INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA RADIAÇÃO IONIZANTE EM
COMPÓSITOS DE PCL/PLLA COM FIBRA DE COCO**

YASKO KODAMA

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Aplicações

Orientadora:

Dra. Luci Diva Brocardo Machado

São Paulo
2011

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, que dedicam suas vidas para que eu possa
ser e estar onde estou, ensinaram-me que, com esforço,
honestidade e perseverança é possível alcançar
os objetivos, dedico este trabalho.*

AGRADECIMENTOS

À minha família e aos amigos, pela paciência e apoio durante a jornada para realizar este trabalho;

À Dra. Luci Diva Brocardo Machado, minha orientadora e amiga, pelos ensinamentos científicos e de vida;

Ao Centro de Tecnologia das Radiações, CTR, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, especialmente à Dra. Margarida Mizue Hamada, Gerente Adjunta de P&D, e Dr. Wilson Aparecido Parejo Calvo, Gerente do CTR, pelo apoio e oportunidade de desenvolver este trabalho;

Ao Laboratório de Filmes Finos do Instituto de Física da USP (IF-USP), pelo uso das instalações SPM pela obtenção das imagens por AFM (FAPESP processo 95/5651-0);

Ao Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (CTMSP), especialmente à Dra. Cláudia Giovedi Motta, por análises de MEV/EDS, FTIR, TG/DTA;

Ao Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos e ao LATIG do Instituto de Química da USP (IQUSP), por ensaios de TG macro, CHN, FTIR e discussão;

Ao Prof Dr. Janusz M. Rosiak, pela cessão do programa Gel-Sol95 e treinamento na sua aplicação;

Ao Centro de Biotecnologia, CB, do IPEN, pelo uso dos laboratórios e equipamentos para a realização dos ensaios de citotoxicidade *in vitro*, em especial à Dra. Andrea Rodas e Dra. Olga Zazuco Higa pelas sugestões e discussão; e por ensaios FTIR, especialmente ao Sr. Eduardo de Moura;

Ao Centro de Caracterização de Materiais, CCTM, do IPEN, especialmente ao Sr. Rene R. de Oliveira pelos ensaios de WAXD;

À Eng. Elisabeth S.R. Somessari, ao Eng. Carlos G. da Silveira e ao Sr. Paulo de Souza Santos, por irradiações das blendas e compósitos;

À Embrapa, especialmente à Dra. Morsyleide Freitas Rosa, pelo fornecimento das fibras de coco verde;

Ao Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos – LMPSol, Departamento de Engenharia de Materiais, Escola Politécnica da USP (EPUSP), pela utilização do moinho de facas e separação granulométrica das fibras, em especial ao Prof. Dr. Hélio Wiebeck, ao Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela Díaz e ao Sr. Wilson Maia;

À Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA), pelo patrocínio da viagem ao Japão para a preparação e caracterização das amostras;

Ao *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology* (AIST), pelo fornecimento dos polímeros para a preparação das blendas, pelo uso dos laboratórios para a preparação dos compósitos, e especialmente ao Dr. Kazuo Nakayama e ao Dr. Akihiro Oishi pela hospitalidade e discussão;

À *Japan Atomic Energy Agency* (JAEA), pelo uso dos laboratórios para a caracterização, uso das instalações para realizar as irradiações das amostras, especialmente ao Dr. Naotsugu Nagasawa e ao Dr. Masao Tamada pela hospitalidade no Japão;

À *Japan International Cooperation Agency* (JICA), pela viagem e hospedagem para a preparação das blendas e compósitos no Japão;

Ao Laboratório de Biofísica do IF-USP, especialmente ao Sr. Tiago Ribeiro, pelos ensaios de RPE;

À Dra. Mônica Beatriz Mathor, pelos ensaios de *bioburden* e esterilidade;

À Universidade Presbiteriana Mackenzie, especialmente ao Prof. Dr. Mauro Terence, por ensaios de DSC;

Ao Dr. Nelson Minoru Omi, pela contribuição na área da informática;

Ao Eng. Marcelo Augusto Gonçalves Bardi, à Mara de Mello Munhoz e à Clécia de Moura Souza, pelos ensaios de TG para o estudo da cinética de degradação dos compósitos e colaboração nas diferentes situações durante o desenvolvimento do trabalho;

Ao MSc. Manoel Nunes Mori, pela separação dos componentes da fibra de coco;

Ao MSc. Djalma Batista Dias, por sua colaboração na realização dos ensaios mecânicos;

À Provaso Indústria e Comércio de Fertilizantes Orgânicos Ltda., especialmente ao Eng. Drausio Barros Silva, pelo fornecimento de composto orgânico para os ensaios de degradabilidade em solo simulado;

À UFABC, especialmente ao Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa, pelos ensaios de degradabilidade enzimática e biodegradação em solo simulado;

Ao Marcos Cardoso da Silva e à Cláudia Regina Nolla, pelo suporte na área administrativa;

À todos os colegas e amigos que colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho,

meus sinceros agradecimentos.

“Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina”

Cora Coralina

AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA RADIAÇÃO IONIZANTE EM COMPÓSITOS DE PCL/PLLA COM FIBRA DE COCO

YASKO KODAMA

RESUMO

O problema do resíduo plástico vem se tornando crucial nos últimos anos no que concerne aos problemas ambientais. Neste cenário, a preparação de compósitos baseados em polímeros e fibra naturais, tais como as da casca de coco, levaria à redução do custo do produto final e a consequente diminuição da quantidade de resíduo do agronegócio descartado no meio ambiente. No Brasil, a produção anual de coco é por volta de 1,5 bilhões de frutos em uma área cultivada de 2,7 milhões de hectares. Porém, a fibra da casca do coco tem sido pouco utilizada para aplicações industriais, representando um componente importante no montante de resíduo. Por outro lado, polímeros biodegradáveis vêm atraindo a atenção da população como um todo, em razão dos problemas ambientais decorrentes do uso crescente de materiais poliméricos de degradabilidade baixa descartados como resíduos. Adicionalmente, quando se considera uma aplicação na área médica, torna-se necessário que os produtos sejam esterilizados, e a radiação ionizante é amplamente utilizada para a esterilização de artefatos médico-cirúrgicos. Neste trabalho, foram estudados blendas e compósitos baseados em dois polímeros comerciais: poli(ϵ -caprolactona), PCL, e poli(ácido láctico), PLLA, e fibra de coco verde. Estes polímeros, além de biodegradáveis, são também biocompatíveis, por isso, é importante conhecer o efeito da radiação ionizante nestes materiais. As amostras foram irradiadas com raios gama proveniente de fonte de ^{60}Co e com feixe de elétrons, com doses de radiação no intervalo de 10 kGy a 1 MGy. As amostras não irradiadas e irradiadas foram ensaiadas por diversas técnicas analíticas e de caracterização que permitiram conhecer suas propriedades de modo a viabilizar sua aplicação como precursores de artefatos médico-cirúrgicos. Não foi possível observar a influência da dose de radiação na estabilidade térmica das blendas irradiadas no intervalo de dose estudado. A adição de fibra de coco parece não influenciar significativamente a estabilidade térmica dos compósitos não irradiado e irradiados até 100 kGy. O processo de acetilação das fibras mostrou-se ineficiente na promoção da

interação na interface das fibras com a matriz polimérica, conforme esperado inicialmente. Isto foi evidenciado pela ligeira redução da resistência à tração observada nas amostras dos compósitos. Apesar disso, esta redução não chega a afetar negativamente as propriedades mecânicas das blendas comparativamente com as dos compósitos. A radiação ionizante também não promoveu interação detectável entre as fibras e a matriz polimérica. Os resultados dos testes de citotoxicidade indicaram que os produtos de lixiviação dos homopolímeros, blendas e compósitos não liberaram quantidade de substâncias suficientes que provoquem morte celular significativa. O processamento térmico devido ao procedimento para a obtenção dos compósitos e o tratamento químico prévio de acetilação das fibras contribuíram para a redução da carga microbiológica. Além disso, reduzindo-se a carga microbiológica inicial, foi possível reduzir as doses necessárias para realizar a esterilização. Os resultados dos ensaios de degradabilidade enzimática e em solo simulado indicam que os materiais estudados não são afetados negativamente pelo processamento por radiação. Embora a adição das fibras tenha reduzido levemente o processo de degradação, os compósitos continuaram degradando ao longo do tempo. Os produtos fabricados utilizando os materiais estudados neste trabalho poderão ser processados por radiação até doses de 100 kGy sem prejuízo à sua biodegradabilidade.

STUDY OF THE EFFECT OF IONIZING RADIATION ON COMPOSITES BASED ON PCL/PLLA AND COCONUT FIBER

YASKO KODAMA

ABSTRACT

Plastic solid waste has become a serious problem recently concerning environmental impact. In this scenario, preparation of polymers and composites based on coconut husk fiber would lead to a reduction on the cost of the final product. Additionally, it will reduce the amount of agribusiness waste disposal in the environment. In Brazil, coconut production is around 1.5 billion fruits by year in a cultivated area of 2.7 million hectares, but the coconut husk fiber has not been used much for industrial applications. Moreover, biodegradable polymers have attracted the attention of the most part of population, due to the environmental issues arising from the increasing use of polymeric materials of low degradability discharged as waste residue. Besides, when considering an application in the medical field, it is necessary that the products are sterilized and, ionizing radiation is widely used to sterilize medical and surgical devices. In this work, it was studied blends and composites based on two commercial polymers: poly (ϵ -caprolactone), PCL, and poly (lactic acid), PLLA, and coconut fiber. Those polymers are biodegradable as well as biocompatible, so it is important to know the effect of ionizing radiation in these materials. Samples were irradiated with gamma rays from ^{60}Co source and electron beam with radiation doses ranging from 10 kGy up to 1 MGy. The non-irradiated and irradiated samples were studied using several analytical techniques and characterization assays that allowed understanding their properties in order to enable their application as precursors for medical and surgical devices. Thermal stability of non irradiated and irradiated composites up to 100 kGy radiation dose is not affected significantly by the coconut fiber incorporation to the polymeric matrix. Acetylation of fibers was not effective in order to induce any interaction between fibers and polymeric matrix, as expected. That was verified by the slight reduction of stress strength observed in the composites specimens. Besides that, this reduction did not affect negatively mechanical properties of blends compared to the composites. Ionizing radiation neither promoted detectable interaction between

polymeric matrix and fibers. Citotoxicity tests indicated that lixiviation products from homopolymers, blend and composites did not release sufficient amount of substances to induce significant celular death. Thermal processing used to obtain composites and previous acetylations by chemical treatment contributed to the bioburden reduce. Furthermore, reducing initial bioburden it was possible to diminish radiation doses needed to perform sterilization. Enzymatic and soil degradation were not negatively affected by radiation processing. Even though fiber incorporation to the polymer blend slightly reduced degradation process, composites continued degrading through time. Artifacts produced by means of the materials studied here can be radiation processed with doses up to 100 kGy without prejudice of their biodegradability.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO, OBJETIVOS, MATERIAIS E MÉTODOS	28
1.1 INTRODUÇÃO	28
1.2 OBJETIVOS	30
1.2.1 Objetivo geral.....	30
1.2.2 Objetivo específico.....	30
1.3 ORIGINALIDADE DO TRABALHO.....	30
1.4 MATERIAIS E MÉTODOS	31
1.4.1 Materiais	31
1.4.2 Preparação das blendas.....	31
1.4.3 Acetilação das fibras de coco Embrapa.....	32
1.4.4 Preparação dos compósitos por incorporação de fibra de coco às blendas poliméricas de PCL:PLLA	33
1.4.5 Preparação de placas prensadas a quente dos homopolímeros, blenda e compósitos	34
1.4.6 Processos de irradiação.....	35
2 CARACTERIZAÇÃO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE FIBRAS DE COCO VERDE.....	41
2.1 INTRODUÇÃO	41
2.2 MATERIAIS E MÉTODOS	43
2.1.1 Materiais	43
2.1.2 Métodos	43
2.1.3 Irradiação	43
2.1.4 Caracterização das fibras	44

2.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
2.3.1	Decomposição térmica em atmosferas dinâmicas de nitrogênio e de ar	45
2.3.2	Efeito da radiação gama na degradação térmica da fibra de coco	66
2.3.3	ESTUDO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA.....	68
2.4	CONCLUSÃO	74
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
3	EFEITO DO PROCESSAMENTO NA DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR DOS HOMOPOLÍMEROS, BLENDA E COMPÓSITOS	78
3.1	INTRODUÇÃO	78
3.2	MATERIAIS E MÉTODOS	78
3.2.1	Cromatografia de permeação em gel, GPC	79
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
3.4	CONCLUSÃO	82
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
4	ESTUDO DA MORFOLOGIA DOS HOMOPOLÍMEROS, BLENDA E COMPÓSITOS	83
4.1	INTRODUÇÃO	83
4.2	MÉTODO	83
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	84
4.4	CONCLUSÃO	98
4.5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98
5	EFEITO DA ADIÇÃO DE FIBRA DE COCO NA DENSIDADE DA BLENDA PCL:PLLA	100
5.1	INTRODUÇÃO	100
5.2	MATERIAIS E MÉTODOS	100
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	101
5.4	CONCLUSÃO	103
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104

6	ESTUDO DA CRISTALINIDADE POR WAXD (<i>Wide angle X-ray diffraction</i>)...	105
6.1	INTRODUÇÃO	105
6.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	105
6.3	ORIENTAÇÃO UNIAXIAL.....	105
6.4	DIFRAÇÃO POR RAIOS X	106
6.5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	106
6.6	CONCLUSÃO	117
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117
7	PROPRIEDADES TÉRMICAS DAS BLENDS DE PCL:PLLA E DOS COMPÓSITOS CONTENDO 5% E 10% DE FIBRA DE COCO.....	120
7.1	INTRODUÇÃO	120
7.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	122
7.2.1	Calorimetria exploratória diferencial, DSC.....	122
7.2.2	Termogravimetria, TG.....	123
7.2.3	Análise dinâmico-mecânica, DMA.....	123
7.2.4	Análise termomecânica, TMA	124
7.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	124
7.3.1	Cristalinidade utilizando DSC	126
7.3.2	Propriedades termomecânicas.....	144
7.3.3	Estudo da cinética de degradação	157
7.4	CONCLUSÃO	161
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	162
8	RADICAIS LIVRES FORMADOS DURANTE A IRRADIAÇÃO.....	165
8.1	INTRODUÇÃO	165
8.2	MÉTODOS	166
8.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	167
8.4	DECAIMENTO DOS RADICAIS	172

8.5	CONCLUSÃO	174
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	175
9	EFEITO DA DOSE DE RADIAÇÃO NA FORMAÇÃO DA FRAÇÃO GEL	177
9.1	INTRODUÇÃO	177
9.2	MATERIAIS E MÉTODOS	178
9.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	178
9.4	CONCLUSÃO	184
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	185
10	EFEITO DA ADIÇÃO DE FIBRA DE COCO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DA BLEND A PCL:PLLA PARA OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS	186
10.1	INTRODUÇÃO	186
10.2	MATERIAIS E MÉTODOS	186
10.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	187
10.4	CONCLUSÃO	193
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	193
11	INVESTIGAÇÃO DA SUPERFÍCIE DOS COMPÓSITOS POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	195
11.1	INTRODUÇÃO	195
11.2	MATERIAL E MÉTODOS	198
11.3	FMM – MICROSCOPIA DE FORÇA MODULADA	198
11.4	AFM – MODO <i>TAPPING</i>	198
11.5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	198
11.5.1	FMM – MICROSCOPIA DE FORÇA MODULADA	198
11.5.2	AFM MODO <i>TAPPING</i>	202
11.6	CONCLUSÃO	205
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	206
12	AValiação DA CITOTOXICIDADE DOS HOMOPOLÍMEROS, BLEND A E COMPÓSITOS	207

12.1	INTRODUÇÃO	207
12.2	OBJETIVO DO EXPERIMENTO.....	208
12.3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	208
12.3.1	CULTURA DE CÉLULAS	208
12.3.2	PREPARAÇÃO DOS EXTRATOS	208
12.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	211
12.5	CONCLUSÃO	213
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	214
13	ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO MICROBIOLÓGICA DAS FIBRAS DE COCO, DOS HOMOPOLÍMEROS, DA BLENDAS E DOS COMPÓSITOS	215
13.1	INTRODUÇÃO	215
13.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	216
13.2.1	Materiais	216
13.2.2	Métodos	216
13.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	220
13.4	CONCLUSÃO	226
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	226
14	ESTUDO DA DEGRADABILIDADE ENZIMÁTICA E EM SOLO SIMULADO	227
14.1	INTRODUÇÃO	227
14.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	228
14.2.1	Materiais	228
14.2.2	Métodos	228
14.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	229
14.3.1	Degradação enzimática.....	229
14.3.2	Biodegradação em solo simulado	238
14.3.3	Degradação hidrolítica	245
14.4	CONCLUSÃO	247

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	247
15 ESTUDO COMPARATIVO DOS RESULTADOS OBTIDOS POR ALGUMAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS NESTE TRABALHO	249
16 CONCLUSÕES GERAIS.....	251

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 2.1 – Temperaturas de coleta de intermediários da degradação térmica das fibras de coco.....	45
TABELA 2.2 – Análise elementar das fibras de coco (negrito) e dos intermediários da decomposição térmica em ar.....	57
TABELA 2.3 – Parâmetros cinéticos da degradação térmica da fibra de coco da Embrapa	74
TABELA 3.1 – Variação da distribuição da massa molar ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$) com as etapas e tipo de processamento.....	80
TABELA 3.2 – Massas molares médias e os GP do PCL e do PLLA.....	81
TABELA 5.1 – Valores das densidades medidas pelo Princípio de Arquimedes	102
TABELA 5.2 – Valores calculados da densidade da fibra de coco	103
TABELA 6.1 – Tamanho médio do cristalito (nm) do PCL e do PCL na blenda de PCL:PLLA 50:50 em massa em função da dose de radiação por EB.....	112
TABELA 6.2 – Índice de cristalinidade, I_{crist} (%), para PCL e PLLA em função da dose de radiação.....	113
TABELA 7.1 – Cristalinidade do PLLA em função da dose de radiação.....	130
TABELA 7.2 – Cristalinidade do PCL em função da dose de radiação	130
TABELA 7.3 – Fração das unidades de PLLA que sofreram dano com a dose de radiação	131
TABELA 7.4 – Valores de temperatura e entalpia dos eventos térmicos do segundo aquecimento e do resfriamento das amostras, não irradiadas e irradiadas, da blenda PCL:PLLA 20:80 em massa e dos compósitos contendo 5% e 10% de fibra de coco	138
TABELA 7.5 – Valores da $T_{DTG}^{\text{máx}}$ ($dm/dt=0$) da blenda PCL:PLLA 20:80 e do compósito contendo 10% de fibra de coco, não irradiados e irradiados	143
TABELA 7.6 – Valores dos parâmetros da cinética de degradação da blenda PCL:PLLA e dos compósitos com 5% e 10% de fibra de coco, não irradiados e irradiados	160
TABELA 9.1 – Valores da fração gel do PCL irradiado com EB e com raios gama	179

TABELA 9.2 – Valores de D_g e D_v para o PCL irradiado com feixe de elétrons e raios gama calculados pelos métodos de Charlesby e de Charlesby-Rosiak	184
TABELA 12.1– Identificação das amostras para o ensaio de citotoxicidade: I) solução RPMI, e II) Solução PBS pH 5,7.	210
TABELA 13.1 – Volume das alíquotas e identificação das amostras para o ensaio de bioburden	218
TABELA 13.2 –Identificação das amostras para o ensaio de esterilidade.....	219
TABELA 13.3 – Variação da contagem das UFC com o tempo de incubação.....	220
TABELA 13.4 – Avaliação visual dos tubos de cultura com o tempo de incubação	224

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1.1 – Fórmulas estruturais do poli(ácido láctico) e da poli(ε-caprolactona)	28
FIGURA 1.2 – Preparação de filmes utilizando-se extrusora de rosca dupla, uma matriz horizontal, <i>T-die</i> , e resfriamento após a extrusão	32
FIGURA 1.3 - Preparação de: A) filmes; e B) de <i>pellets</i> utilizando-se extrusora de rosca dupla	33
FIGURA 1.4 – (A) <i>Pellets</i> da blenda PCL:PLLA 20:80 em massa e B) compósito contendo 10% de fibra de coco não tratada quimicamente	33
FIGURA 1.5 – Equipamentos para preparação de placas: A) prensa a quente; B) prensa a frio	34
FIGURA 1.6 – A) Acessórios para preparação de placas prensadas a quente; B) placa de PLLA	35
FIGURA 1.7 - Acelerador de elétrons Dynamitron existente no Ipen.....	35
FIGURA 1.8 - Irradiador de Co-60 Gammacell existente no Ipen.....	36
FIGURA 1.9 - Irradiador Multipropósito de Cobalto-60 existente no Ipen.....	36
FIGURA 1.10 – Acelerador de elétrons existente no JAEA	37
FIGURA 1.11 - Irradiador de Cobalto-60 do tipo Panorâmico existente no JAEA	37
FIGURA 2.1 – (A) Corte transversal do coco e (B) fibras de coco verde secas	41
FIGURA 2.2 – (A) fibra de coco como recebida, acetilada; e (B) após sua redução de tamanho	43
FIGURA 2.3 – Curvas TG da fibra de coco da Embrapa obtidas a 10 °C min ⁻¹ e sob atmosfera dinâmica de N ₂	46
FIGURA 2.4 – Curvas TG da fibra de coco da Embrapa obtidas a 10 °C min ⁻¹ e sob atmosfera dinâmica de ar.....	46
FIGURA 2.5 – Curvas TG da fibra de coco do Projeto Coco Verde obtidas a 10 °C min ⁻¹ e sob atmosfera dinâmica de N ₂	47

FIGURA 2.6 – Curvas TG da fibra de coco do Projeto Coco Verde obtidas a 10 °C min ⁻¹ e sob atmosfera dinâmica de ar.....	47
FIGURA 2.7 – Curvas TG da fibra de coco do Poematec obtidas a 10 °C min ⁻¹ e sob atmosfera dinâmica de N ₂	48
FIGURA 2.8 – Curvas TG da fibra de coco do Poematec obtidas a 10 °C min ⁻¹ e sob atmosfera dinâmica de ar.....	48
FIGURA 2.9 – Curvas TG (–)/DTG (---) da fibra de coco não-irradiada da Embrapa 0,4-0,8 mm, obtidas a 10 °C min ⁻¹ e sob atmosfera dinâmica de ar (preto) e de N ₂ (vermelho)	49
FIGURA 2.10 – Curvas TG das frações de celulose e de lignina não irradiadas da fibra da Embrapa, obtidas a 10 °C min ⁻¹ e sob atmosfera dinâmica de ar	51
FIGURA 2.11 – Curva TG da mistura 1:1 das frações de celulose e de lignina da separação química da fibra da Embrapa, obtidas a 10 °C min ⁻¹ e sob atmosfera dinâmica de ar	51
FIGURA 2.12 – Esquema da reação de sulfonação entre a lignina e o sulfito de sódio, Na ₂ SO ₃ (Calado et al., 2000)	52
FIGURA 2.13 – Esquema da reação de acetilação da celulose (Calado et al., 2000).....	53
FIGURA 2.14 – Curvas TG/DTG da fibra de coco verde da Embrapa, obtidas a 10 °C min ⁻¹ e sob atmosfera de ar: não tratada quimicamente (azul), Na ₂ SO ₃ (vermelho) e acetilada (preto)	53
FIGURA 2.15 – Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de fibra de coco verde da Embrapa: como recebida (vermelho), Na ₂ SO ₃ (marrom), acetilada (azul)	54
FIGURA 2.16 - Micrografia da superfície da fibra de coco verde de procedência da Embrapa.....	55
FIGURA 2.17 – Micrografia da superfície da fibra de coco verde tratada com Na ₂ SO ₃	56
FIGURA 2.18 – Micrografia da superfície da fibra de coco verde tratada com Na ₂ SO ₃ e anidrido acético	56
FIGURA 2.19 – Espectros de absorção na região do infravermelho dos intermediários isolados nas temperaturas de 300 °C, 380 °C e 500 °C, durante a degradação térmica da fibra de coco Embrapa não-irradiada	59

FIGURA 2.20 – Espectro de absorção na região do infravermelho dos intermediários isolados nas temperaturas de 300 °C, 400 °C e 500 °C, durante a degradação térmica da fibra de coco, PCV não-irradiada.....	59
FIGURA 2.21 – Espectro de absorção na região do infravermelho dos intermediários isolados nas temperaturas de 295 °C, 500 °C e 535 °C, durante a degradação térmica da fibra de coco Poematec não-irradiada	60
FIGURA 2.22 – Micrografia do resíduo da queima da fibra de coco Embrapa, não-irradiada, de 0,297 mm a 0,417 mm.....	61
FIGURA 2.23 – Micrografia do resíduo da queima da fibra de coco Embrapa, não-irradiada, < 0,297 mm	61
FIGURA 2.24 – Micrografia e espectros de raios X por EDS da fibra de coco Embrapa não-irradiada, com comprimento entre 0,297 mm e 0,417 mm (pontos 1 e 2).....	62
FIGURA 2.25 – Micrografia e espectros de raios X por EDS da fibra de coco Embrapa não-irradiada, com comprimento entre 0,297 mm e 0,417 mm (pontos 3 e 4).....	63
FIGURA 2.26 - Micrografia e espectros de raios X por EDS da fibra de coco não-irradiada Embrapa, com comprimento entre 0,297 e 0,417 mm (pontos 1, 2 e 3)	63
FIGURA 2.27 - Micrografia e espectros de raios X por EDS da fibra de coco não-irradiada Embrapa, com comprimento entre 0,297 e 0,417 mm (pontos 1, 2 e 3)	64
FIGURA 2.28 – Micrografia e espectros de raios X por EDS da fibra de coco Poematec não-irradiada, com comprimento entre 0,297 mm e 0,417 mm (pontos 1 e 2).....	65
FIGURA 2.29 – Curvas TG da fibra de coco da Embrapa irradiadas com doses de 25 kGy, 100 kGy, 250 kGy e 500 kGy, obtidas a 10 °C min ⁻¹ e sob atmosfera dinâmica de ar e de N ₂	66
FIGURA 2.30 – Variação da temperatura de degradação térmica do segundo evento das fibras de coco das curvas TG obtidas em ar e em N ₂ com a dose de radiação gama.....	68
FIGURA 2.31 – Curvas TG em atmosfera dinâmica de ar com diferentes razões de aquecimento da fibra de coco da Embrapa não irradiada.....	71
FIGURA 2.32 - Gráficos utilizados pelo programa para a determinação dos parâmetros cinéticos da degradação térmica da fibra de coco da Embrapa não irradiada	71

FIGURA 2.33 – Curvas TG em atmosfera dinâmica de ar com diferentes razões de aquecimento da fibra de coco da Embrapa irradiada com 25 kGy	72
FIGURA 2.34 - Gráficos utilizados pelo programa para a determinação dos parâmetros cinéticos da degradação térmica da fibra de coco Embrapa irradiada com 25 kGy	72
FIGURA 2.35 – Curvas TG em atmosfera dinâmica de ar com diferentes razões de aquecimento da fibra de coco Embrapa irradiada com 500 kGy	73
FIGURA 2.36 - Gráficos utilizados pelo programa para a determinação dos parâmetros cinéticos da degradação térmica da fibra de coco Embrapa irradiada com 500 kGy	73
FIGURA 4.1 – Micrografia do PLLA extrudado, fraturado em N ₂ liq.....	84
FIGURA 4.2 – Micrografia do PLLA <i>annealed</i> , fraturada em N ₂ liq	85
FIGURA 4.3 – Micrografia do PCL extrudado, fraturado em N ₂ liq	85
FIGURA 4.4 – Micrografia da blenda PCL:PLLA 25:75 em massa, extrudada, fraturada em N ₂ liq.....	86
FIGURA 4.5 – Micrografia da blenda PCL:PLLA 25:75 em massa, <i>annealed</i> , fraturada em N ₂ liq	87
FIGURA 4.6 – Micrografia da blenda PCL:PLLA 50:50 em massa, extrudada, fraturada em N ₂ liq.....	87
FIGURA 4.7 – Micrografia da blenda PCL:PLLA 50:50 em massa, <i>annealed</i> , fraturada em N ₂ liq	88
FIGURA 4.8 – Micrografia da blenda PCL:PLLA 75:25 em massa, extrudada, fraturada em N ₂ liq.....	88
FIGURA 4.9 – Micrografia da blenda PCL:PLLA 75:25 em massa, <i>annealed</i> , fraturada em N ₂ liq	89
FIGURA 4.10 – Micrografia do PLLA, <i>roller drawn</i> , fraturado em N ₂ liq.....	89
FIGURA 4.11 – Micrografia da blenda PCL:PLLA 50:50 em massa, estirada, fraturada em N ₂ liq	90
FIGURA 4.12 – Micrografias do PCL extrudado e fraturado em N ₂ liq: A) não irradiado e B) irradiado com 100 kGy	91

FIGURA 4.13 – Micrografia do PCL extrudado irradiado com 500 kGy, fraturado em N ₂ liq	91
FIGURA 4.14 – Micrografias do PLLA extrudado: A) não irradiado e B) irradiado com 100 kGy, fraturado em N ₂ liq	92
FIGURA 4.15 – Micrografia do PLLA extrudado, irradiado com 500 kGy, fraturado em N ₂ liq	92
FIGURA 4.16 – Micrografias da blenda PCL:PLLA 50:50 em massa, extrudada: A) não irradiada e B) irradiada com 100 kGy, fraturada em N ₂ liq	93
FIGURA 4.17 – Micrografia da blenda PCL:PLLA 50:50 em massa, extrudada, irradiada com 500 kGy, fraturada em N ₂ liq	94
FIGURA 4.18 – Micrografias da blenda PCL:PLLA 75:25 em massa, extrudada: A) não irradiada e B) irradiada com 100 kGy, fraturada em N ₂ liq	94
FIGURA 4.19 – Micrografias da blenda PCL:PLLA 20:80 em massa, extrudada: A) não irradiada e B) irradiada com 100 kGy, fraturada em N ₂ liq	95
FIGURA 4.20 – Micrografia da superfície da blenda PCL:PLLA 20:80 em massa, prensada a quente: A) não irradiada e B) irradiada com 20 kGy	95
FIGURA 4.21 – Micrografia do compósito contendo 10% fibra de coco não tratada: A) não irradiado; B) irradiado com 100 kGy, fraturado em N ₂ liq	96
FIGURA 4.22 – Micrografia do compósito contendo 10% fibra de coco acetilada: A) não irradiado; B) irradiado com 100 kGy, fraturado em N ₂ liq	96
FIGURA 4.23 – Micrografia da superfície do filme prensado a quente do compósito contendo 10% fibra de coco não tratada: A) não irradiado; B) irradiado com 50 kGy e C) irradiado com 100 kGy	97
FIGURA 5.1 – Variação da densidade com a adição de fibra de coco	101
FIGURA 6.1 – Representação esquemática do processo de estiramento dos filmes poliméricos.....	106
FIGURA 6.2 – Padrões de difração de raios X das amostras extrudadas: a) PLLA 100%; b) PCL 100%; c) PCL:PLLA 50:50 em massa	108
FIGURA 6.3 – Padrões de difração de raios X para amostras recozidas: d) PLLA 100% e, e) PCL:PLLA 50:50 em massa	108

FIGURA 6.4 – Padrões de difração de raios X para amostras estiradas (<i>roller drawn</i>): f) PLLA 100%, g) PCL:PLLA 1:99 em massa, h) PCL:PLLA 5:95 em massa, i) PCL:PLLA 10:90 em massa, j) PCL:PLLA 25:75 em massa, k) PCL:PLLA 50:50 em massa, l) PCL:PLLA 75:25 em massa, e m) PCL 100%	109
FIGURA 6.5 - Curvas de difração WAXD do PCL irradiado com 0, 50, 100, 250, 500, 750 kGy e 1 MGy.....	110
FIGURA 6.6 - Curvas de difração WAXD da blenda PCL:PLLA 50:50 não irradiada e irradiadas com 50, 100, 250, 500, 750 kGy e 1 MGy	110
FIGURA 6.7 – Curvas de difração WAXD do PLLA não irradiado e irradiados com 50, 100, 250, 500, 550, 600, 650, 750 kGy e 1 MGy.....	111
FIGURA 6.8 – Curva de difração WAXD do PLLA não irradiado submetido a tratamento térmico	112
FIGURA 6.9 – Curvas de difração WAXD do PCL não irradiado e irradiado com EB com 100 kGy	114
FIGURA 6.10 – Curvas de difração WAXD do PLLA não irradiado e irradiado com EB com 100 kGy.....	114
FIGURA 6.11 – Curvas de difração WAXD do PCL:PLLA 20:80 em massa não irradiado e irradiado com EB com 100 kGy.....	115
FIGURA 6.12 - Curvas de difração WAXD do compósito com 10% de fibra não tratada não irradiado e irradiado com EB com 100 kGy e 300 kGy	116
FIGURA 6.13 - Curvas de difração WAXD do compósito com 10% de fibra acetilada não irradiado e irradiado com EB com 100 kGy.....	116
FIGURA 7.1 – Curvas DSC segundo aquecimento (A) Amostras não irradiadas dos homopolímeros: I) PLLA, II) PCL e III) blenda PCL:PLLA 50:50 (em massa); (B) Amostras irradiadas com 100 kGy:I) PLLA, II) blenda PCL:PLLA 25:75 (em massa); III) blenda PCL:PLLA 50:50 (em massa); IV) blenda PCL:PLLA 75:25 (em massa) e V) PCL	125
FIGURA 7.2 - Cristalinidade obtida por DSC versus dose de radiação	127
FIGURA 7.3 – Fração das unidades de PLLA que sofreram dano com a dose de radiação	128

FIGURA 7.4 - Fração das unidades de PLLA na blenda PCL:PLLA 25:75 em massa que sofreram dano com a dose de radiação.....	129
FIGURA 7.5 – Curvas DSC primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento (A) Blenda não irradiada; (B) Blenda irradiada com dose de radiação de 180 kGy.....	133
FIGURA 7.6 – Curvas DSC primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento (A) Compósito não irradiado contendo 5% fibra; (B) Compósito contendo 5% fibra, irradiado com dose de radiação de 180 kGy.....	134
FIGURA 7.7 – Curvas DSC primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento (A) Compósito não irradiado contendo 10% fibra; (B) Compósito contendo 10% fibra, irradiado com 180 kGy de dose de radiação; (C) Compósito contendo 10 % fibra, irradiado com 500 kGy.....	136
FIGURA 7.8 - Curvas TG para os homopolímeros PCL I) não irradiado e II) irradiado com 100 kGy; PLLA III) não irradiado e IV) irradiado com 100 kGy; e blenda PCL:PLLA 20:80 V) não irradiado e VI) irradiado com 100 kGy.....	139
FIGURA 7.9 - Curvas TG para as amostras não irradiadas do PCL (I), do PLLA (II), blenda PCL:PLLA 20:80 (III), fibra de coco como recebida (IV), compósitos com 5% de fibra não tratada (V) e com 10% (VI), em atmosfera dinâmica de ar seco e razão de aquecimento de 20°C min ⁻¹	140
FIGURA 7.10 - Curvas TG obtidas em atmosfera dinâmica de ar para a blenda PCL:PLLA 20:80 em massa: I) não irradiado, e irradiado com II) 20 kGy, III) 50 kGy e IV) 100 kGy.....	142
FIGURA 7.11 – Curvas TG obtidas em atmosfera dinâmica de ar para a o compósito PCL:PLLA 20:80 com 10% de fibra de coco em massa: I) não irradiado, e irradiado com II) 10 kGy, III) 20 kGy, IV) 50 kGy, V) 100 kGy e VI) 180 kGy.....	143
FIGURA 7.12–Variação dos módulos dinâmicos E' , E'' e do $\tan\delta$ do PLLA extrudado, em função da temperatura	146
FIGURA 7.13–Variação dos módulos dinâmicos E' , E'' e do $\tan\delta$ do PLLA recozido, em função da temperatura	147
FIGURA 7.14 –Variação dos módulos dinâmicos E' , E'' e do $\tan\delta$ do PCL extrudado, em função da temperatura	147

FIGURA 7.15–Variação dos módulos dinâmicos E' , E'' e do $\tan\delta$ da blenda PCL:PLLA extrudada, em função da temperatura.....	148
FIGURA 7.16 –Variação dos módulos dinâmicos E' , E'' e do $\tan\delta$ da blenda PCL:PLLA recozida (<i>annealed</i>) em função da temperatura	149
FIGURA 7.17 –Variação dos módulos dinâmicos E' , E'' e do $\tan\delta$ do compósito PCL:PLLA contendo 10% de fibra, extrudado, em função da temperatura.....	150
FIGURA 7.18 –Variação dos módulos dinâmicos E' , E'' e do $\tan\delta$ do compósito PCL:PLLA contendo 10% de fibra, <i>annealed</i> , em função da temperatura	150
FIGURA 7.19 – Curvas termomecânicas de PCL irradiado com EB: I) 0 kGy, II) 10 kGy, III) 20 kGy, IV) 50 kGy, V) 100 kGy, VI) 180 kGy e VII) 200 kGy	152
FIGURA 7.20 – Curvas termomecânicas de PLLA irradiado com EB: I) 0 kGy, II) 10 kGy, III) 20 kGy, IV) 50 kGy, V) 100 kGy e VI) 180 kGy	153
FIGURA 7.21 – Curvas termomecânicas de PCL:PLLA 20:80 em massa, irradiado com EB: I) 0 kGy, II) 10 kGy, III) 20 kGy, IV) 50 kGy, V) 100 kGy e VI) 180 kGy	154
FIGURA 7.22 – Curvas termomecânicas de compósito com 5% em massa de fibra não tratada, irradiado com EB: I) 0 kGy, II) 10 kGy, III) 20 kGy, IV) 50 kGy, V) 100 kGy e VI) 180 kGy	155
FIGURA 7.23 – Curvas termomecânicas de compósito com 10% em massa de fibra não tratada, irradiado com EB: I) 0 kGy, II) 10 kGy, III) 20 kGy, IV) 50 kGy, V) 100 kGy e VI) 180 kGy	155
FIGURA 7.24 – Curvas termomecânicas de compósito com 5% em massa de fibra acetilada, irradiado com EB: I) 0 kGy, II) 10 kGy, III) 20 kGy, IV) 50 kGy, V) 100 kGy e VI) 180 kGy	156
FIGURA 7.25 – Curvas termomecânicas de compósito com 10% em massa de fibra acetilada, irradiado com EB: I) 0 kGy, II) 10 kGy, III) 20 kGy, IV) 50 kGy, V) 100 kGy e VI) 180 kGy	156
FIGURA 7.26 – Curvas TG com razões de aquecimento de $2,5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ do compósito contendo 10% de fibra de coco, não irradiado .	158

FIGURA 7.27 – Gráficos utilizados pelo programa para a determinação dos parâmetros cinéticos da degradação térmica do compósito contendo 10% de fibra de coco, não irradiado.....	159
FIGURA 7.28 – Curvas TG com razões de aquecimento de $2,5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ do compósito contendo 10% de fibra de coco, irradiado com EB com dose de radiação de 180 kGy.....	160
FIGURA 7.29 – Gráficos utilizados pelo programa para a determinação dos parâmetros cinéticos da degradação térmica do compósito contendo 10% de fibra de coco, irradiado com EB com dose de radiação de 180 kGy	161
FIGURA 8.1– Espectros RPE do PCL medidos em $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$: A) irradiado em vácuo; B) irradiado em ar	168
FIGURA 8.2 – Espectros RPE do PCL medidos em temperatura ambiente: A) irradiado em vácuo, B) irradiado em ar	169
FIGURA 8.3 – Espectros RPE do PLLA medidos em $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$: A) irradiado em vácuo; B) irradiado em ar	170
FIGURA 8.4 – Espectros RPE do PLLA medidos em temperature ambiente: A) irradiado em vácuo, B) irradiado em ar.....	171
FIGURA 8.5 – Representação da formação de radical no PLLA irradiado com raios gama em vácuo e medido em TA. (Kantoğlu et al, 1995)	171
FIGURA 8.6 – Radical atribuído ao PLLA irradiado em vácuo e medido em TA (Kantoğlu et al, 1995)	172
FIGURA 8.7 – Espectro RPE do PCL:PLLA 50:50 em massa	172
FIGURA 8.8 – Tempo de decaimento dos radicais poliméricos das amostras irradiadas e mantidas em vácuo ou ar: A) PLLA; B) PCL.....	174
FIGURA 9.1 – Variação da fração sol do PCL com a dose de radiação de feixe de elétrons	180
FIGURA 9.2 – Variação de $(D_v+D_g)/(D_v+D)$ e D_g/D com a fração sol obtidos do programa Charlesby-Rosiak (1995) do PCL irradiado com feixe de elétrons	181
FIGURA 9.3 – Variação da fração sol do PCL com a dose de radiação gama	182

FIGURA 9.4 – Variação de $(D_v+D_g)/(D_v+D)$ e D_g/D com a fração sol obtidos pelo programa Charlesby-Rosiak (1995) do PCL irradiado com raios gama	182
FIGURA 10.1 – Variação do módulo de elasticidade do PCL, do PLLA e da blenda PCL:PLLA 20:80 em massa com a dose de radiação gama	187
FIGURA 10.2 – Variação do alongamento no escoamento do PCL, do PLLA e da blenda PCL:PLLA 20:80 em massa com a dose de radiação gama	188
FIGURA 10.3 – Variação do alongamento no escoamento da blenda PCL:PLLA 20:80 em massa irradiada com feixe de elétrons em função da presença da fibra de coco não tratada e acetilada, e da dose de radiação	189
FIGURA 10.4 – Variação da resistência à tração do PCL com a dose de radiação gama	190
FIGURA 10.5 – Variação da resistência à tração do PLLA irradiado com raios gama e feixe de elétrons com a dose e a taxa de dose de radiação	191
FIGURA 10.6 – Variação da resistência à tração do PCL:PLLA 20:80 em massa em função da dose de radiação de raios gama e de feixe de elétrons	192
FIGURA 10.7 – Variação da resistência à tração do PCL:PLLA 20:80 em massa e do compósito contendo fibra de coco não tratada e acetilada em função da dose de radiação de feixe de elétrons	192
FIGURA 11.1 – Imagem de AFM da superfície do PCL:PLLA 20:80 com 5% de fibra de coco não tratada, não irradiada	199
FIGURA 11.2 – Imagem de AFM da superfície do PCL:PLLA 20:80 com 10% de fibra de coco não tratada, não irradiada	200
FIGURA 11.3 – Imagem de AFM da superfície do PCL:PLLA 20:80 com 5% de fibra de coco não tratada, irradiada com 100 kGy	200
FIGURA 11.4 – Imagem da superfície do PCL:PLLA 20:80 com 10% de fibra de coco não tratada, 0 kGy: a) AFM, b) FMM	201
FIGURA 11.5 – Imagem da superfície do PCL:PLLA 20:80 com 10% de fibra de coco não tratada, 100 kGy: a) AFM, b) FMM.....	201
FIGURA 11.6 – Imagem de AFM modo <i>tapping</i> da amostra fraturada em N_{2liq} do PCL:PLLA 20:80 com 10% de fibra de coco não tratada, 0 kGy: a) imagem em 3D; b) 500 nm; c) 150 nm	203

FIGURA 11.7 – Imagem de AFM modo tapping da amostra fraturada em N _{2liq} do PCL:PLLA 20:80 com 10% de fibra de coco acetilada, 0 kGy: a) imagem em 3D; 5 µm, 800 nm	204
FIGURA 11.8 – Imagem de AFM modo <i>tapping</i> da amostra fraturada em N _{2liq} do PCL:PLLA 20:80 com 10% de fibra de coco não tratada, irradiada com 100 kGy: a) imagem em 3D; b) 400 nm; c) scan size: 600 nm, z=150 nm	205
FIGURA 12.1 – Esterilização das amostras utilizando luz UV para o ensaio de citotoxicidade	209
FIGURA 12.2 – Diluição dos extratos das amostras em meio de cultura	209
FIGURA 12.3 – Curvas de viabilidade celular do PCL, PLLA, blenda PCL:PLLA 20:80 e compósitos não irradiados e irradiados com dose de radiação de 20 kGy: A) extrato preparado com meio RPMI; B) extrato preparado com solução PBS pH 5,7.	212
FIGURA 12.4 – Comparação da viabilidade celular média dos extratos com solução RPMI dos homopolímeros, blenda e compósitos não irradiados e irradiados com EB com dose absorvida de 20 kGy	213
FIGURA 13.1 – Etapa de preparação dos extratos das amostras para o ensaio de bioburden	217
FIGURA 13.2 – Etapas de filtragem da alíquota do extrato e colocação da membrana na placa de <i>petri</i> contendo meio de cultura	217
FIGURA 13.3 – Preparação de amostra para o ensaio de esterilidade	219
FIGURA 13.4 – Placa de cultura do controle positivo	221
FIGURA 13.5 – Placa de cultura do extrato da fibra de coco como recebida	221
FIGURA 13.6 - Placa de cultura do extrato da fibra de coco acetilada	222
FIGURA 13.7 – Placa de cultura do extrato do controle negativo	222
FIGURA 13.8 - Placa de cultura do extrato do compósito com 10% de fibra de coco não tratada, não irradiado	223
FIGURA 13.9 – Placa de cultura do extrato do compósito com 10% de fibra de coco acetilada, não irradiado	223

FIGURA 13.10 – PCL (1) e PLLA (2) não irradiados, e controle negativo (10), da esquerda para a direita.....	224
FIGURA 13.11 – Controle positivo (9); compósito com 10% de fibra não tratada, não irradiado (5); compósito com 5% de fibra não tratada, irradiado com 10 kGy (7); controle negativo (10), da esquerda para a direita.....	225
FIGURA 13.12 – Controle positivo (9); compósito com 10% de fibra acetilada não irradiado (6); compósito com 5% de fibra acetilada, irradiado com 10 kGy (8); e controle negativo (10), da esquerda para a direita.....	226
FIGURA 14.1 – Variação da massa retida com o tempo de degradação, pelo método enzimático, das amostras: (■) PCL; (●) PLLA; (▲) PCL:PLLA 20:80; (□) compósito com 5% de fibra não tratada; (◇) compósito com 10% de fibra não tratada; (◁) compósito com 5% de fibra acetilada; e (○) compósito com 10% de fibra acetilada, das amostras não irradiadas.....	230
FIGURA 14.2 – Ponto de ataque nos poliésteres quando se utiliza lipase: a) PLA; b) PCL; c) PCL:PLA 14:86 (extraída de Sivalingam et al., 2004).....	231
FIGURA 14.3 – Variação da massa retida com o tempo de degradação, pelo método enzimático, das amostras de PCL não irradiado e irradiado com EB com doses de radiação de 50 kGy e 100 kGy.....	232
FIGURA 14.4 – Variação da massa retida com o tempo de degradação, pelo método enzimático, das amostras de PLLA não irradiado e irradiado com EB com doses de radiação de 50 kGy e 100 kGy.....	233
FIGURA 14.5 – Hidrólise do PLA (Maharana et al., 2009).....	234
FIGURA 14.6 – Variação da massa retida com o tempo de degradação, pelo método enzimático, das amostras de PCL:PLLA 20:80 em massa não irradiado e irradiado com EB com doses de radiação de 50 kGy e 100 kGy.....	235
FIGURA 14.7 – Variação da massa retida com o tempo de degradação, pelo método enzimático, das amostras do compósito com 5% de fibra não tratada não irradiado e irradiado com EB com doses de radiação de 50 kGy e 100 kGy.....	235
FIGURA 14.8 – Variação da massa retida com o tempo de degradação, pelo método enzimático, das amostras do compósito com 10% de fibra não tratada não irradiado e irradiado com EB com doses de radiação de 50 kGy e 100 kGy.....	236

FIGURA 14.9 – Variação da massa retida com o tempo de degradação, pelo método enzimático, das amostras do compósito com 5% de fibra acetilada, não irradiado e irradiado com EB com doses de radiação de 50 kGy e 100 kGy.....	237
FIGURA 14.10 – Variação da massa retida com o tempo de degradação, pelo método enzimático, das amostras do compósito com 10% de fibra acetilada, não irradiado e irradiado com EB com doses de radiação de 50 kGy e 100 kGy.....	238
FIGURA 14.11 – Variação da massa retida com o tempo de biodegradação em solo simulado, das amostras: (■) PCL; (●) PLLA; (▲) PCL:PLLA 20:80; (□) compósito com 5% de fibra não tratada; (◇) compósito com 10% de fibra não tratada; (◁) compósito com 5% de fibra acetilada; e (○) compósito com 10% de fibra acetilada	239
FIGURA 14.12 – Variação da massa retida com o tempo de biodegradação em solo simulado, das amostras de PCL não irradiado e irradiado com EB com doses de radiação de 50 kGy e 100 kGy.....	240
FIGURA 14.13 – Variação da massa retida com o tempo de biodegradação em solo simulado, das amostras de PLLA não irradiado e irradiado com EB com doses de radiação de 50 kGy e 100 kGy.....	241
FIGURA 14.14 - Variação da massa retida com o tempo de biodegradação em solo simulado, das amostras de PCL:PLLA 20:80 em massa não irradiado e irradiado com EB com doses de radiação de 50 kGy e 100 kGy	242
FIGURA 14.15 – Variação da massa retida com o tempo de biodegradação em solo simulado, das amostras do compósito com 5% de fibra não tratada não irradiado e irradiado com EB com doses de radiação de 50 kGy e 100 kGy.....	243
FIGURA 14.16 – Variação da massa retida com o tempo de biodegradação em solo simulado, das amostras do compósito com 10% de fibra não tratada não irradiado e irradiado com EB com doses de radiação de 50 kGy e 100 kGy.....	243
FIGURA 14.17 – Variação da massa retida com o tempo de biodegradação em solo simulado, das amostras do compósito com 5% de fibra acetilada, não irradiado e irradiado com EB com doses de radiação de 50 kGy e 100 kGy.....	244
FIGURA 14.18 - Variação da massa retida com o tempo de biodegradação em solo simulado, das amostras do compósito com 10% de fibra acetilada, não irradiado e irradiado com EB com doses de radiação de 50 kGy e 100 kGy.....	245

FIGURA 14.19 – Mecanismo geral da biodegradação de materiais poliméricos (Müller, 2003).....	246

LISTA DE ABREVIATURAS E/OU SIGLAS

AFM	Microscopia de força atômica
AIEA	Agência Internacional de Energia Atômica
AIST	<i>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Research Institute for Sustainable Chemical Innovation, Japão</i>
AL _{esc}	Alongamento no escoamento
AL _{máx}	Alongamento máximo
AL _{rup}	Alongamento na ruptura
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
CB	Centro de Biotecnologia do Ipen
CCTM	Centro de Caracterização de Materiais do Ipen
CHN	Análise elementar: carbono, hidrogênio e nitrogênio
CHO-k1	Linhagem padrão de células de ovário de hamster chinês
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
Co-60	Cobalto 60
CTMSP	Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo
CTR	Centro de Tecnologia das Radiações do Ipen
DMA	Análise dinâmica mecânica
DO _{amostra}	Densidade óptica da amostra
DO _{controle}	Densidade óptica do controle
DP	Desvio padrão
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Derivada primeira da curva TG (mg min ⁻¹)
EB	Feixe de elétrons
EDS	Espectroscopia de Dispersão de Energia
EMBRA	Designação utilizada em alguns ensaios de caracterização para a fibra de coco de procedência da Embrapa

EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FMM	(<i>Force Modulation Microscopy</i>) microscopia de força modulada
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier
GPC	Cromatografia de permeação em gel
I _{crist}	Índice de cristalinidade
IC ₁₀	90% da viabilidade celular, os produtos de lixiviação causam morte de 10% das células
IC ₅₀	Concentração do extrato que mata 50% da população de células
IF-USP	Instituto de Física da USP
INC	Incontável
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IQ-USP	Instituto de Química da Universidade de São Paulo
IAEA	<i>Japan Atomic Energy Agency</i>
JICA	<i>Japan International Cooperation Agency</i>
JIS	<i>Japan Industrial Standards</i>
LMPSol	Laboratório de Matéria-prima Particulados e Sólidos Não Metálicos –, Departamento de Engenharia de Materiais, Escola Politécnica, USP
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MTS	Corante vital 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-5-(3-carboximetoxifenil)-2-(4-sulfofenil-2H-tetrazólico)
NT	Não tratada (fibra de coco verde)
PBS	<i>Phosphate buffered saline</i>
PCL	Poli(ε- caprolactona)
PCV	Fibra de coco de procedência do Projeto Coco Verde
PEAD	Polietileno de alta densidade
PLA	Poli(ácido láctico)
PLLA	Poli(ácido L-láctico)
PMS	<i>Phenazine methosulfate</i> (metasulfato de fenazida), agente acoplador de

elétrons

POE	Designação utilizada para a fibra de coco de procedência da Poematec
PS	Poliestireno
RPE	Ressonância paramagnética de elétrons
RPMI	Meio utilizando um sistema tampão de bicarbonato e variações nas concentrações de aminoácidos e vitaminas
RT	Resistência à tração
SPM	(<i>Scanning Probe Microscopy</i>) Microscopia de Varredura por Sonda
STM	Microscopia de varredura por tunelamento
TA	Temperatura ambiente
TG	Termogravimetria
TG/DTA	Termogravimetria simultâneo com análise térmica diferencial
TMA	Análise termomecânica
TSA	<i>Trypticase soy Agar</i> , Agar caseína soja
TSB	<i>Trypticase soy broth</i> , caldo casein soja
UFABC	Universidade Federal do ABC
UFC	Unidades formadoras de colônias
VC	Viabilidade celular
WAXD	(<i>Wide angle X-ray diffraction</i>) difração de raios X

LISTA DE SÍMBOLOS (por ordem de aparecimento no texto)

kgf cm^{-2}	Kilograma força por centímetro quadrado, unidade de pressão
Gy	Gray, unidade da grandeza dose absorvida e Gy $[\text{J kg}^{-1}]$
Gy s^{-1}	Unidade da grandeza da taxa de dose absorvida Gy s^{-1} $[\text{J kg}^{-1} \text{s}^{-1}]$
γ	Radiação gama
eV	Elétron volt, unidade de energia ($\text{MeV}=10^6 \text{ eV}$)
Ci	Curie, unidade antiga de atividade, $1\text{Ci}=3,7\times 10^{10} \text{ Bq}$ ou dps
mA	Mili ampere, unidade da corrente elétrica utilizada como parâmetro no acelerador de elétrons ou equipamento gerador de raios X ($\text{m}=10^{-3}$)
mL min^{-1}	Unidade de vazão
$^{\circ}\text{C min}^{-1}$	Unidade de razão de aquecimento
$\nu_{\text{O-H}}$	Vibração de deformação axial do grupo hidroxila
N_2	Nitrogênio no estado gasoso
k	Taxa de reação $[\text{s}^{-1} \text{ ou } \text{min}^{-1}]$ (equação 3.1)
A	Fator de frequência (equação 3.1)
E_a	Energia de ativação
R	Constante universal dos gases $0,082 [\text{atm L (mol K)}^{-1}]$
T	Temperatura [K]
$\bar{M}_n$	Massa molar média numérica
$\bar{M}_w (u_2)$	Massa molar média em massa
$\bar{M}_n/\bar{M}_w$	Relação entre massas molares média numérica e em massa, indica o índice de polimolecularidade
$\text{GP} (u_1)$	Grau de polimerização
$\overline{\text{GP}}_w$	Grau de polimerização médio em massa
$\overline{\text{GP}}_n$	Grau de polimerização médio numérica
M_u	Massa molecular da unidade estrutural
μm	Micrometro
kV	Kilo volts, voltagem de aceleração
$\text{N}_{2 \text{ liq}}$	Nitrogênio no estado líquido (temperatura de -196°C)
T_f	Temperatura de fusão
ρ	Densidade $[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$
ρ_a	densidade da fase amorfa
ρ_c	densidade da fase cristalina
m_{PLLA}	Fração em massa do PLLA
m_{PCL}	Fração em massa do PCL

m_{fibra}	Fração em massa da fibra
ρ_{fibra}	Densidade da fibra de coco
A_T	Área total
A_C	Área do pico cristalino
θ	Theta, ângulo de reflexão do feixe de raios X (radianos)
$\Delta(\theta)$	Largura radial
t	Dimensão média dos cristalitos perpendicular aos planos hkl
B	Alargamento da linha de difração, largura à meia altura
T_g	Temperatura de transição vítrea (<i>glass transition temperature</i>)
T_{cc}	Temperatura de cristalização a frio
ua	Unidade arbitrária
X	Fração das unidades não danificadas pela radiação na região cristalina
X_i	Percentagem da cristalinidade das amostras irradiadas
X_{ni}	Percentagem da cristalinidade da amostra não irradiada
G	Número de eventos por 100 eV de energia absorvida
$G(u)$	Unidades de polímeros que sofreram dano na região cristalina por 100 eV de energia absorvida
N	Número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$ átomos)
M	Massa molar da unidade de repetição
D	Dose de radiação em kGy
ΔH_f	Entalpia de fusão [$J\ g^{-1}$]
$J\ g^{-1}$	Joule por grama, unidade de entalpia
ΔH_{crist}	Entalpia de cristalização [$J\ g^{-1}$]
$T_{\text{onset c}}$	Temperatura <i>onset</i> de cristalização
T_{pc}	Temperatura na qual a taxa de cristalização é máxima
$W\ g^{-1}$	Watt por grama, unidade de fluxo de calor
kDa	Kilo Dalton, unidade de massa molar utilizada na área biológica, é definida como 1/12 da massa de um átomo de carbono-12 em seu estado fundamental
$T_{DTG}^{\text{máx}}$	Início da degradação a temperatura máxima na qual a dm/dt é igual a zero
E'	Módulo de Young de armazenamento é uma medida da energia armazenada elasticamente
E''	Módulo Young de perda é uma medida da energia perdida como calor
$\tan\delta$	Tangente de perda, δ é o ângulo entre os componentes em fase e fora de fase do movimento cíclico
T_α	Temperatura da transição alfa, evento de transição que antecede a

	transição vítrea
T_{β}	Temperatura da transição beta, evento de transição associada à relaxação de grupos laterais
T_{γ}	Temperatura da transição gama, evento de transição associada ao movimento ou à relaxação de pequenos grupos laterais
T_{δ}	Temperatura da transição delta, evento de transição que ocorre no estado sólido quando as moléculas estão fortemente comprimidas
$\text{Log } \beta$	Logarítmo da razão de aquecimento, β
$g(X)$	Função que representa as cisões que ocorrem em razão da degradação térmica
kJ mol^{-1}	Kilo joules por mol, unidade de energia cinética
GPa	Giga pascal, unidade de tensão
MPa	Mega pascal, unidade de tensão
σ_{esc}	Tensão no escoamento
σ_{rup}	Tensão na ruptura
GHz	Giga hertz, unidade de frequência
mmHg	Milímetros de mercúrio, unidade de pressão
mW	Mili watts, unidade de potencia elétrica
G	Gauss, unidade de campo magnético
g	Acoplamento do sinal rpe do radical orgânico
mL	Mililitro
p_0	Densidade de degradação
q_0	Densidade de ligações cruzadas (reticulação)
D_g	Dose formação de gel
s	Fração solúvel
g	Fração de gel
D_v	Dose virtual
ϵ_b	Alongamento no escoamento
z	Altura máxima que a ponta alcançará durante o ensaio por AFM
$\mu\text{g mL}^{-1}$	Micro gramas por mililitro, concentração
mM	Milimolar
$\text{cm}^2 \text{mL}^{-1}$	Centímetro quadrado por mililitro, unidade de área por volume de solução

1 INTRODUÇÃO, OBJETIVOS, MATERIAIS E MÉTODOS

1.1 INTRODUÇÃO

O acúmulo de resíduos plásticos não biodegradáveis vem se tornando crucial nos últimos anos no que concerne aos problemas ambientais (Yoshii et al., 2000; Calil et al., 2007). Deste fato, decorre a necessidade emergente em se desenvolver polímeros biodegradáveis com propriedades específicas para atender às diversas áreas de aplicações. Os polímeros biodegradáveis são capazes de sofrer alterações deletérias em suas propriedades, devido a mudanças na estrutura química intercedidas, no mínimo parcialmente, por um sistema biológico (Li & Vert, 1995; Calil et al., 2007). Calil et al. (2007) citaram que, sob condições ambientais adequadas, os polímeros biodegradáveis podem ser degradados a compostos simples capazes de ser incorporados aos ciclos do carbono e do nitrogênio.

Neste contexto, o poli(ácido L-lático), PLLA, e o poli(ε-caprolactona), PCL têm importância significativa devido às suas características de biocompatibilidade, não toxicidade e biodegradabilidade tanto no corpo humano quanto no solo. O PLLA é um poli(α-hidróxi-ácido), enquanto o PCL é um poli(ω-hidróxi-ácido) (Tsuji & Ikada, 1996; Cottam et al., 2009; Mothé et al., 2010). Suas fórmulas estruturais estão representadas na FIG. 1.1:

FIGURA 1.1 – Fórmulas estruturais do poli(ácido lático) e da poli(ε-caprolactona)

Dois ou mais polímeros podem ser misturados para formar blendas poliméricas com o propósito de melhorar algumas propriedades desejáveis e/ou por razões econômicas (Kammer & Kummerlowe, 1994; Tsuji & Ikada, 1995; Dell’Erba et al., 2001).

Adicionalmente, as agrofibras vêm sendo incorporadas em polímeros ou blendas para formar compósitos poliméricos. As agrofibras são provenientes de fontes renováveis, distribuídas abundantemente, disponíveis em muitas formas, não abrasivas, viscoelásticas, biodegradáveis, compostáveis, reativas, entre outras propriedades. Ao serem

compatibilizadas adequadamente, podem reduzir o custo do produto final, além de melhorar algumas de suas propriedades físicas e químicas, sendo capazes de atender aos interesses econômicos de vários segmentos industriais (Rowell & Rowell, 2000; Arbelaiz et al., 2006; Joseph et al., 2002; Calil et al., 2007). O uso de fibras naturais como reforço em compósitos é um importante campo de pesquisa que vem crescendo nas últimas décadas, pois, incorporando-se fibras de valor econômico baixo à blenda polimérica, consegue-se um aumento da resistência mecânica sem perda das características originais dos polímeros componentes da mistura (Martins et al., 2006).

No caso de blendas imiscíveis, tem-se estudado a adição de agentes capazes de reduzir o efeito de coalescência, diminuindo a tensão entre os componentes das blendas e induzindo a uma melhor morfologia de dispersão das fases poliméricas (Dell'Erba et al., 2001; Martins et al., 2006). Como o principal uso prático da radiação de energia alta na modificação de materiais tem sido na reticulação de polímeros (Rouxhet et al., 2000), é esperado que os compósitos de PCL:PLLA e fibra de coco irradiados sofram alterações com a finalidade de melhorar a distribuição de suas fases poliméricas, além de favorecer a compatibilização entre os polímeros e a fibra. Na literatura, encontram-se estudos envolvendo tratamento químico de fibras vegetais para favorecer sua compatibilização com polímeros (Rosiak, 1998; Khalil & Rozman, 2000; Kapulskis et al., 2005). As etapas de tratamento da fibra para torná-la compatível com a matriz polimérica dependem da sua composição química. Os resultados da esterificação de fibras de coco, bambu e juta, entre outras, mostraram-se satisfatórios no sentido de diminuir suas características hidrofílicas, cuja reatividade está relacionada ao tipo de fibra (Rowell & Rowell, 2000; Rosiak, 1998; Khalil & Rozman, 2000; Kapulskis et al., 2005). As propriedades mecânicas e a resistência à água de compósitos de PLA e fibra de bambu tratada quimicamente, na presença de peróxido de dicumila, melhoraram apreciavelmente (Kapulskis et al., 2005).

Wunderlich (1997) citou que a densidade, a difração de raios X, o calor de fusão e a absorção de radiação na região do infravermelho de cristais poliméricos são medidas pouco afetadas por efeitos de superfície. Estas medidas podem ser utilizadas para determinar propriedades conhecidas como insensíveis à estrutura e podem ser usadas para obter uma estimativa das frações gerais dos subsistemas cristalinos ou da fração cristalina.

Segundo Saito (1972), quando uma substância polimérica é exposta à radiação com energia alta, os efeitos principais que ocorrem são a cisão da cadeia principal com a formação de radicais livres, ligações duplas, ligações cruzadas (reticulações), ligações terminais, entre outros. Os efeitos que alteram a distribuição de tamanho das moléculas são

a cisão da cadeia principal, a reticulação e as ligações terminais. De acordo com Milicevic et al. (2007) e Cottam et al. (2009), é bem conhecido que a morfologia, as propriedades térmicas e a cristalinidade de polímeros biocompatíveis desempenham um papel importante na maioria das aplicações tais como: o crescimento celular e a proliferação em meio de cultura. Também tem sido relatado na literatura que a taxa da degradabilidade hidrolítica e enzimática de polilactídeos, em uma situação clínica, é afetada fortemente pelo grau de cristalinidade e organização das lamelas do polímero. Em geral, a morfologia resulta de uma complexa história termomecânica, sofrida pelos diversos componentes durante o processamento. Adicionalmente, a resposta do organismo ao biomaterial implantado depende de inúmeros fatores como, por exemplo, a cristalinidade e a esterilidade. Além dos outros processos, o processamento por radiação vem sendo utilizado com sucesso para a modificação e esterilização do PLLA e seus compósitos. Segundo Nagasawa et al. (2005), o efeito predominante da irradiação do PLLA é a cisão da cadeia principal. Já para o PCL, o efeito que predomina é o da formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas (Zhu et al., 2005).

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Caracterizar quanto a diversas propriedades as fibras de coco verde, os homopolímeros, as blendas com diversas composições e os compósitos de PCL:PLLA com fibra de coco verde, antes e após o processamento por radiação ionizante.

1.2.2 Objetivo específico

Obter um compósito biocompatível, baseado em dois polímeros biodegradáveis comerciais – PLLA e PCL – e fibra de coco, com propriedades físicas e químicas adequadas para uso em artefatos médicos e/ou artefatos contendo alimentos a serem processados por radiação ionizante (gama e feixe de elétrons).

1.3 ORIGINALIDADE DO TRABALHO

A originalidade do trabalho consiste na obtenção de compósitos a partir das blendas poliméricas de PCL:PLLA e de fibra de coco, processadas pela radiação ionizante, tendo em vista a melhoria das propriedades mecânicas, sugerindo-se a redução do custo dos artefatos finais por adição de fibras de custo baixo e a manutenção ou melhoria das

características de biodegradabilidade do material original promovidas pela interação da radiação ionizante com o compósito. Concernente à aplicação do compósito obtido como biomaterial, neste trabalho foram realizados apenas ensaios *in vitro* de sua citotoxicidade.

1.4 MATERIAIS E MÉTODOS

1.4.1 Materiais

Foram utilizados os polímeros poli(ϵ -caprolactona), PCL, Tone^{TM} P787 da Dow Química e poli(ácido láctico), PLLA, "Lacty" da Shimadzu.

Foram estudadas fibras de coco verde de três procedências: Embrapa – região de Paraipaba, CE; Projeto Coco Verde, Quissamã, RJ; e Poematec, Ananindeua, PA. Para a preparação dos compósitos foram utilizadas fibras de coco verde fornecidas pela Embrapa, pois existem informações disponíveis sobre as propriedades destas fibras e estudos divulgados no meio científico.

1.4.2 Preparação das blendas

Os polímeros foram submetidos a processo de secagem por aproximadamente 15 horas, sendo empregadas temperaturas de 90 °C para o PLLA e 40 °C para o PCL, com o propósito de evitar que os polímeros sofressem hidrólise durante o processo de extrusão, por causa do aumento da temperatura para realizar o processamento aliado à presença da umidade do ar (recomendado pelos fornecedores dos polímeros). Os homopolímeros foram misturados em diversas proporções, utilizando-se um misturador mecânico. Com as misturas, foram preparados filmes, utilizando-se uma extrusora de rosca dupla Labo Plastomill Model 50C 150 da Toyoseki, existente no *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology – AIST, Research Institute for Sustainable Chemical Innovation*, Japão. Os filmes foram obtidos usando-se uma matriz horizontal, *T-die*, (60 mm $\times$ 1,05 mm); e resfriados após a extrusão, utilizando-se um banho de imersão com água cuja superfície se encontrava 55 cm distante da matriz. Para a preparação de outro conjunto de amostras, foi utilizado um equipamento composto por vários cilindros resfriados com água, em substituição ao banho, para manter a forma dos filmes após sua extrusão, FIG. 1.2.

FIGURA 1.2 – Preparação de filmes utilizando-se extrusora de rosca dupla, uma matriz horizontal, *T-die*, e resfriamento após a extrusão

O processo de recozimento (*annealing*) foi realizado em estufa sob pressão reduzida (~ 760 mmHg) por 30 min a 140°C , para evitar a hidrólise das amostras.

1.4.3 Acetilação das fibras de coco Embrapa

Para remover a lignina da superfície das fibras de coco, as amostras foram imersas em uma solução aquosa de sulfito de sódio a 2% e submetidas ao ultrassom por 2 h. As fibras foram lavadas com água corrente e, por último, três vezes com água deionizada, conforme descrito por Calado et al. (2000).

A acetilação das fibras foi feita como descrito por d'Almeida et al. (2005). As fibras recebidas da Embrapa foram imersas em uma solução de anidrido acético e ácido acético (1,5:1,0 em massa). Foram adicionadas 20 gotas de ácido sulfúrico concentrado em 500 mL de solução, como catalisador. O conjunto foi submetido ao processo de banho em ultrassom por 3 h, permanecendo por 24 h em repouso na própria solução. As fibras acetiladas foram lavadas com água corrente e permaneceram imersas por mais 24 h em água deionizada. Esta última etapa foi repetida por três vezes. As fibras foram removidas da água deionizada e lavadas com acetona de grau técnico. Foram retiradas da acetona e deixadas para evaporar o solvente em temperatura ambiente.

1.4.4 Preparação dos compósitos por incorporação de fibra de coco às blendas poliméricas de PCL:PLLA

Foram preparados *pellets* da blenda PCL:PLLA, na proporção de 20:80 em massa, em extrusora de rosca dupla Labo Plastomil, modelo 50C 150 da Toyoseki, existente no AIST, Japão. Foram feitas misturas mecânicas dos *pellets* das blendas com 5% e 10% de fibra de coco em massa. A partir destes compósitos, foram obtidos filmes utilizando-se a mesma extrusora de rosca dupla, usando uma matriz horizontal *T-die* (60 mm × 1,05 mm) e equipamento composto por vários cilindros resfriados com água. Na FIG. 1.3 são mostradas as etapas de preparações dos filmes e dos *pellets* utilizando-se extrusora de rosca dupla. Na FIG. 1.4 são mostrados os *pellets* da blenda e do compósito com 10% de fibra de coco não tratada.

FIGURA 1.3 - Preparação de: A) filmes; e B) de *pellets* utilizando-se extrusora de rosca dupla

FIGURA 1.4 – (A) *Pellets* da blenda PCL:PLLA 20:80 em massa e B) compósito contendo 10% de fibra de coco não tratada quimicamente

1.4.5 Preparação de placas prensadas a quente dos homopolímeros, blenda e compósitos

Foram preparadas placas dos homopolímeros, da blenda PCL:PLLA 20:80 em massa e dos compósitos contendo 5% e 10% de fibra de coco não tratadas quimicamente e acetiladas utilizando-se equipamento de prensagem a quente, Tokyo Ikeda (FIG.1.5 A), existente na *Japan Atomic Energy Agency* – JAEA, Takasaki, Japão.

A temperatura utilizada para a fabricação das placas de PLLA e da blenda foi de 190 a 195 °C. Para o PCL, utilizou-se temperatura de 90 °C. Aplicou-se pressão inicial de 50 kgf cm⁻² com movimentos intermitentes de aplicação e retirada da pressão para eliminar possíveis bolhas de ar da placa sendo produzida, durante 1 min. Elevou-se a pressão para 100 kgf cm⁻², permanecendo por 3 min. Retirou-se o conjunto da prensa a quente e em seguida prensado a frio no equipamento mostrado na FIG 1.5 B, que utiliza resfriamento com circulação de água. Utilizou-se pressão de 100 kgf cm⁻² mantido por 5 min.

FIGURA 1.5 – Equipamentos para preparação de placas: A) prensa a quente; B) prensa a frio

Utilizaram-se como acessórios para realizar a prensagem dos *pellets* e fabricação das placas prensadas a quente: placas de Al^o, filmes de poliestireno e espaçador de Cu^o de 0,5 mm, como mostrados na FIG. 1.6 A. Na FIG. 1.6 B é mostrada uma placa de PLLA produzida utilizando-se o método descrito acima.

FIGURA 1.6 – A) Acessórios para preparação de placas prensadas a quente; B) placa de PLLA

1.4.6 Processos de irradiação

Foram utilizados os equipamentos e a instalação do Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN/CNEN:

- a) Acelerador de elétrons Dynamitron de 37,5 kW ($E = 1,5 \text{ MeV}$, 25 mA) da *Radiation Dynamics Inc.*, com taxa de dose de $22,37 \text{ kGy s}^{-1}$. As doses de radiação aplicadas foram de 50 kGy a 1 MGy, FIG. 1.7;

FIGURA 1.7 - Acelerador de elétrons Dynamitron existente no Ipen

- b) Irradiador de Co-60 Gammacell, modelo 220, serie 142 da *Atomic Energy of Canada Limited*, com taxa de dose de $4,3 \text{ kGy h}^{-1}$, sendo empregadas doses de 50 kGy a 500 kGy, FIG. 1.8; e

FIGURA 1.8 - Irradiador de Co-60 Gammacell existente no Ipen

- c) Irradiador Multipropósito de Cobalto-60 (250 kCi): dose de 3 kGy, taxa de dose de 2 kGy h^{-1} , FIG. 1.9.

FIGURA 1.9 - Irradiador Multipropósito de Cobalto-60 existente no Ipen

Foram utilizados o equipamento e a instalação do *Japan Atomic Energy Agency* – JAEA, Takasaki, Japão:

- d) Acelerador de elétrons ($E=2 \text{ MeV}$, 2 mA), as doses de radiação aplicadas foram de 10 kGy a 500 kGy, taxa de dose de $0,6 \text{ kGy s}^{-1}$, FIG. 1.10;

FIGURA 1.10 – Acelerador de elétrons existente no JAEA

e) Irradiador de Cobalto-60 do tipo Panorâmico, taxa de dose 10 kGy h^{-1} . As doses de radiação aplicadas foram de 10 kGy a 200 kGy, FIG. 1.11;

FIGURA 1.11 - Irradiador de Cobalto-60 do tipo Panorâmico existente no JAEA

Nos Capítulos que se seguem, são abordados os estudos de caracterização dos homopolímeros PCL e PLLA, das blendas, das fibras de coco verde, e dos compósitos contendo 5% e 10% de fibra. Foi estudado também o efeito da radiação ionizante sobre estes materiais.

Os primeiros dois Capítulos trazem a caracterização das fibras de coco verde. A seguir, a caracterização dos homopolímeros, das blendas e, por fim, dos compósitos. Cada Capítulo contém a revisão bibliográfica pertinente ao tema abordado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARBELAIZ, A.; FERNÁNDEZ, B.; VALEA, A.; MONDRAGON, I. Mechanical properties of short flax fibre bundle/poly(ϵ -caprolactone) composites: influence of matrix modification and fibre content. *Carbohydrate Polymers*, v. 64, n. 2, p. 224-232, 2006.

CALADO, V.; BARRETO, D.W.; D'ALMEIDA, J.R.M. The effect of a chemical treatment on the structure and morphology of coir fibers. *Journal of Materials Science Letters*, v. 19, p. 2151-2153, 2000.

CALIL, M.R.; GABOARDI, F.; BARDI, M.A.G.; REZENDE, M.L.; ROSA, D.S. Enzymatic degradation of poly(ϵ -caprolactone) and cellulose acetate blends by lipase and α -amilase. *Polymer Testing*, v. 26, p. 257-261, 2007.

COTTAM, E.; HUKINS, D.W.L.; LEE, K.; HEWITT, C.; JENKINS, M.J. Effect of sterilization by gamma irradiation on the ability of polycaprolactone (PCL) to act as a scaffold material. *Medical Engineering & Physics*, v. 31, p. 221-226, 2009.

D'ALMEIDA, A.L.F.S.; CALADO, V.; BARRETO, D.W. Acetilação da fibra de bucha (*Luffa cylindrica*). *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 15, n. 1, p. 59-62, 2005.

DELL'ERBA, R.; GROENINCKX, G.; MAGLIO, G.; MALINCONICO, M.; MIGLIOZZI, A. Miscible polymer blends of semicrystalline biocompatible components: thermal properties and phase morphology analysis of PLLA/PCL blends. *Polymer*, v. 42, p. 7831-7840, 2001.

DI LORENZO, M.L. Crystallization behavior of poly(L-lactic acid). *European Polymer Journal*, v. 41, n. 3, p. 569-575, 2005.

JOSEPH, P.V.; RABELLO, M. S.; MATTOSO, L.H.C.; JOSEPH, K.; THOMAS, S. Environmental effects on the degradation behaviour of sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, v. 62, p. 1357-1372, 2002.

KAMMER, H. W.; KUMMERLOWE, C. Poly (ϵ -caprolactone) Comprising Blends - Phase Behavior and Thermal Properties. In: FINLAYSON, K. (Ed.). *Advances in Polymer Blends and Alloys Technology*. USA: Technomic, 1994. v. 5, p. 132-160.

KAPULSKIS, T.A.; DE JESUS, R. C.; INNOCENTINI-MEI, L.H. Modificação química de fibras de coco visando melhorar suas interações interfaciais com matrizes poliméricas biodegradáveis, XIII Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP PIBC 2005. Disponível em: www.prp.unicamp.br/pibic/congressos/xiiicongresso/cdrom/html/area3.html. Acesso em 18 set 2006.

KHALIL, H.P.S.A.; ROZMAN, H. D. Acetylated plant-fiber-reinforced polyester composites: a study of mechanical, hygrothermal, and aging characteristics. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 39, 4, p. 757-781, 2000.

LI, S.; VERT M. Biodegradation of aliphatic polyesters. In: SCOTT, G.; GILEAD, D. (Ed.). *Degradable Polymers - Principles and Applications*. London: Chapman & Hall, 1995.

MARTINS, M.A.; FORATO, L.A.; MATTOSO, L.H.C.; COLNAGO, L.A. A solid state ^{13}C high resolution NMR study of raw and chemically treated sisal fibers. *Carbohydrate Polymers*, v. 64, p. 127–133, 2006.

MILICEVIC, D.; TRIFUNOVIC, S.; GALOVIC, S.; SULJOVRUJIC, E. Thermal and crystallization behavior of gamma irradiated PLLA. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 76, p. 1376-1380, 2007.

MOTHÉ, C.G.; AZEVEDO, A.D.; DRUMOND, W.S.; WANG, S.H. Thermal properties of amphiphilic biodegradable triblock copolymer of L,L-lactide and ethylene glycol. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 101, p. 229-233, 2010.

NAGASAWA, N.; KANEDA, A.; KANASAWA, S.; YAGI, T.; MITOMO, H.; YOSHII, F.; TAMADA, M. Application of poly(lactic acid) modified by radiation crosslinking. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 236, p. 611-616, 2005.

ROUXHET, L.; MESTDAGH, M.; LEGRAS, R. Modifications induced by swift heavy ions on poly (hydroxybutyrate-hydroxyvalerate) (PHB/HV) and poly (ϵ -caprolactone) (PCL). Part 2. Radicals characterization. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 171, p. 499-508, 2000.

ROSIK, J. M. Gel/sol analysis of irradiated polymers. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 51, p. 13-17, 1998.

ROWELL, R. M.; HAN, J. S.; ROWELL, J.S. Characterization and Factors Effecting Fiber Properties. In: Frollini, E.; Leão, A.L.; Mattoso, L.H.C. (Ed.). *Natural Polymers and Agrofibers Composites: preparation, properties and applications*. São Carlos: USP-IQSC/Embrapa Instrumentação Agropecuária, Botucatu: UNESP, São Paulo, 2000.

SAITO, O. Statistical Theories of Cross-linking. In: DOLE, M. (Ed.). *The Radiation Chemistry of Macromolecules*. New York e London: Academic, 1972. v. I.

TSUJI, H.; IKADA, Y. Properties and morphologies of poly(L-lactide): 1. Annealing condition effects on properties and morphologies of poly(L-lactide). *Polymer*, v. 36, n. 14, p. 2709-2716, 1995.

TSUJI, H.; IKADA, Y. Blends of aliphatic polyesters. I. Physical properties and morphologies of solution-cast blends from poly (DL-lactide) and poly(ϵ -caprolactone). *Journal of Applied Polymer Science*. v. 60, p. 2367, 1996.

WUNDERLICH, B. The Basis of Thermal Analysis. In: TURI, E. A. (Ed.). *Thermal Characterization of Polymeric Materials*. San Diego, California, USA.: Academic, 2nd ed., 1997. v. 1. p. 205-482.

YOSHII, F.; DARWIS, D.; MITOMO, H.; MAKUUCHI, K. Crosslinking of poly (ϵ -caprolactone) by radiation technique and its biodegradability. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 57, p. 417-420, 2000.

ZHU, G.; XU, Q.; QIN, R.; YAN, H.; LIANG, G. Effect of γ -radiation on crystallization of polycaprolactone. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 74, p. 42-50, 2005.

2 CARACTERIZAÇÃO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE FIBRAS DE COCO VERDE

2.1 INTRODUÇÃO

O uso de fibras naturais como reforço em compósitos é um importante campo de pesquisa que vem crescendo nas últimas décadas (Kapulkis et al., 2005; Martins et al., 2006; Tomczak et al., 2007), pois, incorporando fibras de valor econômico baixo à blenda polimérica, consegue-se aumento da resistência mecânica sem perda das características originais dos polímeros componentes. As características de fibras ligno-celulósicas variam consideravelmente com o local de procedência. Além disso, foram relatadas composições químicas diferentes, variação nas propriedades de tensão, de resistência à tração, de absorção de umidade e propriedades de retardo de chama (Tomczak et al., 2007). Na FIG. 2.1 são mostradas as partes que constituem o coco e as fibras da sua casca *in natura* após secagem.

FIGURA 2.1 – (A) Corte transversal do coco e (B) fibras de coco verde secas

Na literatura, encontram-se estudos envolvendo tratamento químico de fibras vegetais para favorecer sua compatibilização com polímeros (Abdul Khalil & Rozman, 2000; Kapulskis et al., 2005; Lee et al., 2004). As paredes celulares de uma planta no estado seco consistem predominantemente de carboidratos combinados com lignina, e quantidades menores de proteína, amido e compostos inorgânicos, cuja composição química varia de planta para planta e também ao longo das diferentes partes da mesma planta (Rowell et al., 2000; Severiano et al., 2010a). As etapas de tratamento da fibra para torná-la compatível com a matriz polimérica dependem da sua composição química. Os

resultados da esterificação de fibras de coco, bambu, juta entre outras, mostraram-se satisfatórios no sentido de diminuir suas características hidrofílicas, cuja reatividade está relacionada ao tipo de fibra (Rowell et al., 1990; Arberlaiz et al., 2006; Joseph et al., 2002; Abdul Khalil, 2000; Martins et al., 2006; Lee et al., 2004). Devido ao tratamento térmico a ser realizado na mistura polímero/fibra de coco é importante caracterizar a fibra quanto às suas propriedades térmicas. Durante os processos térmicos, a amostra deve liberar produtos voláteis devido a processos físicos ou químicos, tais como, desidratação, vaporização, oxidação, redução, despolimerização, dependendo da atmosfera em que é feito o tratamento térmico. Uma das técnicas para o estudo das propriedades térmicas é a termogravimetria, TG. As aplicações da TG incluem comparações da estabilidade térmica relativa, conteúdo de umidade, estudos de cinética de degradação, estabilidade à oxidação, entre outras (Pielichowski & Pielichowski, 1995; Matos & Machado, 2004).

A exposição de estruturas poliméricas naturais ou sintéticas à radiação ionizante, além de estabelecer ligações cruzadas entre cadeias poliméricas formando uma intrincada rede tridimensional (reticulação), promove cisão das cadeias e outras alterações químicas. A natureza destas alterações é determinada pela estrutura química do polímero e, também, pelos gases presentes, tal como o oxigênio. A irradiação com raios gama na presença de ar ou oxigênio leva à formação de produtos oxidados que, normalmente, são indesejáveis, sendo menos estáveis termicamente e reduzindo o grau de reticulação por meio da reação com os radicais poliméricos (Charlesby, 1991).

A fibra vegetal é composta, principalmente, de celulose e lignina e, ao ser irradiada, sofre alterações químicas devido a reações de cisão ou reticulação. No caso de polímeros naturais como a celulose, ocorre predominantemente cisão na cadeia polimérica. Como resultado da irradiação, ocorre substancial decréscimo da massa molar (Chmielewski, 2005).

No presente trabalho, fibras de coco verde de diversas procedências tal como recebidas e após irradiação com raios gama, foram caracterizadas por termogravimetria (TG), análise elementar (CHN) e espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para determinar a influência da radiação sobre as características das amostras, de produtos intermediários do processo de decomposição térmica e do produto final.

2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1.1 Materiais

Foram utilizadas fibras de coco verde de três procedências: Embrapa – região de Paraipaba, CE; Projeto Coco Verde, Quissamã, RJ; e Poematec, Ananindeua, PA.

2.1.2 Métodos

2.1.2.1 Preparação das amostras

Para a redução do tamanho das fibras de coco utilizou-se um moinho de facas Marconi – modelo MA 680, do Laboratório de Matéria-prima Particulados e Sólidos Não Metálicos – LMPSol, Departamento de Engenharia de Materiais, Escola Politécnica, USP. Foi utilizado o afastamento de 0,2 mm entre as facas. Na FIG. 2.2 A e B são mostradas as fibras de coco como recebidas acetiladas e após processo de redução de tamanho, respectivamente.

FIGURA 2.2 – (A) fibra de coco como recebida, acetilada; e (B) após sua redução de tamanho

A separação por tamanho dos segmentos foi feita, utilizando-se vibrador automático Produtest, tempo de 1 minuto com o reostato na posição cinco. Utilizou-se este tempo de separação em razão de que parte das fibras passa pela malha da peneira na vertical. Foram utilizadas peneiras Tyler 16, 20, 35 e 48, tamanhos de abertura de malha 1,0 mm; 0,84 mm; 0,417 mm; e 0,297 mm, respectivamente.

2.1.3 Irradiação

As fibras de coco segregadas nas peneiras entre 0,417 mm a 0,84 mm foram irradiadas com radiação gama nas doses de 25, 100, 250 e 500 kGy, no irradiador de Co-60

Gammacell modelo 220, série 142 da *Atomic Energy of Canada Limited*, existente no Centro de Tecnologia das Radiações, IPEN.

2.1.4 Caracterização das fibras

2.1.4.1 Termogravimetria

A termogravimetria das fibras não-irradiadas e irradiadas foi realizada em termobalança TGA 50, Shimadzu Co., do IPEN, utilizando-se massa de amostra de cerca de 5 mg, contidas em cápsula de platina. Os ensaios foram feitos em atmosfera dinâmica de ar e de N₂, vazão de 50 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10°C min⁻¹. Nos procedimentos realizados sob N₂, aguardou-se 20 min após a inserção das amostras antes de iniciar o aquecimento para garantir a atmosfera inerte dentro do forno. As curvas apresentadas referem-se a um único ensaio. A média de variação de massa dos resultados foi obtida dos ensaios com os diferentes tamanhos das fibras de mesma procedência.

Para o estudo sobre a cinética das reações de decomposição térmica de fibras não-irradiadas e irradiadas, foram utilizadas razões de aquecimento de 2,5 °C min⁻¹; 5 °C min⁻¹; 10 °C min⁻¹ e 20 °C min⁻¹, com atmosfera dinâmica de ar com vazão de 50 mL min⁻¹. Os cálculos foram feitos considerando-se o intervalo do segundo evento de perda de massa, entre 88 e 65% de massa retida. O programa instalado no equipamento para o estudo dos parâmetros cinéticos adota o método de Ozawa (1965).

A calibração da termobalança foi realizada utilizando-se padrão de CaC₂O₄.H₂O com massa de 5 mg contida em cápsula de platina. O ensaio foi realizado em atmosfera dinâmica de ar seco, vazão de 50 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10°C min⁻¹.

2.1.4.2 Análise elementar e FTIR

Os produtos intermediários de decomposição térmica das fibras foram obtidos, aquecendo-se as amostras em termobalança TGA 51, Shimadzu Co., do IQ-USP. Os ensaios foram realizados em atmosferas de ar com vazão de 50 mL min⁻¹; massa de amostra de 30 mg, em cápsula de platina. Foram coletadas as amostras dos produtos intermediários após aquecimento a 10 °C min⁻¹ seguido de isoterma de 10 min na temperatura determinada, conforme dados apresentados na TAB 2.1, definidos a partir das curvas TG dos ensaios não isotérmicos.

TABELA 2.1 – Temperaturas de coleta de intermediários da degradação térmica das fibras de coco

Procedência da fibra	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T ₃ (°C)
Embrapa	300	380	500
Projeto Coco Verde	300	400	500
Poematec	295	435	500

As determinações do teor de CHN foram feitas no Laboratório de Análise Elementar da Central Analítica do IQ-USP, utilizando-se o equipamento Perkin-Elmer CHN 2400. Os espectros de absorção FTIR dos intermediários da decomposição térmica foram obtidos na mesma Central Analítica, utilizando-se o espectrofotômetro FTIR Bomem MB100 na região de 400 a 4000 cm⁻¹. As amostras foram misturadas com KBr e prensadas em forma de pastilhas.

Os espectros de absorção FTIR das fibras tratadas quimicamente foram obtidos no Centro de Biotecnologia do Ipen utilizado-se o espectrofotômetro FTIR Bomem série MB na região de 400 a 4000 cm⁻¹. As massas de amostras utilizadas de 150-200 mg foram misturadas com KBr e prensadas com 8 ton por 20 min, utilizou-se vácuo de 400 mmHg e pastilhador (*Graseby Specac*).

2.1.4.3 Microscopia eletrônica de varredura

Foram obtidos resíduos das fibras de coco não-irradiadas e irradiadas, calcinando-se as amostras em mufla a 600 °C, em atmosfera de ar, por 2 horas. Os resíduos foram analisados em Microscópio Eletrônico de Varredura, MEV, marca Jeol, modelo JXA-6400, localizado no Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (CTMSP). Foi utilizada a técnica de espectroscopia de dispersão de energia, EDS, para analisar os elementos químicos presentes no resíduo.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Decomposição térmica em atmosferas dinâmicas de nitrogênio e de ar

Nas FIG. 2.3 a FIG. 2.8 são mostradas as curvas TG em atmosfera dinâmica de nitrogênio e de ar, respectivamente, das fibras de coco não-irradiadas. Pôde ser observado que, tanto em atmosfera dinâmica de ar quanto em N₂, ocorre perda de massa gradativa desde a temperatura ambiente até cerca de 100 °C, atribuída à umidade presente nas

amostras (Matos & Machado, 2004). A variação dos teores de umidade foi atribuída à origem natural das fibras (Severiano et al., 2010a).

FIGURA 2.3 – Curvas TG da fibra de coco da Embrapa obtidas a $10\text{ }^{\circ}C\text{ min}^{-1}$ e sob atmosfera dinâmica de N_2

FIGURA 2.4 – Curvas TG da fibra de coco da Embrapa obtidas a $10\text{ }^{\circ}C\text{ min}^{-1}$ e sob atmosfera dinâmica de ar

FIGURA 2.5 – Curvas TG da fibra de coco do Projeto Coco Verde obtidas a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e sob atmosfera dinâmica de N_2

FIGURA 2.6 – Curvas TG da fibra de coco do Projeto Coco Verde obtidas a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e sob atmosfera dinâmica de ar

FIGURA 2.7 – Curvas TG da fibra de coco do Poematec obtidas a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e sob atmosfera dinâmica de N_2

FIGURA 2.8 – Curvas TG da fibra de coco do Poematec obtidas a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e sob atmosfera dinâmica de ar

Além disso, a própria umidade relativa da atmosfera ambiente pode afetar os teores de umidade das fibras de coco processadas. Os valores de umidade encontrados foram entre 8 e 14% nos ensaios feitos em atmosfera de ar. Segundo Severiano (2010b), esta variação ocorre por causa da origem natural das fibras.

O tamanho das fibras não interferiu no comportamento térmico de decomposição das amostras de mesma procedência, tanto em atmosfera dinâmica de ar quanto em N_2 .

Já o teor de resíduo variou com a atmosfera. A quantidade de compostos inorgânicos em uma planta é normalmente referida como conteúdo de cinzas, após combustão em temperatura de 500 a 600 °C (Rowell et al., 2000). Assim, sob atmosfera de ar o teor de cinzas variou de 1,5% a 4,8%. Entretanto, o teor de resíduo ao redor de 30%, obtido na mesma temperatura, porém sob atmosfera inerte, deve-se à formação de carbono elementar em ausência de oxigênio, além da presença das cinzas.

O evento observado entre 400 e 500 °C nas curvas TG obtidas em atmosfera de ar, mostrado em destaque por um círculo, nas FIG. 2.4, FIG. 2.6 e FIG. 2.8 evidencia a influência do processo de oxidação (combustão) do resíduo carbonáceo em que ocorreu o aumento da temperatura do forno no momento da combustão. Posteriormente, este calor vai se dissipando, e a temperatura do forno volta a evoluir conforme a razão de aquecimento empregada no ensaio.

Na FIG. 2.9 são mostradas as curvas TG e sua derivada primeira, DTG (mg min^{-1}) obtidas em atmosferas dinâmica de N_2 e de ar a partir das fibras de coco não-irradiadas.

FIGURA 2.9 – Curvas TG (–)/DTG (---) da fibra de coco não-irradiada da Embrapa 0,4-0,8 mm, obtidas a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e sob atmosfera dinâmica de ar (preto) e de N_2 (vermelho)

Pôde ser observado nestas curvas que a degradação em atmosfera oxidante ocorreu de maneira mais complexa e acentuada do que em atmosfera inerte, em concordância com o observado por Tomczak et al. (2007) e Mothé e Miranda (2009). Os primeiros autores estudaram por termogravimetria e degradação térmica da casca de coco

em atmosferas de nitrogênio e oxigênio que apresentou uma perda de massa da temperatura ambiente até 150 °C, que fora atribuída à perda de água absorvida ou combinada. Este evento foi seguido de picos duplos devido à oxidação dos constituintes das fibras. Mothé e Miranda (2009) observaram a perda de umidade em torno de 50 °C, e o segundo evento entre 250 °C e 370 °C.

Van Dam et al. (2004) observaram que a maturação da casca influi na sua degradação térmica. A casca do coco mais jovem (6-7 meses) possui maior teor de água e começa a desidratar em temperaturas mais baixas que a casca de coco maduro (11 meses). Eles atribuíram a perda de massa acima de 200 °C à oxidação e condensação de carboidratos, enquanto a decomposição da lignina teve início em aproximadamente 380 °C. Tomczak et al. (2007) identificaram as regiões de degradação dos componentes das fibras no processo de pirólise. No primeiro evento exotérmico, entre 200 e 260 °C, ocorreu a degradação da hemicelulose. A celulose sofreu degradação em temperatura mais elevada, no intervalo entre 240 e 350 °C. A lignina degradou-se entre 280 e 500 °C. Os autores relataram que não foi possível separar os diferentes processos de degradação dos componentes da fibra, hemicelulose, celulose e lignina sob atmosfera oxidativa, pois as reações foram muito complexas e se sobrepuseram no intervalo de 220 a 350 °C (Tomczak, 2007). No presente trabalho, pôde ser observado comportamento semelhante ao relatado pelos autores citados. A degradação da celulose e da lignina ocorreu em eventos sobrepostos em torno de 340 °C obtidos sob atmosfera inerte. Em atmosfera oxidativa de ar, observaram-se eventos consecutivos nos intervalos de temperatura entre 240 °C e 350 °C, e 350 °C e 460 °C. Na tentativa de elucidar o comportamento térmico dos principais componentes da fibra, procedeu-se a separação das frações celulose e lignina, empregando-se metodologia usada por Sun et al. (2004). Utilizou-se uma mistura de ácido acético e de ácido nítrico para a separação da celulose. Para a separação da lignina foi utilizada solução de NaOH. Na FIG. 2.10 são mostradas as curvas TG das frações separadas de celulose e lignina.

Pôde ser observado na FIG. 2.10 que a celulose se degradou no intervalo de 210 °C a 350 °C. A partir desta temperatura, formou-se um resíduo carbonáceo que se decompôs por oxidação em presença do oxigênio do ar. Por outro lado, observou-se que a lignina sofreu degradação contínua entre 150 °C e 580 °C. Os resíduos da ordem de 5% referem-se aos componentes inorgânicos presentes nas fibras provenientes do solo.

FIGURA 2.10 – Curvas TG das frações de celulose e de lignina não irradiadas da fibra da Embrapa, obtidas a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e sob atmosfera dinâmica de ar

Com a finalidade de comparar o comportamento de degradação da mistura das frações de celulose e de lignina com o das fibras de coco, foi obtida a curva TG da mistura 1:1, mostrada na FIG. 2.11. Pôde ser observado que os eventos de degradação térmica das frações de celulose e de lignina ocorrem sobrepostos, de maneira similar ao observado para as fibras de coco.

FIGURA 2.11 – Curva TG da mistura 1:1 das frações de celulose e de lignina da separação química da fibra da Embrapa, obtidas a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e sob atmosfera dinâmica de ar

De acordo com Mothé e Miranda (2009), a decomposição térmica de materiais orgânicos entre 250 °C e 370 °C ocorre com a sobreposição de dois processos paralelos. Esta superposição de eventos pôde ser observada na FIG. 2.9. A perda de massa foi atribuída pelos autores à lignina, hemicelulose e celulose.

Segundo Calado et al. (2000), o tratamento da fibra de coco com Na_2SO_3 provoca a remoção da lignina da superfície com aumento da rugosidade¹. Este aumento da rugosidade da superfície da fibra aumentaria a adesão devido ao favorecimento de uma interação mecânica entre as fibras e a matriz polimérica. O esquema de sulfonação da lignina é mostrado na FIG. 2.12. O Na_2SO_3 reage com os anéis aromáticos da lignina, formando lignossulfonatos solúveis.

FIGURA 2.12 – Esquema da reação de sulfonação entre a lignina e o sulfito de sódio, Na_2SO_3 (Calado et al., 2000)

De acordo com Calado et al. (2000), o tratamento com anidrido acético reduz o número de radicais hidroxila da celulose, FIG. 2.13. Este tratamento resulta na redução da polaridade das moléculas de celulose e melhoria da compatibilidade com matrizes termorrígidas utilizadas em compósitos.

¹ Neste trabalho, tanto o tratamento químico das fibras com Na_2SO_3 quanto com anidrido acético não se mostraram eficientes já que não se observou alteração significativa nas curvas TG nem nos espectros FTIR. Os mecanismos de reação propostos pelos autores não puderam ser aplicados na prática neste trabalho.

FIGURA 2.13 – Esquema da reação de acetilação da celulose (Calado et al., 2000)

Na FIG. 2.14, são mostradas as curvas de perda de massa das fibras de coco verde como fornecidas pela Embrapa. São comparadas as fibras que foram tratadas com Na_2SO_3 e tratadas adicionalmente com anidrido acético, como descrito em 1.4.3.

FIGURA 2.14 – Curvas TG/DTG da fibra de coco verde da Embrapa, obtidas a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e sob atmosfera de ar: não tratada quimicamente (azul), Na_2SO_3 (vermelho) e acetilada (preto)

É possível observar uma pequena redução na estabilidade térmica das fibras tratadas quimicamente. O comportamento de degradação térmica das amostras tratadas com Na_2SO_3 é semelhante ao da fibra não tratada, porém, os eventos ocorrem em temperaturas um pouco mais elevadas. O teor de resíduo também parece não ter sofrido influência por este tipo de tratamento.

O tratamento químico com o anidrido acético influenciou na degradação térmica das fibras de coco. Observou-se que os eventos de perda de massa, antes sobrepostos, começaram a definir uma melhor separação. Provavelmente isto se deva à acetilação da celulose, cuja degradação térmica ocorre em temperaturas inferiores às da lignina. O

segundo evento ocorreu em temperaturas superiores ao apresentado pela fibra não tratada e pela fibra tratada com Na_2SO_3 . É possível observar que o teor de resíduo sofreu uma leve redução. Calado et al. (2000) citaram que os pontos observados na superfície da fibra por MEV são ricos em Si. Isto sugere que alguma das etapas do processo de acetilação pôde ter causado a remoção de parte do Si da superfície da fibra, levando à redução do teor de resíduo.

Na FIG. 2.15, é mostrada a influência do tratamento químico na fibra de coco verde da Embrapa observado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, FTIR.

FIGURA 2.15 – Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de fibra de coco verde da Embrapa: como recebida (vermelho), Na_2SO_3 (marrom), acetilada (azul)

Segundo Calado et al. (2000), a banda de absorção em 3445 cm^{-1} referente à vibração $\nu_{\text{O-H}}$ da hidroxila desapareceria em moléculas de celulose completamente acetiladas. Na FIG. 2.15 observou-se por FTIR que a banda $\nu_{\text{O-H}}$ sofreu uma redução leve relativamente às demais bandas de absorção do espectro da amostra não tratada.

Calado et al. (2000) observaram estreitamento da banda em $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, atribuída às ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, cujo estreitamento estaria relacionado à redução da quantidade de ligações de hidrogênio, e diminuição da polaridade da superfície das fibras. Embora os autores tenham observado este estreitamento da banda de vibração $\nu_{\text{O-H}}$, aqui neste estudo foi possível observar estreitamento pouco significativo.

