperatura permite uma alta sensibilidade para a detecção de pequenas transições, contudo há baixa resolução dos picos, especialmente na condição em que há dois deles muito próximos [15], todavia este tipo de medição retorna picos mais estreitos, conforme Figura 8.4.

Outros fatores que podem afetar a medida, mas que neste trabalho não foram passíveis de modificação foram: a atmosfera dinâmica de N_2 e o cadinho de alumínio, fornecido pela fabricante juntamente com o aparelho. Estas condições são recomendadas pelo fabricante a fim de homogeneizar todos os resultados obtidos.

As implicações destas escolhas (ou imposições) do fabricante estão no fato de que uma atmosfera dinâmica, obviamente, está sempre renovada, o que é bom no caso de estarem sendo testados materiais voláteis, no qual o nitrogênio (neste caso) serve como gás de arraste, para “limpeza” da atmosfera [15]. A escolha de um gás inerte, como o nitrogênio, implica na não interação da atmosfera com a amostra (volátil ou não), preservando-se assim os resultados

de quaisquer alterações.

Outra vantagem observada pelo uso do nitrogênio como atmosfera se refere à sensibilidade que ele dá às medidas pelo fato de não ser um condutor térmico, observa-se também que, devido a isso, a área dos picos é aumentada [15].

Em relação ao cadinho, a fabricante os fornece em alumínio, que é um metal inerte à maioria dos compostos comumente testados, além de ser um material que possui baixo custo [15].

Estes cadinhos, após terem recebido as amostras, são prensados, a fim de reduzir-se a inércia sofrida durante as mudanças de temperatura estabelecidas no programa do teste [15].

Como mencionado anteriormente, foram utilizadas amostras de corpo único com massas entre 1 e 10 mg, conquanto a maioria delas estivesse abaixo de 5 mg. A grande diferença que a massa faz nas medições DSC é que menores massas propiciam melhores resoluções de picos próximos, ao passo que se aumentando a massa, as taxas de variação de temperatura, ou ambos, tem-se a perda de resolução [101], conforme visto na Figura 8.4.

Figura 8.4 – Curvas DSC de $\text{Se}_{80}\text{In}_{10}\text{Pb}_{10}$ para diferentes taxas de aquecimento, adaptado de: [102]

8.1.1.3. Curvas DSC

As curvas DSC têm como principal objetivo revelar o comportamento térmico das amostras ao longo de uma ampla gama de temperaturas, como revelar transições e.g., mudanças de fase, como a fusão cristalina, a cristalização e transições de fase sólida, que serão observadas posteriormente, além, é claro, da transição vítrea.

A seguir, será feito um resumo das transições mais comumente vistas nos ensaios DSC.

8.1.1.3.1. Transição vítrea

Por se tratar de um tipo de transição que possui natureza diferente de uma transição de fase, ela pode ser classificada como sendo uma “pseudo transição”, uma vez que não pode ser definida por descontinuidades na derivada da energia livre de Gibbs, em nenhuma ordem. Embora em termos estritos a transição vítrea não possa ser classificada de tal maneira, verifica-se à temperatura em que ela ocorre (T_g) uma diminuição tanto da dureza quanto do módulo elástico do polímero, além ter acorrer um aumento de ductilidade [15].

À temperatura chamada T_g , o polímero experimenta a passagem de um estado vítreo para um estado “borrachoso”. Esta “transição” é devida à maior mobilidade ganha pela parte amorfa dos polímeros.

A norma ASTM D3418 [103], que descreve o procedimento de obtenção de T_g . A Figura 8.5 mostra a maneira ditada pela norma para obter-se T_g corretamente, pelo método de metade do C_p extrapolado, descrito em detalhes na norma, mas resumindo-se o procedimento, deve-se fazer um primeiro aquecimento da amostra, a fim de apagar sua história térmica, com temperaturas de, pelo menos, 50°C abaixo e 30°C acima da temperatura de fusão do polímero, temperatura esta que deve ser mantida por 5 minutos, após resfriar-se a amostra e mantê-la também por 5 minutos a pelo menos 50°C abaixo da temperatura de fusão, repete-se o aquecimento e registra-se a transição vítrea.

Figura 8.5 – Método para a obtenção da temperatura de transição vítrea. Na figura T_{eig} corresponde à temperatura extrapolada de início da transição, T_{efg} corresponde à temperatura extrapolada de fim da transição e T_{mg} é a temperatura média entre os dois pontos supracitados, adaptado de :[103]

A norma recomenda um taxa de aquecimento de 20°C/min, pois assim ressalta-se a transição, mas outras taxas podem ser usadas, de acordo com a nota 5 [103].

Aproveitando-se de que a transição vítrea é uma medida da variação da capacidade térmica de um material (C_p), que indica uma transição entre uma fase rígida e outra mais maleável, e que o ensaio DSC pode ser considerado como uma medida da entalpia das transições, estas duas quantidades relacionadas, entalpia e capacidade térmica são definidas pela Física Térmica [99] como:

$$dH = VdP + TdS \quad (7-1) \text{ e, sabendo-se que } S = \int \frac{dQ}{T} \quad (7-2), \text{ deduz-se facilmente que:}$$

$$dQ = TdS \quad (7-3)$$

Onde H é a entalpia, V é o volume, P é a pressão, T a temperatura, S a entropia e Q a quantidade de calor oriunda de um processo reversível. Em um sistema isolado a entropia é sempre uma quantidade positiva [23]. Assim sendo, outra maneira de definir a entalpia é:

$$dH = VdP + dQ \quad (7-4)$$

Para que se obtenha a capacidade térmica à pressão constante (C_p), derivam-se ambos os lados da equação 7-4 em relação a T , mantendo-se a pressão como constante:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = C_p \quad (7-5), \text{ ou ainda: } dH = C_p dT \quad (7-6)$$

Isso significa que ao medir-se a variação da entalpia com a mudança da temperatura, ou quanto calor é necessário para mudar a temperatura da amostra de 1°C , temos a capacidade térmica, expressa em J/K. Para a obtenção do calor específico, basta multiplicar-se o valor da capacidade térmica pela massa da amostra.

Voltando-se o escopo para a normatização dos ensaios, para a determinação de C_p , há ainda outra norma, a ASTM E-1269 [104], que baseia-se na comparação dos níveis de potência das curvas obtidas com uma amostra padrão (α -alumina, n-heptano e safira), com o cadinho da amostra e outro vazio, sendo assim feita a calibragem do aparelho. A diferença entre as três curvas é proporcional ao calor específico da amostra, conforme Figura 8.6.

Figura 8.6 – Curvas DSC para determinação de C_p de uma amostra de PET, a fim de calibrar-se o calorímetro [15]

Outro ponto a ser destacado é o desvio da linha base visto usualmente no início das medições de uma curva DSC. Tal comportamento é causado pela diferença de capacidade térmica entre a amostra e a referência usada na calibração do aparelho. Esse desvio depende diretamente da taxa de variação da temperatura empregada no teste, sendo maior para taxas mais altas, conforme Figura 8.7.

Figura 8.7 – Efeito da taxa de aquecimento da amostra na linha base e na T_g durante um ensaio DSC [15]

8.1.1.3.2. Outras transições

Focam-se agora em outros tipos de transições, como a fusão cristalina e a cristalização. Iniciar-se-á pela primeira.

A fusão cristalina, que ocorre somente em polímeros semicristalinos, é uma transição termodinâmica de primeira ordem. Define-se a ordem de uma transição de fase pela derivada de ordem mais baixa em que a Energia Livre de Gibbs (G) é descontínua [103]. Como exemplos de transições de primeira ordem têm-se a fusão e vaporização de elementos químicos, como o ferro, e a sublimação do gás carbônico (na forma de gelo seco).

Voltando-se desta breve digressão, o ponto de fusão de um material é determinado pelo valor máximo do pico de fusão na curva, à exceção do caso em que há dois picos (que serão comumente observados na sequência), em que a temperatura de ambos deve ser notada [103]; antecipando-se a discussão, o mesmo vale para os picos cristalização.

A partir deste pico, pode-se determinar o calor ou entalpia de fusão ou cristalização do material, construindo-se uma continuação da linha base, como se a transição não existisse, a partir dela, calcula-se a integral da área da curva abaixo (ou acima, dependendo do tipo de transição) da linha base, conforme indicado na Figura 8.8.

Figura 8.8 – Maneira de definição da área para cálculo da entalpia de uma transição, como a fusão cristalina, mostrada acima, adaptado de: [103]

Como se pode ver na figura acima, que corresponde à fusão do Polietileno, este é um processo endotérmico, no qual o material absorve energia a fim de promover a mudança de estado físico. O processo de cristalização, por outro lado, caracteriza-se por ser exotérmico, liberando energia ao passar de um estado mais desorganizado para um estado mais organizado e, por consequência, de menor energia e estará mostrado neste trabalho como um pico para cima.

Este processo afeta a densidade e, obviamente, o grau de cristalinidade do material, bem como, e especialmente, suas propriedades mecânicas, como, em geral, aumento da rigidez, redução da ductilidade e diminuição da tenacidade à fratura.

Geralmente a cristalização se dá durante o resfriamento da amostra e é afetada pela taxa de resfriamento (ou aquecimento) e pela MM do polímero. Entretanto, neste trabalho, a cristalização durante o resfriamento foi apenas observada para o PCL. O PLA, em todos os casos, só se cristalizou durante o aquecimento.

Na cristalização “tradicional”, quando se resfria a amostra a partir do fundido, ela é submetida a um estado de super-resfriamento antes que o processo tenha início, com diferenças de 1 a 50°C entre as temperaturas extrapoladas de fusão e cristalização, a depender da taxa de resfriamento usada no experimento [15].

Figura 8.9 – Curva DSC para uma amostra de PLA; observa-se a cristalização a frio por volta dos 110°C

Focando-se agora na cristalização “a frio”, que será observada nas 20 amostras testadas, este é um processo que se dá durante o aquecimento da amostra, apesar do nome com que ele foi batizado. A Figura 8.9 mostra um exemplo de cristalização a frio em uma curva de PLA.

Segundo de acordo com a referência 15, “Se um polímero fundido é rapidamente resfriado, é possível que não haja tempo para que a cristalização ocorra. Nestas condições há a formação de um grande número de núcleos cristalinos na amostra, porém o crescimento dos cristais é desprezível...”.

Trazendo essa afirmação para os dados presentes na sequência, esse não é o caso dos experimentos aqui expostos, que apresentaram o mesmo comportamento mesmo para taxas de resfriamento tão baixas quanto 2°C/min., indicando assim uma cinética de recristalização extremamente lenta para o PLA.

Tirando-se este aparte, normalmente, durante o aquecimento os pequenos núcleos cristalinos sofrem crescimento a uma taxa elevada que, como será visto, ocorre a uma temperatura inferior à da fusão dos materiais.

8.2. Materiais e métodos utilizados

Para a obtenção das curvas DSC foi utilizado um aparato PerkinElmer™ DSC 8000, com uma atmosfera dinâmica de nitrogênio renovada a uma taxa de 20 mL/min.. O software de aquisição de dados usado foi o Pyris, distribuído pela fabricante do equipamento. Neste software é possível obter a entalpia de todas as transições, que são calculadas de acordo com as normas ASTM, assim como o cálculo da temperatura de vítea.

De acordo com a norma para este tipo de ensaio, foram utilizadas amostras com massa ao redor de 5 mg em um cadinho de alumínio prensado.

Como de praxe, as curvas mostradas a seguir foram obtidas no segundo aquecimento das amostras, conforme ditado pela norma. O ciclo térmico ao qual as amostras foram submetidas foi o seguinte:

- Resfriaram-se as amostras até -70°C e manteve-se esta temperatura por um intervalo de 5 minutos
- Foi promovido o aquecimento das amostras de -70°C até 190°C a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, taxa admissível na norma
- Manteve-se a temperatura a 190°C por 5 minutos e então resfriou-se a amostra à temperatura de -70°C à mesma taxa usada no aquecimento
- Repete-se o mesmo processo no segundo aquecimento e registra-se a curva DSC¹⁹

Cabe aqui uma observação importantíssima. Pelo fato de a temperatura de fusão do PCL e a temperatura de transição vítea do PLA estarem muitas vezes sobrepostas, na maioria dos casos, adotou-se o procedimento não usual de medir-se a T_g do PLA durante o resfriamento²⁰.

