

**Nº 333
DISSERTAÇÃO
DE MESTRADO**

**NANOFIBRAS DE POLI(ϵ -CAPROLACTONA)
E POLI(ÓXIDO DE ETILENO): FABRICAÇÃO
PELA TÉCNICA DE ELETROFIAÇÃO E
EFEITOS RADIOLÍTICOS**

AUTORA: NATÉRCIA ANTUNES GONÇALVES

**RECIFE – PERNAMBUCO – BRASIL
AGOSTO – 2015**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR**

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CENTRO REGIONAL DE CIÊNCIAS NUCLEARES DO NORDESTE**

Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares

**NANOFIBRAS DE POLI(ϵ -CAPROLACTONA) E POLI(ÓXIDO DE
ETILENO): FABRICAÇÃO PELA TÉCNICA DE ELETROFIAÇÃO E
EFEITOS RADIOLÍTICOS**

NATÉRCIA ANTUNES GONÇALVES

Orientador: Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Patrícia Lopes Barros
de Araújo

Recife, PE

Agosto, 2015

NATÉRCIA ANTUNES GONÇALVES

**NANOFIBRAS DE POLI(ϵ -CAPROLACTONA) E
POLI(ÓXIDO DE ETILENO): FABRICAÇÃO PELA
TÉCNICA DE ELETROFIAÇÃO E EFEITOS
RADIOLÍTICOS**

Dissertação submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Tecnologias
Energéticas e Nucleares para obtenção do
título de Mestre em Tecnologias
Energéticas e Nucleares, área de
concentração: Aplicação de radioisótopos.

Orientador: Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo

Co-orientadora: Prof^a. Dr. Patrícia Lopes Barros de
Araújo

Recife, PE

Agosto, 2015

G635n Gonçalves, Natércia Antunes.

Nanofibras de poli(ϵ -caprolactona) e poli(óxido de etileno): fabricação pela técnica de eletrofiação e efeitos radiolíticos. / Natércia Antunes Gonçalves. - Recife: O Autor, 2015.

132 f. : il., tábs.

Orientador: Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo.

Coorientadora: Profa. Dra. Patrícia Lopes Barros de Araújo.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2015.

Inclui referências bibliográficas e apêndices.

1. PCL. 2. PEO. 3. Blenda. 4. Radiação gama. 5. Degradação hidrolítica. I. Araújo, Elmo Silvano de, orientador. II. Araújo, Patrícia Lopes Barros de, coorientadora. III. Título.

UFPE

CDD 539.7 (21. ed.)

BDEN/2015-25

NANOFIBRAS DE POLI(ε-CAPROLACTONA) E POLI(ÓXIDO DE ETILENO): FABRICAÇÃO PELA TÉCNICA DE ELETROFIAÇÃO E EFEITOS RADIOLÍTICOS

Natércia Antunes Gonçalves

APROVADA EM: 28.08.2015

ORIENTADOR : Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo

CO-ORIENTADORA : Profa. Dra. Patrícia Lopes Barros de Araújo

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Ronaldo Nascimento de Oliveira – DQ/UFRPE

Profa. Dra. Renata Francisca da Silva Santos – DEN/UFPE

Profa. Dra. Glória Maria Vinhas – DEQ/UFPE

Visto e permitida a impressão

Coordenador(a) do PROTEN/DEN/UFPE

DEDICATÓRIA

Ao meu marido Wilson Souza, pelo amor,
companheirismo, dedicação, apoio e ajuda
concreta na realização deste trabalho.
Aos meus filhos Narschwah, Warrick e Aynhoa
por todo amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por iluminar sempre meu caminho e me dar força para continuar na batalha.

Ao meu marido Wilson Souza e aos meus filhos Narschwah, Warrick e Aynhoa pelo amor, incentivo, paciência, por existirem, por fazerem parte da minha vida e por me fazerem tão feliz.

A minha família, em especial a minha mãe, Maria Dalva por ser a mulher mais forte e doce que conheço, sem falar no seu amor incondicional.

Ao meu professor e orientador Dr. Elmo Silvano de Araújo, por aceitar a realizar a orientação desta dissertação de mestrado, pela confiança depositada em mim e incentivo na orientação desse trabalho.