Os autores observaram uma banda de intensidade baixa em $1636\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ na amostra não tratada, que atribuíram aos grupos carboxilas da pectina vinculadas às fibras de celulose. Embora os autores tenham sugerido que o aumento da banda atribuída à carboxila na fibra acetilada demonstrara que a etapa de acetilação tinha sido bem sucedida, só o aumento de intensidade de uma banda não é suficiente para concluir que ocorreu uma reação, é necessário que outras bandas sofram alteração concomitantemente. Essa alteração pôde ser observada tanto na redução de intensidade ou deslocamento da banda.

Neste trabalho foi possível observar o aumento da intensidade da banda em 1700 cm^{-1} da amostra acetilada, como previamente reportado na literatura. Isto sugere a ocorrência parcial da acetilação mesmo que não tenha sido completa, já que se observou que a banda $\nu_{\text{O-H}}$ continua intensa.

Nas FIG. 2.16 a FIG. 2.18 são mostradas as micrografias da superfície das fibras de coco verde tal como recebidas, e quimicamente tratadas com Na_2SO_3 , e tratadas adicionalmente com anidrido acético.

FIGURA 2.16 - Micrografia da superfície da fibra de coco verde de procedência da Embrapa

Calado et al. (2000) observaram uma diferença nítida entre as morfologias das superfícies das fibras tratadas e não tratadas quimicamente. Eles observaram uma camada externa que havia sido removida pelo tratamento químico, quando se compara a FIG. 2.16 e FIG. 2.17, observa-se uma morfologia semelhante ao citado. Na FIG. 2.17, é possível visualizar o aumento de rugosidade e uma estrutura mais ordenada na superfície da fibra tratada com Na_2SO_3 como descrito pelos autores.

FIGURA 2.17 – Micrografia da superfície da fibra de coco verde tratada com Na_2SO_3

Na FIG. 2.18 é apresentada a micrografia da superfície da fibra de coco tratada com Na_2SO_3 e anidrido acético.

FIGURA 2.18 – Micrografia da superfície da fibra de coco verde tratada com Na_2SO_3 e anidrido acético

Observa-se um aumento da rugosidade da superfície da fibra tratada com anidrido acético, e aparentemente, não é possível visualizar os pontos que eram observados nas fibras tratadas somente com Na_2SO_3 .

Análise dos intermediários e resíduos da decomposição térmica das fibras de coco não-irradiadas.

Na TAB. 2.2 são apresentados os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio das fibras de coco das diferentes procedências *in natura* e nas temperaturas das coletas dos intermediários durante o evento de decomposição térmica (TAB. 2.1). O teor de nitrogênio varia conforme a procedência das fibras. Como citado em literatura, a composição química varia de planta para planta e também ao longo das diferentes partes da mesma planta (Rowell et al., 2000; Severiano et al., 2010a). Pôde-se observar que ocorreu um aumento do teor de carbono nos dois primeiros eventos de degradação térmica, isto provavelmente se deve a que as primeiras reações de degradação envolveram volatilização de compostos com baixo teor de carbono e principalmente pela eliminação de H₂O.

Segundo Severiano (2010b), os modelos cinéticos da decomposição térmica de madeiras são afetados por fatores como tempo e temperatura, os quais afetam diretamente na transferência de calor externo por meio da propagação na superfície, da condução dando início à pirólise, seguido de convecção dos gases na direção oposta à transferência de calor, levando à formação do carvão, sem os componentes voláteis na estrutura.

TABELA 2.2 – Análise elementar das fibras de coco (negrito) e dos intermediários da decomposição térmica em ar

Amostra	C (%)	H (%)	N (%)
EMBRAPA	44,25	5,67	0,26
EMBRAPA - Resíduo obtido a 300 °C	59,85	3,06	0,32
EMBRAPA - Resíduo obtido a 380 °C	48,94	2,19	1,05
PCV	45,74	5,83	0,06
PCV - Resíduo obtido a 300 °C	59,02	3,54	0,09
PCV - Resíduo obtido a 400 °C	56,15	1,28	0,10
POE	43,83	5,74	0,22
POE - Resíduo obtido a 295 °C	58,73	2,45	0,08
POE - Resíduo obtido a 435 °C	41,83	1,51	0,07
POE - Resíduo obtido a 500 °C	15,15	0,47	0,32

De acordo com Galwey e Brown (1998) os constituintes quimicamente idênticos podem possuir reatividades diferentes dependendo do local em que se encontram dentro da amostra. Para muitas reações envolvendo sólidos, as alterações químicas

ocorrem preferencialmente nas superfícies dos cristais, ou regiões de contacto direto do reagente com as fases do produto. As variações de temperatura de degradação térmica e composições químicas apresentadas na TAB. 2.2 indicaram a influência das condições ambientais de cultivo na composição química e provavelmente na formação estrutural das fibras.

Segundo Mothé e Miranda (2009), ao observar o espectro FTIR das fibras de coco, a banda em 2919 cm^{-1} está relacionada à deformação axial do grupo C-H, enquanto a banda em 2103 cm^{-1} , às vibrações de estiramento C=C. O grupo carbonila da hemicelulose apresenta banda de absorção em 1620 cm^{-1} , enquanto a banda em 1235 cm^{-1} está associada à presença de C-O-C na cadeia da celulose. A banda de absorção intensa em 1028 cm^{-1} está relacionada à vibração de estiramento C-OH. Neste trabalho foi possível observar a banda associada à deformação axial do grupo C-H, a banda da ligação C=O que apareceu próximo de 1700 cm^{-1} , e em 1050 cm^{-1} a banda atribuída ao grupo C-O-C, como citado pelos autores.

Nas FIG. 2.19, FIG. 2.20 e FIG. 2.21 são mostrados os espectros FTIR dos produtos intermediários da decomposição térmica das fibras de coco da Embrapa, do Projeto Coco Verde e da Poematec, respectivamente. Nestes espectros, pôde ser observado um aumento de intensidade da banda na região de 3500 cm^{-1} atribuída à vibração $\nu_{\text{O-H}}$; uma diminuição da banda em torno de 1600 cm^{-1} ; e um aumento de intensidade da banda em $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, relacionado com o aumento da temperatura de tratamento térmico prévio da amostra. Foi citado na literatura que a degradação térmica das fibras de coco maduro inicia-se em cerca de $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ e havia sido atribuída à oxidação e condensação de carboidratos. A decomposição térmica da lignina começava em aproximadamente $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Van Dam et al., 2004), porém neste trabalho observou-se que a degradação da lignina iniciou-se em torno de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, conforme discutido no item 2.3.1, a partir dos dados da FIG. 2.10.

FIGURA 2.19 – Espectros de absorção na região do infravermelho dos intermediários isolados nas temperaturas de 300 °C, 380 °C e 500 °C, durante a degradação térmica da fibra de coco Embrapa não-irradiada

FIGURA 2.20 – Espectro de absorção na região do infravermelho dos intermediários isolados nas temperaturas de 300 °C, 400 °C e 500 °C, durante a degradação térmica da fibra de coco, PCV não-irradiada

FIGURA 2.21 – Espectro de absorção na região do infravermelho dos intermediários isolados nas temperaturas de 295 °C, 500 °C e 535 °C, durante a degradação térmica da fibra de coco Poematec não-irradiada

Somente nos espectros das amostras coletadas nas temperaturas mais baixas foi possível observar a banda de deformação axial C-H mencionada por Mothé e Miranda (2009). Isto se deve provavelmente à degradação térmica ter início nestas ligações.

Nas FIG. 2.22 e FIG. 2.23 são mostradas as micrografias dos resíduos da queima das fibras de coco de distribuição do tamanho de partícula entre 0,417 mm e 0,297 mm e <0,297 mm, em ar, respectivamente. Comparando-se as Figuras, observou-se que os resíduos mantêm parte do formato original relacionado ao seu tamanho. Na FIG. 2.23, os grãos se apresentaram em menor tamanho, enquanto na FIG. 2.22 puderam-se observar estruturas com certo alongamento.

FIGURA 2.22 – Micrografia do resíduo da queima da fibra de coco Embrapa, não-irradiada, de 0,297 mm a 0,417 mm

FIGURA 2.23 – Micrografia do resíduo da queima da fibra de coco Embrapa, não-irradiada, < 0,297 mm

Nas FIG. 2.24 a FIG. 2.28 são mostrados os espectros de raios X por EDS da fibra de coco Embrapa não-irradiada, tamanho 0,297 mm a 0,417 mm. Foi possível observar que o resíduo de uma mesma fibra apresentou variações de composição química. A composição química varia de planta para planta e também ao longo das diferentes partes da mesma planta (Rowell et al., 2000; Severiano et al., 2010a).

Contagem na escala completa: 1025 amostra 3(5)_pt1

Contagem na escala completa: 1371 amostra 3(5)_pt2

FIGURA 2.24 – Micrografia e espectros de raios X por EDS da fibra de coco Embrapa não-irradiada, com comprimento entre 0,297 mm e 0,417 mm (pontos 1 e 2)

Contagem na escala completa: 1396

amostra 3(5)_pt3

Contagem na escala completa: 1126

amostra 3(5)_pt4

FIGURA 2.25 – Micrografia e espectros de raios X por EDS da fibra de coco Embrapa não-irradiada, com comprimento entre 0,297 mm e 0,417 mm (pontos 3 e 4)

FIGURA 2.26 - Micrografia e espectros de raios X por EDS da fibra de coco não-irradiada Embrapa, com comprimento entre 0,297 e 0,417 mm (pontos 1, 2 e 3)

Contagem na escala completa: 1424

amostra 2(1)_pt1

Contagem na escala completa: 2951

amostra 2(1)_pt2

Contagem na escala completa: 2866

amostra 2(1)_pt3

FIGURA 2.27 - Micrografia e espectros de raios X por EDS da fibra de coco não-irradiada Embrapa, com comprimento entre 0,297 e 0,417 mm (pontos 1, 2 e 3)

FIGURA 2.28 – Micrografia e espectros de raios X por EDS da fibra de coco Poematec não-irradiada, com comprimento entre 0,297 mm e 0,417 mm (pontos 1 e 2)

Os elementos comuns encontrados foram K, Na, Si, Ca e, em alguns casos, Fe. Na literatura, foram citadas ainda as presenças de P, Mg e, em concentrações menores, Cu, Zn, Mn (Rosa et al., 2001), além de Cl, S, Br e Rb (Mothé e Miranda, 2009) que não foram observados nas amostras estudadas neste trabalho. Esta variação pôde ser atribuída às diferenças da composição do solo onde os coqueiros foram cultivados. O pico que fora atribuído ao Zr, trata-se na realidade do P, pois apareceram no mesmo canal de energia e é

mais provável de se encontrar o P em maior quantidade no solo do que o Zr. O pico do As observado em algumas micrografias se deveu ao processo de recobrimento utilizado para a obtenção das imagens.

2.3.2 Efeito da radiação gama na degradação térmica da fibra de coco

As curvas mostradas na FIG. 2.29 referem-se às perdas de massa em atmosfera dinâmica de ar e de N₂ das fibras de coco verde da Embrapa, irradiadas com doses de 25 kGy, 100 kGy, 250 kGy e 500 kGy.

FIGURA 2.29 – Curvas TG da fibra de coco da Embrapa irradiadas com doses de 25 kGy, 100 kGy, 250 kGy e 500 kGy, obtidas a 10 °C min⁻¹ e sob atmosfera dinâmica de ar e de N₂

Pôde ser observada uma redução contínua muito pequena na estabilidade térmica com o aumento da dose de radiação tanto em atmosfera inerte quanto em oxidante, provavelmente associada à cisão induzida nas moléculas das fibras durante o processo de irradiação. Não foi possível observar a influência da dose de radiação na taxa de eliminação dos componentes voláteis.

Na FIG. 2.30 é mostrado o efeito da dose de radiação na temperatura de degradação térmica das fibras de coco das diferentes procedências em atmosferas dinâmicas de ar e de N₂. As temperaturas se referem ao segundo evento de decomposição e foi considerado o pico da derivada primeira (curva DTG) dos dados normalizados em função da massa, mantidos constantes os demais parâmetros.

Pôde-se observar que ocorreu pequena redução na estabilidade térmica para as fibras das diferentes procedências, tanto em atmosfera de ar quanto em atmosfera inerte. As diferenças de procedência não afetaram significativamente a degradação térmica com o aumento da dose de radiação, este fato foi positivo no que concerne a não necessidade de se especificar a procedência da matéria-prima para a fabricação dos compósitos.

FIGURA 2.30 – Variação da temperatura de degradação térmica do segundo evento das fibras de coco das curvas TG obtidas em ar e em N₂ com a dose de radiação gama

2.3.3 ESTUDO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA

De acordo com Galwey e Brown (1998), dois principais objetivos são comuns para a maioria dos estudos cinéticos de reações químicas. Um destes é a determinação da equação da taxa de reação que descreva satisfatoriamente a extensão de conversão de reagente(s) ou formação de produto(s) ao longo do tempo enquanto a reação prossegue,

normalmente, mas não necessariamente, à temperatura constante. Os dados experimentais são comparados com os valores previstos derivados de uma gama de expressões cinéticas teóricas para determinar qual equação da taxa de reação descreve com mais precisão os valores experimentais. A forma desta expressão cinética permite inferir o mecanismo de reação, isto é, a sequência de fases químicas por meio das quais os reagentes são convertidos em produtos de forma detalhada. O segundo propósito da análise cinética é determinar a influência da temperatura na taxa de reação. O parâmetro na equação da taxa de reação mais afetado pela temperatura é a constante de taxa de reação (ou coeficiente de taxa). A dependência da temperatura, normalmente, é expressa quantitativamente pela equação de Arrhenius, equação 2.1:

$$k = A \exp (-E_a / RT) \text{ ou } k = AT^m \exp (-E_a / RT) \quad (2.1)$$

As medidas da magnitude da barreira de energia (energia de ativação, E_a) e da frequência de ocorrência que leva à formação do produto (fator de frequência, A) são obtidas a partir dos valores dos parâmetros de Arrhenius. Estes parâmetros fornecem um método conciso e bastante utilizado para descrever os dados cinéticos, para comparar as reatividades de diferentes sistemas e para estimar (com as devidas precauções) as reatividades ou estabilidades em temperaturas fora do intervalo das medidas experimentais (Galwey e Brown, 1998).

Os parâmetros E_a e A calculados para a reação de sólidos são normalmente descritos como equivalentes aos utilizados na teoria de colisão das reações gasosas. A energia de ativação, E_a , é dada como o limite ou barreira de energia que deve ser ultrapassada para permitir a ocorrência da etapa de redistribuição de ligações químicas que são essenciais para a transformação de reagentes em produtos. O fator de frequência, termo pré-exponencial, A , é a medida da frequência de ocorrência da situação de reação e é atribuída para incluir a frequência de vibração na coordenada de reação. Independente de qualquer importância física ou teórica atrelada aos parâmetros A e E_a , suas magnitudes representam um método estabelecido para relatar e comparar dados cinéticos.

A representação alternativa da dinâmica de reação trata a energia de ativação como sendo a diferença entre a energia média global para todas as moléculas envolvidas e a energia daquelas em reação. A diferença de energia comparada ao valor limite pode ser significativa, particularmente para reações de energia baixa.

As equações de taxa de reação baseadas na ordem de reação vêm sendo bastante utilizadas (Galwey e Brown, 1998). As reações homogêneas estudadas por

métodos térmicos podem ser analisadas corretamente por equações em que a taxa depende da concentração. Tais sistemas incluem sólidos que sofreram fusão, materiais vítreos, polímeros, etc. Estudos recentes mostram que a fusão progressiva durante a reação resulta em um comportamento de aceleração.

As observações cinéticas podem, então, ser interpretadas por meio de considerações dos fatores geométricos (incluindo forma e tamanho das partículas), controles químicos (etapas de redistribuição das ligações) e difusão. Em sistemas reais de reação, contribuições adicionais que podem aparecer incluem transições de fase (particularmente fusão), efeitos relacionados ao tamanho da partícula, abrasão ou outro dano na superfície do cristal, impurezas na superfície ou irradiação. A cinética das reações envolvendo a intervenção, seja temporária ou formação extensiva de fundido, deve ser diferente das características da mesma decomposição procedida exclusivamente no estado sólido.

Nas FIG. 2.31, FIG. 2.33 e FIG. 2.35 são mostradas as curvas TG dinâmicas em ar de fibras não-irradiadas e irradiadas com doses de radiação de 25 kGy e de 500 kGy.

Pôde-se observar nas FIG. 2.32, FIG. 2.34 e FIG. 2.36, os gráficos de log da razão de aquecimento versus o inverso da temperatura absoluta e $G(x)$ versus o tempo reduzido, utilizados pelo programa do equipamento para a determinação dos parâmetros cinéticos da degradação térmica, que utiliza o método de Ozawa (1965), e na TAB. 2.3 que os valores de A encontrados neste estudo foram da ordem de 10^{13} s^{-1} a 10^{17} s^{-1} . Os valores apresentaram variação quando comparados ao encontrado pelos autores citados anteriormente. Estes resultados indicam que o processo de degradação térmica das fibras ocorre mais rapidamente, já que a frequência de reação é maior do que o citado pelos autores. Alguma variação dos resultados é esperada, pois por se tratarem de produtos naturais, apresentam pequenas variações de geometria e composição química que poderiam afetar o comportamento térmico.

FIGURA 2.31 – Curvas TG em atmosfera dinâmica de ar com diferentes razões de aquecimento da fibra de coco da Embrapa não irradiada

FIGURA 2.32 - Gráficos utilizados pelo programa para a determinação dos parâmetros cinéticos da degradação térmica da fibra de coco da Embrapa não irradiada

FIGURA 2.33 – Curvas TG em atmosfera dinâmica de ar com diferentes razões de aquecimento da fibra de coco da Embrapa irradiada com 25 kGy

FIGURA 2.34 - Gráficos utilizados pelo programa para a determinação dos parâmetros cinéticos da degradação térmica da fibra de coco Embrapa irradiada com 25 kGy

FIGURA 2.35 – Curvas TG em atmosfera dinâmica de ar com diferentes razões de aquecimento da fibra de coco Embrapa irradiada com 500 kGy

FIGURA 2.36 - Gráficos utilizados pelo programa para a determinação dos parâmetros cinéticos da degradação térmica da fibra de coco Embrapa irradiada com 500 kGy

TABELA 2.3 – Parâmetros cinéticos da degradação térmica da fibra de coco da Embrapa

Dose de radiação (kGy)	Energia cinética (kJ mol ⁻¹)	DP (kJ mol ⁻¹)	Intervalo do cálculo de degradação (%)	Ordem da reação	Fator de frequência, A (s ⁻¹)
0	186	1,5	80-60	5	$1,8 \times 10^{15}$
25	166	3,7	80-60	4	$1,7 \times 10^{13}$
100	192	6,7	88-65	5	$8,7 \times 10^{15}$
250	167	5,8	83-65	5	$4,8 \times 10^{14}$
500	201	8,2	80-60	5	$1,2 \times 10^{17}$

No estudo comparativo da cinética de decomposição térmica das amostras não-irradiadas e irradiadas, em atmosfera dinâmica de ar, pôde-se observar que ocorre uma redução da energia de degradação de fibras submetidas à dose de 25 kGy, porém com 500 kGy a energia aumenta. Comparando-se com os dados observados de diminuição da estabilidade térmica em função do aumento da dose de radiação discutido anteriormente, seria esperado que houvesse uma diminuição da energia de degradação. A estabilidade térmica sofre redução provavelmente devido à cisão molecular que ocorre em alguns componentes presentes na fibra. Por outro lado, o aumento da energia de ativação se justifica devido à dificuldade em se promover a degradação de estruturas reticuladas formadas por ação da radiação ionizante.

2.4 CONCLUSÃO

O estudo da decomposição térmica das fibras de coco verde por termogravimetria revelou que é difícil observar isoladamente cada evento do processo de degradação nas curvas TG, nas condições experimentais empregadas. Foi possível observar que a decomposição térmica ocorre de maneira mais complexa em atmosfera oxidante do que em atmosfera inerte. A quantidade de resíduo difere nas duas atmosferas devido a não ocorrência de oxidação em atmosfera inerte, levando à formação de carbono elementar como resíduo. A análise do resíduo apresentou diferentes composições químicas, influenciadas pelo solo onde se deu o crescimento da planta original. Os espectros de absorção na região do infravermelho mostraram que as reações de degradação térmica ocorreram com aumento de grupos hidroxila e diminuição dos grupos carbonila. A radiação gama induziu diminuição gradual da estabilidade térmica com o aumento da dose.

A cinética das reações de degradação térmica evidenciou a ocorrência de processos simultâneos de cisão e de reticulação de componentes presentes na fibra em função da absorção de doses elevadas de radiação ionizante.

Com o intuito de conhecer o efeito do processamento e poder diferenciar das alterações promovidas pela irradiação, foi realizado o estudo da distribuição da massa molar em função das etapas de processamento dos homopolímeros, da blenda PCL:PLLA e dos compósitos, abordado no próximo Capítulo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDUL KHALIL, H.P.S.; ROZMAN, H.D. Acetylated plant-fiber-reinforced polyester composites: a study of mechanical, hygrothermal, and aging characteristics. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 39, n. 4, p. 757-781, 2000.

ARBELAIZ, A.; FERNÁNDEZ, B.; VALEA, A.; MONDRAGON, I. Mechanical properties of short flax fibre bundle/poly(ϵ -caprolactone) composites: influence of matrix modification and fibre content. *Carbohydrate Polymers*, v. 64, n. 2, p. 224-232, 2006.

CALADO, V.; BARRETO, D.W.; D'ALMEIDA, J.R.M. The effect of a chemical treatment on the structure and morphology of coir fibers. *Journal of Materials Science Letters*, v. 19, p. 2151-2153, 2000.

CHARLESBY, A. The effects of ionizing radiation on polymers, In: CLEGG, D.W.; COLLYER, A.A. (Ed.). *Irradiation Effects on Polymers*. London and New York; N.Y.: Elsevier, 1991.

CHMIELEWSKI, A. G. New Trends in radiation processing of polymers, In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE; ENCONTRO NACIONAL DE APLICAÇÕES NUCLEARES, 7th, Aug. 28 - set. 2, 2005, Santos, SP. *Proceedings...* São Paulo: ABEN, 2005. 1 CD-ROM.

GALWEY, A.K.; BROWN, M.E. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Elsevier, 1998. cap. 3, kinetic background to thermal analysis and calorimetry. v. 1, Principles and Practice, p. 147-224.

JOSEPH, P.V.; MARCELO RABELLO, S.; MATTOSO, L.H.C.; JOSEPH, K.; THOMAS, S. Environmental effects on the degradation behaviour of sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, v. 62, p. 1357-1372, 2002.

KAPULSKIS, T.A.; DE JESUS, R.C.; INNOCENTINI-MEI, L.H. Modificação química de fibras de coco visando melhorar suas interações interfaciais com matrizes poliméricas biodegradáveis. XIII Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP – PIBIC

2005, Disponível em:
www.prp.unicamp.br/pibic/congressos/xiiicongresso/cdrom/html/area3.html. Acesso em:
 18 set. 2006.

LEE, S.H.; OHKITA, T.; KITAGAWA, K. Eco-composite from poly (L-lactic acid) and bamboo fiber. *Holzforschung*, v. 58, p. 529-536, 2004.

MARTINS, M.A.; FORATO, L.A.; MATTOSO, L.H.C.; COLNAGO, L.A. A solid state ^{13}C high resolution NMR study of raw and chemically treated sisal fibers. *Carbohydrate Polymers*, v. 64, p. 127-133, 2006.

MATOS, J.R.; MACHADO, L.D.B. Análise Térmica - Termogravimetria, In: CANEVAROLO, S.V. (Ed.). *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo, SP: Artliber, 2004. p. 209-228.

MOTHÉ, C.G.; de MIRANDA, I.C. Characterization of sugarcane and coconut fibers by thermal analysis and FTIR. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 97, p. 661-665, 2009.

OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 38, n. 11, p. 1881-1886, 1965.

PIELICHOWSKI, J.; PIELICHOWSKI, K. Application of thermal analysis for the investigation of polymer degradation processes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 43, p. 505-508, 1995.

ROSA, M.F.; SANTOS, F.J.S.; MONTENEGRO, A.A.T.; ABREU, F.A.P; CORREIA, D.; ARAÚJO, F.B.S.; NORÕES, E.R.V. *Caracterização do pó da casca de coco verde usado como substrato agrícola*, Embrapa, Comunicado Técnico, v. 54, p. 1-6, 2001.

ROWELL, R.M.; HAN, J.S.; ROWELL, J.S. Characterization and Factors Effecting Fiber Properties, In: FROLLINI, E.; LEÃO, A.L.; MATTOSO, L.H.C. (Ed.). *Natural Polymers and Agrofibers Composites: preparation, properties and applications*, São Carlos: USP-IQSC/Embrapa Instrumentação Agropecuária, Botucatu: UNESP, São Paulo, 2000.

SEVERIANO, L.C.; LAHR, F.A.R.; BARDI, M.A.G. MACHADO; L.D.B. Estudo do efeito da radiação gama sobre as propriedades térmicas de madeira usadas em patrimônios artísticos e culturais brasileiros. In: VII CONGRESSO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 2010, São Paulo, SP. *Anais...* São Paulo: 25 a 28 de abril, 2010a. 1 CD-ROM.

SEVERIANO, L.C. *Estudo do efeito da radiação gama sobre algumas propriedades físico-mecânicas de madeiras usadas em patrimônios artísticos e culturais brasileiros*. 2010b. Dissertação (Mestrado) – Instituto Pesquisas Energéticas e Nucleares-USP, São Paulo.

SUN, J.X.; SUNA, X.F.; ZHAO, H.; SUN, R.C. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. *Polymer Degradation and Stability*, v. 84, p. 331-339, 2004.

TOMCZAK, F.; SYDENSTRICKER, T.H.D.; SATYANARYANA, K.G. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II: Morphology and properties of Brazilian coconut fibers. *Composites: part A*, v. 38, p 1710-1721, 2007.

VAN DAM, J.E.G.; VAN DEN OEVER, M.J.A.; TEUNISSEN, W.; KEIJSERS, E.R.P.; PERALTA, A.G. Process for production of high density/high performance binderless boards from whole coconut husk. Part 1: lignin as intrinsic thermosetting binder resin. *Industrial Crops and Products*, v. 19, p. 207-216, 2004.

3 EFEITO DO PROCESSAMENTO NA DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR DOS HOMOPOLÍMEROS, BLENDA E COMPÓSITOS

3.1 INTRODUÇÃO

Segundo Wunderlich (1997), a especificação da estrutura química de uma macromolécula não é o suficiente para sua caracterização completa. É necessário obter a caracterização do tipo, do tamanho e da geometria da molécula. Exclusivamente as macromoléculas lineares podem ser especificadas simplesmente por sua massa molar. Todas as amostras de macromoléculas sintéticas contêm mais ou menos uma distribuição grande de moléculas causada pela aleatoriedade das reações de polimerização. A fim de caracterizar estas distribuições, especifica-se a massa molar numérica média ($\bar{M}_n$), e a massa molar média em massa ($\bar{M}_w$).

A massa molar influencia não somente o grau ou o nível de cristalinidade que possa ser alcançado, mas também a taxa de cristalização. Enquanto o grau de cristalinidade que pode ser alcançado a uma determinada temperatura de cristalização depende da estrutura da cadeia (regularidade), a redução da cristalinidade com o aumento da massa molar resulta de um aumento das restrições estéricas, tais como, emaranhamentos que restringem o processo de cristalização (Chartoff, 1997).

A cromatografia de permeação em gel, GPC, por ser um método relativo, é influenciada pela estrutura química e física do polímero, bem como pela interação dos polímeros com as moléculas de solvente (Elias, 1997). Este é o método mais importante na determinação da distribuição de massas moleculares.

Quando ocorre cisão da cadeia principal como efeito do processamento por radiação ionizante, uma molécula de polímero é dividida em duas moléculas menores, de maneira que a distribuição do tamanho molecular do polímero sofre alteração (Saito, 1972).

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram ensaiados os *pellets*, os filmes preparados na extrusora de rosca dupla, os corpos de prova injetados dos homopolímeros, das blendas PCL:PLLA 20:80 em massa, e dos compósitos contendo 5% e 10% de fibra de coco.

3.2.1 Cromatografia de permeação em gel, GPC

O equipamento utilizado foi o Tosohi Build-up GPC System, modelo 8020, existente no *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology – AIST, Research Institute for Sustainable Chemical Innovation*, Japão. A análise foi feita utilizando-se duas colunas lineares TKS gel GMHxL, massa molar de 1000-100000, empregando clorofórmio como eluente, à vazão de 1 mL min⁻¹ em temperatura de 40 °C. Foram utilizados como referência padrões de poliestireno, PS.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A não uniformidade entre as massas molares indica a polidispersão que pode ser calculada pela relação entre as massas molares médias, por exemplo $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ (Elias, 1997). Este índice é igual à unidade para polímeros uniformes. A polidispersão nos polímeros sintéticos é geralmente em torno de 2, podendo ser ainda maior.

Na TAB. 3.1 são apresentados os valores do índice de polidispersividade encontrados nas amostras não irradiadas do PCL, do PLLA, da blenda PCL:PLLA 20:80 em massa submetidos a tipos e número de etapas diferentes.

Pôde-se observar que o processo de injeção do PCL não afetou significativamente sua distribuição de massa molar. Já o PLLA sofreu alterações dependendo do número de etapas e do tipo de processamento. As amostras de compósitos possuem distribuição de massa molar maior, possivelmente devido à etapa adicional de processamento para a incorporação das fibras.

De acordo com Saito (1972), não está claro que a probabilidade da cisão da cadeia principal seja independente da posição da ligação rompida na molécula. Porém é razoável supor que a probabilidade da cisão ocorrer em uma unidade estrutural próxima à extremidade da cadeia é maior do que no restante da molécula. Se for mais provável que ocorra cisão da cadeia principal na vizinhança de um grupo terminal do que em qualquer outra parte da molécula, então as moléculas menores serão mais facilmente degradadas do que as maiores. Entretanto, não existem evidências que comprovem que o número de cisões seja maior em moléculas menores, provavelmente devido a maioria dos polímeros terem grau de polimerização elevado. Mesmo que poucas unidades estruturais nas extremidades da cadeia sejam mais suscetíveis a sofrer cisão, tais efeitos finais não seriam observados porque seriam mascarados pelo comportamento uniforme do restante da cadeia.

De acordo com Saito (1972), o grau de polimerização em massa, $\overline{GP}_w$, é igual ao quociente da correspondente massa molar média em massa, $\overline{M}_w$, e a massa molar da unidade estrutural, M_u . Na TAB. 3.2 são apresentados os valores estimados do grau de polimerização médio em massa ($\overline{GP}_w$) e numérico ($\overline{GP}_n$).

TABELA 3.1 – Variação da distribuição da massa molar ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) com as etapas e tipo de processamento

Amostra	Etapas	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
PCL <i>pellets</i>	0	2,14 X 10 ⁵	1,50 X 10 ⁵	1,42
PCL injetado	1	2,18 X 10 ⁵	1,52 X 10 ⁵	1,44
PLLA <i>pellets</i>	0	2,64 X 10 ⁵	1,74 X 10 ⁵	1,52
PLLA filme extrudado	1	2,80 X 10 ⁵	1,62 X 10 ⁵	1,79
PLLA injetado	1	2,13 X 10 ⁵	1,35 X 10 ⁵	1,58
PLLA tratado termicamente	2	2,38 X 10 ⁵	1,53 X 10 ⁵	1,55
PCL:PLLA 20:80 extrudado rosca dupla segmentada	1	2,00 X 10 ⁵	1,32 X 10 ⁵	1,52
PCL:PLLA 20:80 extrudado	1	2,08 X 10 ⁵	1,27 X 10 ⁵	1,63
PCL:PLLA 20:80 filme extrudado	1	2,30 X 10 ⁵	1,53 X 10 ⁵	1,50
PCL:PLLA 20:80 com 5% fibra não tratada	3	1,76 X 10 ⁵	1,04 X 10 ⁵	1,70
PCL:PLLA 20:80 com 10% fibra não tratada	3	1,44 X 10 ⁵	8,32 X 10 ⁴	1,73
PCL:PLLA 20:80 com 5% fibra acetilada	3	1,51 X 10 ⁵	8,70 X 10 ⁴	1,74
PCL:PLLA 20:80 com 10% fibra acetilada	3	1,29 X 10 ⁵	7,40 X 10 ⁴	1,75
PCL:PLLA 20:80 filme segunda corrida	1	2,27 X 10 ⁵	1,51 X 10 ⁵	1,50
PCL:PLLA 20:80 tratado termicamente	2	2,08 X 10 ⁵	1,37 X 10 ⁵	1,52

Saito (1972) mencionou uma teoria estatística para a degradação de polímeros, assumindo que: todas as moléculas dos polímeros são lineares, toda unidade estrutural é fraturada com probabilidade igual, a massa molar média é suficientemente alta e o número

total de cisões na cadeia principal é pequeno o suficiente se comparado ao número total de unidades estruturais.

TABELA 3.2 – Massas molares médias e os GP do PCL e do PLLA

Amostra	M_u	$\bar{M}_w$	$\overline{GP}_w$	$\bar{M}_n$	$\overline{GP}_n$
PCL <i>pellets</i>	114,14	$2,14 \times 10^5$	1900	$1,50 \times 10^5$	1300
PCL injetado		$2,18 \times 10^5$	1900	$1,52 \times 10^5$	1300
PLLA <i>pellets</i>	72,06	$2,64 \times 10^5$	3700	$1,74 \times 10^5$	2400
PLLA filme extrudado		$2,80 \times 10^5$	3800	$1,62 \times 10^5$	2200
PLLA injetado		$2,13 \times 10^5$	3000	$1,35 \times 10^5$	1900
PLLA tratado termicamente		$2,38 \times 10^5$	3300	$1,53 \times 10^5$	2100

Nem sempre é fácil medir com precisão a distribuição de massa molar, embora este dado seja importante para estimar os efeitos da radiação ionizante em polímeros. O método de GPC não é adequado para determinar a distribuição de massa molar em polímeros que possuem ramificações. Já que a reticulação necessariamente induz a formação de ramificações, é difícil medir uma alteração na massa molar devido ao estabelecimento de ligações cruzadas. Assim sendo, se fazem necessários cálculos teóricos que possibilitem conhecer melhor este comportamento. Vários autores desenvolveram modelos para correlacionar a densidade de reticulação com a distribuição de massa molar (Saito, 1972).

Milicevic et al. (2007) citaram que ocorre redução da massa molar do PLLA após o processamento com a radiação ionizante. Foi citado também que a cisão da cadeia principal ocorre predominantemente na fase amorfa do polímero. O decréscimo acentuado da massa molar é por causa da cisão da cadeia principal, onde as cadeias longas do polímero se quebram em cadeias menores. Em doses mais elevadas, a abstração de hidrogênio torna-se a chave para desvendar o mecanismo de cisão induzido pela radiação ionizante. Em razão da difusividade alta do oxigênio nas regiões amorfas, os radicais livres alquila reagem com o oxigênio para formar radicais livres peroxilas. Estes radicais, por sua vez, causam cisão da cadeia dentro da região amorfa e na interface cristalina, por meio da abstração de hidrogênio. Diferente da cisão da cadeia principal, a cisão por meio da abstração de hidrogênio promove um efeito menos pronunciado na massa molar. Os autores citaram também que o tratamento térmico de recozimento reduz, substancialmente,

a concentração de radicais livres, a cisão da cadeia principal e a posterior degradação das amostras irradiadas.

A blenda PCL:PLLA 20:80 em massa também sofreu um pequeno aumento da distribuição de massa molar com o tipo de processamento. O $\bar{M}_w$ sofreu uma pequena redução com a adição da fibra de coco, provavelmente relacionado ao número de processamentos para a preparação do compósito.

3.4 CONCLUSÃO

O processamento térmico do PCL pareceu não afetar significativamente sua distribuição de massa molar. O aumento da distribuição da massa molar observado nas amostras de PLLA e de compósitos promovidas pelo tipo e número de processamentos térmicos pôde induzir aumento da ocorrência de cisões da cadeia principal.

Não só a distribuição da massa molar, mas também a morfologia dos materiais poliméricos afeta algumas de suas propriedades, tais como, térmica, mecânica, bem como a degradabilidade enzimática ou em solo. Por isso, no Capítulo seguinte foi abordado o estudo da morfologia dos homopolímeros, blendas e compósitos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ELIAS, H.G. *An Introduction to Polymer Science*. VCH Publishers, Inc., 1997.

MILICEVIC, D.; TRIFUNOVIC, S.; GALOVIC, S.; SULJOVRUJIC, E. Thermal and crystallization behavior of gamma irradiated PLLA. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 76, p. 1376-1380, 2007.

SAITO, O. Statistical Theories of Cross-linking. In: DOLE, M. (Ed.). *The Radiation Chemistry of Macromolecules*. New York and London; Academic, 1972. v. I.

WUNDERLICH, B. The Basis of Thermal Analysis. In: TURI, E.A. (Ed.). *Thermal Characterization of Polymeric Materials*. Academic, 2nd, 1997. v. 1, p. 205-482.

4 ESTUDO DA MORFOLOGIA DOS HOMOPOLÍMEROS, BLENDA E COMPÓSITOS

4.1 INTRODUÇÃO

Conforme citado por Elias (1997), as blendas poliméricas heterogêneas são termodinamicamente imiscíveis no intervalo de concentração de interesse. Entretanto, muito frequentemente elas não se separam espontaneamente em duas fases macroscópicas devido à sua viscosidade elevada e, ao invés disso, permanecem como dispersões de microfases do componente 1 na matriz do componente 2. Suas propriedades mecânicas se comportam como se fossem geradas por componentes termodinamicamente miscíveis, tais componentes são chamados de compatíveis.

As composições químicas médias e as morfologias das superfícies de polímeros sólidos normalmente são diferentes daquelas do interior. A cristalinidade de polímeros semicristalinos pode ser mais alta ou mais baixa na superfície dependendo das condições de processo (Elias, 1997).

Segundo Nakayama e Tanaka (1997), a morfologia das blendas afeta as propriedades termomecânicas, bem como a biodegradabilidade dos polímeros (Li e Vert, 1995; Mochizuki e Hiram, 1997).

Neste Capítulo foi discutida a compatibilidade entre as fases poliméricas por microscopia eletrônica de varredura, MEV. São mostradas as micrografias dos homopolímeros PCL e PLLA, das blendas PCL:PLLA com diversas composições, e dos compósitos contendo 10% de fibra de coco verde.

4.2 MÉTODO

A morfologia das superfícies dos homopolímeros, das blendas com várias composições de PCL e de PLLA foi analisada, utilizando-se microscópio eletrônico de varredura, MEV (*scanning electron microscope* - SEM) DS-720 TOPCON Co. As fotomicrografias foram obtidas após recobrimento com ouro das superfícies das amostras fraturadas em N₂ líquido.

A morfologia das superfícies não fraturadas e fraturadas em N_{2liq} de outra série dos homopolímeros, das blendas PCL:PLLA 20:80 em massa e dos compósitos foi obtida utilizando-se MEV – FE (*Field emission scanning electron microscope*) JEOL, JSM –

7401F, com voltagem de aceleração de 1,0 kV, existente na Central Analítica do IQ-USP. Utilizou-se fita adesiva de Cu⁰ para fixação das amostras no porta-amostras.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As micrografias das superfícies fraturadas das amostras de PLLA 100%; PCL:PLLA 25:75, 50:50, 75:25 em massa; e PCL 100%, extrudadas e recozidas (*annealed*) obtidas por MEV são mostradas nas FIG. 4.1 a FIG. 4.9. As amostras de PLLA e da blenda PCL:PLLA 50:50 em massa que foram estiradas são mostradas nas FIG. 4.10 e FIG. 4.11.

FIGURA 4.1 – Micrografia do PLLA extrudado, fraturado em N₂ liq

Tsuji e Ikada (1996), e Perego et al. (1996) mencionaram que pode ocorrer a degradação de poliésteres alifáticos devido à fusão em temperaturas elevadas. Puderam ser observadas na FIG. 4.1 algumas fissuras ou cavidades no filme de PLLA provavelmente em razão da temperatura de processamento ou também por causa da energia dos elétrons que durante a medida poderia aumentar estes defeitos.

Foi possível observar na FIG. 4.2 a mudança da morfologia após o tratamento térmico de recozimento (*annealing*).

FIGURA 4.2 – Micrografia do PLLA *annealed*, fraturada em N₂ liq

Utracki (1989) explicou que, dependendo das condições de cristalização que dependem das etapas de fusão, nucleação, crescimento lamelar e crescimento esferulítico, podem ser obtidos vários tipos de morfologia. Mesmo que a temperatura de *annealing* seja mais baixa que a temperatura de fusão, T_f , do PLLA, esta condição permite que o PLLA sofra cristalização.

Na FIG. 4.3 pôde ser observado que o PCL extrudado apresentou morfologia homogênea.

FIGURA 4.3 – Micrografia do PCL extrudado, fraturado em N₂ liq

Quando se acrescentou 25% de PCL ao PLLA, foi possível observar por MEV pequenas esferas com cerca de 1 μm de diâmetro dispersas na matriz polimérica, como mostrado na micrografia da FIG. 4.4. Portanto, isto sugere que as blendas são imiscíveis, e

provavelmente o processo de resfriamento após a extrusão causa separação de fase devido às diferenças das T_f do PCL e do PLLA.

FIGURA 4.4 – Micrografia da blenda PCL:PLLA 25:75 em massa, extrudada, fraturada em N_2 liq

Nota-se que as blendas estão misturadas de forma homogênea por causa da distribuição e tamanho das esferas dispersas na matriz. Dell’Erba et al. (2001) estudaram misturas binárias de PLLA e PCL e observaram as morfologias das blendas com domínios dispersos na fase, com geometria esférica. O tamanho das partículas aumentou com o aumento da concentração da fase dispersa, por causa do efeito de coalescência da fase de menor concentração no estado fundido. Este efeito afeta fortemente a morfologia das blendas e é muito importante já que as blendas frequentemente são *annealed* durante o processo de fabricação. Os autores citaram trabalhos relacionando o efeito de coalescência à aglomeração das gotas durante a mistura no estado fundido, o qual é um processo aleatório. Portanto, a extensão da coalescência nas blendas de PCL:PLLA aumentou significativamente com o aumento da fase dispersa. Observaram que os domínios da fase dispersa incluíram os domínios da matriz, o que indicou uma interpenetração apropriada entre os componentes da blenda. Os autores se basearam em dois fatores importantes que exercem influência na morfologia das blendas de PCL:PLLA na natureza dos componentes e nas características do misturador utilizado.

Considerando a natureza química, ambos os polímeros são poliésteres alifáticos semicristalinos, que possuem coeficientes de expansão térmica relativamente próximos e uma diferença pequena nos parâmetros de solubilidade. Baseado nisto, Dell’Erba et al. (2001) acharam razoável assumir que são obtidas tensões de interface baixas nas blendas

binárias PCL:PLLA por causa da natureza química similar dos componentes. Este fato permite que ocorram interações polares entre os polímeros nas fronteiras de fase, que favorece uma morfologia bem dispersa.

Após o tratamento térmico, ocorreu um aumento da quantidade de esferas, e foi possível observar algumas estruturas elipsoidais, FIG. 4.5. Neste caso, a segregação também é nítida, e foi possível notar a presença das esferas e cavidades na matriz polimérica.

FIGURA 4.5 – Micrografia da blenda PCL:PLLA 25:75 em massa, *annealed*, fraturada em N_2 liq

Na micrografia da blenda PCL:PLLA 50:50 em massa, FIG. 4.6, observam-se esferas de diferentes tamanhos, com aproximadamente $1\ \mu m$ de diâmetro, e diferentes geometrias. Estas estruturas estão distribuídas de forma homogênea na matriz polimérica.

FIGURA 4.6 – Micrografia da blenda PCL:PLLA 50:50 em massa, extrudada, fraturada em N_2 liq

Após o *annealing*, foi possível notar a mudança na morfologia. As esferas estão um pouco mais separadas da matriz, e a matriz polimérica parece ter sofrido alteração provavelmente devido à cristalização do PLLA (FIG. 4.7).

FIGURA 4.7 – Micrografia da blenda PCL:PLLA 50:50 em massa, *annealed*, fraturada em N_2 liq

Na FIG. 4.8 foi possível observar uma quantidade grande de esferas de diferentes tamanhos, de aproximadamente 1 µm, e geometrias. Foi possível observar nitidamente na FIG. 4.9 que ocorre segregação das estruturas após o recozimento.

FIGURA 4.8 – Micrografia da blenda PCL:PLLA 75:25 em massa, extrudada, fraturada em N_2 liq

O tratamento térmico parece não afetar significativamente a morfologia das blendas PCL:PLLA 75:25 em massa.

FIGURA 4.9 – Micrografia da blenda PCL:PLLA 75:25 em massa, *annealed*, fraturada em N₂ liq

A micrografia do PLLA orientado, FIG. 4.10, mostrou a mesma morfologia que as amostras extrudadas, porém, observou-se uma quantidade maior de cavidades e fissuras na amostra estirada (*roller drawn*) do que na amostra extrudada.

FIGURA 4.10 – Micrografia do PLLA, *roller drawn*, fraturado em N₂ liq

A mistura PCL:PLLA 50:50 apresentou várias estruturas alongadas e cavidades, FIG. 4.11, que provavelmente ocorreram devido à impossibilidade de se alterar de imediato as amostras orientadas. Rezgui et al. (2005) observaram que o PLA submetido ao alongamento apresentou várias cavidades, e a maioria delas com forma elíptica paralela ao eixo de tensionamento. Atribuíram às fissuras que sofreram deformação durante o final do ensaio após a nucleação. Observaram também partículas microscópicas na vizinhança

das cavidades presumidamente que se soltaram da matriz vítrea. No caso do PCL, observaram que, durante o processo de alongamento, ocorreu dano na superfície resultando em uma aparência muito diferente, e num conjunto de ranhuras orientadas ao longo da direção de tensionamento. Atribuíram às características próprias do PCL – cristalinidade alta e a matriz elástica – o fato de ter ocorrido cavitação em cerca de 20% do volume total naquele nível de tensão. Presumiram que a matriz amorfa se deformou sem ocorrer propagação da cavitação na primeira parte da deformação plástica, até a deformação axial real perto de 0,4. O ponto crítico seria onde começa a fragmentação dos cristalitos sob o movimento lamelar. E o tamanho das cavidades causadas por este dano seria similar ao tamanho dos cristalitos, da ordem de 100 nm. Foi possível observar a influência do PCL na morfologia do PLLA ao sofrer estiramento, FIG. 4.11. As estruturas alongadas se devem possivelmente ao discutido por Rezgui et al. (2005).

Neste trabalho, o estiramento uniaxial (relação de deformação, comprimento final dividido pelo comprimento inicial) foi de 4 para o PLLA e 5 para a blenda PCL:PLLA 50:50 em massa. Em razão da limitação de resolução do equipamento utilizado para obtenção desta imagem não foi possível observar as nanoestruturas.

FIGURA 4.11 – Micrografia da blenda PCL:PLLA 50:50 em massa, estirada, fraturada em N_2 liq

Nas FIG. 4.12 a FIG. 4.19 é mostrada a micrografia da superfície das amostras, não irradiadas e irradiadas, dos homopolímeros PCL, PLLA, e das blends PCL:PLLA em várias proporções, fraturadas em N_{2liq} . Observou-se, na FIG. 4.12 (B), que o PCL irradiado com 100 kGy apresentou camadas finas na superfície fraturada não observadas na amostra não irradiada, FIG. 4.12 (A). Provavelmente está relacionado à reticulação que ocorreu

com doses de radiação acima de 100 kGy, e que foi observado no ensaio de fração gel descrito no Capítulo 9.

Voltagem de aceleração: 20.0 kV Ampliação: 2500×

FIGURA 4.12 – Micrografias do PCL extrudado e fraturado em N_2 liq: A) não irradiado e B) irradiado com 100 kGy

Na FIG. 4.13, observou-se um aumento das formações lamelares na superfície fraturada da amostra de PCL irradiada com 500 kGy, indicando que possivelmente ocorreu significativa reticulação.

Voltagem de aceleração: 10.0 kV Ampliação: 2000×

FIGURA 4.13 – Micrografia do PCL extrudado irradiado com 500 kGy, fraturado em N_2 liq

Na FIG. 4.14, algumas diferenças que se observaram entre as micrografias A e B provavelmente estão relacionadas às diferentes regiões analisadas. Aparentemente, ocorreu aumento da granulação na matriz polimérica da amostra irradiada com 100 kGy.

Voltagem de aceleração: 20.0 kV Ampliação: 2500×

FIGURA 4.14 – Micrografias do PLLA extrudado: A) não irradiado e B) irradiado com 100 kGy, fraturado em N₂ liq

Comparando-se as FIG. 4.14 B e FIG. 4.15, surgem algumas fissuras, e a superfície da matriz polimérica parece estar mais lisa, provavelmente por causa da expressiva cisão das cadeias poliméricas. Milicevi et al. (2007) observaram que a radiação gama afeta a morfologia da superfície do PLLA quando submetido a doses superiores a 50 kGy, com o aparecimento de defeito/dano e novas camadas as quais não estavam bem distribuídas.

Voltagem de aceleração: 10.0 kV Ampliação: 2000×

FIGURA 4.15 – Micrografia do PLLA extrudado, irradiado com 500 kGy, fraturado em N₂ liq

Os processos de *annealing* e de preparação dos filmes de PLLA também determinam o tamanho e a forma dos defeitos observados e o surgimento de nova camada fina. O aumento da cristalinidade induzida pela radiação ionizante foi atribuído à cisão de moléculas emaranhadas e aumento da espessura lamelar. Milicevi et al. (2007) citaram que, com doses mais elevadas, apesar da formação de novas lamelas em consequência da cisão intensa das cadeias poliméricas, a redução do grau de cristalinidade levou à

conclusão de que a radiação ionizante induziu um certo decréscimo de volume, bem como, introduziu defeitos cristalinos.

Voltagem de aceleração: 20.0 kV Ampliação: 2500×

FIGURA 4.16 – Micrografias da blenda PCL:PLLA 50:50 em massa, extrudada: A) não irradiada e B) irradiada com 100 kGy, fraturada em N_2 liq

Broz et al. (2003) observaram que a microestrutura da blenda PLLA 0,4 em PCL é caracterizada por uma quantidade relativamente ampla de inclusões esféricas, do PLLA na matriz de PCL. As partículas tinham diâmetros de 5 μm a 100 μm aparentemente isoladas da matriz. A micrografia mostrada na FIG. 4.16 A foi similar ao observado pelos autores. A micrografia da matriz das blendas irradiadas observadas nas FIG. 4.16 B e FIG. 4.17 mostrou que houve formação de camadas semelhantes ao observado para o PCL irradiado. Broz et al. (2003) atribuíram que as fissuras e a textura observadas na superfície da blenda são indicações de um polímero cristalino, o que era consistente com a afirmação que a matriz era rica em PCL. A interface entre as inclusões esféricas e a matriz polimérica pareceu limpa, sugerindo que existe uma fraca aderência entre as duas fases, em consonância com a ausência de deslocamentos das transições térmicas estudadas por DSC. Observaram nas micrografias das amostras fraturadas que passaram por ensaio mecânico que a ruptura ocorreu na matriz e muito pouca deformação ocorreu nas esferas da fase rica em PLLA, confirmando a informação anterior que a aderência entre as duas fases é fraca. A falta de aderência praticamente é inesperada visto que estes polímeros tem se apresentado como miscíveis no estado fundido.