Outro ponto importante a ser ressaltado é que não foi possível fazer as medições da temperatura de transição vítea do PCL, pois esta temperatura encontra-se muito perto do limite operacional do equipamento utilizado, embora se tenha visto indícios dela no DMTA,

¹⁹ Este procedimento foi tomado a fim de que se apagasse a história térmica a que foi submetida a amostra, e.g., o processamento. Com isso, podem-se separar as propriedades do material propriamente dito das condições induzidas pelo processamento.

²⁰ Embora não seja usual, este procedimento não é teoricamente incorreto, uma vez que este processo é reversível e não constitui de uma transição “real”, ver Eq. (10-5) e (10-6).

mas valores comumente encontrados na literatura se encontram entre -60 e -35°C [41, 105, 106].

8.3. Resultados e discussão

Este trecho terá início pela análise das blendas com base em PLA1 e será organizado de maneira que o PLA1 puro seja apresentado em primeiro lugar, após isso, as blendas serão apresentadas de três em três, de acordo com a ordem numérica estabelecida. Ao fim da análise de cada conjunto de três blendas haverá uma tabela contendo a informação obtida com ajuda do software nas curvas DSC.

Iniciando-se por F01, que é o PLA1 puro, pode-se ver na Figura 8.7, que há um duplo pico de fusão cristalina para este material. Tal comportamento pode ser explicado da seguinte maneira: quando a cristalização do PLA ocorre a baixas temperaturas (cristalização a frio), pequenos cristais (i.e., lamelas) se desenvolvem, atingindo assim baixos valores de cristalinidade. Uma grande reorganização da fase cristalina ocorre nestes casos em que múltiplos picos estão envolvidos [107, 108]. A baixas taxas de aquecimento ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$), há tempo suficiente para que esta lamela se funda e se recristalize antes de se fundir novamente, caracterizando assim o duplo pico de fusão e, de certa forma, uma mudança de fase sólida [109, 110].

Figura 8.10 – Curva DSC para a formulação F01, PLA1 puro.

Além do duplo pico de fusão, como dito anteriormente, verificou-se um pico (o pico exotérmico na Figura 8.10) de cristalização a frio, que será uma constante nas próximas 19 blendas analisadas. Tal pico decorre provavelmente de uma cinética de cristalização extremamente lenta por parte do PLA, que não consegue se rearranjar durante o resfriamento.

Os dados obtidos na curva DSC de F01 estão sumarizados na tabela abaixo, com a inclusão do grau de cristalinidade apurado (%C.)^{21,22}.

Tabela 8.1 – Dados calorimétricos de F01

	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	ΔH _c (J)	T _m (°C)	ΔH _m (J)	%C
F01	54,68	108,77	-18,13	147,28/153,15	19,57	21,04

Passando-se às blendas N/C com base em PLA1, vê-se que nos três casos não se pode separar a transição vítrea do PLA da fusão do PCL, ambas as transições ocorrem concomitantemente, por isso usou-se o expediente de medir a transição vítrea do PLA durante o resfriamento.

Outra coisa a ser observada é a ausência de picos duplos na fusão do PLA, apenas nota-se um pequeno “degrau” em F04. Imagina-se que o motivo para tal comportamento seja a redução da viscosidade da mistura promovida pela policaprolactona, que possui índice MFI quatro vezes maior que o PLA1, que pode ter ajudado na recristalização e, por conseguinte, na reorganização e junção das pequenas lamelas do PLA durante o aquecimento da amostra, atingindo assim maiores valores de cristalinidade e mostrando apenas um pico de fusão, conforme Figura 8.11.

Seguindo o argumento do parágrafo anterior, nota-se também que os picos de cristalização se deslocam para valores menores de temperatura conforme a concentração de PCL cresce nas blendas, o que reforça a tese de que a presença de PCL ajuda na

²¹ Neste trabalho, foi utilizada a seguinte equação para o cálculo dos valores de cristalinidade: $\%C = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \frac{100}{W}$, onde ΔH_m^0 é a entalpia de fusão extrapolada para uma amostra com 100% de cristalinidade, ΔH_m é a entalpia de fusão verificada na amostra e W é a fração em massa do componente na blenda [111]. Existem, ainda, outras maneiras de calcular esta quantidade [112].

²² Os valores de ΔH_m^0 utilizados para cálculo da porcentagem de cristalinidade neste trabalho foram: 93 J/g para o Poli (ácido láctico) e 139,5 J/g para a Policaprolactona [43,44, 111].

recristalização do PLA e está de acordo com o verificado por *Chen et al.* [24] para blendas PLA/ PCL entre as concentrações de 0 e 20% de PCL

Figura 8.11 – Curvas DSC para as formulações N/C com base em PLA1

Na Figura 8.12 encontram-se as curvas de resfriamento para estas três blendas. Nela vê-se que os picos de cristalização do PCL aumentam à medida que sua concentração aumenta nas blendas, o que é totalmente esperado. Notar-se-á também que em F03 há quase a formação de um pico duplo de cristalização.

Figura 8.12 – Curvas DSC das formulações de F02 a F04, durante o resfriamento

Além disso, estas temperaturas de cristalização parecem não seguir uma tendência quando se aumenta a quantidade de PCL na mistura, elas parecem se distribuir de maneira não organizada.

Importante notar que a escala de temperatura mostrada no gráfico é diferente da anterior, para o resfriamento, e assim continuará sendo, pois não há dados relevantes (só o material seguindo a linha base) acima da T_g do PLA. Contudo, quando acontecerem eventos fora da janela entre 0 e 100°C, uma maior parte da curva será mostrada.

Seguem-se, na tabela abaixo, os dados obtidos a partir das curvas DSC destas três blendas.

Tabela 8.2 – Dados calorimétricos das blendas F02 a F04

	T_g (°C)	T_{cc} PLA (°C)	ΔH_c PLA (J)	T_m PLA (°C)	ΔH_m PLA (J)	T_m PCL (°C)	ΔH_m PCL (J)	T_c PCL (°C)	ΔH_c PCL (J)
F02	55,23	127,14	-16,85	151,21	12,37	55,84	0,95	22,21	-0,78
F03	54,15	120,26	-23,84	150,31	20,75	55,93	2,33	16,16	-3,31
F04	53,88	116,40	-15,55	148,78	15,03	54,90	5,72	27,21	-4,75

Analisando-se os dados contidos na tabela, vê-se que, no caso das blendas N/C, o acréscimo da concentração de PCL não altera a T_g do PLA significativamente, foram observados apenas pequenos desvios em relação ao resultado do PLA1 puro.

Outro ponto importante está no fato de que a variação da entalpia na fusão do PLA atinge seu pico para a concentração de 10% de PCL na blenda, e depois retorna a um valor próximo na concentração de 20% de PCL, tal fenômeno também foi observado na cristalização do PLA. Isto pode indicar que tenha havido uma saturação da quantidade de PCL na blenda, que passou a dificultar a mobilidade das cadeias de PLA durante o processo de recristalização, impactando também na %C do PLA na blenda. Esta última observação pode ser reforçada pelo fato de se observar um pequeno “degrau” no pico de fusão do PLA em F04, emulando um segundo pico que poderia surgir caso se aumentasse ainda mais a quantidade de PCL presente na blenda.

Nota-se também que o calor liberado pelo PCL durante a sua cristalização cresce constantemente com o aumento na sua concentração na blenda. Mesmo comportamento pode

ser visto nas entalpias de fusão do PCL, o que pode sugerir um aumento da %C da parte em PCL nas blendas. Os dados referentes à porcentagem de cristalinidade estão na Tabela 8.3.

Tabela 8.3 – Graus de cristalinidade atingidos pelos componentes das formulações F02 a F04

Formulação	%C PLA	%C PCL
F02	14,00	13,62
F03	24,79	16,70
F04	20,20	20,50

Passando-se a análise às blendas F05 a F07, verifica-se novamente a presença de picos duplos durante a fusão do PLA, mas, desta feita, nota-se também a existência deste fenômeno durante a fusão do PCL. A explicação mais plausível para tal é a mesma dada anteriormente, porém desta vez, aparentemente, pode ter sido o PLA que atrapalhou a formação dos cristais no PCL, dando origem aos picos duplos, conforme Figura 8.13. Nota-se também que o pico de CC em F05 está mais largo que não outras formulações.

Figura 8.13 – Curvas DSC das formulações de F05 a F07

A Figura 8.14 mostra as curvas de resfriamento a partir das quais foi verificada a temperatura de transição vítrea das blendas e as temperaturas e entalpias de cristalização do PCL.

Figura 8.14 – Curvas DSC das formulações de F05 a F07 durante o resfriamento

Apesar de essas curvas não se apresentarem da maneira mais usual, nota-se que os picos de cristalização do PCL crescem à medida que sua concentração sobe na blenda, à exceção de F06, em que tal processo se dividiu por dois pequenos picos. Tal fenômeno pode ser explicado da seguinte maneira: considera-se que este segundo pico é originário de uma cristalização secundária do elemento da blenda ou da formação de cristais em diferentes regiões no interior de um esferulito [113, 114].

O fenômeno de cristalização secundária pode ser explicado de dois modos, o primeiro diz que ocorre um aperfeiçoamento dos cristalitos existentes durante a fase final da cristalização. Por outro lado, pode-se explicar este fenômeno considerando que a cristalização de componentes menos facilmente cristalizáveis, originalmente rejeitados pela frente de crescimento do cristal, acabam presos dentro de esferulitos onde se cristalizam, daí o segundo pico [115].

Posto isso, os dados obtidos a partir da calorimetria destas três blendas encontram-se na Tabela 8.4, de onde se tira que houve uma queda acentuada na T_g do PLA apenas nas formulações F05 e F06, embora fosse esperado que este comportamento também ocorresse para F07. Neste caso, parece ter havido uma saturação do nível de PCL na mistura, que passou a atrapalhar a mobilidade da fase amorfa de PLA, como se a mistura tivesse atingido seu limite de saturação. A notar-se também a diminuição da temperatura de cristalização a frio do PLA na comparação com as blendas N/C. Isto pode indicar a facilitação

do processo de formação e reorganização das lamelas, explicado anteriormente, pela adição do compatibilizante.

Tabela 8.4 – Dados calorimétricos das blendas F05 a F07

	T_g (°C)	T_{cc} PLA (°C)	ΔH_c PLA (J)	T_m PLA (°C)	ΔH_m PLA (J)	T_m PCL (°C)	ΔH_m PCL (J)	T_c PCL (°C)	ΔH_c PCL (J)
F05	52,61	119,52	-21,49	149,97	23,11	53,36/55,88	2,16	21,25	-1,80
F06	53,84	110,06	-20,39	147,26/153,50	18,47	53,45/55,77	4,81	17,01/27,83	-3,55
F07	54,15	111,07	-17,25	147,77/153,59	13,14	53,92/56,15	10,17	26,05	-7,53

Analisando-se os dados referentes às entalpias de fusão dessas formulações, vê-se que, no caso do PLA, estes valores descem abruptamente e de maneira não proporcional à quantidade desse componente na blenda. Comportamento oposto tem o PCL, que mostra crescimento das entalpias de fusão superiores ao aumento da proporção deste componente, atingindo assim valores de cristalinidade mais altos. Os dados referentes à %C atingida pelo PLA e PCL nas blendas estão na Tabela 8.5.

Tabela 8.5 – Graus de cristalinidade atingidos pelos componentes das formulações F05 a F07

Formulação	%C PLA	%C PCL
F05	27,61	30,90
F06	23,36	34,48
F07	18,84	36,41

Passando-se às blendas com base em PLA1 e compatibilizadas com C2, o comportamento mostrado pelas blendas F08 a F10 assemelha-se muito àquele mostrado pelas formulações F05 a F07. Tem-se a incidência de picos duplos durante a fusão de ambos os materiais, assim como há um “pseudo” segundo pico na blenda com maior concentração de PCL, conforme Figura 8.15.

A maior diferença em relação às blendas anteriores reside no fato de que em porcentagem maiores de PCL na mistura, a cristalização a frio do PLA desloca-se a temperaturas maiores. Da mesma forma, esta tendência continua válida durante a cristalização do PCL, que ocorre a temperaturas maiores quando este componente está presente em maior quantidade.