À minha professora e co-orientadora Dra. Patrícia Lopes Barros de Araújo, pela oportunidade, colaboração, por me ensinar a ter autonomia no trabalho de pesquisa, fazendo-me aprender e entender de verdade como trabalha um pesquisador.

À Prof^a. Dra. Kátia Aparecida da Silva Aquino, pelas valiosas sugestões e esclarecimentos que foram de fundamental importância para o direcionamento de minhas pesquisas, seu incentivo, atenção e por fazer carinhosamente parte do seu jardim.

À Dra. Flávia Gonçalves que forneceu informações valiosas desde o início.

Aos Drs. Ronaldo Nascimento, Renata Santos, José Araújo e Glória Vinhas por suas contribuições e sugestões para a finalização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Severino Alves Jr, por ceder as instalações do seu Laboratório (BSTR) do Departamento de Química Fundamental da UFPE (DQF/UFPE) para realizações de análises térmicas, pelas sugestões, atenção sempre constante e pela amizade sincera.

Aos amigos Leonis e Rodrigo do Laboratório de Terras Raras (BSTR) do Departamento de Química Fundamental da UFPE (DQF/UFPE) pelas análises térmicas.

Ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) pelas análises realizadas, em especial aos amigos Wilson, Fábila, Edwin, Josiane, Diego, Josineide, Gaby, Gabriel, Flávio, Leandro, Ceça, Gian, Rafael, Adriana.

À Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE nas análises realizadas, em especial aos amigos Eliete, Conceição e Elida.

Ao Dr. Eduardo Padrón Hernández do Departamento de Física da UFPE (DF/UFPE) por permitir o uso do laboratório para realização do MEV.

Ao Departamento de Física da UFPE (DF/UFPE), em especial ao amigo Sérgio, pela realização do MEV.

Ao GAMALAB/DEN/UFPE, na pessoa de André Luiz, pela irradiação das amostras.

Ao Departamento de Energia Nuclear da UFPE (DEN/UFPE) pela oportunidade de realizar esse trabalho.

Aos Funcionários do DEN/UFPE: Lia, Zacarias, Nilvânia, Kalydja e Edimilson, pela constante simpatia todos dias.

Aos amigos do Departamento de Energia Nuclear da UFPE (DEN/UFPE), Michelle, Nandizia, Fernanda, Flávio, Ivanessa, Edilândia, Monalisa, Nelânia, Alberto, Eduardo, Paulinha, Juanita e Carlas.

À Ingrid Suely, doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Inovação Tecnológica em Medicamentos (PPGDITM/UFRPE), pela troca de conhecimento, colaborações, incentivo, amizade sincera e bom humor.

Aos meus amigos queridos do nosso grupo de pesquisas, do Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas do Departamento de Energia Nuclear da UFPE (LPN/DEN/UFPE),

Danúbia, Pietro, Lindomar, Ingrid, Germana, Eduardo e Thalita, pela troca de conhecimento, pela amizade, pelo incentivo e força, em especial Danúbia e Pietro, pelos ensinamentos, colaborações, pela atenção especial, amizade sincera e carinho.

À FACEPE, pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao CNPq pelo apoio financeiro ao Projeto.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

**“Lute com determinação,
abraça a vida com paixão,
perca com classe
e vença com ousadia,
porque o mundo pertence
a quem se atreve
e a vida é muito
para ser insignificante.”**