Voltagem de aceleração: 10.0 kV Ampliação: 2000×

FIGURA 4.17 – Micrografia da blenda PCL:PLLA 50:50 em massa, extrudada, irradiada com 500 kGy, fraturada em N₂ liq

Nas FIG. 4.18 A e B observou-se que a superfície fraturada da blenda não irradiada apresentou várias formações afiladas perpendiculares à superfície, aparentemente relativas ao PCL, devido à proporção do componente na blenda. A dose de radiação pareceu favorecer a redução destas formações que deve estar relacionada com a reticulação do PCL que ocorreu com 100 kGy.

Voltagem de aceleração: 20.0 kV Ampliação: 2500×

FIGURA 4.18 – Micrografias da blenda PCL:PLLA 75:25 em massa, extrudada: A) não irradiada e B) irradiada com 100 kGy, fraturada em N₂ liq

As micrografias que se seguem foram obtidas utilizando-se o MEV-FE que dispensa o uso de recobrimento de Au⁰ e a energia para a obtenção das imagens é mais baixa. Na FIG. 4.19 A é mostrada a micrografia da blenda PCL:PLLA 20:80 em massa, extrudada não irradiada. Observou-se que a amostra apresentou morfologia rugosa.

FIGURA 4.19 – Micrografias da blenda PCL:PLLA 20:80 em massa, extrudada: A) não irradiada e B) irradiada com 100 kGy, fraturada em N_2 liq

Na FIG. 4.20, observaram-se as micrografias das superfícies das amostras preparadas por prensagem a quente da blenda PCL:PLLA 20:80 em massa não irradiadas e irradiadas com 20 kGy. A dose de 20 kGy pareceu não afetar significativamente a superfície da blenda. Considerando-se que a dose convencionalmente usada para esterilização é de 25 kGy, não se espera que ocorram alterações significativas na morfologia da blenda esterilizada por radiação ionizante.

Arbelaiz et al. (2006) estudaram compósitos de fibras de linho e PCL e observaram por MEV que as fibras se apresentavam limpas e quase sem pontos de aderência com a matriz polimérica de PCL, o que indicava baixa molhabilidade das fibras e falta de aderência entre as fases. Na FIG. 4.21 A não foi possível observar nesta amostra regiões contendo fibras como o observado pelos autores citados, provavelmente esteja relacionado à sua baixa concentração no compósito estudado neste trabalho.

FIGURA 4.20 – Micrografia da superfície da blenda PCL:PLLA 20:80 em massa, prensada a quente: A) não irradiada e B) irradiada com 20 kGy

FIGURA 4.21 – Micrografia do compósito contendo 10% fibra de coco não tratada: A) não irradiado; B) irradiado com 100 kGy, fraturado em N_2 liq

Não foi possível observar na FIG. 4.22 alteração significativa na interação entre a estrutura presente e a matriz da blenda. Aparentemente, o processo de acetilação não foi eficiente no que se refere à aderência. Entretanto, parece ter ocorrido um acréscimo de estruturas elipsoidais separadas na matriz polimérica. As estruturas visivelmente sofreram alongamento e redução de tamanho. A micrografia da amostra irradiada mostrou superfície mais lisa, provavelmente vinculada à predominância do processo de cisão do PLLA com doses superiores a 100 kGy.

FIGURA 4.22 – Micrografia do compósito contendo 10% fibra de coco acetilada: A) não irradiado; B) irradiado com 100 kGy, fraturado em N_2 liq

Na FIG. 4.23 são mostradas as micrografias das superfícies dos filmes prensados a quente dos compósitos contendo 10% fibra de coco não tratada, não irradiado, irradiado com 50 kGy e com 100 kGy.

Não foi possível observar a presença das fibras nas superfícies das amostras analisadas. Nem se observou alteração significativa na superfície das amostras dos compósitos irradiados no intervalo de dose estudado.

FIGURA 4.23 – Micrografia da superfície do filme prensado a quente do compósito contendo 10% fibra de coco não tratada: A) não irradiado; B) irradiado com 50 kGy e C) irradiado com 100 kGy

4.4 CONCLUSÃO

Por causa do efeito de coalescência foi possível observar nas micrografias as inclusões de forma esférica de PLLA nas blendas de PCL:PLLA nas diversas concentrações estudadas. O aumento da dose de radiação promoveu alongamento das inclusões, bem como, o aumento de estruturas lamelares da matriz de PCL. Doses superiores a 100 kGy tornaram as morfologias das superfícies das amostras mais lisas, efeito atribuído à presença de frações menores do PLLA, resultantes da cisão das cadeias longas, e intensa formação de ligações cruzadas na fase PCL. Os processamentos por radiação e acetilação não promoveram interações mensuráveis das fibras com a matriz polimérica.

No próximo Capítulo foi abordado o estudo da densidade dos homopolímeros, blenda e compósito. O conhecimento da densidade permite correlacionar sua variação com a predominância do estado amorfo ou cristalino, cujo grau interfere nas degradações enzimática ou em solo compostado, e também nas propriedades mecânicas e térmicas.

4.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARBELAIZ, A.; FERNÁNDEZ, B.; VALEA, A.; MONDRAGON, I. Mechanical properties of short flax fibre bundle/poly(ϵ -caprolactone) composites: influence of matrix and fibre content. *Carbohydrate Polymers*, v. 64, n. 2, p. 224-232, 2006.

BROZ, M.E.; VANDERHART, D.L.; WASHBURN, N.R. Structure and mechanical properties of poly(D,L- lactic acid/poly(ϵ -caprolactone) blends. *Biomaterials*, v. 24, p. 4181-4190, 2003.

DELL'ERBA, R.; GROENINCKX, G.; MAGLIO, G.; MALINCONICO, M.; MIGLIOZZI, A. Imiscible polymer blends of semicrystalline biocompatible components: thermal properties and phase morphology analysis of PLLA/PCL blends. *Polymer*, v. 42, p. 7831-7840, 2001.

ELIAS, H.G. *An Introduction to Polymer Science*. VCH Publishers, Inc., 1997.

LI, S.; VERT, M. Biodegradation of aliphatic polyesters. In: SCOTT, G.; GILEAD, D. (Ed.). *Degradable Polymers - Principles and Applications*. London: Chapman & Hall, 1995. p.43-87.

MILICEVIC, D.; TRIFUNOVIC, S.; GALOVIC, S.; SULJOVRUJIC, E. Thermal and crystallization behavior of gamma irradiated PLLA. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 76, p. 1376-1380, 2007.

MOCHIZUKI, M.; HIRAMI, M. Structural effects on the biodegradation of aliphatic polyesters. *Polymers for Advanced Technologies*, v. 8, p. 203-209, 1997.

NAKAYAMA, K.; TANAKA, K. Effect of heat treatment on dynamic viscoelastic properties of immiscible polycarbonate-linear low density polyethylene blends. *Advanced Journal of Composite Materials*, v. 6, n. 4, p. 327-339, 1997.

PEREGO, G.; CELLA, G.D.; BASTOLI, C. Effect of molecular weight and crystallinity on poly (lactic acid) mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 59, p.37-43, 1996.

RESGUI, F.; SWISTEK, M.; HIVER, J.M.; G'SELL C., SADOUN, T. Deformation and damage upon stretching of degradable polymers (PLA and PCL). *Polymer*, v. 46, p. 7370-7385, 2005.

TSUJI, H.; IKADA, Y. Blends of aliphatic polyesters. I. Physical properties and morphologies of solution-cast blends from poly (DL-lactide) and poly(ϵ -caprolactone). *Journal of Applied Polymer Science*, v. 60, p. 2367, 1996.

UTRACKI, L.A. *Polymer alloys and blends: thermodynamics and rheology*. Munich, Viena, New York, Hanser, p. 1-27, 1989.

5 EFEITO DA ADIÇÃO DE FIBRA DE COCO NA DENSIDADE DA BLENDA PCL:PLLA

5.1 INTRODUÇÃO

De acordo com Elias (1997), as estruturas físicas dos polímeros são “congeladas” se os fundidos são esfriados bruscamente (*quenching*) abaixo de suas temperaturas vítreas. Os polímeros vítreos exibem, então, as mesmas dimensões não perturbadas como espirais no estado theta. Que é o estado em que o polímero se encontra quando obtido a uma determinada temperatura. Já que a distribuição de segmentos é completamente aleatória no estado não perturbado, segue que nem o estado fundido, nem o vítreo, possuem uma ordem de longo alcance. Entretanto, não se exclui a presença a ordem de curto alcance. A mobilidade dos segmentos é fortemente reduzida no estado vítreo. As cadeias não podem se arranjar em empacotamentos tão compactos quanto poderiam. Então, o polímero vítreo possui alguns locais vagos, por isso, a densidade de polímeros amorfos no estado vítreo é mais baixa do que a densidade do estado fundido. Os locais vagos tem o tamanho de átomos e geram um volume livre nos polímeros vítreos que afetam algumas de suas propriedades.

Um dos métodos utilizados para se medir a densidade é pelo Princípio de Arquimedes. De acordo com Scalise (2002), o Princípio de Arquimedes é tratado quando um objeto totalmente ou parcialmente imerso em um fluído (líquido ou gás) flutua sob uma força igual à massa do fluído que foi deslocado. Dentre as várias aplicações, além da medida da viscosidade específica, está a determinação da densidade. Em particular, quando um objeto sólido está completamente imerso em água, o volume de água deslocado deve ser igual ao volume do objeto. Além do mais, pelo Princípio de Arquimedes, um objeto sob imersão recebe uma força de empuxo igual à massa de água deslocada. Deste modo, conhecendo-se o volume e medindo-se a massa, é possível calcular a densidade.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram feitas medidas da densidade dos compósitos contendo 5% e 10% de fibra e de seus componentes individuais, utilizando-se os corpos de prova injetados para os ensaios mecânicos. Foi utilizado um medidor de densidade eletrônico *Mirage Trading Co. Ltd.*, modelo SD-200L, resolução 0,0001. Os ensaios foram realizados em ar e em água com as amostras de PCL, PLLA, da blenda PCL:PLLA 20:80 em massa e dos compósitos contendo 5 e 10% de fibra de coco.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na FIG. 5.1, são mostradas as densidades dos homopolímeros PCL e PLLA, da blenda PCL:PLLA 20:80 em massa, e dos compósitos contendo 5% e 10% de fibras de coco não tratadas quimicamente ou acetiladas. Pôde ser observado que o PCL possui densidade inferior à do PLLA, $1,128 \text{ g cm}^{-3}$ e $1,241 \text{ g cm}^{-3}$, respectivamente. Quando se preparou a blenda PCL:PLLA 20:80 em massa, a densidade medida de $1,215 \text{ g cm}^{-3}$ estava de acordo com a calculada ($1,218 \text{ g cm}^{-3}$) considerando a proporcionalidade dos homopolímeros componentes da blenda e as densidades medidas.

A densidade dos compósitos foi ligeiramente superior ao valor encontrado para a blenda. Entretanto, não superaram o valor da densidade do PLLA. Não foi possível observar variações significativas nos valores da densidade devido ao tratamento químico das fibras de coco.

FIGURA 5.1 – Variação da densidade com a adição de fibra de coco

Na TAB. 5.1 encontram-se os valores das densidades das amostras, o valor médio e o desvio padrão.

TABELA 5.1 – Valores das densidades medidas pelo Princípio de Arquimedes

Amostra	$\rho 1$ (g·cm ⁻³)	$\rho 2$ (g·cm ⁻³)	$\rho 3$ (g·cm ⁻³)	$\rho 4$ (g·cm ⁻³)	ρ médio (g·cm ⁻³)	Desvio padrão
PCL	1,128	1,128	1,127	1,128	1,128	0,0007
PLLA	1,241	1,242	1,242	1,241	1,241	0,0005
Blenda PCL:PLLA	1,216	1,215	1,213	1,218	1,215	0,0019
Compósito com 5% fibra não tratada	1,226	1,225	1,224	1,224	1,225	0,0009
Compósito com 10% fibra não tratada	1,232	1,232	1,231	1,232	1,232	0,0006
Compósito com 5% fibra acetilada	1,228	1,224	1,223	1,222	1,223	0,0008
Compósito com 10% fibra acetilada	1,237	1,230	1,229	1,229	1,230	0,0004

Influência da cristalinidade sobre a densidade:

Foram estimadas as densidades das fibras de coco não tratadas e acetiladas presentes nos compósitos utilizando-se a equação 5.1:

$$1/\rho = (1-X)/\rho_a + X/\rho_c \quad (5.1)$$

em que:

X é a fração da massa da fase cristalina (PLLA)

ρ = densidade medida da amostra

ρ_a = densidade da fase amorfa (PLLA)

ρ_c = densidade da fase cristalina (PCL).

Se X é constante para cada fase, e m representa a fração em massa de cada componente da amostra:

$$m_{\text{PLLA}} + m_{\text{PCL}} + m_{\text{fibra}} = 1 \quad (5.2)$$

$$1/\rho = m_{\text{PLLA}}/\rho_{\text{PLLA}} + m_{\text{PCL}}/\rho_{\text{PCL}} + m_{\text{fibra}}/\rho_{\text{fibra}} \quad (5.3)$$

Para compósitos com 5% fibra de coco não tratada e com a seguinte composição em massa

$$m_{\text{PLLA}} = 0,76$$

$$m_{\text{PCL}} = 0,19$$

$$m_{\text{fibra}} = 0,05$$

tem-se:

$$1/\rho_{\text{compósito}} = m_{\text{PLLA}}/\rho_{\text{PLLA}} + m_{\text{PCL}}/\rho_{\text{PCL}} + m_{\text{fibra}}/\rho_{\text{fibra}} \quad (5.4)$$

$$1/1,2248 = 0,76/1,2414 + 0,19/1,1275 + 0,05/\rho_{\text{fibra}}$$

então:

$$\rho_{\text{fibra não tratada}} = 1,40 \text{ g cm}^{-3}$$

Na TAB. 5.2 encontram-se os valores calculados de densidades da fibra de coco. Para este cálculo considerou-se como densidade da fase cristalina o valor medido para o PCL e, da fase amorfa, o valor medido para o PLLA. O valor médio de densidade da fibra de coco não tratada calculado concorda com o relatado por Arbelaiz et al. (2006). Pôde ser observada uma pequena redução da densidade das fibras de coco acetiladas.

TABELA 5.2 – Valores calculados da densidade da fibra de coco

Amostra	m_{PLLA}	m_{PCL}	m_{fibra}	$\rho_{\text{fibra}} (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
5% fibra de coco não tratada	0,76	0,19	0,05	1,40
10% fibra de coco não tratada	0,72	0,18	0,1	1,38
5% fibra de coco acetilada	0,76	0,19	0,05	1,35
10% fibra de coco acetilada	0,72	0,18	0,1	1,36

5.4 CONCLUSÃO

A adição de fibras de coco nas blendas para a obtenção dos compósitos estudados, não alterou significativamente a massa dos artefatos finais a serem preparados com estes materiais. Embora a fibra possua densidade superior a dos dois polímeros, sua adição promoveu um pequeno aumento da densidade, não ultrapassando o valor da

densidade mais alta dos componentes individuais. Isto se deve à proporção em massa dos componentes na mistura. O processo de preparação da blenda não afetou significativamente sua densidade, já que a mesma é intermediária à dos homopolímeros componentes, sendo mais próxima da densidade da fase preponderante.

As medidas da densidade não apresentaram alterações significativas para correlacioná-las com variações da cristalinidade. No Capítulo seguinte são abordados o efeito da adição de fibra na matriz polimérica e da dose de radiação na cristalinidade dos homopolímeros e das blends PCL:PLLA, utilizando-se a técnica de difração de raios X.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARBELAIZ, A.; FERNÁNDEZ, B.; VALEA, A.; MONDRAGON, I. *Carbohydrate Polymers*. v.64, 2, p. 224–232, 2006.

ELIAS, H.G. *An Introduction to Polymer Science*. VHH Publishers, Inc., 1997.

SCALISE, R.J. Mechanics Laboratory Manual©, January 2002, Southern Methodist University. Disponível em: <http://www.physics.smu.edu/~scalise/mechmanual/archimedes/lab.html> Acesso em 18 out. 2010.

6 ESTUDO DA CRISTALINIDADE POR WAXD (*Wide angle X-ray diffraction*)

6.1 INTRODUÇÃO

A cristalografia por raios X é o mais importante método para a determinação da estrutura cristalina e da cristalinidade de materiais poliméricos (Elias, 1997). Por isso, é importante estudar a cristalinidade e o efeito da radiação ionizante sobre esta propriedade. O estado de orientação e cristalinidade dos filmes das blendas PLLA:PCL, pode ser estudado por difração de raios X (*wide angle x ray diffraction* – WAXD) em comparação aos dados obtidos por Turner et al., 2004; Wang e Mano, 2005; Zhang et al., 2005; Rezgui et al., 2005; Zhang et al., 2005B, entre outros autores.

Não somente a estrutura química afeta a biodegradabilidade de polímeros sólidos, mas também as estruturas altamente ordenadas (Dell Erba et al., 2001; Yamamoto et al., 1997; Lee et al., 1997). A degradação enzimática e a não enzimática ocorrem mais facilmente na região amorfa (Mochizuki e Hiramí, 1997; Perego et al., 1996; Mochizuki et al., 1995).

Neste Capítulo são apresentados os resultados obtidos por WAXD das amostras não irradiadas e irradiadas, dos homopolímeros de PCL e PLLA, das blendas e dos compósitos.

6.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram estudados os homopolímeros de PCL e PLLA e as blendas com diversas proporções entre seus componentes antes e após a irradiação com raios gama e feixe de elétrons.

6.3 ORIENTAÇÃO UNIAXIAL

A orientação uniaxial foi obtida, fazendo-se o estiramento dos filmes com o uso da calandra com pares de cilindros de 120 mm de diâmetro e 150 mm de comprimento, contendo cartuchos internos de aquecimento. A temperatura dos cilindros foi de 76 °C para PLLA puro, 70 °C para amostras com até 25% de PCL, 64°C para 50% PCL e, 45 °C para 75% e PCL puro. A velocidade de estiramento foi de 17 m s⁻¹. A taxa de enrolamento foi calculada utilizando-se a proporção do comprimento do filme final e inicial do filme.

A representação esquemática do processo de estiramento é mostrada na FIG. 6.1.

FIGURA 6.1 – Representação esquemática do processo de estiramento dos filmes poliméricos

6.4 DIFRAÇÃO POR RAIOS X

Os difratogramas das amostras não irradiadas e irradiadas foram obtidos, utilizando-se o difratômetro Rigaku Denki Co. Ltd., modelo Multiflex, radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), voltagem do tubo 40 kV; corrente 20 mA; contagem de passo $0,02^\circ$; tempo de contagem 4 s (primeiras medidas) e 1 s (medidas subsequentes); fendas DS (*divergence slit*) $\frac{1}{2}^\circ$, SS (*scatter slit*) $\frac{1}{2}^\circ$, RS (*receiving slit*) 0,3 mm; monocromador de grafite. Os difratogramas foram normalizados para possibilitar a comparação dos resultados obtidos com tempos de contagens diferentes. A cristalinidade das amostras, expressa como índice de cristalinidade (I_{crist}) foi calculada a partir dos dados dos difratogramas, utilizando-se o programa computacional do equipamento para determinar a área total, A_T , e a área do pico cristalino, A_C , (Tomczak et al., 2007; Murthy, 2004), aplicando-se a equação 6.1:

$$I_{\text{crist}} (\%) = \frac{A_C}{A_T} \times 100 \quad (6.1)$$

A desordem nos domínios cristalinos pode ser avaliada medindo-se os tamanhos dos cristalitos que estão relacionados com a largura radial $\Delta(\theta)$ das reflexões em um ângulo θ . A dimensão média dos cristalitos perpendiculares aos planos hkl , t , está relacionada com a largura total à meia altura do pico de cristalinidade, B , por meio da equação de Scherrer (Loo et al., 2005), equação 6.2:

$$t = 0,9\lambda / B \cos \theta \quad (6.2)$$

em que B é o alargamento da linha de difração na escala θ (radianos) medida na metade da intensidade máxima.

6.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O padrão de difração de polímeros semi-cristalinos apresenta um espalhamento difuso atribuído às regiões amorfas e também às reflexões discretas dos cristalitos (Ward e D. W. Hadley, 1993).

Embora o PLLA seja um polímero semi-cristalino, a amostra extrudada apresentou somente um halo amorfo, FIG. 6.2 (a). Isto foi em razão do efeito do esfriamento rápido (*quenching*) em água após a extrusão.

O padrão de difração do PCL extrudado apresenta anéis atribuído à fase cristalina, FIG. 6.2 (b). Na FIG. 6.2 (c) foi possível observar os anéis atribuídos à fração cristalina do PCL na fase amorfa do PLLA. Nota-se que a distribuição da intensidade é anisotrópica, indicando que algum grau de orientação ocorreu durante a extrusão.

O processo de *annealing* promoveu a cristalização do PLLA, notado pelos anéis devido às reflexões dos cristalitos que apareceram no padrão de raios X, FIG. 6.3 (d). Puderam ser observados na FIG. 6.3 (e) os anéis correspondentes às fases cristalinas de ambos PCL e PLLA. Neste caso, também se observou que a distribuição das intensidades indica que uma pequena orientação iniciou-se durante o processo de extrusão.

De acordo com Elias (1997), os segmentos de cadeia e cristalitos podem sofrer orientação na direção do escoamento durante a moldagem por injeção, por extrusão de plásticos e no estiramento de fibras e filmes. A orientação pode ser medida, dentre outras técnicas, por WAXD. As medidas feitas na direção perpendicular à do escoamento de polímeros semi-cristalinos apresentam círculos concêntricos que primeiramente se transformam em arcos e depois em reflexões na forma de pontos quando sofrem estiramento. O comprimento de um arco é a medida do grau de orientação do cristalito, mais exatamente, da camada da rede.

O PLLA extrudado é amorfo e sofre orientação induzida quando sujeito a uma força durante o estiramento, FIG. 6.4 (f). A deformação plástica promovida por cilindros destrói a estrutura esferulítica, ocorrendo orientação das cadeias poliméricas. A estrutura nas regiões cristalinas dos polímeros pôde ser analisada pelos padrões de WAXD de amostras altamente estiradas. Quando o estiramento for uniaxial, os padrões estão relacionados àqueles obtidos de cristais únicos completamente orientados (Ward e Hadley, 1993). Os mesmos padrões de difração que foram observados por Kobayashi et al. (1995) para fibras de PLLA, puderam ser observados para o filme estirado de PLLA do presente trabalho.

O aumento da concentração de PCL na blenda parece não afetar a orientação do PLLA até 10% de PCL em massa, FIG. 6.4 (g, h, i). Entretanto, quando se adiciona quantidade maior de PCL, por causa da temperatura do cilindro de estiramento estar acima da temperatura de fusão do PCL, pôde ser observado que este polímero ainda assim cristalizou. Entretanto, a orientação das cadeias nas blendas com 10% e 25% de PCL

decreceu, fato observado na distribuição da intensidade do padrão de raios X, FIG. 6.4 (i, j). Empregando-se temperatura de estiramento somente um pouco acima da T_f do PCL, observou-se que a blenda PLLA:PCL 50:50 em massa pôde ser orientada FIG. 6.4 (k). Para blendas ricas em PCL, a temperatura utilizada para o processamento foi mais baixa que a T_f do PCL, permitindo que moléculas deste polímero sofressem orientação, FIG. 6.4 (l, m).

FIGURA 6.2 – Padrões de difração de raios X das amostras extrudadas: a) PLLA 100%; b) PCL 100%; c) PCL:PLLA 50:50 em massa

FIGURA 6.3 – Padrões de difração de raios X para amostras recozidas: d) PLLA 100% e, e) PCL:PLLA 50:50 em massa

FIGURA 6.4 – Padrões de difração de raios X para amostras estiradas (*roller drawn*): f) PLLA 100%, g) PCL:PLLA 1:99 em massa, h) PCL:PLLA 5:95 em massa, i) PCL:PLLA 10:90 em massa, j) PCL:PLLA 25:75 em massa, k) PCL:PLLA 50:50 em massa, l) PCL:PLLA 75:25 em massa, e m) PCL 100%

As curvas de difração mostradas na FIG. 6.5 das amostras de PCL não irradiadas e irradiadas apresentaram os dois picos intensos de reflexão em $\theta = 21,4^\circ$ e $\theta = 23,7^\circ$ que foram atribuídos na literatura aos planos de reflexão (110) e (200), respectivamente.

FIGURA 6.5 - Curvas de difração WAXD do PCL irradiado com 0, 50, 100, 250, 500, 750 kGy e 1 MGy

Quando se comparam as amostras de PLLA não irradiadas com as amostras irradiadas, FIG. 6.6, são observados picos largos de difusão correspondentes a polímeros amorfos e um pequeno pico de difração em $\theta = 18,7^\circ$ nas amostras irradiadas até 750 kGy.

FIGURA 6.6 - Curvas de difração WAXD da blenda PCL:PLLA 50:50 não irradiada e irradiadas com 50, 100, 250, 500, 750 kGy e 1 MGy

Já na amostra irradiada com 1 MGy, também foi possível observar um pico fraco em $\theta = 16,4^\circ$. As amostras de PLLA tratadas termicamente a 140°C durante meia hora apresentaram reflexões nos ângulos de Bragg $\theta = 16,4^\circ$ e $\theta = 18,7^\circ$ atribuídos à estrutura helicoidal 10_3 (α -forma), FIG. 6.7. Segundo Elias (1997), várias cadeias adotam macroconformação helicoidal nos cristais. Uma hélice é caracterizada pelo símbolo aA^*B/N , em que a é o tipo de repetição ao longo do eixo longitudinal; A é a classe da hélice; B é o número inteiro de unidades conformacionais de repetição por N voltas; N é o número de voltas necessárias para retornar à posição original; $*$, $/$ são separadores. Os parâmetros A e a , simultaneamente ou não, são frequentemente omitidos, e a estrutura em hélice é descrita simplesmente por B_N . Então o PLLA possui 10 unidades, formando 3 hélices.

O PLLA extrudado é amorfo e sofre cristalização com tratamento térmico. As amostras da blenda apresentaram os picos largos de difusão da fase amorfa do PLLA e os picos de difração do PCL, FIG. 6.8. A aparição dos picos de difração do PLLA ocorreu a partir da dose de 750 kGy.

FIGURA 6.7 – Curvas de difração WAXD do PLLA não irradiado e irradiados com 50, 100, 250, 500, 550, 600, 650, 750 kGy e 1 MGy

O arranjo dos domínios cristalinos foi avaliado, medindo-se os tamanhos dos cristalitos que estão relacionados com a largura radial das reflexões a um ângulo θ , conforme descrito na equação 6.2.

FIGURA 6.8 – Curva de difração WAXD do PLLA não irradiado submetido a tratamento térmico

Na TAB. 6.1 são apresentados os tamanhos médios dos cristalitos calculados para o PCL e para a blenda de PCL:PLLA em que foi utilizado o pico (200) do PCL para efetuar as medidas. Ocorreu pequeno aumento do tamanho médio do cristalito com a dose de radiação. Zhu et al. (2005) observaram que a cristalização do PCL reticulado por radiação foi governada pela nucleação heterogênea e crescimento de dimensão única. A fração e a taxa de cristalização estavam relacionadas com a dose de radiação e com o grau de reticulação. Por outro lado, a presença de PLLA na blenda 50:50 não interferiu no aumento do tamanho médio do cristalito observado em amostras irradiadas até 250 kGy. Neste estudo, o tamanho médio do cristalito do PCL na blenda foi maior do que o do homopolímero nas doses de radiação de 500 kGy a 1 MGy. Também pôde ser observado que a presença do PCL afetou o aumento do pico do PLLA em $\theta = 14,2^\circ$ nas amostras irradiadas com EB nas doses de 750 kGy e 1 MGy.

TABELA 6.1 – Tamanho médio do cristalito (nm) do PCL e do PCL na blenda de PCL:PLLA 50:50 em massa em função da dose de radiação por EB

Dose (kGy)	0	50	100	250	500	750	1000
Amostra							
PCL	19	18	19	21	21	21	21
PCL:PLLA	20	20	19	21	23	23	23

Foi possível observar uma alteração leve do tamanho do cristalito do PCL em todas as blendas irradiadas no intervalo de dose estudado. Além disso, a presença do PLLA não afetou o tamanho médio do cristalito do PCL até 100 kGy.

Existe um modelo que descreve os polímeros semicristalinos em termos de duas fases, uma fase média amorfa e uma cristalina, e tem sido adequado para muitas aplicações práticas. A fração cristalina, a cristalinidade ou o índice de cristalinidade (I_{crist}), é um parâmetro importante no modelo de duas fases. A cristalinidade pode ser determinada dos difratogramas de raios X comparando-se a área sob os picos cristalinos com a intensidade da área total refratada (Murthy, 2004). Na TAB. 6.2 são apresentados os valores de I_{crist} do PCL e do PLLA não irradiados e irradiados com EB. A área total A_T foi integrada de 10° a 35° . Para a integração de A_c foram utilizados os picos do PCL em θ de $21,5^\circ$; $23,7^\circ$ e $29,8^\circ$. Para o PLLA foi usado o pico em θ de $16,8^\circ$ para doses até 750 kGy; para a integração de A_c de amostra de PLLA irradiada com 1 MGy foi adicionada a integração do pico $\theta=14,2^\circ$.

PCL não irradiado apresentou I_{crist} de 71% e diminuiu com a dose de radiação acima de 100 kGy. Por outro lado, o PLLA não irradiado apresentou I_{crist} de 12% que aumentou com a dose de radiação acima de 750 kGy, no intervalo de dose estudado. Os valores de cristalinidade do PCL e do PLLA concordam com o observado por Rezgui et al. (2005).

TABELA 6.2 – Índice de cristalinidade, I_{crist} (%), para PCL e PLLA em função da dose de radiação

Dose (kGy)	0	50	100	250	500	750	1000
Amostra							
PCL	71	68	61	61	62	59	55
PLLA	12	10	11	9	11	16	36

As curvas de difração mostradas nas FIG. 6.9, FIG. 6.10 e FIG. 6.11 representam as amostras de PCL, PLLA e da blenda PCL:PLLA 20:80 em massa, prensadas a quente, não irradiadas e irradiadas com EB com dose absorvida de 100 kGy. Ao se comparar com as curvas de difração das FIG. 6.5 e FIG. 6.9, observou-se que o processamento de preparação das placas por prensagem a quente não afetou significativamente a cristalinidade dos homopolímeros. Entretanto, a diferença observada entre os padrões das FIG. 6.6 e FIG. 6.11, foi devida ao teor de PCL na blenda ser diferente nos dois casos.

FIGURA 6.9 – Curvas de difração WAXD do PCL não irradiado e irradiado com EB com 100 kGy

FIGURA 6.10 – Curvas de difração WAXD do PLLA não irradiado e irradiado com EB com 100 kGy

FIGURA 6.11 – Curvas de difração WAXD do PCL:PLLA 20:80 em massa não irradiado e irradiado com EB com 100 kGy

Na FIG. 6.12 observou-se o pico largo de difusão em razão da fase amorfa do PLLA, e os dois picos referentes à fase cristalina do PCL. Já a diminuição da fase amorfa relativamente aos picos cristalinos do PCL sugere que a dose de radiação promoveu uma pequena redução da fase amorfa do PLLA. A adição de 10% de fibra não afetou significativamente a cristalinidade da blenda PCL:PLLA 20:80 em massa. Na FIG. 6.13 pôde-se observar um pequeno aumento dos picos cristalinos do PCL relativamente à fase amorfa do PLLA, sugerindo que a adição da fibra de coco verde acetilada afetou ligeiramente a cristalinidade do PLLA. Além disso, a fase amorfa da amostra irradiada com 100 kGy parece ter sofrido uma pequena redução, indicando a influência da dose na cristalinidade do PLLA.

FIGURA 6.12 - Curvas de difração WAXD do compósito com 10% de fibra não tratada não irradiado e irradiado com EB com 100 kGy e 300 kGy

FIGURA 6.13 - Curvas de difração WAXD do compósito com 10% de fibra acetilada não irradiado e irradiado com EB com 100 kGy

6.6 CONCLUSÃO

O processamento térmico e o estiramento uniaxial afetaram significativamente a cristalinidade das amostras extrudadas. O PLLA, que é predominantemente amorfo, sofreu cristalização ao ser submetido a processamento térmico de *annealing*. O processo de estiramento uniaxial induziu o alinhamento das macromoléculas. O PCL é predominantemente cristalino e não sofreu alteração decorrente do processamento térmico. A dose de radiação da ordem de MGy não promoveu alterações significativas na cristalinidade do PCL. Por outro lado, o PLLA irradiado sofreu redução na fase amorfa, porém somente com doses elevadas de radiação. Na blenda, o PCL afetou a cristalização do PLLA por efeito da radiação ionizante nas amostras irradiadas com doses a partir de 750 kGy. A presença da fibra vegetal acetilada promoveu um ligeiro aumento da cristalinidade do PLLA, com consequente redução da fase amorfa das amostras irradiadas com 100 kGy ou mais.

Como as doses baixas de radiação não alteraram a cristalinidade dos compósitos e seus componentes poliméricos, a radiação ionizante pode ser utilizada no processo de descontaminação biológica ou esterilização sem prejuízo das características dos artefatos finais.

O grau de cristalinidade obtida por WAXD expressa o estado momentâneo da amostra analisada, já a técnica de DSC permite avaliar a capacidade de a amostra sofrer cristalização, além de outros parâmetros. No Capítulo seguinte foram estudadas as propriedades térmicas dos homopolímeros, blendas e compósitos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAI, H.; DAVE, V.; GROSS, R.A.; MCCARTHY, S.P. Effects of physical aging, crystallinity, and orientation on the enzymatic degradation of poly(lactic acid). *Journal of Polymer Science: part B: Polymer Physics*, v. 34, p 2701-2708, 1996.

DELL'ERBA, R.; GROENINCKX, G.; MAGLIO, G.; MALINCONICO, M.; MIGLIOZZI, A. Immiscible polymer blends of semicrystalline biocompatible components: thermal properties and phase morphology analysis of PLLA/PCL blends. *Polymer*, v. 42, p. 7831-7840, 2001.

ELIAS, H.G. *An Introduction to Polymer Science*. VHH Publishers, Inc., 1997.

KOBAYASHI, J.; ASAH, T.; ICHIKI, M.; OIKAWA, A.; SUSUKI, H.; WATANABE, T.; FUKADA, E.; SHIKINAMI, Y. Structural and optical properties of poly lactic acids. *Journal of Applied Physics*, v. 77, n. 7, p. 2957-2973, 1995.

LEE, S. H.; LEE, K. H.; HONG, S. K. Effect of orientation on the biodegradability of uniaxially stretched aliphatic copolyester films. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 64, p. 1999-2006, 1997.

LOO, S.C.; OOI, C.P.; BOEY, F.Y.C. Degradation of poly(lactide-co-glycolide) (PGLA) and poly(L-lactide) (PLLA) by electron beam radiation. *Biomaterials*, v. 26, p 1359-1367, 2005.

MOCHIZUKI, M.; HIRAMI, M. Structural effects on the biodegradation of aliphatic polyesters. *Polymers for Advanced Technologies*, v. 8, p 203-209, 1997.

MOCHIZUKI, M.; HIRANO, M.; KANMURI, Y.; KUDO, K.; TOKIWA, Y. Hydrolysis of polycaprolactone fibres by lipase: effects of draw ratio on enzymatic degradation. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 55, p 289-296, 1995.

MURTHY, N.S. Recent developments in polymer characterization using x-ray diffraction, The Rigaku Journal, **21** (1): 15-24 (2004). Disponível em: <http://www.rigaku.com/rj21103.pdf>. Acesso em: 26 fev. 2007.

PEREGO, G.; CELLA, G.D.; BASTOLI, C. Effect of molecular weight and crystallinity on poly (lactic acid) mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 59, p. 37-43, 1996.

REZGUI, F.; SWISTEK, M.; HIVER, J.M.; G'SELL, C.; SADOON, T. Deformation and damage upon stretching of degradable polymers. *Polymer*. v. 46, p. 7370-7385, 2005.

TOMCZAK, F.; SYDENSTRICKER, T.H.D.; SATYANARAYANA, K.G. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II: morphology and properties of Brazilian coconut fibers. *Composites: part A*, v. 38, p. 1710-1721, 2007.

TURNER II, J.F.; RIGA, A.; O'CONNOR, A.; ZHANG, J.; COLLIS, J. Characterization of drawn and undrawn poly-L-lactide films by differential scanning calorimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 75, p. 257-268, 2004.

WANG, Y.; MANO, J.F. Role of thermal history on the thermal behavior of poly (L-lactic acid) studied by DSC and optical microscopy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 80, p. 171-175, 2005.

WARD, I.M.; HADLEY, D.W. *An introduction to the mechanical properties of solid polymers*, Wiley, Chichester, 1993.

YAMAMOTO, T.; KIMIZU, M.; KIKUTANI, T.; FURUHASHI, Y.; CAKMAK, M. The effect of drawing and annealing conditions on the structure and properties of bacterial

poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) fibers. *International Polymer Processing XII*, v. 1, p. 29-37, 1997.

ZHANG, Y.; LEBLANC-BOILY, V.; ZHAO, Y.; PRUD'HOMME, R. E. Wide angle X-ray diffraction investigation of crystal orientation in miscible blend of poly (ϵ -caprolactone)/poly (vinyl chloride). *Polymer*, v. 46, p. 8141-8150, 2005.

ZHANG, J.; DUAN, Y.; SATO, H.; TSUJI, H.; NODA, I.; YAN, S.; OZAKI, Y. Crystal modifications and thermal behavior of poly (L-lactic acid) revealed by infrared spectroscopy. *Macromolecules*, v. 38, p. 8012-8021, 2005 (B).

ZHU, G.; XU, Q.; QIN, R.; YAN, H.; LIANG, G. Effect of γ -radiation on crystallization of polycaprolactone. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 74, p. 42-50, 2005.

7 PROPRIEDADES TÉRMICAS DAS BLENDS DE PCL:PLLA E DOS COMPÓSITOS CONTENDO 5% E 10% DE FIBRA DE COCO

7.1 INTRODUÇÃO

As reações químicas em sólidos são significativamente influenciadas por fatores estruturais e pela mobilidade molecular. Além disso, as estruturas físicas dos polímeros devem alterar apreciavelmente durante o curso das reações químicas, resultando em mudanças nas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas. Estas mudanças evidentemente influenciam o andamento da reação. Duas maneiras experimentais, dentre outros principais, para a investigação de mobilidade molecular em polímeros são os métodos termomecânicos (TMA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) (Hedvig, 1972). Alguma informação a respeito da mobilidade de sistemas específicos pode ser conseguida por estudos de amostras irradiadas utilizando ressonância paramagnética de elétrons (RPE) e espectroscopia na região do infravermelho, temas que são abordados com mais detalhes em outros Capítulos deste trabalho. Os resultados destes experimentos fornecem informações sobre a mobilidade de diferentes partes das moléculas de polímeros e sobre os rearranjos da estrutura das fases amorfa e cristalina (Hedvig, 1972).

Segundo Wunderlich (1997), por causa do comprimento molecular longo, as moléculas poliméricas participam de várias regiões cristalinas e amorfas. Uma descrição detalhada de tal estrutura requer o conhecimento da massa da fração cristalina, da estrutura, da morfologia, do tamanho, e dos defeitos nos cristais e, nas regiões amorfas, dos desvios das estruturas fundidas ou vítreas típicas. As regiões amorfas sofrem desvio de seu estado relaxado em razão do fato de as moléculas estarem ligadas nas regiões cristalinas e não terem liberdade para movimentar-se.

De acordo com Keyser et al. (1972), o principal problema quando se trabalha com estados vítreos da matéria é a padronização da amostra. Por causa de sua natureza, o estado vítreo não é caracterizado facilmente, e é difícil de se reproduzir a condição exata deste estado de uma amostra para outra. Certamente, na área de polímeros é bem conhecido que surgem problemas na definição exata da temperatura de transição vítrea e que valores diferentes são obtidos, utilizando-se o mesmo método experimental quando uma amostra é resfriada em condições diferentes.

Conforme citado por Chartoff (1997), dentre as propriedades características de polímeros amorfos mais estudadas estão as várias transições que em geral estão associadas com diferentes localizações ou movimentos cooperativos com intervalos de segmentos moleculares de médios a longos que são rotacionais por natureza. Estes movimentos moleculares são referidos como relaxações em razão do fato das transições serem bastante influenciadas por fatores cinéticos do que por fatores termodinâmicos. Do ponto de vista prático, as transições poliméricas afetam, além das propriedades térmicas, as propriedades mecânicas, ópticas, elétricas e de difusão dos polímeros. A transição principal de polímeros amorfos é a transição vítrea, expressa pela temperatura em que ocorre, T_g . Para polímeros semicristalinos, a característica térmica dominante é a fusão, T_f , uma transição termodinâmica de primeira ordem.

De acordo com Ehrenstein et al. (2004), a T_g caracteriza o abrandamento das forças físicas responsáveis pelas ligações em polímeros e é função da estrutura química e da extensão da ramificação, e da reticulação do polímero. A intensidade e a temperatura em que ocorre a transição vítrea dependem da morfologia do polímero. Esta, por sua vez, é dependente das condições empregadas no processamento prévio, por exemplo, resfriamento e congelamento, e da história térmica do polímero. Hale e Bair (1997) citaram que, dentre as muitas técnicas usadas para determinar a miscibilidade de blendas poliméricas, o critério mais utilizado recai na medida da temperatura de transição vítrea, T_g . Um sistema imiscível de dois componentes apresentará duas T_g correspondentes às T_g dos componentes individuais. A análise dinâmica mecânica (DMA) vem sendo utilizada para medir a T_g . O módulo de armazenamento de qualquer material sofre redução de várias ordens de magnitude na região da transição vítrea, enquanto que $\tan \delta$ apresenta um pico no mesmo intervalo.

De acordo com Mano et al. (2005), PLLA é um polímero biodegradável e biocompatível bem conhecido. Tais propriedades, aliadas com a processabilidade e propriedades mecânicas apropriadas, tornam este polímero adequado a ser utilizado em muitas aplicações biomédicas. O grau de cristalinidade determinará muitas propriedades físicas, incluindo comportamento mecânico, e pode afetar a resposta biológica como, por exemplo, crescimento celular e proliferação em meio de cultura (Mano et al., 2005; Migliaresi et al., 1991). A morfologia e particularmente o grau de cristalinidade influenciam também a cinética da degradação hidrolítica em aplicações clínicas, onde ocorre contacto do material polimérico com os fluídos humanos. Tem sido relatado que as taxas de degradabilidade hidrolítica e enzimática são bastante afetadas pelo grau de

cristalinidade e organização lamelar. Dependendo das condições de *annealing*, podem ser atingidas diferentes morfologias e cristalinidades, resultando em considerável impacto nas propriedades finais do material. Entretanto, mesmo nos casos mais favoráveis, é difícil atingir um grau de cristalinidade acima de 60%. Deste modo, a fase amorfa deve desempenhar um papel importante nas propriedades finais do polímero. Nas aplicações biomédicas, isto é especialmente relevante já que a T_g do PLLA ocorre no intervalo de 60 a 65 °C, acima da temperatura fisiológica. Portanto, a fração amorfa de qualquer implante à base de PLLA vai estar no estado vítreo. Como a T_g está relativamente próxima da temperatura corpórea média, 37 °C, o sistema vai atingir lentamente o equilíbrio nesta temperatura. Qualquer envelhecimento físico poderia provocar alterações em propriedades físicas que prejudicariam o uso do material, além do efeito puramente químico da degradação por hidrólise das cadeias. De acordo com Migliaresi et al. (1991), objetivando afetar a microestrutura de polímeros biodegradáveis por meio de tratamentos diferentes é possível adequar o material para as diversas aplicações biomédicas e regiões de implante. As morfologias parcialmente cristalinas são relevantes para sistemas que requeiram propriedades mecânicas elevadas, tais como, suturas ou aplicações ortopédicas ou odontológicas. As matrizes amorfas têm sido especialmente adequadas para aplicações onde a quebra de cadeia e perda de massa ocorram simultaneamente, ou em sistemas de liberação controlada de drogas onde é necessária a dispersão homogênea das espécies ativas na matriz polimérica.

7.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram analisadas as amostras de homopolímeros, blendas PCL: PLLA 20:80 em massa e compósitos contendo 5% ou 10% de fibra de coco verde.

7.2.1 Calorimetria exploratória diferencial, DSC

Os ensaios foram feitos utilizando-se calorímetro exploratório diferencial DSC-50 da Shimadzu Co. As amostras com massa entre 11 e 13 mg foram transferidas para cápsulas de alumínio. Todas as amostras foram submetidas ao aquecimento a 10 °C min⁻¹ de -100 °C a 200 °C. Foram resfriadas novamente a -100 °C e repetiu-se o processo de aquecimento. Adicionalmente, foram coletados dados de DSC, da temperatura ambiente até 600 °C, para as amostras não irradiadas e irradiadas, com massas entre 12 e 13 mg, sob atmosfera dinâmica de N₂, vazão de 50 mL min⁻¹, utilizando-se cápsulas de cobre, e, em atmosfera de ar seco, utilizando-se cápsulas de alumina. Estes ensaios foram realizados

para se observar o efeito da atmosfera inerte ou oxidante. Para complementar as informações, foram obtidas curvas DSC utilizando equipamento da TA Instruments, modelo 2920, da Universidade Presbiteriana Mackenzie. Amostras com massa entre 8 e 15 mg foram transferidas para cápsulas de alumínio. Os ensaios foram realizados sob atmosfera de N₂, vazão de 50 mL min⁻¹. A razão de aquecimento e de resfriamento foi de 10 °C min⁻¹. As curvas foram obtidas da temperatura inicial de -50 °C até 200 °C, isoterma por 5 min, resfriamento e, segundo aquecimento sob as mesmas condições do primeiro.

A calibração da célula de DSC foi realizada utilizando-se padrão de In⁰ e Pb⁰, com massa de 6,6 mg em cápsula de alumínio.

7.2.2 Termogravimetria, TG

As curvas termogravimétricas foram obtidas em termobalança TGA-50 da Shimadzu Co. As amostras não irradiadas e irradiadas com raios gama até atingir 100 kGy de dose absorvida foram pesadas com massas entre 12 e 13 mg em cápsula de platina. Foram utilizadas atmosferas dinâmicas de ar seco ou de N₂, com vazão de 50 mL min⁻¹. O processo de aquecimento foi realizado da temperatura ambiente a 600 °C, sob razão de 10 °C min⁻¹.

Para o estudo sobre a cinética das reações de decomposição térmica das blendas e compósitos não irradiados e irradiados, foram utilizadas razões de aquecimento de 2,5 °C min⁻¹; 5 °C min⁻¹; 10 °C min⁻¹ e 20 °C min⁻¹, atmosfera dinâmica de ar com vazão de 50 mL min⁻¹. Os cálculos foram feitos considerando-se o intervalo do segundo evento de perda de massa, entre 80 e 30% de massa retida. O programa instalado no equipamento para o estudo dos parâmetros cinéticos adota o método de Ozawa (1965).

A calibração da termobalança foi realizada utilizando-se padrão de CaC₂O₄.H₂O com massa de 5 mg contida em cápsula de platina. O ensaio foi realizado em atmosfera dinâmica de ar seco, vazão de 50 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

7.2.3 Análise dinâmico-mecânica, DMA

A partir dos filmes extrudados, prepararam-se amostras com dimensões de 8 mm × 60 mm. Utilizou-se o equipamento *Automatic Dynamic Viscoelastomer*, Rheovibron Orientec, modelo DDV-25FB-S existente no AIST, Japão com frequência de oscilação de 1 Hz. Os ensaios foram realizados de -150 °C a 200 °C, com razão de aquecimento de 3 °C min⁻¹.

7.2.4 Análise termomecânica, TMA

Os ensaios foram realizados utilizando-se TMA 60 WS da Shimadzu Co., existente no JAEA provido de sonda de tração, da temperatura ambiente até 200 °C, com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

7.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na curva I da FIG. 7.1, são observados vários eventos térmicos identificados como a, b, c, e d, em que (a) representa a transição vítrea (T_g) seguida por um pico de relaxação endotérmico; (b) representa a cristalização a frio (T_{cc}); (c) é a recristalização que antecede a fusão, (d), do homopolímero PLLA.

A curva DSC do primeiro aquecimento do homopolímero de PLLA mostrada na FIG. 7.1 (A) exibiu sua temperatura de fusão (T_f) em 175 °C correspondente ao máximo do pico. Não foi possível observar variação significativa da T_f do PLLA com o aumento do teor de PCL na blenda. O PCL exibiu sua T_f em cerca de 55 °C. Conforme citado por Elias (1997), as temperaturas de fusão de polímeros com massa molar elevada são afetadas pela constituição das moléculas dos polímeros. No caso dos ésteres alifáticos, primeiramente a T_f decresce com o aumento de grupos metileno e depois aumenta novamente até ter a temperatura de fusão idêntica à do polietileno. O PCL possui maior número de grupos metileno que o PLLA, apresentando fusão em temperaturas inferiores. A cristalização a frio indica que o PLLA extrudado é amorfo e sofre recristalização sob aquecimento a 90 °C. Não se observa qualquer alteração na T_f do PCL aumentando o teor de PCL na blenda, sugerindo que os polímeros são imiscíveis. Pôde também ser observado, na FIG. 7.1 (B) que, com o aumento do teor de PCL nas blendas, a intensidade do pico de fusão do PCL aumentou na região da T_g do PLLA, com a proporcional redução da área do pico de fusão do PLLA, porém sem alteração na temperatura de fusão dos dois polímeros. O pequeno deslocamento dos picos tem relação com a variação proporcional das massas dos polímeros nas blendas ensaiadas. A irradiação não influenciou significativamente a T_f do PCL nas blendas, FIG. 7.1 (B).

FIGURA 7.1 – Curvas DSC segundo aquecimento (A) Amostras não irradiadas dos homopolímeros: I) PLLA, II) PCL e III) blenda PCL:PLLA 50:50 (em massa); (B) Amostras irradiadas com 100 kGy: I) PLLA, II) blenda PCL:PLLA 25:75 (em massa); III) blenda PCL:PLLA 50:50 (em massa); IV) blenda PCL:PLLA 75:25 (em massa) e V) PCL

Embora tenha sido relatado por Yoshii et al. (2000) e Södergard & Stolt (2002) que o homopolímero de PCL sofra simultaneamente reticulação e cisão na cadeia principal com doses até 100 kGy, não foi possível observar por DSC qualquer influência da irradiação sobre o PCL no intervalo de dose estudado. Entretanto, o processo térmico de

preparação das blendas reduziu a T_f do PCL das amostras irradiadas e não irradiadas em torno de 10 °C.