Figura 8.15 – Curvas DSC das formulações de F08 a F10

Similar é, também, o comportamento de cristalização em pico duplo para a blenda em que há 10% em massa de PCL, conforme Figura 8.16.

Figura 8.16 – Curvas DSC das formulações de F08 a F10

Tendo-se feito todas as considerações sobre as curvas deste conjunto de blendas, apresenta-se a seguir a Tabela 8.6, que contém todos os dados obtidos nas curvas DSC das amostras F08 a F10.

Tabela 8.6 – Dados calorimétricos das blendas F08 a F10

	T_g (°C)	T_{cc} PLA (°C)	ΔH_c PLA (J)	T_m PLA (°C)	ΔH_m PLA (J)	T_m PCL (°C)	ΔH_m PCL (J)	T_c PCL (°C)	ΔH_c PCL (J)
F08	51,48	109,43	-20,31	147,17/153,66	19,23	50,06/55,24	1,64	11,42	-1,33
F09	52,08	111,65	-21,71	147,90/153,70	20,43	53,11/55,85	4,38	8,61/24,88	-3,87
F10	52,44	112,69	-18,98	148,20/153,84	18,09	53,95/56,10	10,02	25,34	-7,43

Analisando-se os dados contidos na tabela, vê-se que, tal qual nas formulações anteriores, a entalpia de cristalização do PLA não decresce linearmente com sua concentração na blenda. Pode-se considerar como explicação para tal os compatibilizantes terem agido de maneira consistente, permitindo maiores concentrações de PCL na blenda antes que a mesma se sature e permitindo que devido à menor viscosidade da policaprolactona, o PLA consiga atingir maiores valores de cristalinidade. Os dados relativos à cristalinidade estão na Tabela 8.7.

Tabela 8.7 – Graus de cristalinidade atingidos pelos componentes das formulações F08 a F10

Formulação	%C PLA	%C PCL
F08	22,97	23,51
F09	25,84	31,40
F10	25,93	35,91

Percebe-se que, nas blendas compatibilizadas, os valores de cristalinidade atingidos pelo PCL são amplamente superiores àqueles verificados nas blendas N/C. Imagina-se que os compatibilizantes possam ter tido papel fundamental neste processo, podendo ter ajudado no processo de movimentação das cadeias de PCL. Diferentemente, o mesmo efeito não foi visto em relação à cristalização do PLA, onde os compatibilizantes parecem ter atingido seu limite. Embora a estrutura de um éter ou carbonato seja semelhante à de um éster, é provável que o efeito de compatibilização tenha sido superior para o PCL em comparação ao PLA, uma vez que ambos os compatibilizantes contêm PCL em sua composição.

Terá início agora a análise das blendas cuja matriz é composta de PLA2. Começando-se pelo PLA2 puro, F11, pode-se perceber algo que não fora visto até o presente momento nas curvas DSC, um “ombro” exotérmico pouco antes de se iniciar a fusão do PLA, conforme Figura 8.17, abaixo.

Este “ombro” exotérmico, que ocorre após a cristalização a frio, pode ser explicado como sendo a transição de fase sólida entre uma fase β formada durante a cristalização a frio para uma fase α , mais estável [116]. Tal fenômeno ocorrerá em todas as blendas cuja matriz é PLA2.

Há a possibilidade de que este ombro exotérmico ocorra devido à maior mobilidade das cadeias moleculares neste tipo de PLA, pois sua viscosidade é cerca de quatro vezes menor que a de PLA1, permitindo assim a transição a uma fase mais estável.

Figura 8.17 – Curvas DSC da formulação F11

Os dados obtidos da curva DSC de F11 estão sumarizados na Tabela 8.8. Nela vê-se que há uma enorme diferença tanto na entalpia de cristalização²³ quanto na de fusão do PLA2 em comparação ao PLA1. Isto indica que este material se cristaliza mais facilmente que PLA1, e a consequência direta disso é que níveis mais altos de cristalinidade são atingidos, proporcionando uma maior entalpia de fusão. Essa será uma constante nas formulações baseadas em PLA2.

²³ Nos valores da entalpia de cristalização contidos na tabela, foi considerada a soma das áreas da CC e do “ombro” exotérmico.

Tabela 8.8 – Dados calorimétricos de F11

	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J)	T_m (°C)	ΔH_m (J)	%C
F11	62,19	95,89	-29,69	167,15	37,19	39,99

Analisando-se as blendas N/C com base em PLA2, percebe-se a presença de picos duplos na fusão do PCL, de difícil visualização, na formulação com menor quantidade de PCL em sua composição, conforme Figura 8.18.

Figura 8.18 – Curvas DSC das formulações de F12 a F14

Na Figura 8.18, também se observa que há uma leve diminuição na altura dos picos, tanto da cristalização a frio, quanto de fusão cristalina, conforme se aumenta a concentração de PCL na formulação da blenda, conforme esperado. Contudo, os valores decrescem quase linearmente com a diminuição do PLA nas blendas. Os dados acerca dos testes DSC efetuados nestas três amostras estão na Tabela 8.7.

Tabela 8.9 – Dados calorimétricos das blendas F12 a F14

	T_g (°C)	T_{cc} PLA (°C)	ΔH_c PLA (J)	T_m PLA (°C)	ΔH_m PLA (J)	T_m PCL (°C)	ΔH_m PCL (J)	T_c PCL (°C)	ΔH_c PCL (J)
F12	55,14	97,91	-30,26	167,16	34,39	54,09/56,18	1,29	11,42	-1,59
F13	55,12	95,63	-27,56	167,08	33,21	54,69	2,66	8,61/24,88	-3,54
F14	55,69	95,31	-21,69	166,86	29,21	55,13	7,34	25,34	-5,39

Verifica-se que, neste caso, as temperaturas de cristalização a frio do PLA estão bastante mais baixas em relação às blendas com base em PLA1, uma explicação plausível para tal é a mesma dada para os valores mais altos de cristalinidade atingidos, que possivelmente está no fato de que o PLA2 é muito menos viscoso, facilitando o movimento de ambos os tipos de cadeias, atingindo assim maiores valores de cristalinidade.

A Tabela 8.10 traz os valores de cristalinidade alcançados pelos componentes das blendas nas formulações de F12 a F14. Nota-se que os valores de cristalinidade atingidos por ambos os componentes estão muito acima daqueles apresentados nas blendas N/C com base em PLA1.

Tabela 8.10 – Graus de cristalinidade atingidos pelos componentes das formulações F12 a F14

Formulação	%C PLA	%C PCL
F12	38,92	18,49
F13	39,68	19,07
F14	39,26	26,31

Na Tabela 8.9 e na Figura 8.19, verifica-se que o PCL apresentou picos duplos de cristalização em F13, assim como as blendas compatibilizadas com base em PLA1 e mesma concentração de PCL.

Figura 8.19 – Curvas DSC de resfriamento das formulações de F12 a F14

Passando-se agora às blendas em que C1 foi utilizado, verifica-se a existência de picos duplos apenas na fusão do PCL, uma constante para as blendas de PLA2 que, em nenhum caso, apresentaram picos duplos na fusão do PLA.

Na Figura 8.20, observa-se novamente a presença dos “ombros” exotérmicos pouco antes da fusão do PLA, nota-se também que o fenômeno da cristalização a frio se dá praticamente à mesma temperatura nas três formulações, embora o pico de cristalização seja mais alto em F15, os valores verificados desta entalpia não foram tão distantes das formulações com menor concentração de PLA, conforme será visto na Tabela 8.11.

Figura 8.20 – Curvas DSC das formulações de F15 a F17

Em F17, o pico duplo na fusão do PCL é bastante discreto, quase como se fosse um “ombro”, mas visto a uma maior ampliação caracteriza-se, de fato, como um segundo pico.

A Figura 8.21 traz as curvas de resfriamento para essas três blendas. Nota-se que, novamente, só há pico duplo para a concentração de 10% de PCL, assim como o fato de que os picos estreitam-se e ficam mais “altos” conforme a quantidade deste elemento aumenta na mistura.

Figura 8.21 – Curvas DSC de resfriamento das formulações de F15 a F17

Vê-se que na curva de F15, há um “proto” segundo pico, mas que não chega a se caracterizar como tal. Ademais, as curvas de resfriamento demonstram um padrão muito semelhante àquele apresentado pelas blendas N/C.

A Tabela 8.11 sumariza os dados calorimétricos obtidos das curvas das blendas F15 a F17.

Tabela 8.11 – Dados calorimétricos das blendas F15 a F17

	T_g (°C)	T_{cc} PLA (°C)	ΔH_c PLA (J)	T_m PLA (°C)	ΔH_m PLA (J)	T_m PCL (°C)	ΔH_m PCL (J)	T_c PCL (°C)	ΔH_c PCL (J)
F15	52,95	94,89	-24,51	166,47	37,62	53,19/55,82	2,07	20,81	-2,07
F16	52,93	93,46	-22,53	166,44	34,65	53,66/56,21	4,80	16,37/27,46	-3,96
F17	54,14	93,78	-18,67	166,24	28,85	53,88/56,21	9,75	25,73	-8,81

Um dos argumentos que levou este trabalho a ser feito, era, através da mistura com o PCL, que se abaixasse a T_g do PLA. F15 e F16 cumpriram este papel com perfeição, registrando uma T_g quase 10°C inferior à do PLA2. Embora algumas blendas testadas até agora tenham mostrado o PLA com uma T_g mais baixa que seu semelhante puro, este foi, até agora, o melhor resultado em termos absolutos;

Por fim, há de se analisar a porcentagem de cristalinidade atingida pelos componentes da blenda. Vendo-se os dados da tabela anterior, percebe-se que a entalpia de

fusão do PLA na blenda decresceu de maneira quase linear entre F15 e F16, conquanto um declínio um pouco maior tenha sido observado entre F16 e F17. Em relação ao PCL, é verificado um aumento na cristalinidade conforme a quantidade deste elemento aumenta nas formulações, especialmente entre F16 e F17, conforme Tabela 8.12.

Tabela 7.12 – Graus de cristalinidade atingidos pelos componentes das formulações F12 a F14

Formulação	%C PLA	%C PCL
F15	44,94	29,66
F16	43,83	34,41
F17	41,36	34,95

Analisar-se-á agora as blendas em que C2 foi usado como compatibilizante e cuja matriz é de PLA2.

A Figura 7.22 mostra as curvas de segundo aquecimento das blendas F19 a F20, nela, as curvas DSC das blendas F18 a F20 apresentam, assim como as anteriores, picos duplos na fusão do PCL.

Figura 7.22 – Curvas DSC das formulações de F18 a F20

Vale notar que, à primeira vista, as curvas do segundo aquecimento de F18 a F20 parecem uma réplica das curvas de F15 a F17, e os dados da Tabela 7.13, ao fim desta análise, corroboram para este fato, pois estão muito próximos uns dos outros.

Assim como as curvas de aquecimento, as curvas de resfriamento das blendas F18 a F20 guardam grandes semelhanças com as de F15 a F17, da mesma maneira, verifica-se a presença de picos duplos na concentração de 10% de PCL e um pico alto e estreito na blenda com 20% de PCL, contudo, notar-se-á que o pico de F18 é bastante largo e ainda mais baixo que o pico de F15, para compararem-se as blendas com 5% de PCL. A Figura 7.23 traz as curvas de resfriamento das blendas F18 a F20.

Figura 7.23 – Curvas DSC de resfriamento das formulações de F18 a F20

Por fim, a Tabela 7.13 sumariza todos os dados obtidos das curvas DSC destas três últimas blendas, cuja matriz é de PLA2 e compatibilizadas com C2.

Tabela 7.13 – Dados calorimétricos das blendas F18 a F20

	T_g (°C)	T_{cc} PLA (°C)	ΔH_c PLA (J)	T_m PLA (°C)	ΔH_m PLA (J)	T_m PCL (°C)	ΔH_m PCL (J)	T_c PCL (°C)	ΔH_c PCL (J)
F18	53,78	93,17	-24,03	166,15	34,51	51,50/55,54	2,05	16,57	-1,48
F19	52,99	93,98	-22,23	166,39	32,84	53,39/56,15	4,77	8,98/26,88	-3,76
F20	53,74	93,91	-19,48	166,60	29,55	54,07/56,29	10,02	25,49	-7,79

Percebe-se que a quantidade PCL não afeta as outras propriedades intrínsecas ao PLA, como as temperaturas de cristalização a frio e de fusão cristalina.