A irradiação com raios gama induziu um decréscimo pequeno da sua temperatura de fusão do PLLA, T_f , provavelmente decorrente de cisões da cadeia principal no intervalo de dose estudado. O tratamento térmico induziu variação da T_f do PLLA nas blendas irradiadas que contêm concentração mais elevada de PLLA.

7.3.1 Cristalinidade utilizando DSC

O grau de cristalinidade pode ser calculado medindo-se a densidade da amostra e comparando-a com a do homopolímero 100% cristalino (teoricamente estimada). Este parâmetro pode ainda ser avaliado pelas entalpias de fusão obtidas por DSC (Tsuji e Ikada, 1996; Turner et al., 2004; Wang e Mano, 2005; Machado e Matos, 2004). A cristalinidade pode ser expressa como uma fração do valor que representa a cristalização completa. Esta fração pode ser calculada a partir do calor de fusão experimental e do valor calculado para o material 100% cristalino (Ehrenstein et al., 2004).

Neste trabalho, os valores de entalpia de fusão foram calculados a partir das áreas dos picos representativos nas curvas DSC. Os pontos de fusão foram obtidos pela temperatura máxima do pico endotérmico correspondente. A cristalinidade dos homopolímeros de PCL e de PLLA foi calculada pela relação entre a entalpia de fusão experimental das amostras e a entalpia de fusão teórica dos polímeros 100% cristalinos, respectivamente, de 135,68 J g⁻¹ (Lee et al., 2004) e de 93,7 J g⁻¹ (Kammer e Kummerlowe, 1994; Jaffe et al., 1997). A cristalinidade normalizada foi calculada pela relação entre a entalpia de fusão do PLLA da blenda, e a entalpia de fusão do PLLA 100% cristalino (teórica) ponderada pela sua fração na blenda. O efeito da dose de radiação sobre a cristalinidade dos homopolímeros PCL, PLLA e do PLLA nas blendas com diferentes composições pôde ser observado na FIG. 7.2. O comportamento do PCL nas blendas não pôde ser avaliado por DSC em função da coincidência da temperatura de sua fusão com a T_g do PLLA. Entretanto, por WAXD foi possível estimar a cristalinidade do homopolímero de PCL e do PCL na blenda PCL:PLLA 50:50.

O estudo da cristalinidade por DSC mostrou que tanto os homopolímeros quanto as blendas não foram afetados significativamente pela irradiação até doses absorvidas de 50 kGy embora se observasse uma leve tendência de aumento da cristalinidade. As amostras irradiadas com doses mais elevadas sofreram redução de cristalinidade em função do aumento da dose.

FIGURA 7.2 - Cristalinidade obtida por DSC versus dose de radiação
(*) cristalinidade normalizada do componente PLLA obtida na curva DSC das blendas.

Kantoğlu e Guven (2002) estudaram o efeito da radiação sobre a cristalinidade do PLLA e o dano provocado nas unidades de PLLA por unidade da energia de dose. A cristalinidade da amostra não irradiada estudada por eles era da ordem de 75%. A fração das unidades não danificadas pela radiação na região cristalina (X) é determinada pelos valores de cristalinidade. Esta fração é dada por:

$$X = \frac{X_i}{X_{ni}} \quad (7.1)$$

sendo que:

X_i = percentagem da cristalinidade das amostras irradiadas, e

X_{ni} = percentagem da cristalinidade da amostra não irradiada.

Se X for subtraído de 1, obtém-se a fração de unidades danificadas. O valor de G , número de eventos por 100 eV de energia absorvida por um polímero, pode ser considerado:

$$G \propto \frac{N}{MD} \quad (7.2)$$

em que:

N = número de Avogadro

M = massa molar da unidade de repetição

D = dose de radiação em kGy.

Multiplicando-se por $(1-X)$, o valor de G passa a ser expresso como o número de unidades de polímero que sofreram dano na região cristalina por 100 eV de energia absorvida ($G(-u)$).

$$G(-u) = \frac{(1-X) N}{D} \frac{10^2}{M 6 \times 10^{18}} \quad (7.3)$$

sendo:

$$6 \times 10^{18} = \text{fator de conversão de kGy para eV.}$$

As inclinações das retas do gráfico $(1-X)$ versus D são proporcionais ao dano nas regiões cristalinas.

Neste trabalho, o valor encontrado da cristalinidade do PLLA não irradiado foi de 49%. A cristalinidade sofreu um pequeno aumento até a dose de 25 kGy e em seguida, apresentou uma pequena redução com o aumento da dose de radiação, TAB. 7.1.

A fração das unidades de PLLA que sofreram dano com a dose de radiação é apresentada na TAB. 7.3, e o gráfico do comportamento para o PLLA 100% é mostrado na FIG. 7.3.

FIGURA 7.3 – Fração das unidades de PLLA que sofreram dano com a dose de radiação

Ao calcular o valor de $G(u)$, encontrou-se $1,39 \times 10^2$ para a dose de 50 kGy, $1,95 \times 10^2$ para a dose de 75 kGy e $2,09 \times 10^2$ para a dose de 100 kGy de unidades de polímeros que sofreram cisão na região cristalina. Estes valores são muito elevados quando comparado ao encontrado por Kantoğlu e Guven (2002). Isto sugere que o modelo apresentado por eles não pôde ser aplicado ao material em estudo aqui. Provavelmente se

deveu a cristalinidade inicial apresentar valor baixo comparado ao dos autores (75% vs 50%), além de sofrer um pequeno aumento da cristalinidade com o aumento da dose fazendo com que (1-X) assumisse valores negativos para algumas doses de radiação, observado para a doses inferiores a 25 kGy mostrado na FIG. 7.4, cujos valores para as demais composições são apresentados na TAB. 7.3.

FIGURA 7.4 - Fração das unidades de PLLA na blenda PCL:PLLA 25:75 em massa que sofreram dano com a dose de radiação

Os resultados do cálculo da cristalinidade do PLLA nas blendas, apresentados na TAB. 7.1, indicam que o PCL influenciou na cristalinidade do PLLA. Observou-se aumento da cristalinidade da blenda não irradiada com o aumento da dose até 50 kGy. Acima desta dose, ocorreu diminuição da cristalinidade no intervalo de dose estudado. Estes resultados corroboram dados apresentados por Loo et al. (2005).

Na TAB. 7.2 são apresentados os valores calculados da cristalinidade do PCL em função da composição e da dose de radiação. Observou-se variação dos valores calculados para o PCL nas blendas (75%, 50% e 25%) em razão da coincidência dos eventos do pico de fusão do PCL com a T_g do PLLA. Assim, apenas os resultados obtidos e calculados para o homopolímero puro são isentos de influência de outros parâmetros além da dose de radiação.

TABELA 7.1 – Cristalinidade do PLLA em função da dose de radiação

Dose (kGy) <i>Blenda</i>	0			25				50				75				100			
	ΔH_f (J g ⁻¹)		Cristal. (%)	ΔH_f (J g ⁻¹)		Cristal. (%)		ΔH_f (J g ⁻¹)		ΔH_f (J g ⁻¹)		ΔH_f (J g ⁻¹)		Cristal. (%)		ΔH_f (J g ⁻¹)		Cristal. (%)	
PLLA (%)	Medida	Normalizada	X _{ni}	Medida	Normalizada	X _{irr}	X	Medida	Normalizada	X _{irr}	X	Medida	Normalizada	X _{irr}	X	Medida	Normalizada	X _{irr}	X
100	46,0		49	51,4		55	1,12	43,7		47	0,95	41,2		44	0,89	39,0		42	0,85
75	35,0	46,7	50	37,9	50,6	54	1,08	33,6	44,8	48	0,96	32,7	43,7	47	0,94	30,8	41,1	42	0,84
50	24,5	49,0	52	26,2	52,3	56	1,07	26,6	53,3	57	1,09	20,7	41,4	44	0,85	20,0	39,9	43	0,81
25	11,0	44,1	47	12,2	48,9	52	1,11	14,1	56,5	60	1,28	9,8	39,0	42	0,88	9,0	36,0	38	0,82

TABELA 7.2 – Cristalinidade do PCL em função da dose de radiação

Dose (kGy) <i>Blenda</i>	0			25			50			75			100		
	ΔH_f (J g ⁻¹)		Cristal. (%)	ΔH_f (J g ⁻¹)		Cristal. (%)	ΔH_f (J g ⁻¹)		Cristal. (%)	ΔH_f (J g ⁻¹)		Cristal. (%)	ΔH_f (J g ⁻¹)		Cristal. (%)
PCL (%)	Medida	Normalizada		Medida	Normalizada		Medida	Normalizada		Medida	Normalizada		Medida	Normalizada	
100	94,8		70	98,3		72	97,8		72	82,7		61	87,4		64
75	87,7	116,9	86	80,1	106,8	79	83,5	111,4	82	67,5	90,0	66	64,9	86,6	64
50	62,7	125,4	92	66,3	132,6	98	67,0	134,1	99	50,4	100,7	74	48,9	97,8	72
25	38,0	152,0	112	25,4	101,8	75	30,2	120,6	89	24,6	98,4	73	29,6	118,6	87

TABELA 7.3 – Fração das unidades de PLLA que sofreram dano com a dose de radiação

<i>Dose (kGy)</i>	25	50	75	100
<i>Blenda PLLA (%)</i>	1-x	1-x	1-x	1-x
100	-0,12	0,05	0,11	0,15
75	-0,08	0,04	0,06	0,16
50	-0,07	-0,09	0,15	0,19
25	-0,11	-0,28	0,12	0,18

Em DSC, a curva de cristalização no resfriamento caracteriza a mudança da entalpia que ocorre quando, um material no estado líquido amorfo é transformado no estado sólido cristalino por redução de temperatura (Ehrenstein et al., 2004). Na prática, a temperatura *onset* que corresponde ao início da cristalização, T_{eic} , é tida como a mais importante temperatura na curva de resfriamento. O pico de temperatura de cristalização, T_{pc} , é a temperatura na qual a taxa de cristalização é máxima. Em polímeros, normalmente este é o valor informado como temperatura de cristalização.

Informações sobre a história térmica e mecânica da amostra são reveladas na curva DSC do primeiro aquecimento. A curva do segundo aquecimento é usada para determinar comparativamente as características do material para dadas condições dinâmicas.

Segundo Chartoff (1997), a cristalização a frio é o termo utilizado para descrever a cristalização que ocorre quando se aquece a amostra que tenha baixo (ou zero) grau de cristalinidade. Se um polímero fundido é rapidamente resfriado, pode ocorrer a formação de um grande número de núcleos cristalinos na amostra, porém o crescimento dos cristais é desprezível, particularmente se o resfriamento ocorrer abaixo da temperatura de transição vítrea. Durante o aquecimento da amostra assim resfriada os núcleos cristalinos crescem a uma taxa elevada dando origem a um processo de recristalização rápida que ocorre em temperatura inferior à de fusão do polímero (Machado e Matos, 2004).

As curvas DSC do primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento das blendas PCL:PLLA 20:80 em massa, não irradiadas e irradiadas com raios gama com dose de 180 kGy, são mostradas na FIG. 7.5 (A) e (B), respectivamente. Os valores das entalpias de fusão estão listados nas TAB. 7.1 e TAB. 7.2. A dose de radiação não afetou a temperatura de fusão do PCL até 180 kGy. Já o PLLA irradiado com esta mesma dose, fundiu em temperatura de 10 °C inferior comparado ao da amostra não irradiada. A dose afetou levemente o comportamento de cristalização do PCL, conforme pôde ser observado nas FIG. 7.5 (A) e (B). Já a entalpia de cristalização do PCL irradiado com esta dose sofreu diminuição comparada à da blenda não irradiada.

Dell'Erba et al. (2001) observaram que o PLLA apresenta o pico exotérmico da cristalização a frio em 115 °C, na blenda com 10% de PCL, ocorreu deslocamento desta temperatura para 100 °C. Já a presença de PCL não afetou a T_f do PLLA. Os autores citaram que o aumento da entalpia de fusão do PLLA nas blendas pode estar relacionado à melhoria do arranjo cristalino do PLLA.

Neste trabalho, foi possível observar a história térmica atribuída ao processamento nas amostras não irradiadas e irradiadas. A T_f do PCL e a T_{cc} do PLLA ocorreram em temperaturas mais baixas do que as relatadas na literatura (FIG. 7.5, FIG. 7.6 e FIG. 7.7), já a T_f do PLLA não apresentou variação em razão do processamento.

FIGURA 7.5 – Curvas DSC primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento (A) Blenda não irradiada; (B) Blenda irradiada com dose de radiação de 180 kGy

Nas FIG. 7.6 (A) e (B) são mostradas as curvas DSC do primeiro aquecimento, do resfriamento e do segundo aquecimento do compósito contendo 5% fibra, não irradiado e irradiado com dose de 180 kGy, respectivamente. A adição de 5% de fibra de coco verde não afetou as temperaturas de fusão e de cristalização do PCL e do PLLA. Observou-se

aumento da entalpia de fusão do PCL e diminuição da entalpia de fusão do PLLA nas amostras irradiadas com 180 kGy.

FIGURA 7.6 – Curvas DSC primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento (A) Compósito não irradiado contendo 5% fibra; (B) Compósito contendo 5% fibra, irradiado com dose de radiação de 180 kGy

Observou-se na curva de resfriamento da FIG. 7.6, quando comparada à FIG. 7.5, que a fibra favoreceu a cristalização do PLLA. Embora não afetasse significativamente a posição do pico da temperatura do evento, foi possível observar o aumento da entalpia de cristalização. A concentração da fibra não afetou significativamente a entalpia de cristalização.

Dell'Erba et al. (2001) estudaram as propriedades térmicas e morfologia de blendas de PCL:PLLA com M_w dos homopolímeros da ordem de 100 kDa. Os autores observaram que não houve evidência de qualquer cristalização a frio do PCL que foi

atribuído ao fato do PCL ser um poliéster altamente flexível e cristalizar durante o resfriamento rápido. Foi observado um comportamento similar nas curvas DSC tanto das amostras não irradiadas quanto irradiadas (FIG. 7.7 A e B). Conforme citado por Wunderlich (1997), a cristalização pode ser estudada com o aquecimento da amostra após sua têmpera (*quenching*) para levar ao estado vítreo (cristalização a frio). Neste caso a principal nucleação ocorre durante o resfriamento prévio, e a cristalização sob aquecimento ocorre mais rapidamente ao atingir a mesma temperatura.

Ehrenstein et al. (2004) observaram ao comparar os valores do calor de fusão com o da entalpia de cristalização (mais baixo) para o PET, que a maioria dos cristalitos formaram-se somente durante o aquecimento. Os agentes de nucleação, contaminantes e processamento podem influenciar a nucleação e então a cristalização. Pôde-se supor que a fibra age como agente de nucleação, já que foi observado o aumento do pico de cristalização neste trabalho. Os autores citaram que o número de núcleos de cristal presentes determina o número e tamanho das superestruturas cristalinas formadas e que as amostras com concentração baixa de agentes de nucleação cristalizam em temperaturas mais baixas.

Nas curvas DSC de resfriamento mostradas nas FIG. 7.5, FIG. 7.6 e FIG. 7.7 foi possível observar que o aumento da dose de radiação provocou diminuição da entalpia de cristalização do PLLA, e na curva da amostra irradiada com 500 kGy não foi possível observar o pico de cristalização do PLLA durante o resfriamento, embora tenha sido mantida constante a programação de temperatura em todos os experimentos.

Os resultados apresentados por Kantoğlu e Güven (2002) confirmaram que o PLLA sofre cisão aleatória da cadeia principal quando irradiado. Os autores observaram um decréscimo substancial dos valores das entalpias de fusão e de cristalização com o aumento da dose. As amostras estudadas após a irradiação não apresentaram alterações significativas tanto na temperatura de fusão como de transição vítrea até 80 kGy. Isto foi atribuído à morfologia do PLLA semicristalino, geralmente composta de dois tipos de macroconformações (cristalino, região amorfa que surge do empacotamento de cadeia).

Quando as amostras estudadas pelos autores foram fundidas, resfriadas rapidamente e aquecidas, as curvas DSC obtidas mostraram que as amostras irradiadas até 80 kGy tinham facilidade de sofrer cristalização durante o aquecimento. Pôde ser inferido pelo fato de ocorrer um pico exotérmico de cristalização a frio tendendo a temperaturas mais baixas, bem como pelo decréscimo da cristalinidade das amostras com o aumento da dose de radiação.

FIGURA 7.7 – Curvas DSC primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento (A) Compósito não irradiado contendo 10% fibra; (B) Compósito contendo 10% fibra, irradiado com 180 kGy de dose de radiação; (C) Compósito contendo 10 % fibra, irradiado com 500 kGy

Segundo Wunderlich (1997), existem macromoléculas que estão suficientemente desordenadas ao longo da cadeia que de maneira nenhuma pode cristalizar. Tais moléculas formam estados vítreos mesmo com resfriamento lento. As macromoléculas mais regulares podem cristalizar sob resfriamento com uma mudança significativa na macroconformação. O processo de cristalização é complicado por causa do tamanho e flexibilidade da molécula. A cristalização do fundido é restrita pelo princípio do empacotamento de cadeia. Uma macromolécula linear flexível e suficientemente móvel inicialmente sempre cresce na forma de cristais de cadeias empacotadas.

Zhu et al. (2005) estudaram o efeito da radiação gama na cristalização do PCL em suas blendas com acrilato de poliéster e observaram que o valor da taxa de resfriamento, a ser escolhido em um período de tempo de cristalização unitária para um determinado grau de cristalinidade, aumentou com o aumento do grau de cristalinidade relativo do PCL. Isto sugere que o movimento das cadeias moleculares fica mais lento conforme vão se formando os cristais e torna-se mais difícil formarem-se novos cristais. A taxa de resfriamento do PCL irradiado foi mais baixa entre 50 kGy e 100 kGy do que para o PCL não irradiado. Este comportamento pôde ser atribuído aos efeitos dos grupos terminais e da estrutura reticulada, que puderam fornecer mais núcleos facilitando a cristalização. Entretanto, quando a dose atingiu 300 kGy, a densidade de reticulação tornou-se tão alta que a restrição ao movimento das cadeias predominou durante a cristalização. Um comportamento similar ao citado pelos autores pôde ser observado neste estudo, considerando-se os valores de entalpia de cristalização obtidos dos dados das curvas DSC do PCL não irradiado e irradiado. As amostras irradiadas com 180 kGy já apresentaram redução da entalpia de cristalização e que continuou a decrescer com o aumento da dose de radiação até 500 kGy.

Elias (1997) citou que o empacotamento das cadeias nos cristais afeta a densidade dos polímeros e, assim, as temperaturas, as entalpias e as entropias de fusão. Este empacotamento de cadeias nos cristais e a flexibilidade dos segmentos são fatores mais importantes do que a energia de coesão. Os poliésteres alifáticos com número baixo de grupos metileno nas unidades de repetição estão compactamente empacotados em conformações helicoidais enquanto que adotam conformações estendidas para um número maior de grupos metileno.

Na TAB. 7.4 é apresentado o efeito da dose e da adição da fibra de coco nos eventos térmicos de fusão, cristalização a partir do fundido e cristalização a frio (temperatura e entalpia).

TABELA 7.4 – Valores de temperatura e entalpia dos eventos térmicos do segundo aquecimento e do resfriamento das amostras, não irradiadas e irradiadas, da blenda PCL:PLLA 20:80 em massa e dos compósitos contendo 5% e 10% de fibra de coco

Amostra	Dose (kGy)	Segundo aquecimento				Resfriamento			
		$T_{fus\ PCL}$ (°C)	$\Delta H_f\ PCL$ (J g ⁻¹)	$T_{fus\ PLLA}$ (°C)	$\Delta H_f\ PLLA$ (J g ⁻¹)	$T_{cc\ PLLA}$ (°C)	$\Delta H_{crist\ PLLA}$ (J g ⁻¹)	$T_{cc\ PCL}$ (°C)	$\Delta H_{crist\ PCL}$ (J g ⁻¹)
Compósito com 10% fibra	0	56	9,3	173	35,7	108	24,7	33	30,6
Compósito com 10% fibra	180	54	11,2	163	36,0	109	21,4	35	11,7
Compósito com 10% fibra	500	51	10,7	150	16,4	-	-	34	9,6
Compósito com 5% fibra	0	55	8,8	171	37,3	107	25,2	34	8,0
Compósito com 5% fibra	180	53	8,6	162	31,8	107	18,6	36	8,6
Blenda PCL:PLLA 20:80	0	56	6,7	173	47,9	107	4,8	35	9,6
Blenda PCL:PLLA 20:80	180	54	9,8	163	34,4	103	7,4	35	4,3

As macroconformações dos polímeros com poucos ou muitos grupos metileno são diferentes e os segmentos destas cadeias são muito mais flexíveis do que os grupos metileno devido às barreiras rotacionais em torno das ligações. Isto faz com que os poliésteres possuam temperaturas de fusão inferiores à do poli(metileno).

Segundo Wunderlich (1997), o estudo da degradação de macromoléculas lineares é de suma importância, pois, permite em muitos casos determinar o limite de temperatura superior de uso de um material. Esta estabilidade térmica pode vir a ser afetada pelo processamento por radiação ionizante. Foi encontrado por Yoshii et al. (2000) que o processamento por radiação com doses de até 30 kGy melhora a estabilidade térmica e a processabilidade do PCL. As curvas TG obtidas em atmosfera dinâmica de ar seco das amostras não irradiadas e irradiadas com 100 kGy do PCL, do PLLA, da blenda PCL:PLLA 20:80 em massa, são mostradas nas FIG. 7.8. Pôde-se observar nas curvas TG

que todas as amostras sofreram degradação térmica em mais de uma etapa em atmosfera de ar. O PCL sofreu diminuição da estabilidade térmica por causa da influência da radiação gama, e foi mais estável termicamente do que o PLLA e a blenda. A blenda sofreu degradação térmica em temperaturas mais próximas às do PLLA, devido à predominância deste polímero na composição. O comportamento de degradação é bastante semelhante ao do PLLA puro e no final do evento tende a se aproximar do comportamento do PCL que degradou em temperaturas mais altas. Embora Milicevic et al. (2007) tenham observado diminuição da estabilidade térmica já com a dose de 50 kGy, neste trabalho, o PCL e a blenda apresentaram redução na estabilidade térmica, entretanto, o PLLA apresentou efeito contrário ao discutido pelos autores.

FIGURA 7.8 - Curvas TG para os homopolímeros PCL I) não irradiado e II) irradiado com 100 kGy; PLLA III) não irradiado e IV) irradiado com 100 kGy; e blenda PCL:PLLA 20:80 V) não irradiado e VI) irradiado com 100 kGy

As curvas TG obtidas em atmosfera dinâmica de ar seco das amostras não irradiadas do PCL, do PLLA, da blenda PCL:PLLA 20:80 em massa, da fibra de coco verde como recebida, dos compósitos com 5% e com 10% de fibra de coco não tratada, são mostradas na FIG. 7.9. A fibra de coco é menos estável termicamente que os polímeros e que a blenda. A perda de massa inicial se referiu à água presente nas fibras. Assim, a presença das fibras de coco diminuiu a estabilidade térmica das blendas, e seguiu diminuindo com o aumento da adição das fibras. Ou seja, o compósito tem uma

estabilidade térmica menor. O comportamento da degradação térmica dos compósitos se assemelhou ao da blenda do início do processo até aproximadamente 380 °C. O próximo evento, que ocorreu em temperaturas superiores, sofreu interferência da fibra, observado pela quantidade mais alta de massa para o compósito mais rico em fibra. Provavelmente esteja relacionado com a formação do resíduo carbonáceo que se decompõe em temperaturas mais elevadas. Ruseckaite e Jiménez (2003) citaram que, já que a degradação térmica da celulose ocorre em temperaturas inferiores à do PCL, semelhantemente ao observado neste trabalho, duas interações principais podem ser assumidas: no estado sólido, entre o carvão formado durante a degradação da celulose e PCL; e sólido-gasoso, entre o PCL e os gases formados na degradação da celulose.

FIGURA 7.9 - Curvas TG para as amostras não irradiadas do PCL (I), do PLLA (II), blenda PCL:PLLA 20:80 (III), fibra de coco como recebida (IV), compósitos com 5% de fibra não tratada (V) e com 10% (VI), em atmosfera dinâmica de ar seco e razão de aquecimento de 20°C min⁻¹

No estado sólido, podem ocorrer interações do tipo ligações de hidrogênio entre o grupo hidroxila da celulose e o grupo carbonila do PCL. Estas interações retardam a reação de desidratação, que ocorre em temperaturas inferiores à da despolimerização. A interação de hidrogênio decresce com o andamento da degradação, porém, o carvão e os gases formados na degradação da celulose (predominantemente CO₂, CO e aldeídos) podem interagir com o PCL sólido. Por outro lado, o carvão formado durante a degradação

da celulose pode agir como um estabilizante térmico para o PCL. Já a adição de fibras lignocelulósicas diminuiu a estabilidade térmica do PCL, concordando com o observado neste trabalho. Segundo Ruseckaite e Jiménez (2003), isto implica na redução da temperatura de processamento para evitar a degradação térmica do PCL. Por outro lado, a mistura do PCL (ou polímeros biodegradáveis) com materiais lignocelulósicos pode ser favorável economicamente para reciclagem devido à energia baixa necessária para promover a pirólise completa.

Milicevic et al. (2007) citaram que, algumas aplicações e o processamento de polímeros requerem propriedades térmicas elevadas, tais como, estabilidade térmica e resistência à fusão. A degradação térmica do PLLA é ditada pelos grupos terminais OH que atacam a cadeia principal. Em cada uma destas reações, o grupo OH se regenera e o processo continua. Os produtos finais da degradação térmica do PLLA são oligômeros cíclicos, lactídeos, acetaldeídos e monóxido de carbono. Então, a irradiação tem uma influência importante na massa molar e, portanto, sobre a estabilidade térmica do PLLA. Os autores atribuíram a redução da massa molar induzida pela radiação ionizante como consequência das cadeias de PLLA se tornarem mais flexíveis/móveis e, desta forma, termicamente menos estáveis.

Ruseckaite e Jiménez (2003) citaram que a degradação da celulose ocorre com duas reações que competem: perda de água e despolimerização. A primeira reação transcorre formando carvão, CO₂, CO, H₂O e outros elementos voláteis (aldeídos) com a cisão interna do anel da unidade de glicose das cadeias da celulose. A segunda reação é iniciada pela despolimerização em temperaturas altas produzindo CO₂, CO, produtos líquidos e carvão. Estes produtos podem influenciar a degradação do co-componente na mistura celulose-polímero. Eles mencionaram que é esperada uma interação mútua dos processos de degradação da celulose e do polímero, podendo ocorrer diminuição ou aumento tanto da temperatura quanto da quantidade de produtos de degradação dependendo dos polímeros envolvidos. O conhecimento do comportamento térmico de misturas de materiais lignocelulósicos e polímeros biodegradáveis é importante não só do ponto de vista da reciclagem, mas também do processamento.

Na FIG. 7.10 são mostradas as curvas TG das blendas PCL:PLLA 20:80 em massa não irradiadas e irradiadas com EB com doses de 20 kGy, 50 kGy e 100 kGy. Pôde ser observada uma tendência de redução das temperaturas do processo de degradação térmica com as doses até 50 kGy. A amostra irradiada com 100 kGy começou a perder massa na mesma temperatura que as outras amostras, porém o término das reações ocorreu

em temperatura mais alta, provavelmente devido à reticulação do PCL que ocorre em torno de 100 kGy conforme foi observado no ensaio de fração gel, discutido no Capítulo 9.

FIGURA 7.10 - Curvas TG obtidas em atmosfera dinâmica de ar para a blenda PCL:PLLA 20:80 em massa: I) não irradiado, e irradiado com II) 20 kGy, III) 50 kGy e IV) 100 kGy

Foi possível observar na FIG. 7.11 que a presença da fibra de coco pareceu não influenciar a curva de degradação térmica da blenda. Observou-se que o aumento da dose de radiação promoveu uma pequena redução da temperatura do processo de degradação térmica do compósito.

Na TAB. 7.5 encontram-se os valores do início da degradação térmica das blendas e compósitos com 10% de fibra de coco. Considera-se o início da degradação a temperatura máxima na qual a dm/dt é igual a zero, $T_{DTG}^{máx}$.

Não foi possível observar a influência da dose de radiação na estabilidade térmica das blendas irradiadas no intervalo de dose estudado. A adição de fibra de coco pareceu não influenciar significativamente a estabilidade térmica dos compósitos não irradiado e irradiados até 100 kGy.

FIGURA 7.11 – Curvas TG obtidas em atmosfera dinâmica de ar para a o compósito PCL:PLLA 20:80 com 10% de fibra de coco em massa: I) não irradiado, e irradiado com II) 10 kGy, III) 20 kGy, IV) 50 kGy, V) 100 kGy e VI) 180 kGy

TABELA 7.5 – Valores da $T_{DTG}^{m\acute{a}x}$ ($dm/dt=0$) da blenda PCL:PLLA 20:80 e do compósito contendo 10% de fibra de coco, não irradiados e irradiados

Amostra	Dose (kGy)	$T_{DTG}^{m\acute{a}x}$ (°C)
Blenda PCL:PLLA 20:80	0	254
	20	252
	50	249
	100	255
Compósito contendo 10% de fibra de coco	0	259
	10	259
	20	258
	50	253
	100	253
	180	247

7.3.2 Propriedades termomecânicas

7.3.2.1 Ensaio dinâmico-mecânico

Conforme citado por Sperling (1992), durante as medidas do ensaio dinâmico mecânico a amostra é submetida a deformações de pequenas amplitudes de modo cíclico. As moléculas perturbadas desta maneira armazenam parte da energia compartilhada elasticamente e dissipam uma parte normalmente na forma de calor. A grandeza E' , módulo de Young de armazenamento, é uma medida da energia armazenada elasticamente, enquanto E'' , módulo Young de perda, é uma medida da energia perdida como calor.

A razão adimensional entre a energia perdida por ciclo, E'' , pela energia máxima estocada por ciclo (e , portanto, totalmente recuperável) é denominada amortecimento, atrito interno ou tangente de perda $\tan\delta$, sendo δ o ângulo entre os componentes em fase e fora de fase do movimento cíclico:

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'} \quad (7.1)$$

Os valores máximos em E'' e $\tan\delta$ são usados às vezes para a definição da T_g , que também é chamada transição alfa, que ocorre na temperatura T_α . A alta sensibilidade da técnica DMA permite eventualmente a observação de outras transições sub-vítreas, também associadas com movimentos moleculares. Assim, a transição beta (ocorre na temperatura T_β) é frequentemente associada à relaxação de grupos laterais presos à cadeia principal, enquanto a transição gama (ocorre na temperatura T_γ) acontece em temperaturas muito baixas, com o polímero no estado vítreo, e se refere ao movimento ou relaxação de pequenos grupos laterais, impurezas diluentes e grupos terminais (Canevarolo, 2004). De acordo com Menard (1999), o aquecimento de um polímero previamente resfriado até temperaturas muito baixas, em que as moléculas estão fortemente comprimidas, pode levar a amostra primeiramente a uma transição no estado sólido (transição delta, que ocorre na temperatura T_δ). À medida em que o material é aquecido e se expande, o volume livre aumenta de modo que podem ocorrer movimentos de ligações localizadas (dobradura e extensão) e de cadeias laterais. Esta é a transição gama (ocorre na temperatura T_γ) que pode também envolver associações com moléculas de água. Com o contínuo aumento da temperatura e do volume livre, as cadeias laterais inteiras e grupos localizados de 4-8 átomos da cadeia principal passam a ter espaço suficiente para se mover. Esta é a temperatura da transição beta (T_β). A continuação do aquecimento faz com que o polímero

atinja a transição vítrea (T_g), onde a parte amorfa das cadeias começa a sofrer movimentos em larga escala. A porção da molécula excitada pode conter de 10 a 50 átomos, ou mais. Uma descrição clássica desta transição diz que a região amorfa começa a amolecer. A temperatura e a frequência do amolecimento facilitam no estabelecimento das condições de uso dos materiais.

Segundo Ehrenstein et al. (2004) quando a escala de tempo do movimento molecular coincide com a deformação mecânica, cada oscilação é convertida para a fricção interna máxima possível e ocorre deformação não elástica. O módulo de perda, E'' , também atinge um valor máximo. Na região de transição vítrea, durante o aquecimento, E' sofre redução para um nível de um milésimo a dez milésimos do seu valor inicial. Por causa do fator de perda ser a razão entre os módulos de perda e de armazenamento, a queda no módulo de armazenamento suprime inicialmente o aumento do fator de perda. A temperatura na qual o fator de perda atinge o máximo é, portanto, mais alta que a temperatura do valor máximo do módulo de perda. Sperling (1992) citou que as grandezas E'' e $\tan\delta$ apresentam valores máximos na T_g e na curva do E'' aparece um pico atribuído à transição β . Já que a maioria das noções da transição vítreo-elástico se baseia no comportamento de amolecimento, os métodos mecânicos fornecem uma determinação mais direta das temperaturas de transições. Conforme citado por Elias (1997), o módulo de elasticidade depende das mobilidades dos segmentos de cadeia e então da temperatura de ensaio com relação à T_g do polímero. O aumento de E' acima da T_g para a amostra amorfa indica que ocorre cristalização a frio durante a medida. Os polímeros semi-cristalinos possuem somente poucos domínios amorfos. Seu módulo de elasticidade não decresce tão bruscamente na T_g como ocorre em polímeros amorfos. Os domínios cristalinos atuam como reticulações físicas que restringem a mobilidade dos segmentos nos cristalitos. Por isso, o módulo de polímeros semi-cristalinos é muito mais alto do que os de polímeros amorfos de mesma constituição.

Na FIG. 7.12 são mostradas as curvas de variação dos módulos dinâmicos E' , E'' e $\tan\delta$ versus a temperatura do PLLA extrudado. Foi possível observar que o $\tan\delta$ atingiu o valor máximo em 67 °C correspondendo à T_g do PLLA. Foi possível observar o pico da transição β em -114 °C.

FIGURA 7.12–Variação dos módulos dinâmicos E' , E'' e do $\tan\delta$ do PLLA extrudado, em função da temperatura

Na FIG. 7.13 são mostradas as curvas de variação dos módulos dinâmicos E' , E'' e $\tan\delta$ versus a temperatura do PLLA *annealed*. Foi possível observar que o $\tan\delta$ atingiu o valor máximo em 74 °C correspondendo à T_g do PLLA.

Quando comparado ao PLLA extrudado, foi possível observar um aumento da T_g e neste ensaio prosseguiu até a temperatura de fusão do PLLA. Provavelmente a cristalinidade mais alta obtida do processo térmico de *annealing* forneceu ao PLLA maior resistência às tensões de deformação impostas. Não foi possível observar o pico da transição β .

Na FIG. 7.14 são mostradas as curvas de variação dos módulos dinâmicos E' , E'' e $\tan\delta$ versus a temperatura do PCL extrudado. Foi possível observar que o $\tan\delta$ atingiu o valor máximo em -53 °C correspondendo à T_g do PCL. Foi possível observar os picos da transição γ em -143 °C e da transição β em -104 °C.

FIGURA 7.13–Variação dos módulos dinâmicos E' , E'' e do $\tan \delta$ do PLLA recozido, em função da temperatura

FIGURA 7.14 –Variação dos módulos dinâmicos E' , E'' e do $\tan \delta$ do PCL extrudado, em função da temperatura

Na FIG. 7.15 são mostradas as curvas de variação dos módulos dinâmicos E' , E'' e $\tan \delta$ versus a temperatura do PCL:PLLA 20:80 em massa extrudado. Foi possível

observar que o $\tan\delta$ atingiu o valor máximo em -53°C correspondendo à T_g do PCL. Foi possível observar os picos da transição γ em -143°C e da transição β em -104°C do PCL. Foi possível observar que o $\tan\delta$ atingiu o valor máximo em 67°C correspondendo à T_g do PLLA, e o pico da transição β em -114°C . E' sofreu redução brusca quando se aproximou da temperatura de fusão do PCL e de transição vítrea do PLLA, e passou por um aumento dando continuidade ao ensaio. Este aumento provavelmente está relacionado ao rearranjo cristalino do PLLA que se encontrava na forma amorfa. De acordo com Celli e Scandola (1992), o aumento abrupto da E' acima de 80°C refletiu um aumento repentino da rigidez do material e indicou que acima da T_g as cadeias poliméricas adquiriram mobilidade suficiente para cristalizar durante o ensaio dinâmico-mecânico.

FIGURA 7.15–Variação dos módulos dinâmicos E' , E'' e do $\tan\delta$ da blenda PCL:PLLA extrudada, em função da temperatura

Na FIG. 7.16 são mostradas as curvas de variação dos módulos dinâmicos E' , E'' e $\tan\delta$ versus a temperatura da blenda PCL:PLLA 20:80 em massa recozido, após tratamento térmico (recozimento). Foi possível observar que a $\tan\delta$ atingiu valor máximo em -51°C correspondendo à T_g do PCL. Foi possível observar que a $\tan\delta$ atingiu o valor máximo em 71°C correspondendo à T_g do PLLA, e o pico referente à transição β em -63°C .

FIGURA 7.16 –Variação dos módulos dinâmicos E' , E'' e do $\tan\delta$ da blenda PCL:PLLA recozida (*annealed*) em função da temperatura

Na FIG. 7.17 são mostradas as curvas de variação dos módulos dinâmicos E' , E'' e $\tan\delta$ versus a temperatura do compósito contendo 10% de fibra de coco, extrudado. Foi possível observar que o $\tan\delta$ atingiu o valor máximo em $-54\text{ }^{\circ}\text{C}$ correspondendo à T_g do PCL. Observou-se também que o $\tan\delta$ atingiu o valor máximo em $66\text{ }^{\circ}\text{C}$ correspondendo à T_g do PLLA, e o pico da transição β em $-54\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Na FIG. 7.18 são mostradas as curvas de variação dos módulos dinâmicos E' , E'' e $\tan\delta$ versus a temperatura do compósito contendo 10% de fibra de coco, recozido. Foi possível observar que o $\tan\delta$ atingiu o valor máximo em $-59\text{ }^{\circ}\text{C}$ correspondendo à T_g do PCL, e não observou-se o pico referente à transição β do PCL. Aumentando-se a temperatura, observou-se que o $\tan\delta$ atingiu outro valor máximo em $73\text{ }^{\circ}\text{C}$ correspondendo à T_g do PLLA.

FIGURA 7.17 –Variação dos módulos dinâmicos E' , E'' e do $\tan\delta$ do compósito PCL:PLLA contendo 10% de fibra, extrudado, em função da temperatura

FIGURA 7.18 –Variação dos módulos dinâmicos E' , E'' e do $\tan\delta$ do compósito PCL:PLLA contendo 10% de fibra, *annealed*, em função da temperatura

Tanto a presença do PLLA quanto da fibra de coco não afetaram significativamente a T_g do PCL das amostras extrudadas. A transição β sofreu aumento da

temperatura com o tratamento térmico e com a adição da fibra de coco. Observou-se pequeno decréscimo da T_g do PCL com o tratamento térmico das blendas e do compósito contendo 10% de fibra. A presença do PCL e da fibra de coco não afetou significativamente a T_g do PLLA. Já o tratamento térmico provocou um leve aumento da T_g do PLLA em todas as amostras ensaiadas.

Ehrenstein et al. (2004) citaram que quando se faz o *annealing* de materiais semi-cristalinos aumenta sua cristalinidade. Este aumento se manifesta no módulo. Os autores observaram que houve um aumento da temperatura de transição vítrea. Acima da temperatura de *annealing*, o módulo retorna ao nível da amostra não recozida devido ao início da fusão dos cristalitos menos estáveis formados na temperatura de *annealing*. Geralmente, a temperatura de E''_{max} em uma frequência de 1Hz corresponde à temperatura do ponto médio observado por DSC. O $\tan \delta$ não difere mais do que $\pm 4^\circ\text{C}$ do que a temperatura de transição vítrea observada por DSC.

7.3.2.2 Ensaios termomecânicos, TMA

A técnica de TMA foi utilizada neste estudo para complementar as informações obtidas por outras técnicas termoanalíticas, por exemplo, a caracterização por DMA das amostras irradiadas. Conforme relatado por Ehrenstein et al. (2004), as informações sobre o estado real da amostra podem ser obtidas durante a fase de aquecimento, incluindo sua história térmica e mecânica. Quando os termoplásticos sofrem amolecimento, especialmente acima da temperatura de transição vítrea, orientações e estresses podem sofrer relaxamento. Como resultados podem ocorrer processos de pós-cristalização e recristalização. Por outro lado a amostra pode deformar sob uma força aplicada de ensaio.

Segundo Hedvig (1972) quando um polímero é aquecido partindo de temperaturas muito baixas, suas propriedades mecânicas, térmicas e dielétricas exibem alterações significativas em certos intervalos de temperatura referidos como regiões de dispersão. As mudanças mais abruptas são observadas na temperatura de transição vítrea onde o material rígido e vítreo se torna viscoelástico.

Nas FIG. 7.19, FIG. 7.20 e FIG. 7.21 são mostrados as curvas das propriedades termomecânicas versus a temperatura do PCL, do PLLA, e da blenda PCL:PLLA 20:80 em massa, respectivamente, obtidas por TMA.

Na FIG. 7.19 (I) observou-se que o PCL não irradiado começou a sofrer deformação na temperatura próxima a 50°C devido ao processo de fusão. A inclinação dos

segmentos de reta dos eventos a partir de 65 °C, diminuiu com o aumento da dose de radiação, indicando que as ligações cruzadas promovidas pela radiação provocaram uma alteração na taxa de deformação. Adicionalmente, observou-se que apenas a amostra irradiada com 10 kGy apresentou comportamento semelhante ao PCL não irradiado, porém com taxa menor. As demais amostras irradiadas apresentaram variações no comportamento do terceiro segmento, acima de 85 °C, decorrentes do processo de reticulação que ocorreu na fase amorfa do polímero, conforme esperado a partir dos dados obtidos na determinação da fração gel e estudos de cristalinidade. Vale destacar que todas as amostras sofreram ruptura durante os experimentos, tendo perdido completamente sua resistência mecânica.

FIGURA 7.19 – Curvas termomecânicas de PCL irradiado com EB: I) 0 kGy, II) 10 kGy, III) 20 kGy, IV) 50 kGy, V) 100 kGy, VI) 180 kGy e VII) 200 kGy

O PLLA não irradiado, FIG. 7.20, apresentou uma região de deformação que iniciou em cerca de 75 °C, associada à transição vítrea e outra acima de 180 °C relacionada ao processo de fusão. A temperatura que ocorreu a transição vítrea, obtida pela intersecção das tangentes (T_{onset}) dos dois primeiros segmentos da curva TMA sofreu diminuição com o aumento da dose de radiação. Da mesma forma, se observou este efeito na temperatura de fusão. A taxa de deformação aumenta com o aumento da dose de radiação. A amostra irradiada com dose de 180 kGy não apresentou deformação significativa no intervalo de

temperatura correspondente à fusão. Isto sugere que a amostra é predominantemente amorfa e não sofreu cristalização a frio durante o aquecimento.

FIGURA 7.20 – Curvas termomecânicas de PLLA irradiado com EB: I) 0 kGy, II) 10 kGy, III) 20 kGy, IV) 50 kGy, V) 100 kGy e VI) 180 kGy

Pôde-se observar na FIG. 7.21 (I) que o PCL influenciou o comportamento termomecânico do PLLA, diminuindo a taxa e a intensidade da deformação medida no intervalo correspondente à temperatura de transição vítrea. Observou-se também alteração da temperatura inicial do evento (60 °C) devido à coincidência dos eventos de fusão do PCL e T_g do PLLA na blenda (PLLA:PCL 80:20). O segundo processo de deformação correspondeu ao processo de fusão do PLLA. Observou-se aumento da taxa de deformação com o aumento da dose de radiação, semelhante ao observado na FIG. 7.19. Por outro lado, a blenda irradiada com 180 kGy apresentou sinal significativo na temperatura de fusão do PLLA, indicando a ocorrência de cristalização durante o aquecimento.

FIGURA 7.21 – Curvas termomecânicas de PCL:PLLA 20:80 em massa, irradiado com EB: I) 0 kGy, II) 10 kGy, III) 20 kGy, IV) 50 kGy, V) 100 kGy e VI) 180 kGy

Nas FIG. 7.22 a FIG. 7.25 é mostrada a influência da adição de fibra não tratada quimicamente e acetilada, e a dose de radiação na blenda PCL:PLLA 20:80 em massa no comportamento termomecânico das amostras. A presença das fibras acetilada ou não tratadas quimicamente não afetou significativamente este comportamento. As variações da intensidade dos sinais, principalmente de 60 °C a 110 °C, fusão do PCL e transição vítrea do PLLA, podem estar relacionadas com o número de etapas para o processamento de preparação dos compósitos.

FIGURA 7.22 – Curvas termomecânicas de compósito com 5% em massa de fibra não tratada, irradiado com EB: I) 0 kGy, II) 10 kGy, III) 20 kGy, IV) 50 kGy, V) 100 kGy e VI) 180 kGy

FIGURA 7.23 – Curvas termomecânicas de compósito com 10% em massa de fibra não tratada, irradiado com EB: I) 0 kGy, II) 10 kGy, III) 20 kGy, IV) 50 kGy, V) 100 kGy e VI) 180 kGy

FIGURA 7.24 – Curvas termomecânicas de compósito com 5% em massa de fibra acetilada, irradiado com EB: I) 0 kGy, II) 10 kGy, III) 20 kGy, IV) 50 kGy, V) 100 kGy e VI) 180 kGy

FIGURA 7.25 – Curvas termomecânicas de compósito com 10% em massa de fibra acetilada, irradiado com EB: I) 0 kGy, II) 10 kGy, III) 20 kGy, IV) 50 kGy, V) 100 kGy e VI) 180 kGy

7.3.3 Estudo da cinética de degradação

Chartoff (1997) citou que tem sido estudada a influência de substituintes (R_1 e R_2) na degradação de poli- α -ésteres, - (O-CR₁R₂-CO)_n. No caso de poli- α -ésteres mais simples ($R_1=R_2=H$ ou CH_3), a decomposição térmica entre 250°C e 400°C é consistente com um processo de intercambio intramolecular do éster, resultando principalmente na produção de glicolídeo e glicolídeos substituídos. Estas reações são caracterizadas por reações cinéticas de primeira ordem, relacionadas tanto à formação de material volátil quanto à diminuição da massa molar. Além do mais, em cada caso foi encontrado um valor alto e negativo de entropia de ativação, com valor baixo do fator de frequência e da energia de ativação. As magnitudes desses parâmetros indicam um processo envolvendo um grau elevado de ordem estérica no estado de transição da etapa de controle da taxa de reação.

A dependência das alterações macroscópicas com o tempo, ou sua cinética, poderia ser descrita pela termodinâmica irreversível Wunderlich (1997). A cinética de reação está baseada nos encontros efetivos dos pares de reação (A e B) para gerar os produtos (C e D) em uma reação bimolecular.

Com a equação da cinética da taxa de reação baseada neste mecanismo:

$$-d[A]/dt = -d[B]/dt = d[C]/dt = d[D]/dt = k[A][B] \quad (7.3)$$

em que os termos entre colchetes representam as concentrações em unidades aplicáveis e k é a constante específica da taxa de reação,

$$-d[A]/dt = k[A]^n \quad (7.4)$$

e n é a ordem de reação.

A equação de Arrhenius considera que, alterando a temperatura, muda a constante da taxa de reação

$$k = Ae^{-E_a/(RT)} \quad (7.5)$$

sendo que E_a é a energia de ativação de Arrhenius e A é o fator pré exponencial. Por meio da reta do gráfico do logaritmo da constante da taxa de reação versus $1/T$, obtém-se da tangente, $-E_a/R$ e A é o ponto que intercepta o eixo y .

Os métodos de análise térmica frequentemente são utilizados para a determinação dos processos de degradação que ocorrem durante o aquecimento

progressivo de um polímero ou um material polimérico bem como para a avaliação dos parâmetros cinéticos de cada etapa de degradação. Os parâmetros cinéticos podem estar relacionados com a estabilidade térmica ou termo-oxidativa do material investigado e/ou pode ser usado para a previsão do comportamento de degradação do material sob várias condições (outras razões de aquecimento além das utilizadas para a avaliação dos parâmetros cinéticos; condições isotérmicas).

Nas FIG. 7.26 e FIG. 7.28 são mostradas as curvas TG do compósito contendo 10% de fibra de coco, não irradiado, e irradiado com EB com dose de radiação de 180 kGy, respectivamente.

Nas FIG. 7.27 e FIG. 7.29 são mostrados os gráficos de log da razão de aquecimento versus o inverso da temperatura absoluta e $G(x)$ versus o tempo reduzido, utilizados pelo programa do equipamento para a determinação dos parâmetros cinéticos da degradação térmica, que utiliza o método de Ozawa (1965), do compósito contendo 10% de fibra de coco, não irradiado, e irradiado com EB com dose de radiação de 180 kGy, respectivamente.

FIGURA 7.26 – Curvas TG com razões de aquecimento de $2,5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ do compósito contendo 10% de fibra de coco, não irradiado

FIGURA 7.27 – Gráficos utilizados pelo programa para a determinação dos parâmetros cinéticos da degradação térmica do compósito contendo 10% de fibra de coco, não irradiado

O paralelismo das retas observado nas FIG. 7.27 e FIG. 7.29 indicou que o método de determinação da cinética de degradação utilizado pelo programa do equipamento pôde ser aplicado para este estudo.

Na TAB. 7.6 estão listados os valores dos parâmetros cinéticos encontrados para a blenda PCL:PLLA 20: 80 em massa e dos compósitos contendo 5% e 10% de fibra de coco verde.

FIGURA 7.28 – Curvas TG com razões de aquecimento de 2,5 °C min⁻¹; 5 °C min⁻¹; 10 °C min⁻¹ e 20 °C min⁻¹ do compósito contendo 10% de fibra de coco, irradiado com EB com dose de radiação de 180 kGy

TABELA 7.6 – Valores dos parâmetros da cinética de degradação da blenda PCL:PLLA e dos compósitos com 5% e 10% de fibra de coco, não irradiados e irradiados

Amostra	Dose kGy)	Energia Cinética (kJ mol ⁻¹)	Desvio	Ordem	Fator de frequência (min ⁻¹)
Blenda PCL:PLLA 20:80	0	127,8	6,1	0,3	2,70 X 10 ⁹
	20	112,4	8,2	0,4	1,93 X 10 ⁸
	50	129,7	7,4	0,6	5,50 X 10 ⁹
	100	148,2	9,8	0,5	1,14 X 10 ¹¹
Compósito com 5% de fibra	0	179,8	3,6	0,9	6,55 X 10 ¹³
	10	140,3	4,8	0,5	3,33 X 10 ¹⁰
	20	169,2	5,3	0,7	8,48 X 10 ¹²
	50	194,9	5,1	0,9	1,14 X 10 ¹⁵
	100	166,8	5,5	0,8	5,27 X 10 ¹²
	180	152,8	8,2	0,6	3,44 X 10 ¹¹
Compósito com 10% de fibra	0	142,0	2,8	0,6	5,92 X 10 ¹⁰
	10	134,6	4,8	0,5	1,18 X 10 ¹⁰
	20	119,7	7,2	0,5	8,03 X 10 ⁸
	50	146,0	2,2	0,8	1,24 X 10 ¹¹
	100	135,3	10,0	0,8	1,77 X 10 ¹⁰
	180	150,9	4,2	1,0	3,52 X 10 ¹¹

FIGURA 7.29 – Gráficos utilizados pelo programa para a determinação dos parâmetros cinéticos da degradação térmica do compósito contendo 10% de fibra de coco, irradiado com EB com dose de radiação de 180 kGy

Embora o método de cálculo seja aplicável ao material em estudo, não foi possível observar uma tendência do comportamento com relação à dose de radiação ou incorporação de fibra. Parece estar relacionado à heterogeneidade das amostras utilizadas nos ensaios.

7.4 CONCLUSÃO

A semelhança entre o comportamento termomecânico da blenda PCL:PLLA e do compósito PCL:PLLA:fibra permitiu afirmar que a presença da fibra acetilada ou não tratada quimicamente não interferiu significativamente nesta propriedade. Por outro lado, a fibra atuou como agente nucleante promovendo aumento da entalpia de cristalização/fusão do PLLA no compósito em relação aos valores experimentais da blenda. Adicionalmente, a dose de radiação absorvida pelas amostras promoveu alterações de intensidade e de taxa de

deformação no intervalo de temperatura da transição vítrea do PLLA. A taxa de deformação e a intensidade do sinal medido por TMA no intervalo de temperatura de fusão do PCL sofreram aumento com o aumento da dose de radiação. O efeito da radiação sobre a transição vítrea e sobre a fusão do PLLA apresentou comportamento oposto, confirmando a redução da cristalinidade observada por DSC. Os compósitos apresentaram comportamento semelhante ao do PLLA, indicando que a presença da fibra não prejudica o desempenho da blenda. A dose de radiação interferiu no processo da decomposição térmica das blendas e seus homopolímeros. A diminuição da estabilidade térmica promovida pela adição das fibras favoreceu o processamento de degradação e descarte dos compósitos em relação ao comportamento da blenda isenta de fibras. O modelo proposto na literatura para o cálculo da fração de unidades danificadas pela radiação na fase cristalina não permitiu obter resultados conclusivos para o PLLA estudado neste trabalho. Algumas variações encontradas se deveram provavelmente à heterogeneidade das amostras e à origem natural das fibras de coco.

As cisões ou reticulações promovidas pela radiação ionizante se realizam por meio dos radicais poliméricos gerados da interação da radiação ionizante e o polímero. Os radicais formados durante a irradiação dos homopolímeros de PCL e de PLLA, e de sua blenda 50:50 foi abordado no Capítulo que segue.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BUDRUGEAC, P. Some methodological problems concerning the kinetic analysis of non-isothermal data for thermal and thermo-oxidative degradation of polymers and polymeric materials. *Polymer Degradation and Stability*, v. 89, p. 265-273, 2005.

CANEVAROLO, S.V. Análise térmica dinâmico-mecânica. In: CANEVAROLO, S.V. (Ed.). *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, São Paulo, SP: Artliber, 2004. p. 268-284.

CELLI, A.; SCANDOLA, M. Thermal properties and physical ageing of poly(L-lactic acid). *Polymer*, v. 33, n. 13, p. 2699-2703, 1992.

CHARTOFF R.P. Thermoplastic Polymers. In: TURI, E.A. (Ed.). *Thermal Characterization of Polymeric Materials*. Academic, 2nd, 1997. v. 1, p. 205-482.

DELL'ERBA, R.; GROENINCKX, G.; MAGLIO, G.; MALINCONICO, M.; MIGLIOZZI, A. Miscible polymer blends of semicrystalline biocompatible components: thermal properties and phase morphology analysis of PLLA/PCL blends. *Polymer*, v. 42, p. 7831-7840, 2001.

EHRENSTEIN, G. W.; RIEDEL, G.; TRAWIEL, P. *Thermal Analysis of plastics – Theory and Practice*. Munich, Germany, Carl Hanser Verlag, 2004.

ELIAS, H.G. *An Introduction to Polymer Science*. VCH Publishers, Inc., 1997.

HALE, A.; BAIR, H.E. Thermoplastic Polymer Blends and Block Copolymers. In: TURI, E.A. (Ed.). *Thermal Characterization of Polymeric Materials*. Academic, 2nd, 1997. v 1, p. 205-482.

HEDVIG, P. *Molecular Mobilities in Polymers*. In: DOLE, M. (Ed.). The Radiation Chemistry of Macromolecules. New York e London: Academic, 1972. v. I.

JAFFE, M.; MENCZEL, J. D.; BESSEY, W. E. Fibers. In: TURI E.A. (Ed.). *Thermal Characterization of Polymeric Materials*. Academic, 2nd, 1997. p. 1928.

KAMMER, H.W.; KUMMERLOWE, C. Poly (ϵ -caprolactone) Comprising Blends - Phase Behavior and Thermal Properties. In: FINLAYSON, K. (Ed.). *Advances in Polymer Blends and Alloys Technology*, USA: Technomic, 1994. v. 5, p. 132-160.

KANTOĞLU, Ö.; GÜVEN, O. Radiation induced crystallinity damage in poly(L-lactic acid). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 197, p. 259-264, 2002.

KEYSER, R.M.; TSUJI, K.; WILLIAMS, F. ESR and Optical Studies of Trapped Electrons in Glasses and Polymers. In: DOLE, M. (Ed.). *The Radiation Chemistry of Macromolecules*. New York e London: Academic, 1972. v. I.

LEE, S.-H.; OHKITA, T.; KITAGAWA, K. Eco-composite from poly (L-lactic acid) and bamboo fiber. *Holzforschung*, v. 58, p. 529-536, 2004.

LOO, S.C.; OOI, C.P.; BOEY, F.Y.C. Degradation of poly(lactide-co-glycolide) (PGLA) and poly(L-lactide) (PLLA) by electron beam radiation. *Biomaterials*, v. 26, p. 1359-1367, 2005.

MACHADO, L.D.B.; MATOS, J.R. Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial. In: S.V. CANEVAROLO (Ed.). *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo, SP: Artliber, 2004. p. 229-262.

MANO, J.F.; GÓMES RIBELLES, J.L.; SALMERÓN SANCHEZ, M. Glass transition dynamics and structural relaxation of PLLA studied by DSC: Influence of crystallinity. *Polymer*, v. 46, p. 8258-8265, 2005.

MENARD, K.P. *Dynamic mechanical analysis: a practical introduction*. CRC Press LLC, Florida, 1999. p. 95

MIGLIARESI, C.; DE LOLLIS, A.; FAMBRI, L.; COHN, D. The Effect of Thermal History on the Crystallinity of Different Molecular Weight PLLA Biodegradable Polymers. *Clinical Materials*, v. 8, p. 111-118, 1991.

MILICEVIC, D., TRIFUNOVIC, S., GALOVIC, S., SULJOVRUJIC, E. Thermal and crystallization behavior of gamma irradiated PLLA. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 76, p. 1376-1380, 2007.

OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 38, n. 11, p. 1881-1886, 1965.

RUSECKAITE, R.A.; JIMÉNEZ, A. Thermal degradation of mixtures of polycaprolactone with cellulose derivatives. *Polymer Degradation and Stability*, v. 81, p. 353-358, 2003.

SÖDERGARD, A.; STOLT, M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Progress in Polymer Science*, v. 27, p. 1123-1163, 2002.

SPERLING, L.H. *Introduction to Physical Polymer Science*, 2nd ed, John Wiley & Sons, USA (1992) p. 304-324.

TSUJI, H.; IKADA, Y. Blends of aliphatic polyesters. I. Physical properties and morphologies of solution-cast blends from poly (DL-lactide) and poly(ϵ -caprolactone). *Journal of Applied Polymer Science*. v. 60, p. 2367, 1996.

TURNER II, J.F.; RIGA, A.; O'CONNOR, A.; ZHANG, J.; COLLIS, J. Characterization of drawn and undrawn poly-L-lactide films by differential scanning calorimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 75, p. 257-268, 2004.

WANG, Y.; MANO, J.F. Role of thermal history on the thermal behavior of poly (L-lactic acid) studied by DSC and optical microscopy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 80, p. 171-175, 2005.

WUNDERLICH, B. The Basis of Thermal Analysis. In: TURI, E.A. (Ed.). *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic, 2nd, 1997. v. 1, p. 205-482.

YOSHII, F.; DARWIS, D.; MITOMO, H.; MAKUUCHI, K. Crosslinking of poly (ϵ -caprolactone) by radiation technique and its biodegradability. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 57, p. 417-420, 2000.

ZHU, G. XU; Q., QIN; R., YAN; H. LIANG, G. Effect of g-radiation on crystallization of polycaprolactone. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 74, p. 42-50, 2005.

8 RADICAIS LIVRES FORMADOS DURANTE A IRRADIAÇÃO

8.1 INTRODUÇÃO

Segundo Dole (1972), o desenvolvimento de polímeros sólidos utilizando a radiação é a base para a crescente lista de produtos industriais diferenciados. Jeschke e Schlick (2006) citaram que nas reações de aumento de cadeia e despolimerização ou como resultado de irradiações com alta energia (γ , feixe de elétrons) em polímeros ocorre formação de radicais orgânicos. A radiação ionizante pode produzir excitação eletrônica bem como, íons e também, radicais livres em estados excitados (Dole, 1972). A maioria das macromoléculas é sólida em temperatura ambiente (TA), a menos que a massa molar seja baixa. Assim os radicais livres podem ficar aprisionados em TA e suas reações serem convenientemente estudadas na escala de tempo. Os radicais livres são formados no início e nas etapas subsequentes da radiólise e, por isso, são extremamente importantes para a química das radiações de macromoléculas (Hedvig, 1972). Os processos de formação e transformação dos radicais podem ser estudados por ressonância paramagnética de elétrons (RPE). A análise do espectro obtido por esta técnica permite estudar experimentalmente a estrutura eletrônica de radicais. Segundo Hedvig (1972), no caso de polímeros irradiados, a aplicação da teoria é muito difícil visto que, geralmente, os espectros RPE são obtidos da fase sólida, onde sua estrutura exata é desconhecida. Em tais sistemas, o acoplamento hiperfino é causado tanto por interações isotrópicas quanto anisotrópicas, e é difícil de separar a contribuição de cada um destes fatores. As linhas do espectro RPE de polímeros sofrem alargamento devido às heterogeneidades do campo local que atuam sobre os elétrons desemparelhados e, desta forma, a resolução é baixa. Os polímeros são compostos normalmente por misturas de macromoléculas que possuem configurações estéricas diferentes. Assume-se que a vizinhança dos radicais gerados nestes sistemas não seja uniforme. Considerando-se que a interação hiperfina depende dos comprimentos e ângulos das ligações, conclui-se que as constantes de acoplamentos medidas são somente valores médios. Todas estas dificuldades mostram que, para um estudo bem sucedido da estrutura dos radicais poliméricos, é necessário conhecer algo sobre a estrutura física do polímero e sobre a estrutura eletrônica de segmentos de massa molar baixa de seis a oito ligações C-C onde o elétron desemparelhado está localizado. No estudo de sólidos poliméricos é mais indicado descrever seus estados eletrônicos em termos de orbitais cristalinos, do que de orbitais moleculares. Os orbitais moleculares são construídos por combinações lineares de

orbitais atômicos. Os átomos organizados em redes cristalinas podem ser arranjados em termos de orbitais cristalinos nos quais todos os elétrons na célula unitária da rede são levados em consideração. Este método funciona bem para sólidos onde a estrutura cristalina é conhecida. Nestes sistemas, os elétrons pertencem a todos os átomos da rede. Desta forma, um elétron desemparelhado deveria estar delocalizado em toda a célula unitária de um cristal. De maneira similar, em polímeros em que se espera a existência de pequenas regiões de ordem paracristalina, mesmo em suas regiões amorfas seria razoável considerar que radicais livres delocalizados fiquem aprisionados na célula unitária ou na pseudocélula do sistema (Hedvig, 1972). A recombinação térmica de íons positivos e elétrons aprisionados em sólidos irradiados deve ser regida por dois mecanismos distintos. No primeiro existe a possibilidade que um elétron aprisionado seja elevado à banda de condução e se mova livremente por um tempo determinado antes de sofrer recombinação ou novo aprisionamento. Pelo segundo mecanismo, o movimento de difusão do elétron aprisionado poderia determinar a velocidade do processo de recombinação (Keyser et al., 1972). O modelo de difusão da recombinação prevê a ordem de magnitude correta para a recombinação de íons em líquidos e estados vítreos, tendo sido demonstrado que a recombinação de elétrons aprisionados nas porções vítreas é determinada pela viscosidade do meio (Keyser et al., 1972). O fato de existir uma mudança considerável da viscosidade na região próxima à temperatura de transição vítrea já é bem conhecido, e uma taxa de decaimento com a viscosidade bem controlada de amostras vítreas deveria ser bastante sensível às variações pequenas de temperatura.

8.2 MÉTODOS

As análises por RPE foram feitas à temperatura ambiente e repetidas a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando-se o espectrômetro Bruker x-band, modelo EMX, frequência de microondas 9,508 GHz, 2,00 mW, amplitude 5,00 G (*Gauss*), centro do campo 3480 G, existente no Instituto de Física – USP. As amostras dos filmes dos homopolímeros de PLLA e PCL e da blenda PCL:PLLA 50:50 em massa foram cortadas com cerca de $1\text{ mm} \times 10\text{ mm}$. Cada amostra foi colocada em um tubo de quartzo adequado para medidas no espectrômetro RPE. Um conjunto de tubos foi selado a vácuo, de cerca de 10^{-3} mmHg , e o outro conjunto foi selado em presença de ar. Os tubos contendo as amostras foram irradiados com raios gama a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando-se banho de N_2 líquido.

As medidas do estudo de decaimento dos radicais foram realizadas logo após a irradiação. A retirada de cada amostra do banho de N_2 líquido para a primeira varredura foi

feita somente no instante da leitura, considerado como tempo zero. Após as medidas iniciais, as amostras foram mantidas em temperatura ambiente para as análises subsequentes. Foi utilizado o valor da altura do pico mais intenso de cada espectro e a sua intensidade foi acompanhada para cada amostra ao longo do tempo. Os valores dos resultados de cada amostra foram normalizados, utilizando-se o valor mais alto de cada série de medidas como unitário (igual a 1). As análises foram interrompidas nos casos de valores de medidas muito baixos (próximos ao ruído do equipamento) e de variação baixa das medidas com o passar do tempo.

8.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Södergard & Stolt (2002) e Chmielewski et al. (2005) observaram a formação de radicais livres tanto no PCL quanto no PLLA irradiados. Outros resultados encontrados por Mochizuki & Hirami (1997) indicam que a reticulação do homopolímero do PCL aumenta com o aumento da dose de radiação de alta energia aplicada. Por outro lado, a irradiação do homopolímero do PLLA causa predominantemente cisões na cadeia principal em doses abaixo de 250 kGy. O PLA degrada-se rapidamente durante o processo de moldagem, sendo que o PCL irradiado com 160 kGy no estado super-resfriado apresenta degradação mais alta do que o não irradiado (Utracki, 1989).

Os espectros RPE do homopolímero de PCL irradiado em vácuo e em ar medidos em -196°C são mostrados na FIG. 8.1 (A) e (B), respectivamente. O espectro da está de acordo com os resultados relatados por Rånby e Rabek (1977) e Ohrlander et al. (2000) que propuseram a estrutura de radicais alquil éter secundário ($-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}-\text{CO}-$) para o PCL. Os autores indicaram que o PCL irradiado em ar possui contribuições de, no mínimo, dois radicais. Utilizando-se a radiação de microondas de potência baixa, os autores verificaram a predominância de um espectro de cinco linhas com interação hiperfina em cerca de 21 G, atribuído à estrutura proposta. O valor encontrado para g , que corresponde ao acoplamento do sinal RPE do radical orgânico, foi de 2,0035, típico de radical orgânico com carbono central. Rånby e Rabek (1997) relataram que os espectros RPE de poliésteres alifáticos lineares irradiados com radiação gama em -196°C apresentam dois tipos de espectros. O primeiro, obtido em temperaturas baixas, é um espectro de seis linhas com meia-vida relativamente curta; a intensidade do sinal aumenta com o aumento de grupos metileno na cadeia polimérica. O segundo, um espectro bem resolvido de cinco linhas, é estável inclusive em temperatura ambiente.

FIGURA 8.1– Espectros RPE do PCL medidos em -196°C : A) irradiado em vácuo; B) irradiado em ar

A variação do espectro RPE com o aumento de temperatura é interpretado como resultado da alteração da conformação dos radicais poliméricos. Por outro lado, Nozawa (1970) encontrou um espectro de seis linhas na irradiação de poliésteres alifáticos medido em -196°C com interação hiperfina de 33 G. Este sinal RPE decaiu rapidamente com o aumento de temperatura, mostrando que foi gerado por um radical relativamente instável. Em temperatura ambiente, o espectro converte-se a um espectro de cinco linhas, muito próximo ao observado por Ohrlander et al. (2000) para o PCL em -196°C . Na FIG. 8.2 são mostrados os espectros RPE do PCL medidos em temperatura ambiente, irradiados em vácuo e em ar, respectivamente.

FIGURA 8.2 – Espectros RPE do PCL medidos em temperatura ambiente: A) irradiado em vácuo, B) irradiado em ar

De acordo com Nozawa (1970), a interação hiperfina foi de 22-25 G, dependendo dos grupos CH_2 presentes nas subunidades monoméricas. Neste trabalho, foi observado um espectro bem resolvido de quatro linhas, FIG. 8.2, embora o espectro observado na literatura em temperatura ambiente possua cinco linhas. Os espectros RPE do homopolímero de PCL irradiado em vácuo e em ar medidos em TA são mostrados na FIG. 8.2. Todos os radicais observados em -196°C desapareceram em TA e outros radicais se formaram tanto em vácuo como em ar. Pôde ser observado um espectro de quatro linhas e o oxigênio do ar não participou das reações de recombinação.

Os espectros RPE do PLLA irradiado em vácuo e em ar e medidos em -196°C são mostrados na FIG. 8.3 . Foi possível observar nos espectros obtidos em -196°C que a presença do ar afetou na formação de radicais.

FIGURA 8.3 – Espectros RPE do PLLA medidos em -196°C : A) irradiado em vácuo; B) irradiado em ar

Os espectros RPE do PLLA irradiado em vácuo e em ar e medidos em TA são mostrados na FIG. 8.4.

FIGURA 8.4 – Espectros RPE do PLLA medidos em temperature ambiente: A) irradiado em vácuo, B) irradiado em ar

Kantoğlu *et al* (1995) propuseram a formação do seguinte radical do PLLA irradiado com raios gama, medido em -196°C :

FIGURA 8.5 – Representação da formação de radical no PLLA irradiado com raios gama em vácuo e medido em TA. (Kantoğlu *et al*, 1995)

O espectro do PLLA irradiado em vácuo e medido em TA pelos autores citados foi atribuído ao radical

FIGURA 8.6 – Radical atribuído ao PLLA irradiado em vácuo e medido em TA (Kantoğlu et al, 1995)

O espectro da FIG. 8.7, correspondente aos radicais da blenda PCL:PLLA 50:50 em massa, apresenta a soma dos espectros dos homopolímeros. Observa-se a preponderância do sinal do PLLA devido à sua intensidade de sinal ser maior do que o do PCL.

FIGURA 8.7 – Espectro RPE do PCL:PLLA 50:50 em massa

Mäder et al. (1996) estudaram a influência da estrutura polimérica na formação de radicais detectáveis em temperatura ambiente do PLLA dentre outros polímeros.

8.4 DECAIMENTO DOS RADICAIS

Segundo Hill et al. (1990), é comum irradiar os polímeros em temperaturas baixas, normalmente $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ em nitrogênio líquido, e então observar as reações dos radicais durante o aquecimento progressivo. As reações adicionais dos radicais e o decaimento ocorrem com o aquecimento dos polímeros acima da temperatura ambiente,

pois o aumento da mobilidade da matriz polimérica normalmente induz ao decaimento dos radicais. Entretanto, o movimento dos átomos de hidrogênio não depende da mobilidade molecular. A temperatura de transição vítrea ou ponto de fusão normalmente marcam o desaparecimento completo dos radicais aprisionados nas regiões amorfas ou cristalinas, respectivamente. Existem vários estudos sobre as taxas de decaimento em polímeros irradiados. Aparentemente, as reações simples de primeira e segunda ordem não são seguidas por alterações vastas da concentração. Existe normalmente um decréscimo rápido inicial e frequentemente um estágio posterior lento. A ocorrência de radicais livres em polímeros e suas reações subsequentes vêm sendo bastante relatadas e têm fornecido muita informação sobre as propriedades físico-químicas do polímero, segundo Hill et al. (1990).

Pôde-se observar na FIG. 8.8 que os radicais poliméricos, tanto do PLLA quanto do PCL, decaem mais rapidamente em ar do que em vácuo, sugerindo que o ar participa das reações de recombinação dos radicais gerados em ambos os polímeros.

Segundo Keyser et al. (1972), existe uma probabilidade grande de que espécies intermediárias geradas durante a irradiação de polímeros permaneçam aprisionadas no material original. Suas taxas de reação são essencialmente limitadas por processos lentos de difusão aplicados em tais circunstâncias. Isto ocorre devido aos sistemas macromoleculares serem normalmente caracterizados por uma viscosidade alta, especialmente no estado sólido em temperaturas baixas.

FIGURA 8.8 – Tempo de decaimento dos radicais poliméricos das amostras irradiadas e mantidas em vácuo ou ar: A) PLLA; B) PCL

8.5 CONCLUSÃO

Os radicais formados durante a irradiação do PCL e do PLLA são diferentes, e os seus processos de decaimento são influenciados pela atmosfera. O fato observado, de que a recombinação dos radicais ocorre mais rapidamente quando as amostras são

irradiadas na presença de ar e que a temperatura influencia tais reações, sugere a importância de controlar rigorosamente as condições de irradiação das blendas PLLA:PCL e dos compósitos baseados nestas blendas.

Nos casos em que a recombinação dos radicais formados pela interação da radiação com o material leva à predominância das reações de reticulação, é possível estimar parâmetros destas reações utilizando-se da medida experimental da fração gel e programa computacional, que foi abordado no próximo Capítulo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHMIELEWSKI, A.G.; HAJI-SAEID, M.; AHMED, S. Progress in radiation processing of polymers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 236, p. 44–54, 2005.

DOLE, M. *Introduction*. In: DOLE, M. (Ed.). *The Radiation Chemistry of Macromolecules*. New York, London: Academic, 1972. v. I.

MOCHIZUKI, M.; HIRAMI, M. Structural effects on the biodegradation of aliphatic polyesters. *Polymers for Advanced Technologies*, v. 8, p. 203-209, 1997.

HEDVIG, P. *Theory of Free Radicals*. In: DOLE, M. (Ed.). *The Radiation Chemistry of Macromolecules*. New York e London: Academic, 1972. v. I.

HILL, D.J.T., O'DONNELL, J.H.; POMERY, P.J. Applications of ESR in Polymer Chemistry . In: SYMONS, M.C.R. (Ed.). *Electron Spin Resonance*, England: Royal Society of Chemistry, 1990. v. 12. Disponível em: <<http://www.rsc.org/ebooks/archive/free/BK9780851868110/BK9780851868110-00001.pdf>>. Acesso em: 10 jan. 2008.

JESCHKE, G.; SCHLICK, S. *Continuous-wave and pulsed ESR methods*. In: . SCHLICK, S. (Ed.). *Advanced ESR Methods in Polymer Research*. New York, N.Y.: John Wiley & Sons, 2006.

KEYSER, R.M.; TSUJI, K.; WILLIAMS, F. *ESR and Optical Studies of Trapped Electrons in Glasses and Polymers*. In: DOLE, M. (Ed.). *The Radiation Chemistry of Macromolecules*. New York e London: Academic, 1972. v. I.

MÄDER, K.; DOMB, A.; SWATZ, H.M. Gamma-sterilization-induced radicals in biodegradable drug delivery systems. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 47, n. 11/12, p. 1669-1674, 1996.

NOZAWA, Y. ESR spectra of gamma-irradiated linear aliphatic polyesters. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 43, p. 657-62, 1970.

OHRLANDER, M.; ERICKSON, R.; PALMGREN, R.; WIRSÉN, A.; ALBERTSSON, A.C. The effect of electron beam irradiation on PCL and PDXO-X monitored by luminescence and electron spin resonance measurements. *Polymer*, v. 41, p. 1277–1286, 2000.

RÅNBY, B.; RABEK, J.F., *ESR Spectroscopy in Polymer Research*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1977.

SÖDERGARD, A.; STOLT, M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Progress in Polymer Science*, v. 27, p. 1123-1163, 2002.

UTRACKI, L.A. *Polymer alloys and blends: thermodynamics and rheology*, Munich, Vienna, New York, N.Y.: Hanser Publishers, 1989.

9 EFEITO DA DOSE DE RADIAÇÃO NA FORMAÇÃO DA FRAÇÃO GEL

9.1 INTRODUÇÃO

Um gel consiste de um polímero que possui interações químicas ou físicas que pode ser intumescido por um solvente (Elias, 1997). O gel formado por interações físicas entre as moléculas pode ser convertido em verdadeiras soluções com o acréscimo de uma quantidade maior de solvente se as regiões de junção podem ser dissolvidas. Já o gel quimicamente reticulado não pode ser transformado em uma solução verdadeira, e o acréscimo de solvente leva à expansão das cadeias da rede, mas, esta expansão é limitada pela presença das ligações químicas cruzadas que tentam retrair as cadeias da rede polimérica. Em concordância com o relatado por Wunderlich (1997), as macromoléculas lineares flexíveis reticuladas não se dissolvem, porém, para segmentos de cadeia suficientemente longos entre os pontos da rede, a amostra sofre intumescimento expandindo a rede. De acordo com Saito (1972), já está bem estabelecido que quando um polímero sofre reticulação induzida por radiação ionizante sua massa molar média em massa aumenta com a dose de radiação tendendo a valores infinitamente elevados. Quando as doses de radiação são aumentadas, uma parte do material polimérico que é insolúvel em qualquer solvente cresce, e é chamada de fração gel. O ponto de gel é o instante em que é criado o gel inicial. De acordo com Rosiak (1998) e Li et al. (1996), a análise gel-sol de polímeros irradiados permite estimar parâmetros de radiação importantes, tais como, a dose de formação do gel, e correlacioná-los com algumas propriedades físico-químicas, como densidade de reticulação e degradações promovidas.

Em polímeros que sofrem reticulação quando submetidos à radiação ionizante, formam-se ligações químicas permanentes entre moléculas adjacentes. Isto pode resultar em alterações significativas de propriedades, como comportamento mecânico, solubilidade e intumescimento. Em um intervalo amplo de doses, o número de tais ligações é assumido ser diretamente proporcional à dose absorvida (Li et al., 1996).

No intumescimento em equilíbrio, a energia de Gibbs para a mistura de polímero e solvente se iguala à energia opositiva de Gibbs de elasticidade: um solvente termodinamicamente bom intumescerá mais fortemente um polímero pouco reticulado do que um solvente pobre. No caso de polímeros muito reticulados, o termo elasticidade predomina considerando-se que as interações polímero-solvente e a diluição do solvente

trazem contribuições desprezíveis. O intumescimento destas redes é afetado levemente pela qualidade termodinâmica do solvente (Elias, 1997).

9.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para os ensaios de fração gel-sol, foram preparadas amostras com massa aproximada de 20 mg, em triplicata. Foram analisadas as amostras dos homopolímeros de PCL, de PLLA, e dos compósitos contendo 5% e 10% de fibra de coco não tratada e tratada quimicamente. As amostras foram retiradas dos corpos de prova injetados para ensaios mecânicos. Um conjunto de amostras foi irradiado com raios gama e outro conjunto com feixe de elétrons. As amostras foram colocadas em frascos de vidro de 30 mL, previamente pesados. Foram adicionados 15 mL de clorofórmio em cada frasco. As amostras ficaram imersas no solvente em TA por 24 h. Realizou-se a filtração em peneira com malha de aço. O gel formado foi lavado com clorofórmio e metanol e retornado para o frasco de vidro. Foi feita a secagem em estufa a 50 °C por 24 h e, posteriormente, a pesagem do frasco contendo o gel.

9.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi possível observar visualmente a formação de uma pequena fração de gel frágil dispersa no solvente das blendas PCL:PLLA 20:80 em massa, irradiadas com feixe de elétrons com doses da ordem de 100 kGy. Entretanto, os ensaios de fração gel para as amostras de PLLA e das blendas PCL:PLLA 20:80 em massa, tal como descritos, não apresentaram valores mensuráveis de gel nas amostras irradiadas no intervalo de dose estudado, sofrendo dissolução. Pôde-se sugerir que não ocorreram predominantemente reações de reticulação no PLLA irradiado neste intervalo de dose.

Com base nos resultados das amostras irradiadas com feixe de elétrons, foram feitos os ensaios com as amostras irradiadas com raios gama. Por causa que o PCL apresentou fração gel para doses acima de 100 kGy neste trabalho, iniciou-se o estudo a partir desta dose. Pôde-se observar na TAB. 9.1 que a fração gel começa a apresentar valores mensuráveis para doses em torno de 100 kGy tanto para o PCL irradiado com EB quanto com raios gama. Além disso, foi possível observar que a taxa de dose influi na formação da fração gel, já que a fração gel medida para as amostras irradiadas com raios gama é um pouco superior quando comparada aos valores das amostras irradiadas com feixe de elétrons para a mesma dose de radiação. Semelhantemente ao comportamento da blenda, foi possível observar a formação de fração de gel frágil, não mensurável, nos

compósitos irradiados. Pôde-se ressaltar também que a presença das fibras não influenciou na formação de fração gel e, aparentemente, não houve interação química entre as fases poliméricas e as fibras, pois estas se dispersaram completamente no solvente contendo fração durante os ensaios.

TABELA 9.1 – Valores da fração gel do PCL irradiado com EB e com raios gama

Dose (kGy)	Fração Gel (%)	
	EB	Gama
0	0	0
10	0	-
20	0	-
30	0	-
50	0	-
70	0	-
100	-	30
150	39	-
160	-	44
200	47	49

De acordo com Rosiak (1998), o primeiro efeito da reticulação é o aumento da massa molar média em massa, $\bar{M}_w$. O número de moléculas independentes diminui proporcionalmente com o aumento do número destas reticulações, e o tamanho médio da molécula aumenta. A massa molar média numérica, $\bar{M}_n$, (ou o grau de polimerização correspondente, GP ou u_1) aumenta com a dose de radiação, D , mas de uma maneira diferente que o $\bar{M}_w$, ou u_2 :

$$\frac{1}{u_1} = \frac{1}{u_{1,0}} + \left(p_0 - \frac{q_0}{2}\right) D \quad (9.1)$$

$$\frac{1}{u_2} = \frac{1}{u_{2,0}} + \left(\frac{p_0}{2} - q_0\right) D \quad (9.2)$$

sendo que $u_{1,0}$ e $u_{2,0}$ são os valores iniciais da distribuição de massa molar mais provável, p_0 e q_0 são as densidades de degradação e de reticulação, respectivamente. No ponto de gel, a dose gel, D_g , começa a formar uma rede, e $u_2 \rightarrow \infty$, porém u_1 permanece finito ($u_2/u_1 = R \rightarrow \infty$).

Rosiak (1998) mencionou que ocorre uma mudança brusca em um ponto bem definido (ponto de gel) onde existe uma média de uma unidade reticulada por massa média de molécula. Uma vez alcançada a densidade de reticulação, são formadas ligações próximas, teoricamente com massa molar infinita e em três dimensões. Tal rede ou estrutura gel tem comportamento completamente diferente das moléculas originais ou parcialmente reticuladas. Caso seja flexível, pode possuir propriedades similares às da borracha e, sendo uma única molécula, teoricamente mesmo que insolúvel, pode intumescer. A dose necessária para atingir o ponto gel é D_g . A densidade de reticulação devido a doses superiores quaisquer, D , é frequentemente expressa em termos de um coeficiente de reticulação, δ , relacionado às doses D e D_g : $\delta = D/D_g$. A irradiação adicional ($\delta > 1$) aumenta a fração inicial de polímero conectado à rede ou gel, enquanto a fração solúvel, s , diminui, pois $s+g=1$. A relação entre s e D depende de $\bar{M}_w$ e da distribuição da massa molar, $\bar{M}_w/\bar{M}_n$. Assume-se que estas reticulações ocorrem aleatoriamente e são diretamente proporcionais à dose de radiação.

O efeito da dose na fração sol e as curvas para o cálculo da D_g e dose virtual, D_v , do PCL irradiado com feixe de elétrons são mostrados nas FIG. 9.1 e FIG. 9.2.

FIGURA 9.1 – Variação da fração sol do PCL com a dose de radiação de feixe de elétrons

FIGURA 9.2 – Variação de $(D_v + D_g)/(D_v + D)$ e D_g/D com a fração sol obtidos do programa Charlesby-Rosiak (1995) do PCL irradiado com feixe de elétrons

A variação da fração sol com a dose de radiação e as curvas para o cálculo da D_g e D_v do PCL irradiado com raios gama são mostrados nas FIG. 9.3 e FIG. 9.4.

Pôde ser observado nas curvas $s + \sqrt{s}$ versus D_g/D , mostradas nas FIG. 9.2 e FIG. 9.4 que suas curvaturas representaram amostras com $\bar{M}_w/\bar{M}_n > 2$, um pouco diferente quando comparado aos resultados obtidos por GPC, da ordem de 1,4. Provavelmente isto se deveu à quantidade baixa de pontos, ou as doses consideradas no estudo. Tendo este fato em consideração, os valores nulos de p_0/q_0 obtidos pela equação Charlesby-Rosiak, equação 9.3, pareceram não refletir o comportamento real esperado para o PCL, $p_0/q_0 > 1$. O valor encontrado de p_0/q_0 de 1,62, calculado pela equação desenvolvida por Charlesby no mesmo programa Gel-Sol95, concordou com os dados de fração gel deste trabalho. De acordo com Rosiak (1995), as curvas obtidas por alguns autores sofreram desvios da reta esperada utilizando-se a equação desenvolvida por Charlesby. O autor atribuiu o fato às variações da distribuição da massa molar das amostras estudadas pelos pesquisadores. Já a equação proposta por Charlesby-Rosiak permitiu que da relação entre a fração sol e a dose de radiação obtenha-se sempre uma reta.

FIGURA 9.3 – Variação da fração sol do PCL com a dose de radiação gama

FIGURA 9.4 – Variação de $(D_v + D_g)/(D_v + D)$ e D_g/D com a fração sol obtidos pelo programa Charlesby-Rosiak (1995) do PCL irradiado com raios gama

Todas as curvas das FIG. 9.1 a FIG. 9.4 mostraram comportamento similar ao encontrado por Rosiak (1998), sugerindo que o programa desenvolvido pelo autor pôde ser aplicado às amostras analisadas neste trabalho.

De acordo com Rosiak (1998), Charlesby e Pinner foram os primeiros pesquisadores a estabelecer uma correlação da fração sol com a dose. Os parâmetros que expressam a formação de um gel insolúvel nos polímeros expostos à radiação ionizante podem ser correlacionados pela equação:

$$s + \sqrt{s} = \frac{p_0}{q_0} + \frac{2}{q_0 u_{2,0} D} \quad (9.3)$$

em que p_0 é a densidade de degradação, número médio de cisões da cadeia principal por unidade de monômero por unidade de dose, q_0 é a densidade de reticulação, proporção de unidades de monômero reticulado por unidade de dose, $u_{2,0}$ é o grau de polimerização médio em massa inicial.

Segundo Rosiak (1988) a relação entre a quantidade de reticulações, $G(X)$ (reticulações/100eV) e a $\bar{M}_w$ de um polímero é dada por:

$$G(X) = \frac{4,8 \times 10^6}{D_g \bar{M}_{w(0)}} \quad (9.4)$$

O valor obtido do ensaio por cromatografia de permeação em gel, GPC para o PCL foi de

$$\bar{M}_w = 2,14 \times 10^5$$

Segundo Rosiak (1998), a dose virtual, D_v , é a dose necessária para mudar a distribuição de massa molar do polímero sob estudo de tal maneira que a relação entre as massas molares médias numérica e em massa seja igual a 2. Se, inicialmente, o polímero real tiver distribuição de massa molar estreita, então a D_v é a dose para mudar a distribuição para aleatória, com $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2$ (D_v negativo). Se tiver uma distribuição grande, a D_v tem valor positivo.

No texto de instruções de uso do programa Gel-Sol95 encontram-se as recomendações para selecionar as doses tomando como referência a D_g obtida experimentalmente. O primeiro ponto seria um pouco acima da D_g (~10%) e o último 3 ou 4 vezes a D_g . Neste estudo, com o procedimento utilizado, foi possível medir a massa do gel formado para o PCL irradiado somente com doses superiores a 100 kGy.

Na TAB. 9.2 estão listados os valores de D_g e D_v calculados pelos métodos de Charlesby e de Charlesby-Rosiak (1998) para o PCL irradiado com feixe de elétrons e raios gama. Os valores de p_0/q_0 calculados pela equação de Charlesby sugerem que ocorre mais degradação do que reticulação no PCL irradiado com EB. Já pela equação de Charlesby-Rosiak, os valores obtidos indicaram que a reticulação é muito superior à degradação, que se aproxima de zero para as amostras irradiadas com feixe de elétrons. Entretanto, para as amostras irradiadas com raios gama, os valores de p_0/q_0 indicaram que a reticulação foi levemente superior à degradação.

TABELA 9.2 – Valores de D_g e D_v para o PCL irradiado com feixe de elétrons e raios gama calculados pelos métodos de Charlesby e de Charlesby-Rosiak

Radiação	Parâmetros gel-sol	Charlesby	Charlesby-Rosiak
Feixe de elétrons	p_0/q_0	1,62	0
	Correlação	0,30	0,50
	D_g (kGy)	14,57	10,99
	D_v (kGy)	-	404,06
	G(X) retic/100 eV	1,54	2,04
Gama	p_0/q_0	0,91	0,84
	Correlação	0,98	1,00
	D_g (kGy)	57,14	51,68
	D_v (kGy)	-	20,97
	G(X) retic/100 eV	0,39	0,43

Os valores da D_g foram inferiores para as amostras irradiadas com feixe de elétrons com relação aos das amostras irradiadas com raios gama, indicando que a taxa de dose influenciou significativamente neste parâmetro. Os valores da D_v indicaram que este parâmetro sofreu influência da taxa de dose e apresentou valores inferiores quando se utilizaram taxas de dose mais baixas, como na irradiação com raios gama.

O número de reticulações promovidas por 100 eV de dose absorvida depende da D_g . G (X) apresenta valores próximos tanto quando se utilizou a equação Charlesby quanto se utilizou a equação Charlesby-Rosiak para as amostras irradiadas com feixe de elétrons e as irradiadas com raios gama. Entretanto, observou-se que o número de reticulações formadas foi superior para as amostras irradiadas com feixe de elétrons do que com raios gama.

9.4 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos pelo ensaio de determinação da fração gel confirmaram a aplicabilidade do programa GelSol95 desenvolvido por Rosiak (1998) para a determinação de D_g e D_v e cálculo de G (X) de reticulação. O PCL sofreu predominantemente reticulação enquanto que o PLLA sofreu cisão o que foi evidenciado pela impossibilidade de se observar a formação de gel que caracteriza o início da reticulação.

A degradação ou reticulação promovidas pelo processamento por radiação ionizante e a adição de fibras na matriz polimérica causaram alterações em diversas

propriedades, dentre elas as mecânicas. No Capítulo seguinte é abordada a influência da adição da fibra de coco e da dose de radiação em algumas propriedades mecânicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

LI, F.; ZHANG, X.; HOU, J.; ZHU, W.; ZHANG, X.; XU, M.; LUO, X.; MA, D.; KIM, B. K. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 62, p. 631, 1996.

ROSIK, J.; OLEJNICZAK, J.; CHARLESBY, A. Determination of the radiation yield of hydrogels crosslinking. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 32, p. 691-694, 1988.

ROSIK, J. M. Gel/sol analysis of irradiated polymers. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 51, p. 13-17, 1998.

SAITO, O. Statistical Theories of Cross-linking. In: DOLE, M. (Ed.). *The Radiation Chemistry of Macromolecules*. New York e London: Academic, 1972. v. I.

WUNDERLICH, B. The Basis of Thermal Analysis. In: TURI, E.A. (Ed.). *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic, 2nd, 1997. v. 1, p. 205-482.

10 EFEITO DA ADIÇÃO DE FIBRA DE COCO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DA BLENDA PCL:PLLA PARA OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS

10.1 INTRODUÇÃO

De acordo com Elias (1997), as propriedades mecânicas, elétricas e ópticas de polímeros sólidos dependem não só das estruturas químicas e físicas dos componentes dos sistemas poliméricos (polímeros e aditivos), mas também das condições de ensaio e da preparação, geometria e dimensões dos corpos de prova. Além disso, muitas das características citadas não são propriedades de equilíbrio, sendo então afetadas pelo tipo e velocidade de medição. Muitos procedimentos de ensaio supostamente simulam o comportamento dos polímeros sob condições reais, onde são medidas uma combinação de várias propriedades ou processos físicos. Desta forma, as propriedades físicas de polímeros sólidos não são frequentemente as mesmas dos componentes químicos, mas sim as dos corpos de prova. Podem ser obtidos valores comparáveis das propriedades físicas utilizando-se condições de ensaio e corpos de prova com dimensões e geometrias padronizadas.

As propriedades mecânicas dos materiais poliméricos são muito importantes devido às condições de trabalho, pois a maioria das aplicações finais envolve certo grau de carga mecânica no processamento e uso dos artefatos (Arbelaiz, 2006; Shah, 1998; IAEA, 2005). O método de ensaio mecânico mais simples e mais frequentemente aplicado é o ensaio de tração, onde um corpo de prova é colocado entre duas garras e então alongado uniaxialmente com velocidade constante (Elias, 1997).

10.2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras dos compósitos foram caracterizadas, antes e após a irradiação, quanto a parâmetros como tensão na ruptura e módulo de elasticidade, medidos em equipamento universal de ensaios mecânicos em função da dose de radiação e da adição de fibra de coco.

Foi utilizado o equipamento Toyoseiki, Stograph VE 5D, existente no JAEA. Célula de carga 1 kN, velocidade de afastamento das garras de 10 mm min^{-1} , distância entre garras de 75 mm, divisões de escala de 10 mm. Foram utilizados cinco corpos de

prova para cada amostra, os ensaios foram feitos de acordo com a norma JIS 7113. As medidas dos corpos de prova foram tomadas utilizando-se o micrômetro Mitutoyo, modelo 1DC112, serie 051651.

10.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Segundo Elias (1997), a rigidez de um polímero pode ser descrita pelo módulo de elasticidade, E . Os polímeros são definidos como rígidos se $E > 700$ MPa; semi-rígidos, de 700 MPa a 70 MPa; e macios, se $E < 70$ MPa.

Mochizuki & Hiramí (1997) citaram que o PLLA é um polímero duro, transparente e cristalino, enquanto o PCL é utilizado como plastificante para vários polímeros, pois reduz o módulo de elasticidade e torna as misturas macias (Kammer & Kummerlowe, 1994). Em concordância com o citado pelos autores, no presente trabalho foram encontrados valores de E em torno de 4 MPa para o PCL, como pôde ser observado na FIG. 10.1 e APÊNDICE A. O polímero pôde ser considerado como macio. Observou-se no intervalo de dose de radiação estudado que esta propriedade não foi afetada.

FIGURA 10.1 – Variação do módulo de elasticidade do PCL, do PLLA e da blenda PCL:PLLA 20:80 em massa com a dose de radiação gama

O PLLA apresentou valores de E em torno de 2800 MPa, podendo ser considerado um polímero rígido. O módulo de elasticidade do PLLA não sofreu alteração significativa até a dose absorvida de 50 kGy. Com doses de radiação acima de 100 kGy, E

começou a sofrer redução tanto para os corpos de prova irradiados com raios gama quanto com feixe de elétrons (APÊNDICE B e D).

Segundo Elias (1997), o comportamento da curva tensão-deformação entre o alongamento no escoamento e o alongamento na ruptura controla a capacidade de deformação de polímeros. Os polímeros que não sofrem escoamento não fluem e então não absorvem energia, sendo quebradiços. Por definição, os polímeros são quebradiços se o alongamento na ruptura for menor que 10% (Estados Unidos da América) ou 20% (União Européia). Os polímeros que apresentam valores de tensão no escoamento altos são resistentes se a deformação for baixa, e dúcteis se a deformação for alta. Esta classificação de polímeros aplica-se somente nas condições de ensaio, já que as condições de processamento e de uso possuem muitas variáveis. O comportamento geral da tensão-deformação de polímeros depende da mobilidade relativa dos segmentos de cadeia. Um polímero que é rígido em temperaturas baixas torna-se maleável próximo da sua temperatura de transição vítrea.

Observa-se na FIG. 10.2 o efeito da dose de radiação no alongamento no escoamento, AL_{esc} , do PCL, do PLLA e da blenda PCL:PLLA 20:80 em massa, irradiados com raios gama.

FIGURA 10.2 – Variação do alongamento no escoamento do PCL, do PLLA e da blenda PCL:PLLA 20:80 em massa com a dose de radiação gama

O PCL apresentou valores de AL_{esc} acima de 20%, podendo ser considerado como dúctil. Esta propriedade sofreu aumento com o aumento da dose de radiação até 25 kGy e decresceu com o aumento da dose no intervalo de dose estudado.

O PLLA e a blenda PCL:PLLA 20:80 apresentaram valores de AL_{esc} abaixo de 10%, podendo ser considerados como materiais quebradiços. Esta propriedade não sofreu alteração significativa quando estes materiais são irradiados com doses até 100 kGy. Aplicando-se doses mais altas, observou-se uma leve tendência de decréscimo de AL_{esc} no intervalo de doses estudado.

Na FIG. 10.3 é mostrada a variação do alongamento no escoamento da blenda PCL:PLLA 20:80 em massa irradiada com feixe de elétrons em função da presença da fibra de coco não tratada e acetilada em função da dose de radiação.

FIGURA 10.3 – Variação do alongamento no escoamento da blenda PCL:PLLA 20:80 em massa irradiada com feixe de elétrons em função da presença da fibra de coco não tratada e acetilada, e da dose de radiação

A presença das fibras provocou uma pequena redução nos valores de AL_{esc} , podendo ainda ser considerados como materiais quebradiços. A adição de fibra pareceu não interferir significativamente no efeito da dose de radiação sobre esta propriedade até 50 kGy. Com doses superiores não foi possível obter medidas de AL_{esc} .

Os valores da resistência à tração versus a dose de radiação do PCL irradiado com raios gama pôde ser observado na FIG. 10.4.

FIGURA 10.4 – Variação da resistência à tração do PCL com a dose de radiação gama

Apesar de ter sido observado por Cottam et al. (2009) que a radiação gama tenha provocado um efeito significativo nas propriedades mecânicas no PCL irradiado com 25 kGy, não foi possível observar este comportamento neste trabalho. Mesmo tendo sido observada a formação de gel no PCL irradiado com doses superiores a 100 kGy, este fato não interferiu significativamente na resistência à tração, RT, do PCL. As amostras irradiadas não apresentaram variação significativa da RT no intervalo de dose estudado.

A influência do tipo de radiação ionizante, da dose e da taxa de dose na RT do PLLA irradiado com raios gama e feixe de elétrons puderam ser observados na FIG. 10.5.

FIGURA 10.5 – Variação da resistência à tração do PLLA irradiado com raios gama e feixe de elétrons com a dose e a taxa de dose de radiação

A RT do PLLA sofreu decréscimo com doses acima de 50 kGy para ambos os tipos de radiação. A taxa de dose não afetou significativamente esta propriedade do PLLA. Segundo Nagasawa et al. (2005), devido à variedade de aplicações do PLLA, é necessário que seus produtos tenham estabilidade térmica elevada. Está bem estabelecido que a tecnologia da reticulação é efetiva na melhoria desta propriedade e em consequência na expansão do uso do PLLA. A radiação ionizante é tida como uma ferramenta muito conveniente para modificação de materiais poliméricos por meio da reticulação, da enxertia e da degradação. O PLLA sofreu predominantemente degradação quando processado por radiação ionizante, conforme discutido no Capítulo 9. Quando este polímero é exposto aos raios gama ou ao feixe de elétrons, suas propriedades mecânicas e físicas sofrem redução devido ao decréscimo da massa molar.

O efeito da dose e da taxa de dose de radiação na RT da mistura PCL:PLLA 20:80 em massa, irradiada com raios gama e feixe de elétrons pôde ser observado na FIG. 10.6. As amostras irradiadas com raios gama apresentaram valores de RT aproximadamente 10 MPa acima dos encontrados para as mesmas doses de radiação que as amostras irradiadas com feixe de elétrons.

FIGURA 10.6 – Variação da resistência à tração do PCL:PLLA 20:80 em massa em função da dose de radiação de raios gama e de feixe de elétrons

Na FIG. 10.7 observa-se o efeito da fibra de coco não tratada e acetilada, e da dose de radiação na RT do PCL:PLLA 20:80 em massa irradiado com feixe de elétrons.

FIGURA 10.7 – Variação da resistência à tração do PCL:PLLA 20:80 em massa e do compósito contendo fibra de coco não tratada e acetilada em função da dose de radiação de feixe de elétrons

A adição de fibra de coco provocou uma pequena redução na RT da blenda de PCL:PLLA 20:80. O aumento da concentração de fibra acentuou levemente este comportamento. O tratamento químico das fibras não afetou significativamente esta propriedade. O aumento da dose de radiação intensificou o decréscimo da RT dos compósitos no intervalo de dose estudado. Isto ocorreu por causa do PLLA ser o componente predominante no compósito e de sofrer preferencialmente cisão de cadeia polimérica por ação da radiação ionizante.

10.4 CONCLUSÃO

O processo de acetilação das fibras mostrou-se ineficiente na promoção da interação na interface das fibras com a matriz polimérica, conforme esperado inicialmente. Isto foi evidenciado pela ligeira redução da resistência à tração observada nas amostras dos compósitos. Apesar disso, esta redução não chegou a afetar negativamente as propriedades mecânicas das blendas comparativamente com as dos compósitos. A radiação ionizante também não promoveu interação detectável entre as fibras e a matriz polimérica.