Nota-se que tanto as entalpias de fusão quanto de CC decrescem linearmente com a quantidade de PLA na blenda, o que ocasiona que a porcentagem de fase cristalina no PLA

é praticamente estável nas três formulações. Opostamente, o PCL têm suas entalpias de fusão crescendo de maneira não-linear, ocasionando um aumento de cristalinidade visível, mais especialmente entre as blendas com 5 e 10% de PCL em sua composição, conforme Tabela 7.14.

Tabela 7.14 – Graus de cristalinidade atingidos pelos componentes das formulações F12 a F14

Formulação	%C PLA	%C PCL
F15	41,12	29,39
F16	41,34	34,19
F17	42,36	35,92

Como consideração final deste capítulo, vale observar que, antes de se iniciar este trabalho, acreditava-se que uma maior quantidade de PCL na blenda induziria uma menor T_g para o PLA, pois se pensava que pelo fato de a fusão cristalina do PCL e a transição vítrea do PLA estarem bastante próximas, elas se afetariam mutualmente, abaixando a temperatura em que ambas as transições ocorriam, o que, claramente, se mostrou errado, conforme os dados de DMTA confirmarão.

9. DMTA

9.1. Fundamentos teóricos

Essa é uma das técnicas mais populares de caracterização de polímeros, pois permite a análise de diversas propriedades relacionadas às amostras, como: determinação do módulo elástico, módulo de dissipação viscosa e atrito interno, já que a amostra fica sujeita a solicitações mecânicas dinâmicas.

Outro uso comum, possivelmente o principal, da técnica é na determinação da temperatura de transição vítrea e nas temperaturas de fusão de polímeros semicristalinos. Obtêm-se estas definições, geralmente, através do ponto máximo da curva $\tan \delta$, que são curvas de amortecimento dinâmico em função da temperatura, mas outros métodos também são aceitos [15]. O método de obtenção da curva $\tan \delta$ e os métodos para determinação das transições serão explorados na sequência.

9.1.1. Funcionamento e modos de deformação

O equipamento DMTA funciona fazendo solicitações do tipo senoidal à amostra. Tais solicitações podem ser em tração/deformação, flexão em 3 ou 2 pontos, cisalhamento e torção, todos esquematizados na Figura 9.1.

Procura-se manter a deformação máxima em valores que não ultrapassem 0,5% das dimensões da amostra, preservando assim o limite viscoelástico do material.

Existem algumas teorias que podem explicar a viscoelasticidade, e essa propriedade é geralmente definida por materiais que sofrem ambos os tipos de deformação, plástica e viscosa.

Os materiais elásticos são aqueles que se deformam sob tensão e, ao retirá-la a deformação cessa. São materiais que seguem a Lei de Hooke [117]. Um material puramente viscoso, como um líquido, é definido por J.D. Ferry [118] como sendo “aquele em que a tensão é proporcional à taxa de deformação, mas independente da deformação em si”.

De maneira mais simples, isso significa que quando camadas adjacentes de um líquido estão se movendo uma em relação à outra, o movimento é dificultado por uma força longitudinal (cisalhante) que tende a reduzir a velocidade relativa entre as camadas [117].

Figura 9.1 – Modos de solicitação disponíveis nos ensaios DMTA [15]

Uma experiência simples para comprovar o enunciado é: enche-se um copo com água e outro com mel. Ao virar-se o copo, o de água ficará quase instantaneamente vazio, enquanto o de mel demorará certo tempo a esvaziar-se.

Os modelos usados para descrever o comportamento viscoelástico de um material consistem de associações entre um amortecedor, que é puramente viscoso, e uma mola, puramente elástica. Se houver suficiente número destas associações, emula-se o comportamento sob tensão de uma peça viscoelástica [118]. O modelo de Maxwell, o mais simples deles está retratado na Figura 9.2.

Figura 9.2 - Modelo de Maxwell para a viscoelasticidade, um conjunto de associações em série entre um amortecedor e uma mola. [118]

Na Figura 9.3 está retratado o típico comportamento viscoelástico de uma amostra sólida sob tensão. O gráfico superior mostra a deformação dependente do tempo em resposta à tensão aplicada, que está retratada no gráfico inferior.

Figura 9.3 – Deformação de um material viscoelástico (gráfico superior) em resposta da tensão aplicada (gráfico inferior), adaptado de: [118]

Tendo sido esclarecido o conceito de viscoelasticidade, diz-se que todos os materiais são viscoelásticos, embora seja difícil a visualização desta propriedade em boa parte deles, e.g., metais e cerâmicas. Sendo assim, ao fazer-se uma solicitação a uma amostra polimérica, haverá um tempo de resposta para que haja a deformação.

Logo, se tal solicitação for cíclica, do tipo senoidal, a resposta também será cíclica, contanto haverá uma defasagem, um ângulo δ em relação à solicitação, como expresso nas equações abaixo.

Aparelho:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (8-1)$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin \omega t \quad (8-2)$$

Amostra:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (8-3)$$

onde: ε é a deformação dependente do tempo, ε_0 é a amplitude do movimento, ω é a frequência de oscilação imposta pelo aparelho, δ é o ângulo de defasagem entre a frequência imposta pelo equipamento e a resposta da amostra, σ é a tensão na amostra e, por fim, σ_0 é a tensão máxima imposta à amostra.

Usando-se as identidades trigonométricas, pode-se separar a tensão dependente do tempo na amostra, $\sigma(t)$, em duas partes:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \sin \delta \quad (8-4)$$

Pode-se então separar σ em duas componentes, uma em fase com a deformação e outra fora de fase:

$$\sigma' = \sigma_0 \sin \omega t \cos \delta \quad (8-5), \text{ em fase}$$

$$\sigma'' = \sigma_0 \cos \omega t \sin \delta \quad (8-6), \text{ fora de fase}$$

Com base nestas deformações, calculam-se dois módulos de elasticidade distintos, E' e E'' , que são relativos às partes plástica e viscosa, respectivamente [15]. Tais módulos são calculados da maneira “tradicional”, como se pode ver a seguir:

$$E' = \frac{\sigma'}{\varepsilon'} \quad (8-7) \quad \text{e} \quad E'' = \frac{\sigma''}{\varepsilon''} \quad (8-8)$$

Baseado nestas duas grandezas obtém-se uma quantidade de grande importância nas análises de DMTA, $\tan \delta$, que fornece informações acerca do amortecimento da amostra:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (8-9)$$

Esta quantidade adimensional é a razão entre a energia perdida por ciclo e a energia máxima estocada por ciclo. Esta quantidade mostra se o material está mais perto de um comportamento puramente elástico ($\tan \delta = 0$) ou se o comportamento tende ao de um material puramente viscoso ($\tan \delta \rightarrow \infty$). Materiais poliméricos têm valores de $\tan \delta$ entre 0,001 e 3, usualmente.

De acordo com referência 15, não há consenso acerca de qual variável utilizar e como determinar a temperatura de uma transição em um gráfico DMTA típico, como a Figura 9.4.

Figura 9.4 – Curvas Log E' e Tan δ para uma amostra em um ensaio DMTA, de: [15]

Para determinar a temperatura de uma transição existem diversos métodos, como: início da queda de E' (E neste trabalho) ²⁴, início ou pico de E'', ou tan δ .

Por tratar-se de uma quantidade que indica o amortecimento mecânico, ou atrito interno, grandes variações nas propriedades do material causadas pela variação da temperatura representam picos em tan δ , exemplos destas transições indicadas por tan δ são a temperatura de transição vítrea, temperatura de fusão cristalina e temperatura de cristalização a frio.

9.2. Materiais e métodos utilizados

Passando-se ao DMTA, as medidas foram efetuadas utilizando-se a frequência de 1Hz e a deformação máxima do CP foi de 5%.

A temperatura do ensaio variou entre -100 e 120°C e a taxa de aquecimento utilizada foi de 3°C/min.

²⁴ Neste caso, faz-se o uso da temperatura extrapolada de início da transição, obtida da mesma maneira que T_{onset} nos testes de Termogravimetria e como mostrado, também, na Figura 10.5

Os CPs possuíam medidas de 35 x 6,25 x 3,2 mm (comprimento x largura x espessura).

O equipamento utilizado foi o DMA 8000, fabricado por PerkinElmer e a metodologia do ensaio foi a de flexão em três pontos (dual cantilever bending).

9.2.1. Metodologia do ensaio e preparação das amostras

O método utilizado neste trabalho para obtenção dos CPs DMTA foi a injeção, tornando sua obtenção bastante eficiente, contudo há sempre o risco de decomposição térmica. Entretanto, neste caso, tal decomposição não ocorreu, conforme os testes de TG mostrados anteriormente. Além da decomposição térmica, outros fatores que podem vir a alterar os resultados do ensaio DMTA são a orientação molecular e/ou fase dispersa.

Alguns outros métodos para a obtenção da amostra são possíveis, como a evaporação de soluções concentradas, que pode ser feita em materiais monocomponente. Como desvantagem óbvia deste método, é preciso certificar-se de que todo o solvente foi removido.

Mudando-se o escopo para as condições do ensaio, obviamente o intervalo de temperatura no qual ele será feito deve ser adequado para que se visualizem os eventos que motivaram a execução do ensaio, como a transição vítrea e temperaturas de cristalização e fusão cristalina.

O ensaio pode ser conduzido entre -160°C até a decomposição do polímero [119]. No caso deste trabalho, variou-se a temperatura entre -100 e 120°C, embora o equipamento em questão tenha a capacidade de atingir até 450°C.

Geralmente, em ensaios cuja temperatura máxima atingida não é tão alta utilizam-se garras de alumínio, devido a sua baixa inércia de resposta à variação da temperatura, além de sua leveza.

Considerando-se outros parâmetros do ensaio, deve-se levar em conta a frequência de oscilação à qual a amostra estará sujeita. O valor referência usualmente encontrado é de 1 Hz [15]. Pode-se variar a frequência de oscilação de acordo com a propriedade a ser analisada, entre 0,01 Hz e 500 Hz [119].

Outros fatores importantes em um ensaio DMTA são: a amplitude da deformação, que é de, geralmente, 5% do tamanho da amostra para a modalidade de ensaio de deformação em tração. Usa-se este valor, pois ele não é grande o suficiente para que haja a ultrapassagem da zona de viscoelasticidade linear [15] e, ao mesmo tempo, é grande o suficiente para que sua amplitude reduza a ocorrência de ruído na medida, deixando o sinal mais claro.

A taxa de aquecimento do ensaio é outro fator preponderante, posto que polímeros são maus condutores de calor. Se tal taxa for muito rápida, provavelmente haverá uma diferença entre a temperatura da borda da amostra e a temperatura de seu centro. Usualmente toma-se taxas entre 1 e 3°C/min como referência [15], pois observou-se que a temperatura da amostra permanece homogênea nestas condições.

Como já dito antes, a decomposição térmica é um fator importante e afeta amplamente os resultados das medidas, logo, tendo-se em mãos os resultados da Termogravimetria dos materiais pode-se selecionar um intervalo de temperatura adequado ao ensaio.

9.3. Resultados e discussão

Primeiramente será feita a análise das blendas com base em PLA1 e posteriormente o foco será posto nas blendas baseadas em PLA2, os resultados serão apresentados em gráficos para cada uma das blendas analisadas e também haverá uma representação conjunta das blendas, para melhor comparação. Além disso, haverá também tabelas contendo os resultados apurados nos ensaios.

Iniciando-se a análise dos ensaios DMTA por F01, verifica-se na Figura 9.5(a) que começa a haver uma queda no módulo elástico ao redor dos 60°C, temperatura próxima ao que foi verificado nos testes de DSC como temperatura de transição vítrea, com o pico da curva Tan δ em 68°C²⁵. Verificou-se também que há um aumento de rigidez entre os 80 e os 120°C, relacionado ao fenômeno de cristalização a frio.

²⁵ A análise da temperatura de transição vítrea através da curva Tan δ fica um pouco comprometida, pelo fato de que ambas as transições, fusão cristalina do PCL e transição vítrea do PLA, estão superpostas. A curva do módulo dá uma ideia melhor, pois se considerando a rigidez do PCL a essa temperatura algumas ordens de grandeza inferior, sua contribuição pode ser desprezada.

Observa-se que o comportamento de F02 é praticamente idêntico ao do PLA1 puro, inclusive com a sua temperatura de transição vítrea bastante próxima, conforme Figura 9.5(b). Da mesma maneira, o processo de cristalização a frio (CC) ocorre de modo bastante similar ao observado em F01, com um pico de rigidez na faixa dos 100°C antes que o material comece a “ceder” em seu módulo novamente.

Importante notar que, embora os picos de rigidez das formulações N/C estejam nas cercanias dos 100°C e que esta propriedade volte a decrescer até valores anteriores ao aumento da rigidez antes da temperatura limite do experimento (exceto em F03, comentada adiante), verificou-se no capítulo anterior que os picos do módulo elástico se dão aproximadamente no início dos picos de cristalização a frio no DSC.

Figura 9.5 – Curvas DMTA – (a) F01; (b) F02

Em F03, que está representada na Figura 9.6(a), observa-se o início da diminuição do módulo elástico, novamente, nas cercanias dos 60°C, com o pico de $\tan \delta$ a 68°C. A cristalização a frio ocorre a partir dos 80°C, quando começa a haver um aumento no módulo elástico da blenda, contudo não se pode observar um pico claro no decorrer do processo, que parece alongar-se por uma maior faixa de temperaturas.

Por sua vez, F04 torna a apresentar comportamento similar às anteriores quando se trata da temperatura de transição vítrea. O processo de cristalização a frio, por sua vez, se dá da mesma maneira que em F01 e F02, com um pico na faixa dos 100°C e posterior queda da rigidez, embora neste caso de maneira não tão abrupta quanto em seus similares.

Figura 9.6 – Curvas DMTA – (a) F03; (b) F04

A Figura 9.7, para fins de comparação, traz as três curvas das formulações N/C sobrepostas.

Figura 9.7 – Curvas DMTA das três formulações N/C com base em PLA1

Passando-se agora às blendas em que C1 foi utilizado, vê-se na Figura 9.8(a) o comportamento de F05 no ensaio DMTA. Desta vez, a queda do módulo elástico começa a ocorrer perto dos 55°C, com pico da curva Tan δ a 67°C. Também há um pico de rigidez na cristalização a frio, contudo, desta feita, o pico deslocou-se para temperaturas um pouco menores, mas ainda estando no intervalo entre 90 e 100°C.

Mesmo comportamento foi observado nas formulações F06 e F07, que também apresentaram picos da curva Tan δ a 67 e 69°C, F06 e F07, respectivamente.

Nas três curvas foi observada a diminuição, mesmo que sutil, da temperatura de início da queda de E, que pode ser devida à contribuição do PCL na mistura, com possível facilitação do movimento das cadeias moleculares do PLA.

Figura 9.8 –Curvas DMTA – (a) F05; (b) F06; (c) F07

Por fim, a Figura 9.9 traz as três curvas das formulações de F05 a F07 juntas, para melhor comparação.

Figura 9.9 – Curvas DMTA das três formulações compatibilizadas com C1 e com base em PLA1

Focando-se agora a análise nas blendas compatibilizadas com C2, F08 demonstrou ter um comportamento durante a cristalização a frio bastante distinto de todas as outras blendas até agora testadas. Diferentemente dos casos anteriores, não se observa um pico claro, mas sim uma espécie de platô, cujo ponto de maior rigidez se localiza entre 110 e 120 °C. Mesmo havendo uma grande diferença no comportamento de cristalização a frio de F08, percebe-se que a transição vítrea ocorre da mesma maneira que nos casos anteriores, com início da diminuição do módulo elástico entre 55 e 60 °C e pico de Tan δ a aproximadamente 67 °C. Nota-se também que, como nos casos anteriores, o aumento da rigidez ocorre perto dos 80 °C.

Passando-se a F09, Figura 9.10(b), vê-se que o comportamento da blenda torna a ser semelhante ao da maioria das amostras já testadas em ambas as transições visíveis, o mesmo pode ser dito de F10.

Figura 9.10 – Curvas DMTA – (a) F08; (b) F09; (c) F10

Vale notar ainda que F10 há possui uma zona de maior módulo elástico um pouco mais larga do que nos casos anteriores, tendo-se estendido este período entre cerca de 75 e 120°C, o que ficará mais claro na Figura 9.11, onde as curvas das blendas F08 a F10 encontram-se sobrepostas.

Figura 9.11 – Curvas DMTA das três formulações compatibilizadas com C2 e com base em PLA1

A Tabela 9.1, que se encontra na sequência, sumariza todos os dados obtidos nos ensaios das blendas que têm PLA1 como base.

Nota-se que a temperatura em que os picos de $\tan \delta$ ocorrem tem pouco desvio em relação ao PLA1 puro. Da mesma maneira, a temperatura em que o módulo começa a perder intensidade, T_{onset} , permanece sem variações consideráveis, sempre menores que 4°C, em relação a F01.

Na tabela, a notação de um asterisco refere-se aos dois principais picos notados em F03 e a notação de dois asteriscos ao valor máximo das propriedades listadas no “platô” de F08.

Tabela 9.1 – Dados obtidos nos ensaios DMTA para as blendas com base em PLA1

Formulação	Tan δ^{26} (pico) PCL, °C	Tan δ (pico) PLA, °C	Início da queda de rigidez (T_{onset}), °C	CC, pico de rigidez, °C	E no pico de rigidez da CC, 10^8 Pa
F01	-	67,1	59,3	101,1	4,3
F02	-49,5	68,0	60,5	100,5	5,2
F03	-49,5	68,0	59,8	99,9/119,7*	6,1/6,1
F04	-44,2	69,7	59,8	96,5	5,9
F05	-23,6	67,1	55,9	95,4	5,1
F06	-26,8	67,0	57,7	95,6	6,5
F07	-38,1	69,0	57,9	96,8	4,80
F08	-53,4	66,7	58,4	113,3**	8,4
F09	-44,2	67,1	58,0	94,2	4,8
F10	-42,4	68,4	57,0	96,5	4,7

Continuando-se com a análise, passa-se às blendas com PLA2 como base. Dentre essas formulações, a primeira delas é o PLA2 puro, F11, cujo comportamento está expresso na Figura 9.12.

Figura 9.12 – Curvas DMTA para F11

Na comparação com as formulações anteriores, vê-se que o início da diminuição do módulo ocorre a uma temperatura um pouco mais elevada na comparação com F01,

²⁶ Em quase todas as curvas, era apenas possível ver esse pico utilizando-se de grande ampliação na imagem, geralmente em uma janela entre 0,002 e 0,007 na escala de tan δ .

embora o pico da curva $\tan \delta$ se dê na mesma faixa de temperaturas que nas blendas com base em PLA1. Percebe-se que a rigidez do material cresce de maneira acentuada ao passar-se dos 85°C e que tem seu pico a uma temperatura inferior a das blendas com base em PLA1.

Em F12, Figura 9.13, verificou-se alguma diferença no comportamento de cristalização a frio do material. Percebe-se que não há diferença em relação a F11 no que tange à transição vítrea, contudo observa-se que a partir dos 80°C o módulo elástico aumenta drasticamente e tem seu pico aos 90°C, temperatura inferior ao verificado anteriormente para as blendas com matriz de PLA1. Esta diminuição na temperatura em que o pico de rigidez alcança seu máximo durante a cristalização a frio será uma constante em todas as blendas com base em PLA2.

Vale também notar que em F12 o pico de rigidez se dá acima dos 10^9 Pa, o que ainda não havia ocorrido. Após esse pico de rigidez, nota-se a estabilização desta propriedade ao redor de $4 \cdot 10^8$ Pa.

Figura 9.13 – Curva DMTA de F12

Por sua vez, F13 volta a apresentar o comportamento “típico” até então visto, mas assim como em F11, com aumento o início do módulo elástico pouco abaixo dos 80°C e com seu pico de rigidez abaixo dos 90°C, conforme Figura 9.14(a).

Passando-se a F14, vê-se um comportamento análogo ao de F13, porém com o pico um pouco mais largo.

Os dados presentes na Tabela 9.2, ao fim do capítulo, indicam que houve uma queda bastante leve na temperatura de início da queda do módulo nas formulações N/C, embora não tenha havido queda na temperatura de pico da curva $\tan \delta$.

Figura 9.14 – Curvas DMTA – (a) F13; (b) F14

Por fim, a Figura 9.15 traz as curvas das formulações F12 a F14 sobrepostas, para melhor comparação. Nela pode-se notar o maior pico relacionado à CC em F12 em relação às outras duas blendas. Percebe-se também que o patamar no qual o módulo se estabiliza está bastante próximo ao alcançado nos picos exibidos por F13 e F14. Pode-se notar também a proximidade dos pontos em que o módulo começa a se reduzir, especialmente entre F12 e F13 embora o valor verificado em F14 seja muito próximo, conforme Tabela 9.2.

Figura 9.15 – Curvas DMTA das três formulações N/C com base em PLA2

Mudando-se o escopo para as blendas em que C1 foi utilizado, nota-se que F15 começa a ter a diminuição do módulo ao redor dos 60°C e seu pico de rigidez ocorre a aproximadamente 85°C, com o módulo elástico descendo de maneira bastante abrupta, para valores abaixo de 10^8 Pa, conforme mostrado na Figura 9.16.

Figura 9.16 – Curva DMTA de F15

Por outro lado, F16 mostra um comportamento um pouco distinto de F15 após o pico de rigidez, ao redor dos 85°C. Os valores de **E** permanecem na casa dos 10^8 Pa até o fim do ensaio, contudo, como nos casos anteriores, não houve alteração significativa nos indicadores da temperatura de transição vítrea²⁷ comparada ao PLA2 puro, conforme Figura 9.17(a).

Figura 9.17 – Curvas DMTA – (a) F16; (b) F17;

Passando-se a F17, Figura 9.17(b), vê-se que o comportamento durante a cristalização a frio desta blenda é completamente distinto de todas as outras analisadas até agora. Vê-se um primeiro pico de rigidez ao redor dos 90°C, seguido por uma leve diminuição desta propriedade. Em seguida **E** volta a crescer até o limite de temperatura alcançado durante

²⁷ Por indicadores da temperatura de transição vítrea, leia-se pico da curva $\tan \delta$ e T_{onset} para a queda de **E**.

o experimento. Este fato sugere que, seguindo-se esta tendência, **E** poderia voltar a ter valores superiores a 10^9 Pa a temperaturas inferiores a 130°C para, possivelmente, voltar a cair antes da temperatura de fusão cristalina do PLA, como nos casos anteriores.

Tal comportamento pode ser devido à maior concentração de PCL na mistura, que possivelmente, pelo fato de já estar fundido e assim possuir grande mobilidade de suas cadeias, possa ter ajudado na (lenta) cinética de cristalização do PLA, ajudando a completar o processo e, por conseguinte, atingindo maiores valores de rigidez na blenda.

Por fim, a Figura 9.18 traz as curvas de módulo elástico versus temperatura das formulações F15 a F17. Nela vê-se que as curva do módulo das três blendas, antes da transição vítrea do PLA, estão próximas, mas com rigidez decrescente conforme aumento de PLA na formulação. Em relação ao comportamento de CC, nota-se que F15 estabelece níveis de rigidez mais baixos que as outras duas blendas neste intervalo, atingindo valores abaixo de 10^8 Pa a partir dos 100°C .

Figura 9.18 – Curvas DMTA das três formulações compatibilizadas com C1 e com base em PLA2

Por outro lado, F18, que possui menor quantidade de PCL em sua composição e é compatibilizada com C2, apresenta comportamento mais próximo a blendas como F14 e F16, conforme Figura 9.19.

Figura 9.19 – Curva DMTA de F18

Em relação à cristalização a frio, como na maioria das blendas com base em PLA2, observa-se um que este processo inicia-se por volta dos 75°C e o pico de **E** se dá nas cercanias dos 90°C, com uma posterior queda desta propriedade até a sua estabilização perto de $3 \cdot 10^9$ Pa no limite de temperatura atingido neste experimento.

F19, por sua vez, aparenta mostrar uma temperatura de início da diminuição do módulo elástico mais baixa em comparação às outras blendas testadas.