No Capítulo que se segue foram estudadas as morfologias das superfícies dos compósitos por microscopia de força atômica com a intenção de se observar as fibras ou a influência da presença das fibras na matriz polimérica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARBELAIZ, A.; FERNÁNDEZ, B.; VALEA, A.; MONDRAGON, I. *Carbohydrate Polymers*. v. 64, n. 2, p. 224-232, 2006.

COTTAM, E.; HUKINS, D.W.L.; LEE, K; HEWITT, C. JENKINS; M.J. Effect of sterilization by gamma irradiation on the ability of polycaprolactone (PCL) to act as a scaffold material. *Medical Engineering&Physics*, v. 31, p. 221-226, 2009.

ELIAS, H.G. *An Introduction to Polymer Science*. VCH Publishers, Inc., 1997.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Irradiation of Natural Resources for Marketable Products**, Report of the consultants meeting, Houffalize, Belgium, Sept 30-Oct 3, 2004.

JAPANESE STANDARD ASSOCIATION. *Testing Method for Tensile Properties of Plastics* (JAS JISK7113), 1995.

KAMMER, H.W.; KUMMERLOWE, C. Poly (ϵ -caprolactone) Comprising Blends - Phase Behavior and Thermal Properties. In: FINLAYSON, K. (Ed.). *Advances in Polymer Blends and Alloys Technology*. USA: Technomic, 1994. v. 5, p. 132-160.

MOCHIZUKI, M.; HIRAMI, M. Structural effects on the biodegradation of aliphatic polyesters. *Polymers for Advanced Technologies*, v. 8, p. 203-209, 1997.

NAGASAWA, N.; KANEDA, A.; KANASAWA, S.; YAGI, T.; MITOMO, H.; YOSHII, F.; TAMADA, M. Application of poly(lactic acid) modified by radiation crosslinking. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 236, p. 611-616, 2005.

SHAH, V. *Handbook of Plastics Testing Technology*. 2. ed. New York, N.Y.: John Wiley&Sons, Inc, 1998.

11 INVESTIGAÇÃO DA SUPERFÍCIE DOS COMPÓSITOS POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

11.1 INTRODUÇÃO

A caracterização da estrutura atômica é um dos principais objetivos do estudo experimental da matriz de sólidos. Tal informação é utilizada para fornecer uma correlação entre estrutura geométrica e outras propriedades físicas de um sólido. A estrutura da superfície de um cristal simples difere da matriz que se encontra abaixo, já que ocorre truncamento da estrutura planar na relaxação da geometria atômica próxima da superfície criando, frequentemente, reconstruções laterais superficiais únicas. Certos estados eletrônicos e modos vibracionais podem estar associados a estas estruturas. O objetivo da ciência clássica de superfícies é estabelecer uma visão atomística fundamental das superfícies (Lifshin, 1994).

As superfícies dos componentes dos materiais têm um papel dominante na determinação de propriedades úteis do material em um número amplo de aplicações. Esta situação certamente diz respeito aos materiais orgânicos e enfatiza o ponto em que a caracterização de qualidade alta de superfícies e interfaces é necessária para o desenvolvimento desses materiais e sua utilização apropriada (Lifshin, 1994).

Em geral, a principal diferença entre materiais inorgânicos e orgânicos é que, nestes, os átomos constituintes estão ligados em unidades conhecidas como grupos funcionais, e as propriedades gerais do material derivam das interações e arranjos destes grupos funcionais de uma maneira conceitualmente paralela às interações dos materiais inorgânicos típicos. Do mesmo modo, as superfícies e interfaces dos materiais orgânicos são vistas em termos de arranjos desses grupos moleculares. Já que frequentemente estes materiais consistem de vários átomos, mesmo a orientação do grupo na superfície pode afetar propriedades mais suscetíveis, tais como: reatividade química e resposta biológica. Existem três aspectos das superfícies que são bastante relevantes para planejar as estratégias das análises: estabilidade da superfície, complexidade molecular e efeitos do ambiente. Considerando-se estes aspectos, é importante identificar as técnicas de análise que não sejam destrutivas e forneçam bastante conteúdo de informação e funcionalidade *in situ*. Os materiais orgânicos vêm sendo informalmente referidos por físicos como matéria condensada *soft*. Este termo sugere adequadamente que estes materiais, frequentemente,

exibem, por exemplo, temperaturas de fusão ou amolecimento e dureza, baixas. Certamente, estes tipos de propriedades são o resultado de forças fracas normalmente encontradas nas interações entre moléculas ou macromoléculas em materiais orgânicos quando comparadas às forças mais fortes encontradas nas interações iônicas e covalentes da maioria dos materiais inorgânicos. Uma das manifestações desta situação é que as superfícies de materiais orgânicos são muito dinâmicas. Frequentemente o detalhe tanto do arranjo dos grupos moleculares constituintes da superfície quanto da morfologia da superfície podem variar com a introdução de energias modestas. Por exemplo, podem ocorrer com pequenas elevações na temperatura, energia de solvatação originada devido à presença de um líquido em contacto ou interação com feixes de partículas ou fótons. Esta característica é obviamente de grande importância no planejamento das estratégias das análises de superfície e interface, já que a superfície analisada, idealmente, não deveria ser modificada pela própria técnica analítica (Lifshin, 1994).

Um atributo dos materiais orgânicos que positivamente surpreende é a aparentemente infinita variedade de combinações nas quais as moléculas orgânicas podem ser formadas a partir de poucos elementos químicos comuns, em particular C, H, O e N. Devido a este fato, o material pode vir a ter propriedades diversas via alterações pequenas na sua composição, nas sequências conformacionais ou nas estruturas isoméricas, que introduzem forte demanda de informações fornecidas por técnicas de análise de superfície (Lifshin, 1994).

Mecanismos e Análise utilizando sonda

É conveniente classificar as sondas como macroscópicas ou microscópicas. As primeiras referem-se às medidas que dependem de uma resposta em escala macroscópica da superfície tais como umidade, fricção ou reatividade química. Evidentemente, estas características são, no final, baseadas na natureza microscópica ou molecular do material. Entretanto, modelos muito complexos dos mecanismos são necessários para extrair esta informação microscópica da medida macroscópica, por exemplo, a forma de uma gota de líquido depositada sobre a superfície (Lifshin, 1994).

Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica (AFM) vem se tornando uma técnica muito utilizada em um amplo espectro de aplicações. Tem sido utilizada bastante no estudo de polímeros, em razão de sua capacidade de fornecer informações que não eram passíveis de se obter com o uso da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Dentre as vantagens em relação ao MEV e à microscopia eletrônica de transmissão para estudos de polímeros, está

a de dispensar o uso de vácuo ou do recobrimento da amostra, a possibilidade de realizar medidas diretas de altura e rugosidade, além de poder obter imagens com resolução atômica, de estruturas ordenadas, (Bernardes Filho et al., 2004). Como todos os microscópios de campo aproximado, o AFM obtém a imagem topográfica por meio de uma sonda que percorre a superfície da amostra (Radmacher, 1993). A AFM inventada por Binning, Quate, e Gerber (Binning et al., 1986), foi desenvolvida para explorar as forças de contacto e não contacto para obter imagens da topografia da superfície e para estudar fenômenos físicos novos em dimensões microscópicas. No microscópio de força atômica, o transdutor-força é um *cantilever* que sofre deflexão e é montado com uma ponta afiada. A microscopia de força atômica possibilita a obtenção de imagens de materiais condutores e não condutores, o que torna o sistema vantajoso se comparado ao STM. Na modalidade de força constante, a altura z da amostra varia de modo a manter constante a deflexão do *cantilever*, isto é, a força repulsiva entre ponta e amostra. Esta força repulsiva pode ser vista como ocorrendo entre esferas duras, as quais representam a aspereza da ponta de tamanho atômico e os átomos da superfície da amostra, sem que ocorram deformações em grande escala na superfície (Lifshin, 1994). Cabe lembrar que as interações da ponta da sonda com uma superfície pode induzir deformações mensuráveis, as quais podem resultar em imagens irregulares ou, no mínimo, que devem ser levadas em consideração em uma análise estrutural. Tais interações ponta-amostra podem até ser utilizadas para gravar a superfície. Além disso, forças de contato tanto atrativas quanto repulsivas (van der Waals, interações eletrostáticas e magnéticas) podem influenciar a ponta da sonda muito além das separações típicas ponta-amostra da microscopia de varredura por tunelamento (STM).

O modo de força modulada (FMM - *Force Modulation Microscopy*) é uma extensão da AFM que inclui caracterização de propriedades mecânicas da amostra. Por meio desta técnica, é possível se obter imagens cujas constantes elásticas estão ligadas à rigidez ou elasticidade local da amostra. O FMM é especialmente interessante no estudo de materiais compósitos ou filmes de materiais de baixa dureza aplicados em substratos duros, onde é possível se obter contraste entre regiões com diferentes elasticidades (Salvadori, 2010; Bernardes Filho, 2004). No modo de FMM é possível detectar variações entre os diferentes componentes de uma blenda polimérica, pois é possível obter imagens cujo contraste é função da rigidez do polímero. Esta técnica da AFM permite diferenciar os materiais constituintes mesmo que não haja diferença na topografia da blenda. A imagem é obtida utilizando-se o modo de contacto intermitente com detecção em fase, onde a dureza

de cada material ocasionará alteração na fase de detecção do *cantilever*, que vibra durante a varredura da amostra (Bernardes Filho, 2004).

Neste trabalho foram utilizadas as técnicas de FMM e de AFM para estudar os compósitos de PCL:PLLA (20:80 em massa) com fibra de coco.

11.2 MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas porções das placas preparadas por prensagem a quente dos compósitos contendo 5% e 10% de fibra de coco verde para realizar as análises. Foram analisadas as amostras não irradiadas e irradiadas com raios gama e com feixe de elétrons com dose de radiação de 100 kGy. Para a realização dos ensaios de AFM, as amostras foram fraturadas em N_{2liq} .

11.3 FMM – MICROSCOPIA DE FORÇA MODULADA

Foi utilizada ponta de Si em haste para *tapping* (contato intermitente), frequência de 265,4 kHz; raio da ponta 15 nm (nominal); 512 pontos por linha (512×512), área de varredura (*scan size*) de $50 \mu m^2$; ganho integral de 0,5; pico-vale de 300 nm.

11.4 AFM – MODO TAPPING

Foi utilizado o Scanner J, e as seguintes condições: *scan size* de $2 \times 2 \mu m^2$; Z de 500 nm; foi utilizado o recurso de *Lowpass* (para eliminar o ruído da imagem); Ganho Integral de 0,2; Ganho Proporcional de 5; Amplitude de 1,627 V; *Drive frequency* de 230,760 kHz. Para o *Scan angle* de 90°: *Scan rate* de 1,0 Hz; Ganho Integral de 2,483; Ganho Proporcional de 6,0; Amplitude de 1,40 V; 100nm (imagem saturada), mudou-se para 150 nm.

A imagem da amostra irradiada com dose de raios gama de 100 kGy foi obtida em baixa resolução (128) $5 \mu m$; $2 \mu m$; Z de 300 nm e de 400 nm; *Scan size* de $600 nm^2$; Z de 150 nm; Amplitude de 1,30 V; Ganho Integral de 0,25; Ganho Proporcional de 4,00; *Drive frequency* de 230,766 kHz; Amplitude de 0,5 V; *Phase* em 2619; modo *Retrace*.

11.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

11.5.1 FMM – MICROSCOPIA DE FORÇA MODULADA

Na modalidade FMM, utilizou-se um suporte de ponta especial que permite a aplicação de uma força de intensidade oscilante, mantendo contacto constante com a

amostra. No modo FMM, uma ponta de AFM varre a amostra, em contacto com a superfície, mas aplicando uma força oscilante no *cantilever*, de forma que a ponta sujeita a superfície a uma branda endentação, testando sua elasticidade (Salvadori, 2010).

A ponta irá deformar mais as regiões de maior elasticidade (menor rigidez) do que as regiões mais rígidas. Assim, a deflexão do *cantilever* será inversamente proporcional à deformação da superfície de contacto entre a ponta e a amostra. Por exemplo, uma amostra muito elástica (macia) permite que a ponta penetre mais profundamente na superfície, resultando em uma pequena deflexão do *cantilever*. Enquanto que uma amostra mais rígida permite que a ponta penetre menos na superfície, resultando em uma maior deflexão do *cantilever*. Assim, a elasticidade relativa, ao longo da superfície da amostra, é obtida registrando-se a amplitude da deflexão do *cantilever* em função da posição da varredura sobre a superfície. As regiões mais claras na amostra são as de maior elasticidade (menor rigidez) (Salvadori, 2010).

Nas FIG. 11.1, FIG. 11.2 e FIG. 11.3 são mostradas as imagens de AFM dos compósitos com fibra não tratadas quimicamente, não irradiadas, *scan size* de 50 μm^2 , alturas de 500 nm para amostras com 5% de fibra; de 1000 nm para 10% de fibra; e de 500 nm para amostras com 5% de fibra e irradiada com 100 kGy, respectivamente. Pôde ser observado que as superfícies são bem planas, não foi possível observar a presença das fibras nestas imagens.

FIGURA 11.1 – Imagem de AFM da superfície do PCL:PLLA 20:80 com 5% de fibra de coco não tratada, não irradiada

FIGURA 11.2 – Imagem de AFM da superfície do PCL:PLLA 20:80 com 10% de fibra de coco não tratada, não irradiada

FIGURA 11.3 – Imagem de AFM da superfície do PCL:PLLA 20:80 com 5% de fibra de coco não tratada, irradiada com 100 kGy

As FIG. 11.4 a) e b) mostram as imagens do compósito contendo 10% de fibra de coco não tratada não irradiada, obtidas por AFM e FMM, respectivamente; frequência *tip holder* 9,10 kHz; (a) Altura 500nm; (b) Amplitude 1,0V; Modo *Trace*.

As FIG. 11.5 a) e b) mostram as imagens do compósito com 10% de fibras obtidas por AFM e FMM, dose de radiação de 100 kGy.

FIGURA 11.4 – Imagem da superfície do PCL:PLLA 20:80 com 10% de fibra de coco não tratada, 0 kGy: a) AFM, b) FMM

FIGURA 11.5 – Imagem da superfície do PCL:PLLA 20:80 com 10% de fibra de coco não tratada, 100 kGy: a) AFM, b) FMM

Comparando-se as micrografias a) AFM e b) FMM das FIG. 11.4 e FIG. 11.5, é possível observar as regiões com diferentes elasticidades, onde as mais escuras observadas nas imagens FMM são as que apresentam maior rigidez indicando a presença da fibra muito próxima à superfície da amostra, afetando deste modo as propriedades elásticas da amostra.

Embora não tenha sido possível observar as fibras na superfície das amostras por AFM, a técnica de FMM permitiu observar as diferenças proporcionadas pela presença das fibras.

11.5.2 AFM MODO TAPPING

Nas FIG. 11.6 a), b) e c) são mostradas as imagens da superfície fraturada do compósito com 10% de fibra não tratada e não irradiado. É possível observar estruturas esféricas na superfície irregular, porém não foi possível observar a presença das fibras.

Nas FIG. 11.7 a) e b) são mostradas as imagens do compósito com 10% de fibra acetilada e não irradiado. As estruturas esféricas aparentemente sofreram alongamento.

Nas FIG. 11.8 a), b) e c) são mostradas as imagens do compósito com 10% de fibra não tratada, irradiado com 100 kGy. Aparentemente as estruturas esféricas sofreram redução de tamanho, provavelmente induzida pela radiação ionizante.

Não foi possível observar a presença das fibras nas regiões estudadas, devido à sua dispersão na matriz polimérica. Vale ressaltar que as fibras possuem dimensões da ordem de centenas de μm e as imagens obtidas por AFM estão em escala da ordem de centenas de nm.

(b)

(c)

FIGURA 11.6 – Imagem de AFM modo *tapping* da amostra fraturada em N_{2liq} do PCL:PLLA 20:80 com 10% de fibra de coco não tratada, 0 kGy: a) imagem em 3D; b) 500 nm; c) 150 nm

(a)

(b)

FIGURA 11.7 – Imagem de AFM modo *tapping* da amostra fraturada em $\text{N}_{2\text{liq}}$ do PCL:PLLA 20:80 com 10% de fibra de coco acetilada, 0 kGy: a) imagem em 3D; 5 μm , 800 nm

(a)

FIGURA 11.8 – Imagem de AFM modo *tapping* da amostra fraturada em $\text{N}_{2\text{liq}}$ do PCL:PLLA 20:80 com 10% de fibra de coco não tratada, irradiada com 100 kGy: a) imagem em 3D; b) 400 nm; c) scan size: 600 nm, z=150 nm

11.6 CONCLUSÃO

As amostras preparadas por prensagem a quente apresentaram superfícies bem planas. A técnica de FMM possibilitou a observação de regiões com diferentes elasticidades, indicando a presença das fibras próximas à superfície estudada. Foi possível observar a redução de tamanho das estruturas poliméricas provavelmente devido à dose de radiação absorvida.

Pelo fato de os polímeros e blendas estudados neste trabalho serem biocompatíveis, no próximo Capítulo foi estudado o efeito da adição da fibra de coco e do

processamento por radiação ionizante nesta propriedade por meio do ensaio de citotoxicidade *in vitro*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BERNARDES FILHO, R.; MATTOSO, L.H.C. Microscopia de força atômica. In: S.V. Canevarolo (Ed.). *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, São Paulo, S.P.: Artliber, 2004.

LIFSHIN, E. *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*. Edit by Cahn, P. HAASEN, R.W., KRAMER, E.J. Volume 2B Characterization of Materials part II, VCH, Weinheim (Federal Republic of Germany, 1994).

RADMACHER, M.; TILLMANN, R.W.; GAUB, H.E. Imaging viscoelasticity by force modulation with the atomic force microscope. *Biophysical Journal*, v. 64, p. 735-742, 1993.

SALVADORI, M.C. Apostilas do curso PGF 5205 – IFUSP, 2010.

12 AVALIAÇÃO DA CITOTOXICIDADE DOS HOMOPOLÍMEROS, BLENDAS E COMPÓSITOS

12.1 INTRODUÇÃO

O contato direto ou, mesmo, indireto de artefatos médicos com o organismo humano pode representar riscos potenciais para os pacientes. Para isso, o conhecimento pré-clínico da potencialidade tóxica desses artefatos normalmente é obtido com a finalidade de determinar quaisquer riscos associados ao seu uso. Entretanto, não é necessário conduzir estudos *in vivo* para todos eles. A avaliação biológica da toxicidade de um artefato médico deve levar em consideração o produto final e seus constituintes químicos, incluindo os produtos de degradação conjugados com o uso do artefato (Rodas et al.). As definições de citotoxicidade variam, dependendo da natureza do estudo e se as células morrem ou simplesmente seu metabolismo sofre alteração. Uma delas pode ser citada como: “citotoxicidade é o efeito toxicológico que uma substância pode causar *in vitro*, em nível celular (Rodas et al., 2009)”.

Os testes de citotoxicidade *in vitro* possuem aplicabilidade geral e são de uso amplo para a avaliação de um espectro vasto de materiais. Os testes de citotoxicidade podem ser realizados por dois meios, teste por contacto direto e teste por contacto indireto. A escolha de uma ou mais metodologias de teste de citotoxicidade *in vitro* depende da natureza da amostra a ser avaliada, do local em potencial a ser utilizado e da natureza do seu uso. Esta escolha determina os detalhes da preparação das amostras a serem testadas, a preparação da cultura de células e a maneira nas quais as células são expostas às amostras ou aos seus extratos (ISO 10993-5). Os testes de citotoxicidade utilizando as técnicas de cultura de células podem determinar a ruptura de células (morte celular), a inibição do crescimento celular e outros efeitos causados por dispositivos, materiais e/ou seus extratos (ISO 10993-1).

Neste trabalho foi utilizado o teste por extração. Foi considerado que as condições de extração devem tentar simular ou exagerar as condições clínicas de uso do material ou objeto de modo a determinar o risco potencial toxicológico sem causar alterações significativas na amostra teste.

12.2 OBJETIVO DO EXPERIMENTO

Verificar a citotoxicidade de amostras irradiadas e não irradiadas de PCL, PLLA e blendas contendo fibra de coco.

12.3 MATERIAIS E MÉTODOS

12.3.1 CULTURA DE CÉLULAS

A cultura de células para os testes de citotoxicidade foi feita utilizando-se linhagem padrão de células de ovário de hamster chinês (CHO-k1), mantidas em cultura com meio RPMI 1640² suplementado com antibiótico e antimicótico (penicilina 100 unidades mL⁻¹, estreptomicina 100 µg mL⁻¹ e anfotericina 0,025 µg mL⁻¹), 2 mM de glutamina e 10% de soro fetal bovino em incubadora úmida a 37 °C e atmosfera de 5% de CO₂, até atingirem a subconfluência (aproximadamente 90% de utilização da área de cultura) na placa de cultura de onde foram descoladas pela ação da solução de tripsina 0,05%/EDTA 0,02% em solução tampão de fosfato com pH 7,4.

12.3.2 PREPARAÇÃO DOS EXTRATOS

Antes de preparar os extratos, as amostras foram esterilizadas por exposição à lâmpada UV germicida da capela com fluxo laminar, 40 minutos de cada lado, como mostrado na FIG. 12.1. A extração foi realizada em duas etapas.

Etapas I:

O extrato foi preparado utilizando-se meio RPMI 1640 (Gibco - 23400-021) por 48 horas a 37 °C, na proporção de 1 cm² mL⁻¹. Como controle positivo, foi utilizada uma solução de fenol a 0,5% v:v; como controle negativo, polietileno de alta densidade – PEAD (*pellets*) na proporção de 0,2 g mL⁻¹.

Etapas II

Para simular o pH da pele humana, foi feita a extração com solução tampão de fosfato (*phosphate buffered saline*, PBS) pH entre 5,5 e 5,7. Foram testadas as amostras de compósitos irradiados com 20 kGy e não irradiados, contendo 10% de fibra não tratadas quimicamente ou acetiladas.

---

² O meio RPMI-1640 foi desenvolvido por Moore et al. em 1966, no Roswell Park Memorial Institute, por isso, RPMI.

A formulação é baseada na série RPMI-1630 do meio utilizando um sistema tampão de bicarbonato e variações nas concentrações de aminoácidos e vitaminas.

RPMI-1640 se utiliza para cultura de células humanas normais e leucócitos neoplásicos.

FIGURA 12.1 – Esterilização das amostras utilizando luz UV para o ensaio de citotoxicidade

Na TAB. 12.1 são apresentados os códigos utilizados para a identificação das amostras.

Foi utilizado corante vital 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-5-(3-carboximetoxifenil)-2-(4-sulfofenil-2H-tetrazólico), MTS.

Os extratos, tanto da etapa I como da II, foram diluídos em 100, 50, 25, 12,5 e 6,25% (v:v) em meio de cultura RPMI 1640, FIG. 12.2. Após 72 horas de incubação com as células CHO-k1.

FIGURA 12.2 – Diluição dos extratos das amostras em meio de cultura

TABELA 12.1– Identificação das amostras para o ensaio de citotoxicidade: I) solução RPMI, e II) Solução PBS pH 5,7.

ETAPA			
I		II	
ID	Amostra	ID	Amostra
1	PCL e não irradiada (0 kGy)	A	PCL:PLLA 20:80 contendo 10% fibra não tratada, 0 kGy
2	PCL 20 kGy	B	PCL:PLLA 20:80 contendo 10% fibra acetilada, 0 kGy
3	PCL:PLLA 20:80 0 kGy	C	PCL:PLLA 20:80 contendo 10% fibra não tratada, 20 kGy
4	PCL:PLLA 20:80 20 kGy	D	PCL:PLLA 20:80 contendo 10% fibra acetilada, 20 kGy
5	PLLA 0 kGy	E	Solução PBS pH 5,7
6	PLLA 20 kGy		
7	PCL:PLLA 20:80 contendo 10% fibra não tratada, 0 kGy		
8	PCL:PLLA 20:80 contendo 10% fibra não tratada, 20 kGy		
9	PCL:PLLA 20:80 contendo 10% fibra acetilada, 0 kGy		
10	PCL:PLLA 20:80 contendo 10% fibra acetilada, 20 kGy		

Para verificar a viabilidade das células, foram colocados 50 µL do extrato em suas diluições e 50 µL da suspensão de CHO-k1 com 3000 células em cada poço de uma placa de cultura de 96 poços. As 15 placas, uma para cada amostra, foram mantidas por 72 horas em incubadora úmida com 5% de CO₂ a 37 °C. A viabilidade celular foi determinada pela adição de 20 µL de solução de MTS (corante supravital de composto tetrazólico)/PMS (agente acoplador de elétrons), na proporção de 20:1, seguida de incubação por 2 horas. Após este período, as placas foram analisadas em espectrofotômetro ELISA (ELISA DYNATECH MR4000) no comprimento de onda de 490 nm. A viabilidade celular foi determinada pela equação 12.1:

$$VC(\%) = \left(\frac{DO_{amostra}}{DO_{controle}} \right) \cdot 100\% \quad (12.1)$$

em que: VC é a viabilidade celular (%); $DO_{amostra}$ é a densidade óptica da amostra; e $DO_{controle}$ é a densidade óptica do controle.

O Índice de Citotoxicidade - IC_{50} , concentração do extrato que mata 50% da população de células, foi determinado graficamente.

12.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O teste de citotoxicidade é uma maneira de avaliar a toxicidade que um determinado material pode causar em contacto com células em cultura. O método baseia-se na avaliação quantitativa da viabilidade celular em exposição a agentes tóxicos, pela incubação com corante vital 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-5-(3-carboximetoxifenil)-2-(4-sulfofenil-2H-tetrazólico), MTS, que é um marcador de viabilidade celular. A quantidade de MTS absorvido por uma população de células é diretamente proporcional ao número de células viáveis em cultura. O potencial citotóxico dos materiais avaliados pode ser expresso pelo índice de citotoxicidade IC_{50} que corresponde à concentração do extrato do material testado capaz de inibir 50% do crescimento celular (Lorenzetti et al., 2005).

Na FIG. 12.3 são mostradas as curvas de viabilidade celular. Pôde ser observado na FIG. 12.3 (A) que todas as amostras apresentaram viabilidade celular próxima de 100%, indicando que os materiais não sofreram lixiviação de subprodutos que causassem morte celular. Considerando que uma aplicação potencial dos compósitos obtidos neste estudo seja em produtos que podem vir a ser utilizados em contacto com a pele, o ensaio de citotoxicidade foi realizado com extrato que possui o pH próximo ao da pele humana, cujos resultados são apresentados na FIG. 12.3 (B). Pôde ser observado que as curvas de todas as amostras analisadas coincidiram com a curva do controle negativo. Esse comportamento indicou que as amostras não apresentaram subprodutos de lixiviação que causassem morte celular.

A

B

FIGURA 12.3 – Curvas de viabilidade celular do PCL, PLLA, blenda PCL:PLLA 20:80 e compósitos não irradiados e irradiados com dose de radiação de 20 kGy: A) extrato preparado com meio RPMI; B) extrato preparado com solução PBS pH 5,7.

A redução da viabilidade celular está relacionada com a variação do pH do meio de cultura, que promove a morte das células em pH abaixo de 7,2 e acima de 7,8. Pôde ser observado pelo comportamento das curvas apresentadas na FIG. 12.3 (B) que ocorreu a morte celular para todas as amostras ensaiadas, inclusive para o controle negativo.

Na FIG. 12.4, é apresentada a comparação entre as viabilidades médias de todas as amostras testadas dos extratos utilizando RPMI. Pôde ser observado que os resultados são matematicamente iguais, pois os valores encontraram-se dentro do intervalo de variação das barras de erro.

FIGURA 12.4 – Comparação da viabilidade celular média dos extratos com solução RPMI dos homopolímeros, blenda e compósitos não irradiados e irradiados com EB com dose absorvida de 20 kGy

Pôde ser observado que as amostras apresentaram $IC_{10}=90\%$ da viabilidade celular, isto é, os produtos de lixiviação causaram morte de apenas 10% das células. Neste caso, 90% das células sobreviveram. Este resultado sugere a importância da realização de testes complementares de genotoxicidade, em conformidade com a norma ISO 10993-1.

12.5 CONCLUSÃO

Os resultados dos testes de citotoxicidade indicaram que os produtos de lixiviação dos homopolímeros, blendas e compósitos estudados aqui não apresentaram IC_{50} , denotando que não liberaram quantidade de substâncias suficientes que provocassem morte celular significativa.

Com estes resultados *in vitro* podem ser feitos testes *in vivo*. Os valores encontram-se próximos dos 90% de viabilidade celular, o que é um indicativo que devem ser realizados testes de genotoxicidade para comprovar a confiabilidade necessária ao uso dos produtos em contacto com tecidos humanos. São necessários estudos aprofundados para averiguar se ocorre dano no DNA da célula.

Para que os artefatos produzidos utilizando-se o material em estudo neste trabalho possam ser utilizados como material médico-cirúrgico, é necessário que seja esterilizado. Para se avaliar e planejar o processamento por radiação é necessário conhecer a contaminação microbiológica antes e após este tratamento, assunto abordado no próximo Capítulo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ***Biological evaluation of medical devices – Part 1: Guidance on selection of tests***, 1992 (ISO10993-1).

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ***Biological evaluation of medical devices – Part 5: Tests for in vitro cytotoxicity***, 2009 (ISO10993-5).

LORENZETTI, S.G.; CAMILLO, M.P.; QUEIROZ, A.A.A.; HIGA, O.Z. Citotoxicidade do copolímero PEBD-e-PHEMA obtido por radiação ionizante. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE – INAC 2005. Aug. 28 – Sept. 2, 2005, Santos, S.P. ***Proceedings...*** Santos: ABEN, 2005. 1 CD-ROM

RODAS, A.C.D; LOPES, P.S.; HIGA, O.Z. Genotoxicity by Micronucleus Assay for Medical Devices Development. In: KOCSIS, A. AND MOLNA, H. (Ed.). ***Genotoxicity: evaluation, testing and prediction***, Nova Science Publishers, Inc., 2009. chapter IV.

13 ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO MICROBIOLÓGICA DAS FIBRAS DE COCO, DOS HOMOPOLÍMEROS, DA BLEND E DOS COMPÓSITOS

13.1 INTRODUÇÃO

Conforme a norma ISO 11137-1 (2006), a carga microbiológica, *bioburden*, é definido como a população de microorganismos viáveis na superfície ou no interior de um produto e/ou barreira de sistema estéril. Microorganismo é uma entidade de tamanho microscópico, que engloba bactérias, fungos, protozoários e vírus. O ensaio de *bioburden* é realizado para determinar o número e a natureza de microorganismos em um produto antes da esterilização (Sterigenics, 2010). Qualquer processo de esterilização pode matar somente um número finito de microorganismos. Quando se monitora a carga microbiológica, se assegura que uma alteração no processo de esterilização não seja tão significativa quando a finalidade é de se manter assegurada a eficiência da esterilização. O ensaio de *bioburden* pode também ajudar na monitoração do processo global de fabricação partindo-se dos reagentes, produtos e materiais envolvidos nos procedimentos das áreas limpas.

Segundo a mesma norma, a dose de esterilização pode ser estabelecida pelo conhecimento do número e/ou do tipo de microorganismo e da sua resistência à radiação, ou das doses de esterilização selecionadas e substanciadas de 25 kGy ou 15 kGy pelo conhecimento do nível de segurança assegurado, SAL, as quais foram evidenciadas pelo fabricante como capazes de atender aos requisitos especificados para atingir a esterilidade. Ainda de acordo com a norma, um artefato médico estéril é aquele que está livre de microorganismos viáveis. As normas internacionais, que especificam as exigências que são necessárias para a validação e controles de rotina para os processos de esterilização, estabelecem que é necessário que a contaminação microbiológica de artefatos médicos antes do processamento de esterilização seja reduzida. Mesmo que a fabricação destes artefatos seja feita em condições controladas, estes possuem microorganismos, ainda que em pequeno número, e portanto não são estéreis.

A cinética de inativação de uma cultura pura de microorganismos por processos físicos e/ou agentes químicos utilizados para esterilizar artefatos médicos pode, geralmente, ser mais bem descrita por uma relação exponencial entre o número de microorganismos sobreviventes e a extensão do tratamento com o agente de esterilização.

Isto significa que sempre existe uma possibilidade finita que um microorganismo possa sobreviver independente da extensão do tratamento aplicado. Para um dado tratamento, a probabilidade de sobrevivência é determinada pelo número e resistência dos microorganismos e pelo ambiente no qual se encontram durante o tratamento. Segue que a esterilidade de qualquer produto unitário em uma população submetida ao processo de esterilização não pode ser assegurada. A esterilidade de uma população processada é definida em termos da probabilidade de existir um microorganismo viável presente em um item do produto. Deste modo, o ensaio de esterilidade é a operação técnica realizada como parte do desenvolvimento, validação ou requalificação para determinar a presença ou ausência de microorganismos viáveis em um produto ou partes dele.

13.2 MATERIAIS E MÉTODOS

13.2.1 Materiais

No estudo de *bioburden*, foram ensaiadas as amostras das fibras de coco como recebida e acetilada, dos homopolímeros, e dos compósitos contendo 10% de fibra de coco não tratadas quimicamente e acetiladas, não irradiados e irradiados com raios gama com doses de 10 kGy e 25 kGy.

Para os ensaios de esterilidade, foram utilizadas amostras da parte adjacente ao corpo de prova preparado pelo processo de injeção para os ensaios mecânicos dos homopolímeros PCL e PLLA, sua blenda PCL:PLLA 20:80 em massa e dos compósitos contendo 10% de fibra de coco não tratada e acetilada.

13.2.2 Métodos

A manipulação das amostras para o ensaio de *bioburden* foi feita em capela de fluxo laminar previamente desinfetada com álcool 70% e esterilizada com lâmpada UV por 15 min, com o fluxo de ar ligado. Cada amostra foi colocada em dupla embalagem estéril com 100 mL de solução salina estéril 0,9%. As amostras foram submetidas ao agitador mecânico por 5 min, em temperatura ambiente, TA, a 150 rpm, como mostrado na FIG. 13.1. Foram tomadas alíquotas de 1 mL (A), 10 mL (B) e aproximadamente 100 mL (C) de extrato de amostra para realizar as filtrações. Para as amostras irradiadas tomou-se somente a alíquota (C). Cada alíquota foi filtrada através de uma membrana quadriculada de nitrato de celulose, com 47 mm de diâmetro e poros de 0,45 µm. Utilizou-se frasco de sucção *kitasato* e funil de *büchner* para efetuar a filtração.

FIGURA 13.1 – Etapa de preparação dos extratos das amostras para o ensaio de bioburden

Após a filtragem, cada membrana foi colocada em uma placa de *petri* contendo meio de cultura TSA estéril (triptona 15 g L⁻¹, peptona 5 g L⁻¹, NaCl 5 g L⁻¹, lecitina 0,7 g L⁻¹, ágar 15 g L⁻¹) da Plast Labor, lote 21, como mostrado na FIG. 13.2. Para a contagem negativa, utilizou-se uma membrana em que se filtraram 100 mL da solução salina estéril com 0,9% de NaCl. Para o controle positivo, utilizaram-se 100 mL do extrato de papel toalha creme (produto comercial). As placas de *petri* contendo o meio TSA e as membranas foram colocadas em estufa bacteriológica a 32 °C, por 7 dias. Foram feitas leituras das unidades formadoras de colônias, UFC, após 24 horas, 48 horas e 7 dias contados a partir do início da incubação das placas. As leituras foram interrompidas quando a quantidade de UFC ou a dimensão das colônias se tornaram incontáveis, INC.

FIGURA 13.2 – Etapas de filtragem da alíquota do extrato e colocação da membrana na placa de *petri* contendo meio de cultura

Na TAB. 13.1 encontram-se as identificações das amostras utilizadas para o ensaio de *bioburden*.

TABELA 13.1 – Volume das alíquotas e identificação das amostras para o ensaio de *bioburden*

Identificação	Amostra	Massa (g)	Volume (mL)		
			A	B	C
1	Solução salina 0,9%	-	–	–	100,0
2	Papel toalha	0,008	–	–	
3	Fibra de coco como recebida	4,95	1	10	126,0
4	Fibra de coco acetilada	4,60	1	10	125,0
5	PCL	2,40	1	10	90,0
6	Compósito com 10% de fibra não tratada, irradiado com 25 kGy	2,83	–	–	88,0
7	Compósito com 10% de fibra acetilada, irradiado com 25 kGy	2,78	–	–	103,0
8	Compósito com 10% de fibra não tratada, irradiado com 10 kGy	2,85	–	–	104,0
9	Compósito com 10% de fibra acetilada, irradiado com 10 kGy	2,77	–	–	104,0
10	Compósito com 10% de fibra não tratada, não irradiado	2,82	1	10	93,5
11	Compósito com 10% de fibra acetilada, não irradiado	2,79	1	10	89,5
12	PLLA não irradiado	2,77	1	10	89,5

A manipulação das amostras para ensaio de esterilidade foi realizada em capela de fluxo laminar previamente desinfetada com álcool 70% e esterilizada com lâmpada UV por 15 min, com o fluxo de ar ligado.

Cada amostra foi colocada em um tubo contendo caldo TSB PL 3014 (*trypticase soy broth*), lote 14, da Plast Labor. Este contém: triptona de caseína hidrolizada 17,0 g L⁻¹; peptona de soja 3,0 g L⁻¹; cloreto de sódio 5,0 g L⁻¹; fosfato de potássio 2,5 g L⁻¹ e glicose 2,5 g L⁻¹. Nos casos em que o tamanho da amostra limitou o procedimento

descrito anteriormente, a amostra foi colocada em um tubo cônico para centrifuga, tipo *Falcon*, e a seguir foi adicionado o caldo TSB, como apresentado na FIG. 13.3. Para o controle positivo foi utilizada fibra de coco como recebida. Para o controle negativo foi utilizado o caldo TSB.

FIGURA 13.3 – Preparação de amostra para o ensaio de esterilidade

Os tubos contendo as amostras foram colocados em estufa bacteriológica de 35 °C a 36,4 °C, por 30 dias. Foram feitas avaliações visuais dos conjuntos a partir do início da incubação, após 24 h, 48 h, 72 h, 96 h, 7 dias, 22 dias e 30 dias.

Na TAB. 13.2 encontram-se as identificações das amostras utilizadas para o ensaio de esterilidade.

TABELA 13.2 –Identificação das amostras para o ensaio de esterilidade

Identificação	Amostra
1	PCL não irradiado
2	PLLA não irradiado
3	Compósito com 10% de fibra de coco não tratada, irradiado com 10 kGy
4	Compósito com 10% de fibra de coco acetilada, irradiado com 10 kGy
5	Compósito com 10% de fibra de coco não tratada, não irradiado
6	Compósito com 10% de fibra de coco acetilada, não irradiado
7	Compósito com 5% de fibra de coco não tratada, irradiado com 10 kGy
8	Compósito com 5% de fibra de coco acetilada, irradiado com 10 kGy
9	Controle positivo
10	Controle negativo

13.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para se estabelecer a dose de esterilização, é necessário que a amostra seja representativa do produto a ser fabricado rotineiramente, segundo a norma ISO 11137-1.

Os resultados da contagem das unidades formadoras de colônias, UFC, do ensaio de *bioburden* são apresentados na TAB. 13.3.

TABELA 13.3 – Variação da contagem das UFC com o tempo de incubação.

Nº \ tempo	24 horas			48 horas			7 dias		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
1	–	–	0	–	–	0	–	–	0
2	–	–	INC	–	–	INC			
3	195	INC	INC	INC	–	–	–	–	–
4	3	17	INC	3	22	–	–	26	–
5	0	0	0	0	0	0	–	–	–
6	–	–	0	–	–	0	–	–	16
7	–	–	0	–	–	0	–	–	9
8	–	–	0	–	–	0	–	–	0
9	–	–	0	–	–	0	–	–	0
10	0	0	0	0	0	0	–	–	–
11	0	0	0	0	0	0	–	–	–
12	0	0	0	0	0	0	–	–	–

INC – quantidade de UFC incontável

Na FIG. 13.4 pôde ser observada que a placa de cultura do controle positivo apresentou uma grande quantidade de UFC, indicando que as condições de ensaio favoreceram o desenvolvimento dos microorganismos.

Pôde ser observado na FIG. 13.5 que o extrato da fibra de coco como recebida apresentou dois tipos diferentes de microorganismos, e aproximadamente 4000 UFC por grama. O tratamento químico de acetilação promoveu a redução da carga microbiana para cerca de 40 UFC por grama, 100 vezes menor, como pôde ser visto na FIG. 13.6.

FIGURA 13.4 – Placa de cultura do controle positivo

FIGURA 13.5 – Placa de cultura do extrato da fibra de coco como recebida

A placa contendo o extrato do controle negativo é mostrada na FIG. 13.7, pôde ser observado que mesmo após 7 dias de incubação não ocorreu crescimento de microorganismos, indicando que o ensaio foi realizado em condições adequadas e os reagentes se apresentaram estéreis. O crescimento de microorganismos observado nas placas cultivadas com os extratos de algumas amostras se deveu aos microorganismos efetivamente presentes nestas amostras.

FIGURA 13.6 - Placa de cultura do extrato da fibra de coco acetilada

FIGURA 13.7 – Placa de cultura do extrato do controle negativo

Observou-se que os compósitos contendo 10% de fibra de coco não tratada quimicamente e acetilada não apresentaram UFC no período de tempo estudado, FIG. 13.8 e FIG. 13.9. Isto indica que, provavelmente, o tratamento térmico promovido pelo processamento do compósito via extrusão ou prensagem a quente já provocaram redução da carga microbológica. Este fato é positivo no atendimento aos requisitos previstos pela norma ISO 11137-1 para a validação do processo de esterilização por radiação. Uma das exigências é que o processo de fabricação de artefatos médicos deva ser realizado em condições tais que a contaminação por microorganismos seja mínima.

FIGURA 13.8 - Placa de cultura do extrato do compósito com 10% de fibra de coco não tratada, não irradiado

FIGURA 13.9 – Placa de cultura do extrato do compósito com 10% de fibra de coco acetilada, não irradiado

Os resultados da contagem de UFC das placas das amostras irradiadas, TAB. 13.3, confirmaram que não ocorreu crescimento de microorganismos no intervalo de tempo da realização dos ensaios, mesmo para a dose de radiação mais baixa.

Resultados dos ensaios de esterilidade:

Na TAB. 13.4 encontram-se os resultados das avaliações visuais dos tubos de cultura do ensaio de esterilidade.

TABELA 13.4 – Avaliação visual dos tubos de cultura com o tempo de incubação

tempo Nº	24h	48h	72h	96h	7 dias	22 dias	30 dias
1	+	+	+	+	+	+	
2	+	+	+	+	+	+	
3	+	+	+	+	+	+	
4	–	–	–	–	–	–	
5	+	+	+	+	+	–	–
6	+	+	+	+	+	+	+
7	–	–	–	–	–	–	–
8	–	–	–	–	–	–	–
9	+	+	+	+	+	+	
10	–	–	–	–	–	–	–

+ - presença de depósito no fundo do tubo ou turvamento da solução;

– - ausência de turvamento ou não formação de depósito no fundo do tubo.

Na FIG. 13.10 são mostradas as amostras de PCL e PLLA não irradiadas e o controle negativo no meio de cultura após incubação.

FIGURA 13.10 – PCL (1) e PLLA (2) não irradiados, e controle negativo (10), da esquerda para a direita

É possível observar na FIG. 13.10 que os meios de cultura tanto com a amostra de PCL quanto com a de PLLA apresentaram-se turvas, já a do controle negativo apresentou-se límpida. O turvamento decorreu do crescimento microbiológico, que ocorreu já em 24 h de incubação, indicando que as amostras não eram estéreis.

Na FIG. 13.11 são mostradas as amostras em meio de cultura após a incubação dos compósitos com fibras de coco verde não tratadas, o controle positivo e controle negativo. Foi possível observar que o controle positivo apresentou turvamento intenso, o meio contendo a amostra não irradiada de compósito com 10% de fibra de coco apresentou leve turvamento. Tanto o meio de cultura do controle negativo quanto o que contém a amostra irradiada com 10 kGy de compósito com 5% de fibra, não apresentaram turvamento no período de ensaio. Este resultado sugere que a dose de radiação de 10 kGy foi eficiente para a redução da carga microbiana em níveis estéreis.

FIGURA 13.11 – Controle positivo (9); compósito com 10% de fibra não tratada, não irradiado (5); compósito com 5% de fibra não tratada, irradiado com 10 kGy (7); controle negativo (10), da esquerda para a direita

Na FIG. 13.12 são mostradas as amostras não irradiada e irradiada com 10 kGy de compósitos com fibra de coco acetilada, os controles positivo e negativo, em meio de cultura após incubação. Os meios de cultura contendo os compósitos não apresentaram turvamento significativo em 1 mês de ensaio, sugerindo que estes materiais se encontravam estéreis. No caso da amostra de compósito não irradiada, foi possível confirmar uma primeira redução da carga microbiológica da fibra de coco com o tratamento químico de acetilação observada no ensaio de *bioburden*. Esta redução foi aumentada pelo tratamento térmico de extrusão e injeção. A armazenagem do corpo de prova em embalagem selada em vácuo também pôde ter contribuído para ter evitado a contaminação microbiológica desta amostra.

FIGURA 13.12 – Controle positivo (9); compósito com 10% de fibra acetilada não irradiado (6); compósito com 5% de fibra acetilada, irradiado com 10 kGy (8); e controle negativo (10), da esquerda para a direita

13.4 CONCLUSÃO

O processamento térmico devido ao procedimento para a obtenção dos compósitos e o tratamento químico prévio de acetilação das fibras contribuíram para a redução da carga microbiológica. Estas condições de reduzida contaminação atendem os requisitos da norma ISO 11137-1 (2006) que trata sobre a esterilização de artefatos médicos utilizando a radiação ionizante. Além disso, reduzindo-se a carga microbiológica inicial, é possível reduzir as doses necessárias para realizar a esterilização, reduzindo o custo final do produto ou artefato de uso médico.

No próximo Capítulo, foi abordado o estudo do efeito da adição da fibra de coco e do processamento por radiação ionizante na degradabilidade enzimática e em solo compostado da blenda de PCL:PLLA.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bioburden Testing. Sterigenics International, Inc. Disponível em: <<http://www.sterigenics.com/bioburden.htm>>. Acesso em: 13 dez. 2010.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *Sterilization of health care products – radiation – part 1: requirements for development, validation and routine control of a sterilization process for medical devices*. 2006. (ISO 11137-1)

14 ESTUDO DA DEGRADABILIDADE ENZIMÁTICA E EM SOLO SIMULADO

14.1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais poliméricos suscetíveis à degradação microbiológica e que possuam desempenho similar aos polímeros convencionais, vem sendo intensamente pesquisado. A intenção seria que estes materiais reduzissem o volume do depósito de resíduos enquanto sofressem degradação no depósito de rejeitos sanitários, ou pudessem ser tratados em usinas de compostagem (Müller, 2003). Liu et al. (2000) e Lenglet et al. (2009) citaram que a biodegradabilidade do PCL e do PLLA sob condições naturais também vem sendo investigada. Foi visto que o PLLA é bioassimilável, isto é, os subprodutos da degradação hidrolítica podem ser totalmente assimilados por microorganismos tais como fungos ou bactérias. Por outro lado, o PCL é prontamente biodegradável pelos microorganismos do meio ambiente. Portanto, ambos PCL e PLLA podem ser considerados como polímeros ambientalmente corretos (*environmentally friendly*).

Kolybaba et al (2003) citaram que plásticos degradáveis são aqueles que sofrem uma mudança significativa na estrutura química sob condições ambientais específicas. Estas mudanças resultam em uma perda de propriedades mecânicas e físicas, mensuráveis por métodos padrões de ensaio. Os plásticos biodegradáveis sofrem degradação da ação de microorganismos que ocorrem naturalmente tais como bactéria, fungos, e algas. O plástico projetado para ser completamente biodegradável se encontra dentre as principais classes de materiais poliméricos. Nesta classe, a matriz polimérica pode ser derivada de fontes naturais e as fibras de reforço podem ser produzidas de fibras vegetais. Os microorganismos são capazes de consumir estes materiais completamente, eventualmente liberando dióxido de carbono e água como subprodutos (Koybaba, 2003). Os compósitos de PCL, PLLA e fibra de coco estudados neste trabalho se encaixam nesta classe.

Segundo Müller (2003), existem diferentes abordagens concernentes ao tipo de ensaio a ser aplicado para avaliar a degradação de materiais poliméricos no meio ambiente e quais conclusões pode ser obtida dele. Em princípio os ensaios podem ser subdivididos em três categorias, ensaios de campo, de simulação e de laboratório. Embora os ensaios de campo, tais como, enterrar as amostras no solo, colocá-las em um lago ou em um rio, ou

realizar o processo geral de compostagem do material polimérico biodegradável, representem as condições práticas ideais, existe uma série de desvantagens associadas a este tipo de ensaio. Um dos problemas seria ter sob controle as condições ambientais como temperatura, pH, ou umidade. Outro ponto seria monitorar analiticamente o processo de degradação, na maioria dos casos é possível avaliar visualmente as alterações da amostra, ou talvez determinar a desintegração medindo-se a perda de massa. Os ensaios mais reprodutíveis são os de laboratório, no qual se utiliza meios definidos e inoculados com microorganismos específicos para um polímero em particular. Nestes casos a atividade enzimática é otimizada para o microorganismo em particular e frequentemente apresentam taxa de degradação mais elevada do que o observado em condições naturais. Isto é considerada uma vantagem para o estudo dos mecanismos básicos da biodegradação de polímeros. Embora os resultados levem a conclusões limitadas quanto à taxa de degradação real no ambiente natural, estes ensaios são amplamente utilizados.

14.2 MATERIAIS E MÉTODOS

14.2.1 Materiais

Foram preparadas amostras, em triplicata, dos homopolímeros, das blendas e dos compósitos das placas prensadas a quente, com dimensões de 15 mm × 15 mm. Foram ensaiadas as amostras não irradiadas e irradiadas com feixe de elétrons com doses de 50 kGy e 100 kGy.

14.2.2 Métodos

14.2.2.1 Degradação enzimática

Foi preparada solução com tampão de fosfato, em pH 7, com enzima lipase obtida de *Pseudomonas cepacia* da Aldrich. Foram utilizadas concentrações buscando manter 35 unidades de atividade enzimática. Os frascos foram mantidos em banho-maria à temperatura de 37 °C. O sistema tampão-enzima foi mantido por um período de 7 dias (168 h). As amostras foram expostas em tempos de 0, 24, 72, 120 e 168 horas. Após a exposição enzimática, as amostras foram lavadas, secas e pesadas (analisadas quanto às suas massas retidas). Os ensaios foram realizados em duplicata, descontados uma análise com um controle sem enzima.