Durante o que se convencionou chamar de cristalização a frio, observou-se haver após o pico de rigidez uma discreta diminuição do módulo elástico do material até sua estabilização perto de $4 \cdot 10^9$ Pa nos limites de temperatura do experimento em F19, conforme Figura 9.20(a).

Por outro lado, F20, blenda que demonstrou comportamento muito próximo ao de F08, o que não deixa de ser curioso, já que, apesar de usarem C2 como compatibilizante, estas formulações possuem quantidades muito distintas de PCL, 5 e 20%, para F08 e F20, respectivamente. Diferentemente do caso de F08, pode-se explicar este comportamento na cristalização frio da mesma maneira que em F17. Tal comportamento pode ser visto na Figura 9.20(b).

Figura 9.20 – Curva DMTA de F20

Outra possibilidade que explica este tipo de comportamento apresentado por F08 está relatada em detalhes na parte dos ensaios de tração, onde, para PLA1, as blendas com menor quantidade de PCL apresentaram melhores propriedades mecânicas e pode estar relacionada à saturação da quantidade de PCL na mistura.

Antes de passar-se aos resultados obtidos pelo PCL nos ensaios de DMTA, a Figura 9.21 traz as curvas das formulações F18 a F20. As curvas mostram que as formulações F18 e F19 apresentam um comportamento bastante similar até pouco antes do pico relacionado à cristalização a frio. Até esse momento, F18 demonstra maior rigidez em relação a F19, o que não ocorre após o pico de rigidez.

F20 demonstra, na maior parte do tempo, possuir um módulo menor que as outras duas blendas, entretanto seu comportamento após aproximadamente 90 °C é modificado, com um pico de rigidez estabelecido a um patamar superior, e sem uma queda acentuada posterior a isso, como nas outras blendas retratadas.

Figura 9.21 – Curvas DMTA das três formulações compatibilizadas com C2 e com base em PLA2

Por fim, será feita a análise do desempenho no teste DMTA do PCL puro. Obviamente por tratar-se de um composto com menor temperatura de fusão cristalina, o intervalo do ensaio foi bastante reduzido.

Na Figura 9.22 vê-se que há um leve aumento da taxa com que E decresce a partir dos 60°C negativos. Esta temperatura está relacionada na literatura com a transição vítrea do PCL, embora haja grande discrepância nos resultados obtidos [41, 105, 106].

Analisando-se a curva $\tan \delta$, é difícil estabelecer um ponto exato para a temperatura de transição vítrea, embora esta curva tenha um ponto máximo local nas cercanias de -51,5°C.

Figura 9.22 – Curva DMTA da policaprolactona

A partir de aproximadamente 10°C, **E** começa a cair bruscamente. Este é o indício de que a fusão cristalina está prestes a ocorrer (segundo dados de DSC, o pico da fusão cristalina do PCL está ao redor dos 55°C). Por fim, a Tabela 9.2 apresenta os resultados dos ensaios de DMTA das 10 blendas com base em PLA2 e do PCL.

Tabela 9.2 – Dados obtidos nos ensaios DMTA para as blendas com base em PLA2 e para o PCL

Formulação	Tan δ (pico) PCL, °C	Tan δ (pico) PLA, °C	Início da queda de rigidez (T_{onset}), °C	CC, pico de rigidez, °C	E no pico de rigidez da CC, 10 ⁸ Pa
F11	-	67,7	60,8	94,2	9,23
F12	-59,9	68,1	60,3	90,8	10,99
F13	-58,4	68,8	60,0	87,1	7,27
F14	-48,1	69,9	59,9	88,3	6,85
F15	-56,6	67,0	58,8	85,1	6,24
F16	-50,9	67,3	58,3	88,2	8,09
F17	-45,6	69,3	58,3	89,4	8,76
F18	-46,6	67,2	57,3	89,0	9,59
F19	-45,3	71,4	55,2	88,3	8,05
F20	-39,2	69,3	58,0	101,8	11,62
PCL	-51,5	-	-	-	-

A Tabela 9.2, assim como a Tabela 9.1, revela alguns dados bastante interessantes, como a variação presente nos picos da curva Tan δ para o PCL. Vê-se que o acréscimo de PCL às formulações abaixou a temperatura em que o pico de Tan δ ocorre. Este

comportamento também foi verificado nas blendas em que PLA1 foi utilizado como componente majoritário das blendas, à exceção do conjunto formado por F05, F06 e F07.

Levando-se em consideração os ensaios mecânicos conduzidos nas amostras, relaciona-se este comportamento a um aumento na resistência ao impacto, exceção ao grupo citado anteriormente.

Em relação às propriedades em tração, não foi observada uma relação clara entre a variação dos picos da curva Tan δ para o PCL e as propriedades aferidas, uma vez que a ductilidade não se comportou de maneira previsível em relação a Tan δ , conforme dados da Tabela 9.3.

Tabela 9.3 – Dados comparativos entre o pico da curva Tan δ e a elongação na ruptura em blendas selecionadas

Formulação	Elongação na ruptura (%)	Tan δ (pico) PCL, °C
F05 (PLA1/5% PCL/C1)	107,86 $\pm$ 25,62	-23,6
F07 (PLA1/20% PCL/C1)	45,77 $\pm$ 9,77	-38,1
F08 (PLA1/5% PCL/C2)	109,12 $\pm$ 19,48	-53,4
F10 (PLA1/20% PCL/C2)	31,16 $\pm$ 2,43	-42,4
F19 (PLA2/10% PCL/C2)	61,73 $\pm$ 1,60	-45,3
F20 (PLA2/20% PCL/C2)	58,44 $\pm$ 11,54	-39,2

Vê-se que não há uma relação entre as duas propriedades, tomando-se como base de comparação os mesmos grupos de blendas. Mesmo fora dos grupos, não há relação clara entre estas duas propriedades, vide F05 e F08.

10. Conclusões

Da posse de todos os dados contidos neste trabalho é possível que se chegue a várias conclusões acerca de qual formulação é a mais adequada, a depender do tipo de utilização pretendida.

No início deste trabalho, foi dito que o principal objetivo seria o de desenvolver um material adequado à utilização como bioimplante. De posse dos resultados de citotoxicidade apresentados pelas blendas, lembrando-se que este é um teste meramente eliminatório, vê-se que as blendas N/C apresentaram um resultado consideravelmente inferior ao controle negativo de citotoxicidade, especialmente F14. Desta maneira, após ensaio preliminar, considera-se que as blendas compatibilizadas com C1 apresentem o melhor potencial para utilização como biomaterial.

Em relação ao conjunto de propriedades medido, verificou-se que boa parte das blendas apresentou melhoria expressiva nas propriedades mecânicas. Novamente as formulações N/C tiveram desempenho inferior às compatibilizadas.

Neste aspecto, podem-se dividir as blendas em dois grupos, o primeiro sendo daquelas que apresentaram ganho expressivo em ductilidade, apresentando elongações na ruptura perto de 100%, e aquelas que apresentaram ganhos significativos em resistência ao impacto. No primeiro grupo destacam-se F05, F08, F16 e F17. No segundo, cita-se F07 e F10.

É importante comentar, comparando-se as blendas desenvolvidas ao PLA puro, que todas as formulações apresentaram ganho na ductilidade, mesmo que marginal. Em relação às propriedades de impacto, algumas blendas apresentaram piora, também marginal. Ênfase está se dando a estas duas propriedades, pois elas são o ponto fraco do PLA puro.

Tendo isso em mente, há de destacar que o primeiro grupo de blendas, comentadas acima, apresentou melhora na ductilidade chegando a valores 40 vezes maiores que o PLA2 e mais de 20 vezes maiores se comparadas ao PLA1. Os ganhos em tenacidade atingidos foram, em muitas vezes, também expressivos, acima de 100%. Os dados relativos às propriedades mecânicas e sua variação percentual em relação à sua formulação base estão na Tabela 10.1

Tabela 10.1 – Variações percentuais da elongação na ruptura e resistência ao impacto na comparação ao PLA puro^{28, 29}

Formulação	El. na ruptura (%)	Variação percentual (%)	Energia de impacto (J/m)	Variação percentual (%)
F01	4,97	-	28,48	-
F02	8,18	64,6	27,19	-4,5
F03	16,83	138,6	34,22	20,1
F04	25,03	403,6	46,04	61,7
F05	107,86	2070,2	38,97	36,8
F06	36,38	631,99	48,94	71,8
F07	45,77	820,92	65,75	130,9
F08	109,12	2095,56	35,41	24,3
F09	29,53	494,16	42,50	49,2
F10	31,16	526,96	58,87	107,7
F11	2,81	-	26,44	-
F12	4,44	58,0	25,00	-5,4
F13	5,74	104,2	25,50	-3,5
F14	5,95	111,7	32,60	23,3
F15	53,86	1816,8	26,04	-1,5
F16	99,18	3429,5	33,32	26,0
F17	122,45	4257,65	36,75	39,0
F18	24,53	772,9	26,28	-0,6
F19	61,73	2096,7	25,82	-2,35
F20	58,44	1979,71	35,73	35,1

Vê-se na tabela que as blendas baseadas em PLA2 apresentaram ganhos modestos em resistência ao impacto na comparação com o material puro, diferentemente das blendas baseadas em PLA1. Extrapolando-se os resultados atingidos para uma utilização como stent, as blendas F05, F08, F16 e F17 apresentam-se como melhores alternativas, uma vez que são muito mais dúcteis que o PLA puro.

²⁸ As variações percentuais são relativas à comparação da formulação em questão com o tipo de PLA utilizado na composição. F02 a F10 serão comparadas com o PLA1 puro, F01. F12 a F20 são comparadas com o PLA2 puro, F11.

²⁹ Os valores de variação percentual foram calculados com referência nos valores centrais das medidas. No cálculo das porcentagens não foram considerados os desvios associados.

Em relação às propriedades em impacto, verifica-se que as blendas baseadas em PLA1 apresentaram melhores resultados, com esta propriedade crescendo à medida que a blenda tem sua quantidade de PCL aumentada.

Mudando-se o escopo para as propriedades térmicas das blendas, não se verificou uma grande mudança na temperatura de transição vítrea do PLA, tanto por DMTA, quanto por DSC. Todas as blendas tiveram sua T_g ao redor dos 54°C, algumas pouco abaixo disso. Antes do início dos testes, imaginava-se que a mistura com o PCL pudesse ter maior influência nesta propriedade, algo que não foi confirmado.

Entretanto, houve uma alteração significativa na transição vítrea do PCL, superior a 25°C em alguns casos. Imaginou-se que esse poderia ser um indício de melhora na miscibilidade da blenda, quando compatibilizada, contudo um cruzamento entre os dados dos ensaios mecânicos e térmicos rechaçou essa hipótese, uma vez que as propriedades parecem não variar de maneira conjunta.

Deu-se maior foco à T_g do PLA, pois essa é uma grande desvantagem do PLA frente aos metais, quando utilizado como stent, e qualquer abaixamento dessa temperatura, mesmo que pequeno pode fazer uma diferença importante.

Em relação a ambas as temperaturas de fusão, PCL e PLA, não houve modificação significativa, independentemente da utilização de compatibilizantes e da quantidade de PCL na blenda. Importante notar que a fusão do PLA2 e suas blendas se dá em um patamar bem mais elevado em relação ao PLA1 e suas blendas.

Também pareceu não ter relação com as propriedades mecânicas a morfologia revelada pelas blendas durante a microscopia eletrônica de varredura³⁰.

Blendas com morfologias coalescidas, com fronteiras bem definidas entre as fases, ou buracos decorrentes da pouca interação entre as fases durante o processo de fratura, muitas vezes tiveram resultados mecânicos superiores que outras em que a morfologia está

³⁰ Cabe aqui um aparte, no caso do MEV, as micrografias foram obtidas a partir de amostras extrudadas, fraturadas criogenicamente, ao passo que nos testes das propriedades mecânicas, foram utilizados CPs obtidos através de injeção, que podem ter uma morfologia distinta.

mais uniforme entre as fases, como exemplo desse comportamento, podem-se citar F07 e F17 durante os testes de impacto.

Em relação ao aspecto das blendas, pensando em futuras aplicações na indústria, ele é esbranquiçado e opaco, ao passo que os PLAs puros são translúcidos, sendo o PLA2 levemente amarelado. Esta característica, de coloração levemente amarelada está presente em todas as formulações em que o PLA2 foi utilizado.

O conjunto de propriedades atingido, desde as mecânicas até a coloração das formulações, pode ser interessante para algumas aplicações, como garrafas de leite e utensílios descartáveis, uso já sugerido pela NatureWorks® para os grades de PLA puros utilizados. Outros usos podem estar na indústria de informática e eletrônicos, como parte do acabamento de alguns itens (tipo de utilização recomendada pela própria NatureWorks®), já que estas blendas, em peças maiores, têm uma aparência muito brilhante e uma textura lisa bastante agradável ao toque.

Por fim, pode-se dizer que os próximos passos a serem tomados dirigir-se-ão à continuação da investigação das propriedades das blendas PLA/PCL, com o uso de diferentes tipos de compatibilizantes, e em quantidade variável, além de estudos de biocompatibilidade *in vitro* e *in vivo*, a fim de obter-se um produto comercialmente viável e de propriedades superiores aos que estão sendo comercializados atualmente.

Referências Bibliográficas

- 1 ONUMA, Y.; SERRUYS, P.W. Bioresorbable Scaffold: The Advent of a New Era in Percutaneous Coronary and Peripheral Revascularization?. **Circulation**, Vol. 123, 779-791, 2011
- 2 ORMISTON, J.A.; SERRUYS, P.W. Contemporary Reviews in Interventional Cardiology. **Circulation: Cardiovascular Interventions**, Vol. 2, 255-260, 2009
- 3 PENG, T. et al. Role of polymers in improving the results of stenting in coronary arteries. **Biomaterials**, Vol. 17, 685-694, 1996
- 4 GRABOW, N. et al. Absorbable polymers stent technologies for vascular regeneration. **Journal of Chemical Technology Biotechnology**, Vol. 85, 744-751, 2010
- 5 LIM, I.A.L. Biocompatibility of Stent Materials. **MIT/MURJ**, Vol. 11, 33-37, 2004
- 6 TAMAI et al. Initial and 6-Month Results of Biodegradable Poly-L- Lactic Acid Coronary Stents in Humans. **Circulation**, Vol. 102, 399-404, 2000.
- 7 VERT, M. et al. Terminology for biorelated polymers and applications. **Pure Applied Chemistry**, Vol. 84, No. 2, 377–410, 2012
- 8 CANEVAROLO, S.V. **Ciência dos Polímeros**. 2ª Ed., São Paulo: Artliber, 2006
- 9 DURAND, E. et al. Adjusting a polymer formulation for an optimal Bioresorbable stent: a 6-month follow-up study. **EuroIntervention**, Vol. 8, 242-249, 2012
- 10 FOERST, J. et al. Evolution of Coronary Stents: From Bare-Metal Stents to Fully Degradable, Drug-Eluting Stents. **Combination Products in Therapy**, Vol. 3, 9-24, 2013. doi: 10.007/s13556-013-0005-7
- 11 XU, B. et al. Efficacy and safety of FIREHAWK® abluminal groove filled biodegradable polymer sirolimus-eluting stents for the treatment of long coronary lesions: nine-month angiographic and one-year from TARGET I trial long cohort. **Chinese Medical Journal**, Vol. 126, Issue 6, 1026-1032

- 12 SERRUYS, P.W. et al. Angiographic follow-up after placement of a self-expanding coronary-artery stent. **The New England Journal of Medicine**, Vol. 324, No. 1, 13-17, 1991. doi: 10.1056/NEJM199101033240103
- 13 SERRUYS, P.W. et al. A Bioabsorbable everolimus-eluting coronary stent system (ABSORB): 2-year outcomes and results from multiple imaging methods. **Lancet**, Vol. 373, 2009
- 14 KILBERMAN, M.; NELSON, K.D.; EBERHART, R.C. Mechanical Properties and In Vitro degradation of Bioresorbable Fibers and Expandable Fiber-Based Stents. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, Vol. 74B, 792-799, 2005. doi: 10.1002/jbm.b.30319
- 15 CANEVAROLO, S.V. (Coord.). **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. 1ª Ed., São Paulo: Artliber, 2004
- 16 COLOMBIA CORAZON. Disponível em: <<http://www.colombiacorazon.com/Angioplastia.html>>. Acessado em 2 set. 2012.
- 17 CAI, S. et al. Micelles of Different Morphologies – Advantages of Worm-like Filomicelles of PEO-PCL in Paclitaxel Delivery. **Pharmaceuticals Research**, Vol. 24, Issue 6, June 2007
- 18 WONG, B.S.; TEOH, S-H.; KANG. L. Polycaprolactone scaffold as targeted drug delivery system and cell attachment scaffold for postsurgical. **Drug Delivery and Translational Research**, Vol. 2, 2272–2283, 2012
- 19 WILLIAMSON, M.R.; COOMBES, A.G.A. Gravity spinning of polycaprolactone fibres for applications on tissue engineering. **Biomaterials**, Vol. 25, 459-465, 2004
- 20 DELL'ERBA, R. et al. Immiscible polymer blends of semicrystalline biocompatible components: thermal properties and phase morphology analysis of PLLA/PCL blends. **Polymer**, Vol. 42, 7831-7840, 2001
- 21 GARCÍA-AREVALO, M. et al. Exposure to Bisphenol-A during Pregnancy Partially Mimics the Effects of a High-Fat Diet Altering Glucose Homeostasis and Gene Expression in Adult Male Mice. **PLoS ONE**, Volume 9, Issue 6, 2014, e100214. doi:10.1371/journal.pone.0100214

22 CALHOUN, K.C et al. Bisphenol A Exposure Alters Developmental Gene Expression in the Fetal Rhesus Macaque Uterus. **PLoS ONE**, Volume 9, Issue 1, 2014, e85894. doi:10.1371/journal.pone.0085894

23 KITTEL, C.; KROEMER, H. **Thermal Physics**. 1st Ed., 21st printing, New York: W.H. Freeman Company, 2000

24 CHEN, C-C. et al. Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends. **Biomaterials**, Vol. 24, 1167-1173, 2003

25 POLYMER INNOVATION BLOG by Jeffrey Gotro, September 17 2012. Disponível em: <<http://polymerinnovationblog.com/poly-lactic-acid-pla-is-gaining-traction-in-the-market/>>. Acesso em 10 set. 2014.

26 NatureWorks® LLC. **Ingeo™ 2003D Technical Data Sheet**. Disponível em: <<http://goo.gl/fAFdZI>>. (URL encurtada do link para o site do fabricante, arquivo em PDF) Acessado em 10 set. 2014.

27 NatureWorks® LLC. **Ingeo™ Biopolymer 3251D Technical Data Sheet**, Disponível em: <<http://goo.gl/jcRLYW>>. (URL encurtada do link para o site do fabricante, arquivo em PDF) Acessado em 10 set. 2014.

28 Perstorp Holding AB. **Capa™ for Bioplastics: Enhancing Biodegradability & Biopolymer Performance**. Disponível em: <http://goo.gl/0eMQ2R> (URL encurtada do link para o site do fabricante, arquivo em PDF) Acessado em 10 set.2014.

29 Perstorp Holding AB. **Capa™ 6500 Product Data Sheet**. Disponível em: <<http://goo.gl/z9qATr>>. (URL encurtada do link para o site do fabricante, arquivo em PDF) Acessado em 10 set. 2014.

30 WIKIPEDIA, Polycaprolactone. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Polycaprolactone_structure.png>. Acessado em 10 set. 2014.

31 Perstorp Holding AB. **Capa™ 7201A Product Data Sheet**. Disponível em: <<http://goo.gl/7qs4R2>>.(URL encurtada do link para o site do fabricante, arquivo em PDF) Acessado em 10 set. 2014.

- 32 Perstorp Holding AB. **Capa™ 7203 Product Data Sheet**. Disponível em: <<http://goo.gl/u1jrjF>>. (URL encurtada do link para o site do fabricante, arquivo em PDF) Acessado em 10 set. 2014.

- 33 WIKIPEDIA, Polytetrahydrofuran, Disponível em: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Polytetrahydrofuran#mediaviewer/File:Polytetrahydrofuran.png>>. Acessado em 10 set. 2014

- 34 SURIANO, F. et al. Functionalized cyclic carbonates: from synthesis and metal-free catalyzed ring-opening polymerization to applications. **Polymer Chemistry**, Vol. 2, 528-533, 2011

- 35 TOKIWA, Y. et al. Biodegradability of plastics. **International Journal of Molecular Sciences**, Vol. 10, 3722-3742, 2009

- 36 SIEBERT, W. et al. A two-year prospective and retrospective multi-center study of the TriboFit® hip system. **Journal of Long-term Effects of Medical Implants**, Vol. 19, Issue 2, 149-155, 2009

- 37 VINK, E.T.H et al. Applications of NatureWorks™ polylactide (PLA) production. **Polymer Degradation and Stability**, Vol. 80, 403-419, 2003

- 38 VINK, E.T.H. et al. The eco-profiles for current and near-future NatureWorks® polylactide (PLA) production. **Industrial Biotechnology**, Vol. 3, No.1, 58-81, Spring 2007

- 39 FENG, J.; HE, F.; ZHUO, R. Polymerization of trimethylene with high molecular weight catalyzed by immobilized lipase on silica microparticles. **Macromolecules**, Vol. 35, 7175-7177, 2002

- 40 GARLOTTA, D. A Literature Review of Poly (Lactic Acid). **Journal of Polymers and the Environment**, Vol. 9, No. 2, 63-84, April 2001

- 41 LABET, M.; THIELEMANS, W. Synthesis of Polycaprolactone: a review. **Chemical Society Review**, 38, 3484-3504, 2009, doi:10.139/b820162p

- 42 HAKKARAINEN, M.; ALBERTSSON, A.; KARLSSON, S. Weight losses and molecular weight changes correlated with the evolution of the hydroxyacids in simulated in vivo

degradation of homo- and copolymers of PLA and PGA. **Polymer Degradation and Stability**, Vol. 52, 283-291, 1995 CAP1

43 CHA, Y.; PITT, C. G. The biodegradability of polyester blends. **Biomaterials**, Vol. 11, 108-112, 1990 CAP1

44 PITT, C. G. et al. Aliphatic polyesters II. The degradation of poly (DL-lactide), poly (ϵ -caprolactone), and their copolymers in vivo. **Biomaterials**, Vol. 2, 215-220, 1981

45 SILVA, W.J et al. Improvement of XTT Assay Performance for Studies involving *Candida albicans* Biofilms. **Brazilian Dental Journal**, Vol.19, No.4, 364-369, 2008

46 KUHN, D.M. et al. Uses and Limitations of the XTT Assay in Studies of Candida Growth and Metabolism. **Journal of Clinical Microbiology**, Vol. 41, No. 1, 506-508, 2003, doi: 10.1128/JCM.41.1.506-508.2003

47 PANREAC APPLICHEM. Applications No. 12 Cell Proliferation Assay XTT. Disponível em: <<http://www.applichem.com/en/literature/applications/no-12-cell-proliferation-assay-xtt/>>. Acessado em 18 mar. 2014.

48 ROEHM, N.W. et al. An improved colorimetric assay for cell proliferation and viability utilizing the tetrazolium salt XTT. **Journal of Immunological Methods**, Vol. 142, 257-265, 1991

49 CAELYX®: cloridrato de doxorubicina lipossomal peguilado. Responsável Técnico Marcos R. Pereira. Ohio: BenVenue Laboratories, 2014. Bula de Medicamento.