14.2.2.2 Ensaio de biodegradação em solo

Amostras de aproximadamente 1 cm × 1 cm foram enterradas utilizando-se bandejas plásticas contendo solo simulado (compostado) previamente preparado com 23% de terra vegetal, 23% de material orgânico (folhas de árvore, pó de café, resto de comida e estrume de gado), 23% de areia e o restante de água destilada. O composto foi caracterizado quanto aos teores de nitrogênio e carbono total, segundo a ABNT 1167, e pH. Os resultados da caracterização do solo simulado foram: pH de 7,8; umidade de 30 ± 10%; carbono total de 18,4%; nitrogênio final de 0,83%. As amostras foram retiradas nos tempos de 30, 60, 90 e 120 dias de envelhecimento. Depois de retiradas foram limpas mecanicamente, secas em temperatura ambiente por 24 horas.

Os desvios encontrados nos resultados de massa retida foram, em média de 7%, provavelmente devido às variações de massas entre as amostras.

14.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

14.3.1 Degradação enzimática

Neste trabalho, o estudo da degradação enzimática foi realizado utilizando-se a enzima lipase obtida de *Pseudomonas cepacia*. Na FIG. 14.1 observam-se as variações das massas retidas das amostras não irradiadas com o tempo de degradação dos homopolímeros, da blenda e dos compósitos.

Segundo Liu et al. (2000), a degradação enzimática do PCL também vem sendo investigada, principalmente na presença de enzimas do tipo lipase. É bem conhecido que a morfologia e as alterações na morfologia desempenham um papel essencial na degradabilidade hidrolítica de poliésteres alifáticos. Quando o assunto é a degradação enzimática, a situação se torna mais complicada em razão da especificidade das enzimas. A *Pseudomonas* lipase é capaz de quebrar ligações ésteres em substratos hidrofóbicos, como é o caso do PCL.

É possível observar na FIG. 14.1 que a taxa de degradação do PCL foi superior à do PLLA na presença de *Pseudomonas* lipase, concordando com o observado pelos autores que a lipase degradou tanto o PCL cristalino quanto o amorfo. Liu et al. (2000) observaram que o PCL não absorveu água, já o PLLA absorveu cerca de 2% em 72 h. Os autores também observaram que a taxa de degradação deste polímero é superior na presença de proteinase K do que em lipase (8% contra 1%). Entretanto, neste trabalho observou-se que o PCL degradou aproximadamente 30%, e o PLLA 16%, neste mesmo

intervalo de tempo. De acordo com Tsuji e Ishizaka (2001), não se observou alteração na distribuição de massa molar nem perda de massa de filmes de PLLA puro estudado pelos autores, indicando que o efeito da hidrólise enzimática por *Pseudomonas* lipase das cadeias de PLLA na matriz não foi significativo. Isto confirma que a degradação enzimática ocorre preferencialmente na superfície da amostra.

FIGURA 14.1 – Variação da massa retida com o tempo de degradação, pelo método enzimático, das amostras: (■) PCL; (●) PLLA; (▲) PCL:PLLA 20:80; (□) compósito com 5% de fibra não tratada; (◇) compósito com 10% de fibra não tratada; (◁) compósito com 5% de fibra acetilada; e (○) compósito com 10% de fibra acetilada, das amostras não irradiadas

Calil et al. (2007) e Sivalingam et al. (2004) citaram que a presença de um polímero influencia a degradabilidade do outro polímero. Lenglet et al. (2009) observaram que adição de PLLA ao PCL reduziu drasticamente a degradação do PCL nas blendas na presença de lipase. Neste trabalho, foi possível observar que a presença do PLLA reduziu a degradação enzimática do PCL na blenda PCL:PLLA 20:80 em massa, e após 120 horas, a variação da massa retida da blenda aproximou-se do comportamento do PLLA puro. Tsuji e Ishizaka (2001) estudaram a degradação enzimática de blendas PCL:PLLA utilizando lipase *Rhizopus arrhizus*. Observaram que enzimas provenientes de fungos causam hidrólise seletiva e remoção do PCL das blendas PCL:PLLA sem ocorrer biodegradação significativa do PLLA em solo. Citaram que a hidrólise enzimática da blenda PCL:PLLA na presença da *Pseudomonas* lipase e da Proteinase K ocorreu na interface entre as fases dos dois polímeros tanto na parte interna da amostra, bem como na sua superfície. Os

autores observaram que a cristalinidade do PCL nos filmes das blendas não se alterou com a variação da composição durante a degradação, sugerindo que esta propriedade não afetou a taxa de hidrólise enzimática do PCL na blenda por não ter sofrido alteração durante o processo. A taxa de hidrólise enzimática das blendas foi inferior ao do PCL puro, sugerindo que o PLLA interferiu na hidrólise do PCL catalisada pela lipase. Uma razão postulada pelos autores para a desaceleração da degradação do PCL nas blendas seria o distúrbio provocado pela adsorção superficial das moléculas da enzima pelos filmes ou pela cisão hidrolítica lenta das cadeias do PCL pelas moléculas das enzimas na presença das moléculas do PLLA nas blendas.

Neste trabalho, os compósitos sofreram degradação com um comportamento semelhante ao da blenda ao longo do tempo. Os valores de massa retida encontrados foram superiores aos da blenda para o mesmo tempo de medição sugerindo que as fibras de coco não sofreram degradação enzimática significativa nestas condições de ensaio. O tratamento de acetilação não afetou significativamente a degradação enzimática dos compósitos.

Na FIG. 14.2 são mostrados os pontos de ataque da enzima lipase nos poliésteres proposto por Sivalingam et al. (2004).

FIGURA 14.2 – Ponto de ataque nos poliésteres quando se utiliza lipase: a) PLA; b) PCL; c) PCL:PLA 14:86 (extraída de Sivalingam et al., 2004)

Na FIG. 14.3 é possível observar o efeito da dose de radiação na degradação enzimática das amostras de PCL irradiadas com feixe de elétrons.

FIGURA 14.3 – Variação da massa retida com o tempo de degradação, pelo método enzimático, das amostras de PCL não irradiado e irradiado com EB com doses de radiação de 50 kGy e 100 kGy

Segundo Cottam et al. (2009), a taxa de degradabilidade do PCL irradiado com 25 kGy sofreu decréscimo, que foi atribuído ao processo de irradiação. Os autores citaram que a lipase catalisa a hidrólise da ligação do grupo carbonila e um átomo de oxigênio no caso de gorduras. É a mesma ligação que é quebrada durante a hidrólise do PCL. Atribuíram que a taxa de degradabilidade do PCL foi afetada pela reticulação que pôde ter ocorrido em razão da irradiação. Neste trabalho, o PCL irradiado com 50 kGy sofreu um leve decréscimo da taxa de degradação, concordando com o observado pelos autores. Já as amostras de PCL irradiadas com 100 kGy sofreram certo aumento da taxa de degradação. Este fato provavelmente esteja relacionado à redução da cristalinidade em aproximadamente 6% para as amostras irradiadas com esta dose de radiação, discutido anteriormente no Capítulo 7.

Na FIG. 14.4 é possível observar o efeito da dose de radiação na degradação enzimática das amostras de PLLA irradiadas com feixe de elétrons.

FIGURA 14.4 – Variação da massa retida com o tempo de degradação, pelo método enzimático, das amostras de PLLA não irradiado e irradiado com EB com doses de radiação de 50 kGy e 100 kGy

De acordo com Maharana et al. (2009), a degradação enzimática ocorre somente na superfície de um substrato sólido por erosão da superfície e por perda de massa, pois as enzimas não conseguem penetrar no substrato sólido polimérico. As enzimas degradam seletivamente nas regiões amorfas ou menos ordenadas que permitem que as mesmas sofram difusão no substrato e, subsequentemente, as regiões cristalinas são eventualmente degradadas. Neste processo, a massa molar e a distribuição de massa molar do substrato sólido não degradado não mudam durante a degradação enzimática porque somente o polímero da superfície do substrato é degradado e os produtos de degradação de massa molar baixa são removidos do substrato por solubilização no meio aquoso circundante. Existem dois tipos de degradação baseados no ponto de clivagem. A clivagem pode ocorrer em pontos aleatórios ao longo da cadeia do polímero (degradação tipo-endo) ou no final da cadeia polimérica (degradação tipo exo). O processo de degradação das lipases é baseado na cisão do tipo endo, e então não dependem da massa molar e da distribuição da massa molar. Na FIG. 14.5 é mostrada a reação de hidrólise do PLA citado por Maharana et al. (2009).

FIGURA 14.5 – Hidrólise do PLA (Maharana et al., 2009)

Na FIG. 14.6 são mostradas as variações de massa retida com o tempo de degradação enzimática da blenda PCL:PLLA 20:80 em massa não irradiada e irradiada com feixe de elétrons com doses de 50 kGy e 100 kGy. Os valores de degradação alcançados neste trabalho foram mais baixos comparados aos da literatura, provavelmente em razão do fato de as amostras estudadas se tratarem de misturas físicas de polímeros. Lenglet et al. (2009) estudaram a degradação enzimática de copolímeros de PCL:PLLA com $\bar{M}_n$ da ordem de 29000 a 44000, na presença de *Pseudomonas* lipase. Os autores observaram que quanto maior a proporção de PCL, mais rapidamente ocorreu a degradação, atingindo aproximadamente 99% para o PCL:PLA 75:25 após 72 h. Os autores sugeriram que o homopolímero de PCL pode sofrer degradação na presença de *Pseudomonas* lipase enquanto o PLA não sofre degradação sob as mesmas condições. Observou-se na FIG. 14.6 que a blenda irradiada com 50 kGy apresentou leve redução da taxa de degradação comparado à blenda não irradiada, semelhante ao observado para os homopolímeros. A amostra irradiada com 100 kGy apresentou pequeno aumento da taxa de degradação após 120 h, e depois desse tempo, pouco degrada.

FIGURA 14.6 – Variação da massa retida com o tempo de degradação, pelo método enzimático, das amostras de PCL:PLLA 20:80 em massa não irradiado e irradiado com EB com doses de radiação de 50 kGy e 100 kGy

Na FIG. 14.7 é apresentada a variação da massa retida com o tempo de degradação, pelo método enzimático, das amostras do compósito com 5% de fibra não tratada, não irradiado e irradiado com EB com doses de radiação de 50 kGy e 100 kGy.

FIGURA 14.7 – Variação da massa retida com o tempo de degradação, pelo método enzimático, das amostras do compósito com 5% de fibra não tratada não irradiado e irradiado com EB com doses de radiação de 50 kGy e 100 kGy

A adição de fibra de coco não tratada provocou leve redução da degradação quando se compara a blenda e o compósito. Provavelmente ocorreu por causa da fibra levar mais tempo para sofrer degradação. Embora tenha sido utilizado um método diferente ao deste trabalho, Salazar e Leão (2006) observaram que a fibra de coco *in natura* apresenta degradação de 10% em 912 h (38 dias) pelo teste da degradabilidade imediata pela medida do dióxido de carbono desprendido em sistema aberto, no qual uma substância orgânica é submetida à metabolização por uma cultura mista de microorganismos oriundos do meio ambiente. Esta fonte de carbono proveniente da substância pode ser totalmente consumida pelo metabolismo dos microorganismos convertendo-se em CO_2 e H_2O . É possível de se prever teoricamente a produção de CO_2 total para a biodegradação completa, conhecendo-se o teor de carbono inicial.

Foi possível observar na FIG. 14.7 que a taxa de degradação se comportou de maneira semelhante ao apresentado pelas blendas irradiadas, sugerindo que a presença das fibras não afetou este parâmetro. Os valores de massa retida nas amostras analisadas em 168 h provavelmente foram afetadas pela absorção de água pelo PLLA ou pelas fibras de coco.

Na FIG. 14.8 observou-se que quando o teor de fibra de coco não tratada é aumentado no compósito, a taxa de degradação sofreu uma leve redução e a degradação diminuiu com o aumento da dose de radiação.

FIGURA 14.8 – Variação da massa retida com o tempo de degradação, pelo método enzimático, das amostras do compósito com 10% de fibra não tratada não irradiado e irradiado com EB com doses de radiação de 50 kGy e 100 kGy

Na FIG. 14.9 é mostrada a variação de massa retida como tempo de degradação, pelo método enzimático, das amostras do compósito com 5% de fibra acetilada, não irradiado e irradiado com EB com doses de radiação de 50 kGy e 100 kGy.

FIGURA 14.9 – Variação da massa retida com o tempo de degradação, pelo método enzimático, das amostras do compósito com 5% de fibra acetilada, não irradiado e irradiado com EB com doses de radiação de 50 kGy e 100 kGy

A acetilação das fibras de coco não afetou significativamente a taxa de degradação das amostras irradiadas. As amostras irradiadas sofreram leve redução da degradação enzimática com relação ao compósito contendo 5% de fibra acetilada, não irradiado.

O aumento do teor de fibra de coco acetilada para 10% não afetou significativamente a taxa nem a degradação dos compósitos EB irradiados com 50 kGy e 100 kGy. Observou-se um leve aumento da massa retida após 168 h, provavelmente devido à absorção de água pelo PLLA ou pelas fibras de coco, FIG. 14.10.

FIGURA 14.10 – Variação da massa retida com o tempo de degradação, pelo método enzimático, das amostras do compósito com 10% de fibra acetilada, não irradiado e irradiado com EB com doses de radiação de 50 kGy e 100 kGy

14.3.2 Biodegradação em solo simulado

As variações da massa retida com o tempo de biodegradação em solo simulado, das amostras não irradiadas de PCL e de PLLA, da blenda PCL:PLLA 20:80, dos compósitos com 5% e 10% de fibra não tratada, e dos compósitos com 5% e 10% de fibra acetilada, são mostradas na FIG. 14.11. Observou-se que todas as amostras sofrem degradação no intervalo de tempo estudado. Os resultados variaram entre 36% e 10% em 120 dias para o PLLA e o compósito com 5% de fibra de coco não tratada, respectivamente.

De acordo com Alauzet et al. (2001), a hidrólise do éster do PLA em meio aquoso abiótico depende da autocatálise via grupos terminais de cadeia carboxílicos e do fenômeno da reação de difusão envolvendo a água e as moléculas oligoméricas geradas pela degradação por meio de sua solubilidade no meio aquoso. Quando submetido ao calor e à água, o PLLA de alta massa molar degrada a oligômeros (PLA com baixa massa molar), a dímeros e monômeros de ácido láctico. O que explicaria a razão do PLA degradar quando submetido a um meio úmido e em temperatura ambiente, como composto orgânico ou húmus.

FIGURA 14.11 – Variação da massa retida com o tempo de biodegradação em solo simulado, das amostras: (■) PCL; (●) PLLA; (▲) PCL:PLLA 20:80; (□) compósito com 5% de fibra não tratada; (◇) compósito com 10% de fibra não tratada; (◁) compósito com 5% de fibra acetilada; e (○) compósito com 10% de fibra acetilada

Neste trabalho, a biodegradação do PLLA em solo simulado apresentou uma taxa superior à do PCL, diferentemente do comportamento observado no ensaio enzimático, provavelmente devido à especificidade da enzima utilizada no ensaio enzimático.

Os efeitos da dose de radiação sobre a variação da massa retida das amostras irradiadas com feixe de elétrons com doses de 50 kGy e 100 kGy do PCL, são mostrados na FIG. 14.12; do PLLA, na FIG. 14.13; da blenda PCL:PLLA 20:80, na FIG. 14.14; do compósito com 5% de fibra não tratada, na FIG. 14.15; do compósito com 10% de fibra não tratada, na FIG. 14.16; do compósito com 5% de fibra acetilada, na FIG. 14.17; e do compósito com 10% de fibra acetilada, na FIG. 14.18.

FIGURA 14.12 – Variação da massa retida com o tempo de biodegradação em solo simulado, das amostras de PCL não irradiado e irradiado com EB com doses de radiação de 50 kGy e 100 kGy

Lotto et al. (2004) observaram que o PCL não sofreu degradação em solo compostado em temperatura ambiente mesmo após 300 dias. Entretanto, com o aumento da temperatura para 46 °C, ocorreu perda de massa de 36% em 120 dias nas amostras de PCL estudadas pelos autores. Este fato fora atribuído ao favorecimento da hidrólise não enzimática das ligações éster ao se elevar a temperatura, cuja condição favoreceu a atuação de microorganismos presentes no solo natural que utilizam polímeros como nutrientes.

Neste trabalho, foi observado que em temperatura ambiente o PCL sofreu cerca de 20% de degradação em solo simulado em 120 dias. A radiação promoveu um aumento da taxa de degradação com o aumento da dose absorvida no intervalo de dose estudado, FIG. 14.12, atingindo 55% de degradação neste intervalo de tempo. Este comportamento provavelmente ocorreu por causa das condições aeróbicas em que se realiza o ensaio em solo simulado.

O PLLA sofreu aproximadamente 35% de degradação neste mesmo período, FIG. 14.13, e a irradiação provocou um aumento da taxa de degradação com o aumento da dose, alcançando 70% de degradação em 120 dias.

FIGURA 14.13 – Variação da massa retida com o tempo de biodegradação em solo simulado, das amostras de PLLA não irradiado e irradiado com EB com doses de radiação de 50 kGy e 100 kGy

Maharana et al., 2009 citaram que a radiação ionizante não afeta a T_g , a T_f nem a taxa de degradação hidrolítica de poliésteres alifáticos. Entretanto, neste trabalho, foi possível observar um aumento pequeno da taxa da biodegradação na presença de solo compostado após 60 dias. Provavelmente esteja associado à presença de microorganismos no solo que favoreceriam o processo de degradação pelo consumo dos oligômeros formados. De acordo com os autores, como as reações induzidas pela radiação ocorrem principalmente nas regiões amorfas dos polímeros, é importante conhecer o grau de cristalinidade. A biodegradação é também afetada pela morfologia do estado sólido, estrutura química primária, tal como a presença de grupos funcionais e o equilíbrio de hidrofiliicidade – hidrofobicidade do PLA. O grau de cristalinidade é um dos fatores principais que determinam a taxa de biodegradação de polímeros sólidos. Em geral, as cisões da cadeia principal ocorrem onde as ligações ésteres estiverem localizadas, levando à formação de oligômeros, cujo número após a cisão da cadeia depende da quantidade de ligações éster presentes no PLA. Normalmente, a biodegradação ocorre em três etapas. Na primeira etapa, ocorre despolimerização, então, na segunda etapa o PLA despolimerizado produz ácido lático. Finalmente, o ácido lático é consumido no ciclo do ácido cítrico onde se transforma em CO_2 e H_2O na presença de uma enzima produzida por microorganismos.

A blenda PCL:PLLA 20:80 sofreu degradação de aproximadamente 30% em 120 dias, o PCL afetou levemente a degradação do PLLA na blenda, FIG. 14.14. A dose de radiação de 50 kGy não produziu efeito significativo na taxa de degradação, e as amostras irradiadas com 100 kGy sofreram aumento pouco significativo da taxa de degradação após 60 dias.

FIGURA 14.14 - Variação da massa retida com o tempo de biodegradação em solo simulado, das amostras de PCL:PLLA 20:80 em massa não irradiado e irradiado com EB com doses de radiação de 50 kGy e 100 kGy

A dose de radiação de 50 kGy não afetou significativamente a degradação nem a taxa de degradação em solo simulado do compósito com 5% de fibra de coco não tratada, FIG. 14.15. As amostras irradiadas com 100 kGy sofreram discreto aumento da taxa de degradação após 60 dias de ensaio e após 120 dias a biodegradação tendeu a estabilizar.

FIGURA 14.15 – Variação da massa retida com o tempo de biodegradação em solo simulado, das amostras do compósito com 5% de fibra não tratada não irradiado e irradiado com EB com doses de radiação de 50 kGy e 100 kGy

A dose de radiação não afetou significativamente a biodegradação nem a sua taxa, das amostras estudadas do compósito com 10% de fibra não tratada, FIG. 14.16.

FIGURA 14.16 – Variação da massa retida com o tempo de biodegradação em solo simulado, das amostras do compósito com 10% de fibra não tratada não irradiado e irradiado com EB com doses de radiação de 50 kGy e 100 kGy

Durante a preparação das misturas de compósito com fibra acetilada, observou-se em alguns momentos que houve reação química dentro da extrusora. Provavelmente tenha restado algum resquício dos reagentes utilizados para a reação de acetilação. Este fato pôde ter afetado o ensaio de degradação de algumas das amostras de compósitos contendo fibra de coco acetilada, que começaram a apresentar fissuras favorecendo o ataque de degradação nestes pontos. Lucas et al. (2008) citaram que a biodeterioração de polímeros termoplásticos ocorre via dois mecanismos diferentes, erosão na matriz e na superfície. No caso da erosão na matriz, perdem-se fragmentos da massa total do polímero e a massa molar sofre alteração devido à cisão das ligações. Esta ruptura é provocada por substâncias químicas (H_2O , ácidos, bases, metais de transição e radicais) ou por radiações, porém, não por enzimas. Estas são muito grandes para penetrar através da estrutura da matriz. Enquanto na erosão de superfície, perde-se matéria, contudo, não ocorre alteração na massa molar do polímero da matriz. Se a difusão de substâncias químicas através do material for mais rápida do que a cisão das ligações do polímero, o polímero sofre erosão. Caso aconteça o oposto, o processo ocorre principalmente na superfície da matriz.

A dose de radiação não afetou significativamente a biodegradação do compósito com 5% de fibra acetilada até 60 dias de ensaio. Somente as amostras irradiadas com doses de 100 kGy apresentaram um aumento pequeno da taxa de degradação após 90 dias de ensaio, FIG. 14.17.

FIGURA 14.17 – Variação da massa retida com o tempo de biodegradação em solo simulado, das amostras do compósito com 5% de fibra acetilada, não irradiado e irradiado com EB com doses de radiação de 50 kGy e 100 kGy

Observou-se na FIG. 14.18 que o compósito com 10% de fibra acetilada não sofreu alteração significativa da taxa de degradação com o aumento da dose de radiação. Os valores um pouco superiores de degradação encontrados para estas amostras comparados aos da fibra não tratada podem estar relacionados ao efeito das fissuras observadas na matriz polimérica durante os ensaios que provavelmente favoreceram o ataque microbiológico.

FIGURA 14.18 - Variação da massa retida com o tempo de biodegradação em solo simulado, das amostras do compósito com 10% de fibra acetilada, não irradiado e irradiado com EB com doses de radiação de 50 kGy e 100 kGy

14.3.3 Degradação hidrolítica

Como os homopolímeros estudados neste trabalho são aplicáveis como biomateriais, esta parte do trabalho aborda alguns aspectos sobre a degradação hidrolítica.

A biodegradabilidade de materiais poliméricos ocorre em várias etapas. Inicialmente, as macromoléculas digeríveis, que formam a cadeia polimérica, sofrem cisão enzimática. Isto é seguido pelo metabolismo das porções que sofreram cisão, levando a uma degradação enzimática progressiva das macromoléculas partindo dos finais de cadeia. Pode ocorrer ao invés, a clivagem oxidativa das macromoléculas levando à metabolização dos fragmentos de cadeia formados. De qualquer modo, os fragmentos de cadeia eventualmente tornam-se pequenos o suficiente para serem convertidos pelos

microorganismos (Koybaba, 2003; Müller, 2003). As enzimas são proteínas catalíticas que diminuem a energia de ativação das moléculas favorecendo as reações químicas. Estas proteínas têm uma diversidade ampla e uma especificidade marcante, mas são facilmente denaturadas por calor, radiações, surfactantes, entre outros (Lucas et al., 2008). Na FIG. 14.19 é mostrado o mecanismo geral da biodegradação de materiais poliméricos.

FIGURA 14.19 – Mecanismo geral da biodegradação de materiais poliméricos (Müller, 2003)

Segundo Liu et al. (2000), a degradação hidrolítica do PCL e do PLLA vem sendo estudada extensivamente. A degradação de artefatos de PLLA é mais rápida dentro do que na superfície destes por causa do efeito autocatalítico dos grupos terminais carboxilas. No caso do PCL, a degradação hidrolítica é muito lenta devido à hidrofobicidade e cristalinidade. Os autores relataram que, na presença de proteinase K, o PLLA sofreu degradação preferencialmente nas unidades L-lactil. Além disso, a degradação enzimática ocorreu preferencialmente nas regiões amorfas dos polímeros semicristalinos de PLLA (Liu et al., 2000; Lenglet et al., 2009).

De acordo com Lenglet et al. (2009), a degradação hidrolítica é um fenômeno em massa e a degradação de poliésteres com tamanho elevado é auto catalisado por grupos carboxilas terminais presentes inicialmente, ou gerados da cisão da ligação éster. Três descobertas mais importantes sobre a degradação dos poliésteres alifáticos realizados na última década foram sobre a degradação mais rápida na parte interna das amostras, e que a degradação induz alterações na morfologia e na composição. Por outro lado, as enzimas são macromoléculas e não podem penetrar em um material sólido. Por isso, a degradação enzimática ocorre em duas etapas: adesão da enzima na superfície da amostra seguida da cisão da cadeia polimérica catalisada pela enzima que geralmente resulta em pequenas alterações das propriedades da matriz polimérica. Segundo os mesmos autores, o PCL

altamente cristalino pode ser degradado totalmente em alguns dias na presença de *Pseudomonas* lipase, enquanto que a degradação hidrolítica pode levar vários anos em 37°C (temperatura média do corpo humano). Kulkarni et al. (2008) citaram que a lipase *Pseudomonas cepacia* acelera significativamente a degradação do PCL. A ativação da interface das enzimas do tipo lipase resulta principalmente das alterações conformacionais das enzimas. Alcançando a superfície do substrato, elas expõem seu sítio ativo e fornecem uma superfície hidrofóbica para a interação com as cadeias de substrato.

14.4 CONCLUSÃO

Os resultados dos ensaios de degradabilidade enzimática e em solo simulado indicaram que os materiais estudados sofreram degradação acentuada na presença de enzimas e não foram afetados negativamente pelo processamento por radiação. Embora a adição das fibras tenha reduzido levemente o processo de degradação, os compósitos continuam degradando ao longo do tempo. Os produtos fabricados utilizando os materiais estudados neste trabalho poderão ser processados por radiação até doses de 100 kGy sem prejuízo à sua biodegradabilidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALAUZET, N.; ROUSSOS, S.; GARREAU, H.; VERT, M. Microflora dynamics in earthworms casts in an artificial soil (biosynthesol) containing lactic acid oligomers. *Brazilian archives of biology and technology*, v. 44, n. 2, p. 113-119, 2001.
- CALIL, M.R.; GABOARDI, F.; BARDI, M.A.G.; REZENDE, M.L.; ROSA, D.S. Enzymatic degradation of poly(ϵ -caprolactone) and cellulose acetate blends by lipase and α -amilase. *Polymer Testing*, v. 26, p. 257-261, 2007.
- COTTAM, E.; HUKINS, D.W.L.; LEE, K.; HEWITT, C. JENKINS; M.J. Effect of sterilization by gamma irradiation on the ability of polycaprolactone (PCL) to act as a scaffold material. *Medical Engineering & Physics*, v. 31, p. 221-226, 2009.
- KOLYBABA, M.; TABIL, L.G.; PANIGRAHI, S. CRERAR; W.J., POWELL; T. WANG, B. *Biodegradable polymers: past, present and future*. 2003 CSAE/ASAE Annual Interceptional Meeting Sponsored by the Red Rive Section of ASAE. Fargo, North Dakota, USA, October 3-4, 2003.
- KULKARNI, A.; REICHE, J.; HARTMANN, J.; KRATZ, K.; LENDLEIN, A. Selective enzymatic degradation of poly(ϵ -caprolactone) containing multiblock copolymers. *European Journal of pharmaceuticals and biopharmaceutics*, v. 68, p. 46-56, 2008.

LENGLET, S.; LI, S.; VERT, M. Lipase-catalysed degradation of copolymers prepared from ϵ -caprolactone and DL-lactide. *Polymer Degradation and Stability*, v. 94, p. 688-692, 2009.

LIU, L.; LI, S.; GARREAU, H.; VERT, M. Selective Enzymatic Degradations of Poly(L-lactide) and Poly(ϵ -caprolactone) Blend Films. *Biomacromolecules*, v. 1, p. 350-359, 2000.

LOTTO, N.T.; CALIL, M.R.; GUEDES, C.G.F.; ROSA, D.S. The effect of temperature on the biodegradation test. *Materials Science and Engineering C*, v. 24, p. 659-662, 2004.

LUCAS, N.; BIENAIME, C.; BELLOY, C.; QUENEUDEC, M.; SILVESTRE, F.; NAVA-SAUCEDO, J.-E. Polymer biodegradation: mechanisms and estimation techniques. *Chemosphere*, v. 73, p. 429-442, 2008.

MAHARANA, T.; MOHANTY, B.; NEGI, Y.S. Melt-solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability. *Progress in Polymer Science*, v. 34, p. 99-124, 2009.

MÜLLER, R.-J. Biodegradability of Polymers: Regulations and Methods for Testing In: STEINBÜCHEL, A. (Ed.). *Biopolymers - General Aspects and Special Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. v. 10, n. 19, p. 365-374.

SALAZAR, V.L.P.; LEÃO, A.L. Biodegradação das fibras de coco e de sisal aplicadas na indústria automotiva. *Revista Energia na Agricultura*, Botucatu, v. 21, n. 2, p. 99-133, 2006.

SIVALINGAM, G.; VIJAYALAKSHMI, S.P.; MADRAS, G. Enzymatic and thermal degradation of poly(ϵ -caprolactone), poly(D,L-lactide), and their blends. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 43, p. 7702-7709, 2004.

TSUJI, H.; ISHIZAKA, T. Blends of aliphatic polyesters. VI. Lipase-catalyzed hydrolysis and visualized phase structure of biodegradable blends from poly(ϵ -caprolactone) and poly(L-lactide). *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 29, p. 83-89, 2001.

15 ESTUDO COMPARATIVO DOS RESULTADOS OBTIDOS POR ALGUMAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS NESTE TRABALHO

Observaram-se pequenas alterações ocorridas em decorrência dos tratamentos químicos das fibras de coco nas micrografias de suas superfícies obtidas por MEV. O comportamento da curva TG das fibras de coco acetiladas sofreu alteração comparada à da fibra não tratada e foi observado somente aumento da intensidade da banda de absorção na região do infravermelho referente à ligação da carbonila, não ocorreu deslocamento de outras bandas referentes às outras ligações, indicando que a reação foi incompleta. Os teores de água e de resíduo foram estimados por meio da análise das curvas TG. Os espectros FTIR não possibilitaram estimar o teor de água das fibras de coco por causa da presença de grupos hidroxila nas estruturas químicas de seus outros componentes que absorvem na mesma região espectral que as ligações da água. A análise por FTIR dos produtos de degradação obtidos em diversas temperaturas selecionadas das curvas TG possibilitou observar que a degradação térmica inicia nos grupos C-H. O estudo por MEV/EDS permitiu verificar que os elementos químicos inorgânicos presentes na fibra são influenciados pela procedência, ou seja, o solo em que foram cultivadas as plantas. Adicionalmente, observou-se nas curvas TG que a temperatura de degradação do evento mais significativo é afetada pela variação da composição das fibras de diferentes procedências, porém não afeta o comportamento da degradação térmica. Não foi possível observar interações das fibras de coco não tratadas quimicamente, nem das acetiladas, com a matriz polimérica nas micrografias MEV das amostras fraturadas em N_{2liq}. Embora não tenha sido observada a presença das fibras nas superfícies das amostras por MEV ou AFM, foi observada por FMM a presença de regiões rígidas nas amostras indicando a presença das fibras próximas às superfícies, em razão da diferença dos módulos de elasticidade das fibras e da matriz polimérica. Outra indicação da falta de interação química das fibras com a matriz polimérica foi durante os ensaios de fração gel-sol em que se observou que as fibras dispersaram-se no solvente. A presença das fibras promoveu alterações na densidade medidas pelo método de Arquimedes e leve redução das propriedades mecânicas estudadas, por exemplo, aproximadamente 10 MPa na RT.

A imiscibilidade dos homopolímeros nas blendas foi notada nas micrografias obtidas por MEV e confirmadas pelos eventos das transições vítrea e de fusão observadas

nas curvas DSC das blendas comparados aos dos homopolímeros. A cristalinidade do PCL nas blendas não pôde ser avaliada por DSC em função da coincidência da temperatura de sua fusão com a Tg do PLLA. Entretanto, por WAXD foi possível estimar a cristalinidade do homopolímero de PCL e do PCL na blenda PCL:PLLA 50:50. Os valores de cristalinidade estimados por WAXD para o PCL são similares aos calculados das curvas DSC. Já para o PLLA, os valores estimados por WAXD se mostraram inferiores aos calculados por DSC, 18% e 50%, respectivamente. O resultado da análise por WAXD representa o estado real da amostra no momento da análise, contudo, os valores calculados da entalpia do pico de fusão obtido das curvas DSC informaram a capacidade do polímero sofrer cristalização. Os resultados indicaram que o PLLA se encontrava no estado predominantemente amorfo e foi capaz de sofrer cristalização, como verificado na curva de difração da amostra *annealed*. As alterações da cristalinidade com as variações das composições das blendas e o alinhamento das cadeias poliméricas que ocorre com o processo de estiramento foram observados nas micrografias obtidas por WAXD. O efeito do processamento de preparação dos homopolímeros, das blendas e dos compósitos sobre as propriedades térmicas puderam ser observados por ensaios de DSC comparando-se as curvas do primeiro e do segundo aquecimentos. A curva DSC de resfriamento permitiu observar o efeito da dose de radiação no evento de cristalização a partir do fundido.

O ensaio de DMA permitiu observar além da transição vítrea (alfa), outra transição sub-vítrea (beta), por ter sensibilidade mais alta que o DSC. Observou-se nas curvas DMA a redução do módulo dinâmico nas regiões da transição vítrea e da fusão do PCL e da blenda. A redução do módulo dinâmico do PLLA ocorreu na região da transição vítrea, por causa de sua natureza predominantemente amorfa. Nas curvas TMA, observaram-se deformações nas regiões de transição vítrea e de fusão em todas as amostras dos homopolímeros, da blenda e dos compósitos. As temperaturas envolvidas nestes eventos coincidiram para ambas as técnicas e também com os dados destes eventos obtidos por DSC.

Os resultados dos ensaios de TMA concordaram com os obtidos da fração gel-sol em que o PCL sofreu predominantemente reticulação e o PLLA cisão com o aumento da dose de radiação, explicando o comportamento observado de diminuição e de aumento da deformação, respectivamente.

Os ensaios de degradabilidade enzimática foram realizados em centena de horas e os em solo compostado levaram centena de dias. O primeiro foi conduzido utilizando-se enzima específica que favoreceu a degradação de um dos homopolímeros, o

PCL, e afetou a degradação da blenda e compósitos, cujas fases poliméricas eram ricas em PLLA. O PCL degradou 30% e o PLLA 16% em 72 h de ensaio. Entretanto, o ensaio em solo compostado favoreceu a degradação do PLLA que em 120 dias degradou 35% e o PCL, 20%.

16 CONCLUSÕES GERAIS

Neste trabalho foram agrupados resultados de diferentes técnicas utilizadas com o intuito de caracterizar homopolímeros, fibras de coco verde e compósitos obtidos quanto à potencialidade de sua aplicação. Considerando-se o uso como artefato biomédico, foi estudado o efeito da radiação ionizante sobre algumas propriedades. Não foi possível observar a influência da dose de radiação na estabilidade térmica das blendas irradiadas no intervalo de dose estudado. A adição de fibra de coco parece não influenciar significativamente a estabilidade térmica dos compósitos não irradiado e irradiados até 100 kGy. Muito embora a adição das fibras não tenha melhorado significativamente as propriedades mecânicas e termomecânicas como esperado com base em dados da literatura, de todo modo, sua adição na blenda polimérica para a formação do compósito poderia reduzir o custo do produto final sem perda de suas propriedades e sem limitar seu uso. O processo de acetilação das fibras mostrou-se ineficiente na promoção da interação na interface das fibras com a matriz polimérica, conforme esperado inicialmente. Isto foi evidenciado pela ligeira redução da resistência à tração observada nas amostras dos compósitos. Por este motivo, não se faz necessário realizar tratamento químico das fibras de coco verde, que agregaria custo adicional ao processo. A radiação ionizante também não promoveu interação detectável entre as fibras e a matriz polimérica. O processamento térmico devido ao procedimento para a obtenção dos compósitos e o tratamento químico prévio de acetilação das fibras contribuíram para a redução da carga microbiológica. Além disso, reduzindo-se a carga microbiológica inicial, foi possível reduzir as doses necessárias para realizar a esterilização.

O compósito baseado nos dois polímeros biodegradáveis comerciais – PLLA e PCL – e fibra de coco é biocompatível sob o aspecto de um produto a ter contacto externo por período de tempo curto com a pele humana, já que os resultados dos testes de citotoxicidade indicaram que os produtos de lixiviação dos homopolímeros, blendas e

compósitos não liberaram quantidade de substâncias suficientes que provoquem morte celular significativa.

Os resultados dos ensaios de degradabilidade enzimática e em solo simulado indicaram que os materiais estudados não foram afetados negativamente pelo processamento por radiação. Embora a adição das fibras tenha reduzido levemente o processo de degradação, os compósitos continuaram degradando ao longo do tempo. Os produtos fabricados utilizando os materiais estudados neste trabalho poderão ser processados por radiação até doses de 100 kGy sem prejuízo à sua biodegradabilidade.

A manutenção ou melhoria das características de degradabilidade do material original promovidas pela interação da radiação ionizante com o compósito mostrou que os compósitos produzidos são adequados para uso em artefatos médicos e/ou embalagens especiais contendo alimentos a serem processados por radiação ionizante (gama e feixe de elétrons) como havia sido proposto no objetivo deste trabalho.

APÊNDICE A – Efeito da dose de radiação nas propriedades mecânicas do PCL irradiado com raios gama

D (kGy)	E' (MPa)	DP	σ_{esc} (MPa)	DP	AL_{esc} (%)	DP	RT (MPa)	DP	AL_{máx} (%)	DP	σ_{rup} (MPa)	DP	AL_{rup} (%)	DP
0	4,2	0,2	44,9	4,0	490,5	24,4	44,9	4,0	490,5	24,4	2,4	0,3	493,4	22,8
10	4,0	0,2	43,6	3,9	502,3	35,8	43,6	3,9	502,2	35,8	1,8	0,5	504,1	35,2
25	4,1	0,3	45,4	4,3	515,7	14,7	45,6	4,6	523,0	26,7	2,4	0,7	524,6	26,0
50	4,0	0,2	44,3	2,3	513,9	3,8	45,1	3,1	523,7	14,0	1,9	0,5	528,0	12,9
100	3,9	0,2	40,0	5,5	496,6	36,9	44,3	2,1	543,3	16,4	1,7	0,1	549,4	18,0
160	4,0	2,0	37,1	4,0	462,5	14,0	39,3	4,6	491,8	64,4	1,5	0,1	493,9	63,7
200	4,0	0,2	18,5	1,1	8,4	0,4	39,0	3,0	483,8	15,7	2,0	0,6	487,3	15,9

D - Dose

E' - Módulo de elasticidade

DP - Desvio padrão

σ_{esc} - Tensão no escoamento

AL_{esc} - Alongamento no escoamento

RT - Resistência à tração

AL_{máx} - Alongamento máximo

σ_{rup} - Tensão na ruptura

AL_{rup} - Alongamento na ruptura

APÊNDICE B – Efeito da dose de radiação nas propriedades mecânicas do PLLA irradiado com raios gama

D (kGy)	E' (MPa)	DP	σ_{esc} (MPa)	DP	AL_{esc} (%)	DP	RT (MPa)	DP	AL_{máx} (%)	DP	σ_{rup} (MPa)	DP	AL_{rup} (%)	DP
0	2868,7	443,5	62,4	4,7	2,4	0,3	62,4	4,7	2,4	0,2	2,2	1,2	5,4	2,3
10	2743,8	56,9	65,5	4,8	2,6	0,1	65,5	4,8	2,6	0,1	2,6	1,3	5,9	8,0
25	3078,9	195,4	70,9	1,7	2,6	0,1	70,9	1,7	2,6	0,1	2,2	2,0	4,1	0,8
50	2866,5	119,6	67,8	4,2	2,7	0,1	67,8	4,2	2,7	0,1	2,6	0,4	3,2	0,4
100	2653,2	250,0	50,9	1,8	2,0	0,2	50,9	1,8	2,0	0,1	2,2	1,5	2,1	0,1
160	-	-	-	-	-	-	24,5	0,7	1,0	0,1	1,9	0,7	1,1	0,1
200	-	-	-	-	-	-	16,9	3,0	0,7	0,2	0,0	0,0	6,7	0,9

D - Dose

E' - Módulo de elasticidade

DP - Desvio padrão

σ_{esc} - Tensão no escoamento

AL_{esc} - Alongamento no escoamento

RT - Resistência à tração

AL_{máx} - Alongamento máximo

σ_{rup} - Tensão na ruptura

AL_{rup} - Alongamento na ruptura

APÊNDICE C – Efeito da dose de radiação nas propriedades mecânicas do PCL:PLLA irradiado com raios gama

D (kGy)	E' (MPa)	DP	σ_{esc} (MPa)	DP	AL_{esc} (%)	DP	RT (MPa)	DP	AL_{máx} (%)	DP	σ_{rup} (MPa)	DP	AL_{rup} (%)	DP
0	2487,4	217,1	60,2	1,2	2,9	0,1	60,2	1,2	2,9	0,1	2,1	0,1	6,3	0,5
10	2365,7	284,8	60,9	3,3	3,0	0,4	60,9	3,3	3,0	0,4	3,1	1,8	5,1	1,8
25	2561,9	295,5	58,5	4,6	2,9	0,1	58,5	4,6	2,9	0,1	2,2	0,3	4,7	1,2
50	2334,7	189,5	50,5	5,9	3,1	0,8	50,5	5,9	2,7	0,4	2,1	0,7	4,3	0,7
100	2510,6	290,9	53,6	3,9	2,3	0,3	53,6	3,9	2,3	0,3	1,3	1,1	2,4	0,3
160	2092,3	181,0	35,1	6,2	1,9	0,2	35,1	6,2	1,9	0,2	1,7	0,5	1,9	0,2
200	2469,2	318,8	34,7	1,3	1,7	0,1	34,7	1,3	1,7	0,1	0,9	0,8	1,7	0,1

D - Dose

E' - Módulo de elasticidade

DP - Desvio padrão

σ_{esc} - Tensão no escoamento

AL_{esc} - Alongamento no escoamento

RT - Resistência à tração

AL_{máx} - Alongamento máximo

σ_{rup} - Tensão na ruptura

AL_{rup} - Alongamento na ruptura

APÊNDICE D – Efeito da dose de radiação nas propriedades mecânicas do PLLA irradiado com feixe de elétrons

D (kGy)	E' (MPa)	DP	σ_{esc} (MPa)	DP	AL_{esc} (%)	DP	RT (MPa)	DP	AL_{máx} (%)	DP	σ_{rup} (MPa)	DP	AL_{rup} (%)	DP
0	4050,7	187,9	69,3	1,7	2,1	0,1	69,3	1,7	2,1	0,1	5,4	1,4	2,4	0,2
10	4396,1	159,7	70,2	1,4	1,9	0,0	70,2	1,4	1,9	0,0	4,9	3,8	2,5	0,4
20	4269,5	83,0	63,7	0,2	1,8	0,0	63,7	0,2	1,8	0,0	4,5	0,4	2,2	0,2
50	4280,0	133,8	65,4	0,8	1,8	0,0	65,4	0,8	1,8	0,0	5,5	0,7	2,1	0,2
100	4162,1	2434,9	48,8	28,4	1,3	0,8	48,8	11,6	1,3	0,3	5,0	1,2	1,3	0,3

D - Dose

E' - Módulo de elasticidade

DP - Desvio padrão

σ_{esc} - Tensão no escoamento

AL_{esc} - Alongamento no escoamento

RT - Resistência à tração

AL_{máx} - Alongamento máximo

σ_{rup} - Tensão na ruptura

AL_{rup} - Alongamento na ruptura

APÊNDICE E – Efeito da dose de radiação nas propriedades mecânicas do PCL:PLLA 20:80 em massa irradiado com feixe de elétrons

D (kGy)	E' (MPa)	DP	σ_{esc} (MPa)	DP	AL_{esc} (%)	DP	RT (MPa)	DP	AL_{máx} (%)	DP	σ_{rup} (MPa)	DP	AL_{rup} (%)	DP
0	2915,0	145,0	47,8	0,5	1,7	0,1	48,0	0,5	1,7	0,1	2,8	0,4	21,7	1,4
10	3159,8	91,7	49,3	0,6	1,8	0,1	49,3	0,6	1,7	0,1	2,7	0,5	67,2	10,3
20	3206,1	105,0	47,5	3,4	1,7	0,1	47,5	3,4	1,7	0,1	2,5	0,4	16,4	3,0
50	3229,6	33,9	50,7	3,5	1,7	0,1	50,7	3,5	1,7	0,1	2,3	0,7	3,7	1,3
100	-	-	36,6	2,8	1,2	0,1	36,6	2,8	1,2	0,1	2,9	0,9	1,2	0,1

D - Dose

E' - Módulo de elasticidade

DP - Desvio padrão

σ_{esc} - Tensão no escoamento

AL_{esc} - Alongamento no escoamento

RT - Resistência à tração

AL_{máx} - Alongamento máximo

σ_{rup} - Tensão na ruptura

AL_{rup} - Alongamento na ruptura

APÊNDICE F – Efeito da dose de radiação nas propriedades mecânicas do compósito contendo 5% de fibra de coco não tratada irradiado com feixe de elétrons

D (kGy)	E' (MPa)	DP	σ_{esc} (MPa)	DP	AL_{esc} (%)	DP	RT (MPa)	DP	AL_{máx} (%)	DP	σ_{rup} (MPa)	DP	AL_{rup} (%)	DP
0	-	-	39,5	3,1	1,4	0,1	39,5	3,1	1,4	0,1	2,9	0,8	1,6	0,2
10	-	-	38,2	3,3	1,2	0,1	38,2	3,3	1,2	0,1	3,2	0,6	1,2	0,1
20	-	-	36,9	5,7	1,3	0,1	36,9	5,7	1,3	0,1	2,6	0,6	1,4	0,2
50	-	-	-	-	-	-	25,0	4,5	0,9	0,1	1,4	1,6	1,5	0,6
100	-	-	-	-	-	-	17,6	5,4	0,5	0,2	0,7	1,3	0,9	0,1
180	-	-	-	-	-	-	11,6	4,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,6	0,2

D - Dose

E' - Módulo de elasticidade

DP - Desvio padrão

σ_{esc} - Tensão no escoamento

AL_{esc} - Alongamento no escoamento

RT - Resistência à tração

AL_{máx} - Alongamento máximo

σ_{rup} - Tensão na ruptura

AL_{rup} - Alongamento na ruptura

APÊNDICE G – Efeito da dose de radiação nas propriedades mecânicas do compósito contendo 10% de fibra de coco não tratada irradiado com feixe de elétrons

D (kGy)	E' (MPa)	DP	σ_{esc} (MPa)	DP	AL_{esc} (%)	DP	RT (MPa)	DP	AL_{máx} (%)	DP	σ_{rup} (MPa)	DP	AL_{rup} (%)	DP
0	-	-	36,3	3,2	1,3	0,1	35,6	2,5	1,2	0,1	3,3	0,3	1,3	0,1
10	-	-	38,0	2,5	1,3	0,1	38,0	2,5	1,2	0,0	3,4	0,1	1,4	0,1
20	-	-	35,4	4,0	1,2	0,1	33,3	4,3	1,1	0,1	1,7	1,5	1,2	0,2
50	-	-					26,4	3,5	0,9	0,1	2,3	0,7	1,1	0,3
100	-	-	-	-	-	-	19,1	5,3	0,6	0,3	-	-	1,0	0,3
180	-	-	-	-	-	-	7,19	1,4	0,13	0,0	-	-	0,40	0,1

D - Dose

E' - Módulo de elasticidade

DP - Desvio padrão

σ_{esc} - Tensão no escoamento

AL_{esc} - Alongamento no escoamento

RT - Resistência à tração

AL_{máx} - Alongamento máximo

σ_{rup} - Tensão na ruptura

AL_{rup} - Alongamento na ruptura

APÊNDICE H – Efeito da dose de radiação nas propriedades mecânicas do compósito contendo 5% de fibra de coco acetilada irradiado com feixe de elétrons

D (kGy)	E' (MPa)	DP	σ_{esc} (MPa)	DP	AL_{esc} (%)	DP	RT (MPa)	DP	AL_{máx} (%)	DP	σ_{rup} (MPa)	DP	AL_{rup} (%)	DP
0	-	-	42,8	2,1	1,6	0,3	44,1	1,9	2,0	1,1	3,1	0,6	2,2	1,1
10	-	-	41,8	3,1	1,4	0,1	41,9	3,3	1,4	0,1	2,8	1,2	1,6	0,2
20	-	-	41,6	4,8	1,4	0,1	41,6	4,8	1,4	0,1	3,0	0,5	1,6	0,2
50	-	-	38,9	1,9	1,3	0,1	38,9	1,9	1,3	0,1	2,7	0,9	1,4	0,1
100	-	-	-	-	-	-	27,1	2,7	0,9	0,1	2,4	0,7	0,9	0,1
180	-	-	-	-	-	-	17,4	6,6	0,5	0,3	0,6	1,2	0,6	0,2

D - Dose

E' - Módulo de elasticidade

DP - Desvio padrão

σ_{esc} - Tensão no escoamento

AL_{esc} - Alongamento no escoamento

RT - Resistência à tração

AL_{máx} - Alongamento máximo

σ_{rup} - Tensão na ruptura

AL_{rup} - Alongamento na ruptura

APÊNDICE I – Efeito da dose de radiação nas propriedades mecânicas do compósito contendo 10% de fibra de coco acetilada irradiado com feixe de elétrons

D (kGy)	E' (MPa)	DP	σ_{esc} (MPa)	DP	AL_{esc} (%)	DP	RT (MPa)	DP	AL_{máx} (%)	DP	σ_{rup} (MPa)	DP	AL_{rup} (%)	DP
0	-	-	37,4	1,1	1,3	0,1	37,4	1,1	1,3	0,1	3,2	0,6	1,4	0,1
10	-	-	35,5	2,7	1,2	0,1	35,4	2,8	1,2	0,1	2,6	0,9	1,2	0,1
20	-	-	-	-	-	-	32,4	3,2	1,1	0,1	2,9	0,6	1,2	0,1
50	-	-	-	-	-	-	26,0	2,6	0,9	0,1	0,8	1,0	1,1	0,2
100	-	-	-	-	-	-	18,3	1,3	0,6	0,1	-	-	1,0	0,1
180	-	-	-	-	-	-	16,5	2,7	0,5	0,2	-	-	1,3	0,9

D - Dose

E' - Módulo de elasticidade

DP - Desvio padrão

σ_{esc} - Tensão no escoamento

AL_{esc} - Alongamento no escoamento

RT - Resistência à tração

AL_{máx} - Alongamento máximo

σ_{rup} - Tensão na ruptura

AL_{rup} - Alongamento na ruptura