50 TUKEY, J.W. Comparing Individual Means in the Analysis of Variance. **Biometrics**, Vol. 5, No. 2, 99-114, Jun. 1949

51 DUNNETT, C.W. A Multiple Comparison Procedure for Comparing Several Treatments with a Control. **Journal of the American Statistical Association**, Vol. 50, No. 272, 1096-1121, Dec. 1955

52 van KREVELEN, D.W; te NIJENHUIS, K. **Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions**. 4th ed., Amsterdam: Elsevier, 2009

- 53 KOENIG, J.L. **Spectroscopy of Polymers**. 2nd Ed., New York: Elsevier, 1999
- 54 COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALOË, F. **Quantum Mechanics, Volume Two**, 1st Ed., Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 1991
- 55 CONFERENCE ON MACROMOLECULAR CHEMISTRY. 1968, Warrenton, Virginia; **Characterization of Macromolecular Structure: Proceedings of a Conference**. Warrenton, Virginia, National Academy of Sciences, 1968. 410 p.
- 56 WATERS CORPORATION. GPC – Gel Permeation Chromatography. Disponível em: <http://www.waters.com/waters/en_US/GPC---Gel-Permeation-Chromatography/nav.htm?cid=10167568&lset=1&locale=en_US>. Acesso em 21 set. 2014.
- 57 WATERS CORPORATION. 2414 Refractive Index (RI) Detector for Modular LC Systems. Disponível em: <[http://www.waters.com/waters/en_US/2414-Refractive-Index-\(RI\)-Detector-for-Modular-LC-Systems/nav.htm?cid=134721830](http://www.waters.com/waters/en_US/2414-Refractive-Index-(RI)-Detector-for-Modular-LC-Systems/nav.htm?cid=134721830)>. Acessado em 8 set. 2014.
- 58 HIGASHIHARA, T. et al. Synthesis of block copolymers consisting of poly(3-hexylthiophene) and polystyrene segments through ionic interaction and their self-assembly behavior. **Polymer Journal**, Vol. 42, 53-60, 2010. doi:10.1038/pj.2009.312
- 59 SCIENTIFIC ELECTRONIC LIBRARY ONLINE. Disponível em: <<http://www.scielo.br/img/revistas/jbchs/v18n4/22f2.gif>>. Acessado em 20 mai. 2014.
- 60 INTECH JOURNALS. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/source/html/17495/media/image6.png>>. Acessado em 20 mai. 2014.
- 61 MANO, J.F.; KONIAROVA, D.; REIS, R.L. Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, Vol. 14, 127-135, 2003
- 62 TIPLER, P.A.; LLEWELLYN, R.A. **Modern Physics**. 6th Ed., New York: W.H. Freeman Company, 2012
- 63 JACKSON, J.D. **Classical Electrodynamics**. 3rd Ed., Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2000

64 SERWAY, R.; MOSES, C.J.; MOYER, C.A. **Modern Physics**. 3rd Ed., Belmont: Brooks/Cole – Thomson Learning, 2005

65 HALLIDAY, D; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos da Física**. Volume 1, 8^a Ed., Rio de Janeiro: LTC, 2009

66 GRIFFITHS, P.; de HASETH, J. **Fourier Transform Infrared Spectroscopy**, 2ND Ed., Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2007

67 WIKIPEDIA. Fourier transform infrared spectroscopy. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Fourier_transform_infrared_spectroscopy>. Acessado em 10 ago. 2014.

68 HOLLAS, J.M. **Modern Spectroscopy**. 4th Ed., Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2004

69 WHITE BEAR PHOTONICS, LLC. Disponível em: <https://www.whitebearphotonics.com/sites/default/files/styles/large/public/products/IMG_1938.jpg?itok=Y6fthDTX>. Acessado em 11 ago. 2014.

70 BERKELEY BOLOMETERS (PHYSICS DEPARTMENT). Disponível em: <<http://bolo.berkeley.edu/bolometers/introduction.html>>. Acesso em 21 set. 2014.

71 SCHRADER, B. (Coord.). **Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications**. 1st Ed., Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995

72 REITZ, J.R.; MILFORD, F.J.; CHRISTIE, R.W. **Fundamentos da Teoria Eletromagnética**. 3^a Ed., Rio de Janeiro: Editora Campus, 1982

73 JOURNAL OF BIOPROCESSING & BIOTECHNICS. Chemical Synthesis, Characterization and Bioactivity Evaluation of Hydroxyapatite Prepared from Garden snail (*Helix aspersa*). Disponível em: <<http://omicsonline.org/2155-9821/2155-9821-1-104.php>>. Acessado em: 21 set. 2014

74 LARKIN, P.J. **IR and Raman Spectroscopy: Principles and Interpretation**. 4th Ed., Waltham: Elsevier, 2011

- 75 ELZEIN, T. et al. FTIR Study of the Polycaprolactone chain organization at interfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, Vol. 273, 381-387, 2004
- 76 ZHANG. W.; ZHANG, W.; CHEN, Y. Modified Brittle Poly (lactic acid) by Biodegradable Hyperbranched Poly (ester amide). **Iranian Polymer Journal**, Vol .17, No. 12, 891-898, 2008
- 77 PAMULA, E. et al. FTIR Study of degradation products of aliphatic polyesters – carbon fibers composites. **Journal of Molecular Structure**, Vol. 596, 69- 75, 2001
- 78 MICHLER, G.H. **Electron Microscopy of Polymers**. 1st Ed., Heidelberg: Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 2008
- 79 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA. Disponível em: <<http://fap.if.usp.br/~nandast/mev.html>>. Acessado em 28 jul. 2014.
- 80 GOLDSTEIN, H., POOLE, C., SAFKO, J. **Classical Mechanics**. 3rd Ed., Boston: Addison Wesley, 2000
- 81 ANTONINE EDUCATION. Nuclear Physics Tutorial 2 - Evidence for the Nucleus. Disponível em: <http://www.antonine-education.com/Pages/Physics_5/Nuclear_Physics/NUC_02/Nuclear_2.htm>. Acessado em 29 jul. 2014
- 82 LILJEQUIST, D.; EKDAHL, T.; BÄVERSTAM, U. Analysis of the electron transport in Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy (CEMS). **Nuclear Instruments and Methods**, Vol. 155, 529-538, 1978
- 83 DEENEY, F.A.; MCCARTHY, P.J. Conversion electron, Auger electron and “resonant” photoelectron production and transmission in ⁵⁷Fe backscatter electron Mössbauer spectroscopy. **Nuclear Instruments and Methods**, Vol. 166, 491-495, 1979
- 84 SAWYER, L.C.; GRUBB, D.T.; MEYERS, G.F. **Polymer Microscopy**, 3rd Ed., New York: Springer, 2008

85 THOMAS, S.; GROENICKX, G. Nylon 6/ethylene propylene rubber (EPM) blends: Phase morphology development during processing and comparison with literature data. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 71, 1405-1429, 1999

86 DANESI, S.; PORTER, S.P. Blends of isotactic polypropylene and ethylene-propylene rubbers: rheology, morphology and mechanics. **Polymer**, Vol. 19, 448-487, 1978

87 CARSWELL, T. S.; NASON, H.K. Effect of environmental conditions on mechanical properties of organic plastics. **Modern Plastics**, Vol. 21, Issue 10, 121-126, 1944.

88 EBAH. Ensaaios mecânicos. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAvTwAE/ensaaios-mecanicos?part=3>>. Acessado em 22 mai. 2014.

89 ENGINEERING ARCHIVES®. Disponível em: <http://www.engineeringarchives.com/les_mom_necking.html>. Acessado em 22 mai. 2014.

90 TENSILKUT ENGINEERING. Disponível em: <http://www.tensilkut.com/images/Plexiglass_impact_bar.JPG?666>. Acessado em 19 mai. 2014.

91 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Methods for the Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics**, Book of Standards 08.01, 2010. doi:10.1520/D0256-10

92 INJECTAPLAS. Disponível em: <<http://www.injectaplas.com/injectaplas/impact-test.html>>. Acessado em 19 mai.2014

93 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**. Book of Standards 08.01, 2010. doi: 10.1520/D0638-10

94 SAAD, N.A. et al. The Effect of Several Service and Weathering Parameters on Tensile Properties of PVC Pipe Materials. **Journal of Materials Sciences and Applications**, Vol. 3, 784-792, 2012, doi: 10.4236/msa.2012.311114

95 ENGINEERING ARCHIVES®. Disponível em:
<http://www.engineeringarchives.com/les_mom_tensiletest.html>. Acessado em 22 mai. 2014.

96 MECHANICAL ENGINEERING DEPARTMENT, AMIRKABIR UNIVERSITY OF TECHNOLOGY. Disponível em:
<http://me.aut.ac.ir/staff/solidmechanics/alizadeh/Impact%20Test_files/image011.jpg>. Acessado em 20 mai. 2014

97 AZO MATERIALS. Disponível em:
<<http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=4982>>. Acessado em 29 jul. 2014.

98 PERKIN ELMER, INC.. **Better Characterization of Polymer Blends Using StepScan DSC**, Disponível em: <http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-132092APP_CharacterizationofPolymerBlendsStepScanDSC.pdf>. Acesso em 22 set. 2014

99 HÖHME, G.; HEMMINGER, W.; FLAMMERSHEIM, H-J. **Differential Scanning Calorimetry**. 2nd Ed., Heidelberg: Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 2003

100 PLYMOUTH UNIVERSITY. Composites design and manufacture. Disponível em:
<<http://www.tech.plym.ac.uk/sme/MATS324/MATS324A2%20thermal.htm>>. Acessado em 2 ago. 2014

101 PERKIN ELMER, INC.. **Differential Scanning Calorimetry (DSC): A Beginner's Guide**. Disponível em: <http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74542GDE_DSCBeginnersGuide.pdf>. Acesso em 22 set. 2014

102 RAM, I. and SINGH, K. Study of Crystallization Process in Se₈₀In₁₀Pb₁₀ by Iso-Conventional Methods. **Journal of Crystallization Process and Technology**, Vol. 3, No. 2, 49-55, 2013. doi: 10.4236/jcpt.2013.32007.

103 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry**. Book of Standards 08.02, 2012. doi: 10.1520/D3418-12E01

104 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry**. Book of Standards 14.02, 2011. doi: 10.1520/E1269-11

105 RUSA, C.C.; TONELLI, A.E. Polymer/Polymer Inclusion Compounds as a Novel Approach to Obtaining a PLLA/PCL Intimately Compatible Blend. **Macromolecules**, Vol. 33, 5321-5324, 2000

106 SARAZIN, P. et al. Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch. **Polymer**, Vol. 49, 599-609, 2008

107 NOFAR, M.; GUO, Y.; PARK, C.B. Double Crystal Melting Peak Generation for Expanded Polypropylene Bead Foam Manufacturing. **Industry & Engineering Chemical Research**, Vol. 52, 2297-2203, 2013, doi: 10.1021/ie302625e

108 di LORENZO, M.L. Calorimetric Analysis of Multiple Melting of Poly(L-Lactic Acid). **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 100, 3145-3151, 2006. doi: 10.1002/app.23136

109 CASTILLO, R.V. et al. Crystallization kinetics and morphology of biodegradable double crystalline PLLA-b-PCL diblock copolymers. **Macromolecules**, Vol. 43, 4149-4160, 2010

110 GUI, Z.; LU, C.; CHENG, S. Comparison of the effects of commercial nucleation agents on the crystallization and melting behaviour of polylactide. **Polymer Testing**, Vol. 32, Issue 1, 15-21, 2013, doi: 10.1016/j.polymertesting.2012.08.011

111 ŠUMIGIN, D. et al. Influence of the cellulose content on thermal properties of poly(lactic) acid/cellulose and low-density polyethylene/cellulose components. **Proceedings of the Estonian Academy of Sciences**, Vol. 61, 237-244, 2012 CAP 8

112 KONG, Y; NAY, J.D. The measurement of the crystallinity of polymers by DSC. **Polymer**, Vol. 43, 3873-3878, 2002 CAP8

113 QIN, Z. et al. Synthesis and properties of polymer brushes composed of poly(diphenylacetylene) main chain and poly(ethylene glycol) side chains. **European Polymer Journal**, Vol. 44, 3732–3740, 2008

- 114 YANG, H. et al. Observation of the Concentric Diffractive Banding on the Spherulites of Poly(ethylene oxide) by a Dynamic Method. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 96, 2454-2458, 2005
- 115 LEMSTRA, P.J.; SHOUTTEN, A.J.; CHALLA, G. Secondary Crystallization of Isotactic Polystyrene. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, Vol. 12, 1565-1574, 1974
- 116 ZHANG, J. et al. Crystal Modifications and Thermal Behavior of Poly(L-lactic acid) Revealed by Infrared Spectroscopy. **Macromolecules**, Vol. 38, 8012-8021, 2005
- 117 SYMON, K.R. **Mechanics**, 2nd Ed. Reading: Addison-Wesley Publishing Company, 1960
- 118 FERRY, J.D. **Viscoelastic Properties of Polymers**, 3rd Ed., Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 1980
- 119 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Practice for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Determination and Report of Procedures**. Book of Standards 08.02, 2012. doi: 10.1520/D4065-12