Charles Chaplin

RESUMO

O poli(ϵ -caprolactona) (PCL) é um poliéster biocompatível, biodegradável e semicristalino utilizado na confecção de artefatos médico-farmacêuticos, especialmente como suporte para cultivo de células e tecidos. Por outro lado, sua hidrofobicidade e baixas taxas de hidrólise *in vivo* impedem a expansão do uso destes polímeros em aplicações biológicas. Nesta pesquisa, empregamos três estratégias na tentativa de aumentar a taxa de hidrólise da PCL: a) preparação do material em morfologia fibrilar, para aumentar a superfície de contato com o meio; b) irradiação com raios gama, para induzir dano molecular e acelerar a hidrólise; e c) blenda com o polímero hidrofílico e lixiviável poli(óxido de etileno) (PEO), para aumentar a molhabilidade e permitir maior percolação da água. Tapetes de PCL, apresentando nanofibras com diâmetros menores que 100nm e de microfibras com diâmetros entre 1,9 e 7,5 μ m da blenda PCL/PEO 10% m/m foram preparados pela técnica de eletrofiação, irradiados com raios gama em doses de 25 e 50kGy e submetidos à hidrólise por submersão em tampão fosfato salino (PBS) pH 7,4 a 37 °C. Para comparação, filmes de PCL e da blenda de PCL/PEO foram confeccionados por derrame em solução (*film casting*) e submetidos ao mesmo tratamento. Nada se pode afirmar sobre as mudanças de Massa Molar Viscosimétrica Média (Mv) em filmes de PCL irradiados, pois não foi possível observar nem o efeito de cisão, nem reticulação da cadeia principal. A irradiação gama não influenciou nas propriedades térmicas dos filmes de PCL e os cálculos de energia de ativação para reações de decomposição térmica evidenciaram que filmes de PCL têm boa estabilidade térmica. Ensaios espectrométricos no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e difratométricos de raios X dos filmes de PCL não foi possível observar mudanças significativas de estrutura molecular ou cristalinidade com a irradiação gama. As estratégias adotadas para melhorar a degradação hidrolítica do PCL funcionaram. Blendas de PCL/PEO (10% m/m) apresentaram taxa de degradação hidrolítica maiores do que as amostras de PCL, tanto na forma de tapetes microfibrilares eletrofiados como na forma de filmes espessos. Sendo a primeira com taxa de degradação mais acentuada. A irradiação gama exerce influência significativa na degradação hidrolítica apenas em blendas PCL/PEO na forma de filmes. A degradação hidrolítica dos filmes de PCL se mostrou muito lenta, não sendo possível observar diferenças significativas entre amostras irradiadas e não irradiadas.

Palavras-chave: PCL, PEO, blenda, radiação gama, degradação hidrolítica.

ABSTRACT

Poly (ϵ -caprolactone) (PCL) is a biocompatible, biodegradable, semicrystalline polyester used in medical-pharmaceutical devices, specially as scaffolds in cell and tissue culture. Nevertheless, its hydrophobicity and low *in vivo* hydrolysis rates are obstacles to the expansion of its use in biological applications. In this work, we designed three strategies to address PCL hydrophobicity issues: a) prepare electrospun fibers to enhance contact surface with aqueous media; b) irradiation with gamma rays to induce molecular damage and increase hydrolysis rate; and c) blending with the hydrophilic, leachable polymer poly(ethylene oxide) (PEO), in order to increase wettability and allow larger water percolation rates. Mats of PCL electrospun nanofiber with less than 100nm in diameter; and of electrospun PCL/PEO (10%wt) blend microfibers presenting diameters in the range of 1.9 - 7.5 μm were irradiated with gamma rays in 25 and 50 kGy dose and submitted to *in vitro* hydrolysis in phosphate-buffered saline (PBS) solution, pH 7.4 at 37 $^{\circ}\text{C}$. PCL and PCL/PEO (10%wt) films were also prepared by film casting and treated in the same way, for comparison. Nothing can be said about mass changes Viscosity Average Molar Mass (M_v) in irradiated PCL films because it was not possible to observe nor the effect of spin-off, or crosslinking of the backbone. Good thermal stability was also evidenced by calculations of activation energy for thermal degradation of PCL. Fourier Transform Infrared spectroscopy and X-ray diffractometry data did not evidence significant changes in molecular structure or crystallinity of PCL after irradiation.

Strategies to improve *PCL in vitro* hydrolysis degradation rate were successful. Blends of PCL/PEO (10% wt) presented higher hydrolysis rates than PCL samples, either in mat fibers or film forms. Hydrolysis degradation of PCL films was very slow, and no differences between non irradiated or irradiated samples were observed.

Keywords: PCL, PEO blend, gamma radiation, hydrolysis degradation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Fórmula estrutural da Poli(ϵ -caprolactona).....	23
Figura 2. Estrutura molecular da ϵ -caprolactona.	24
Figura 3. Polimerização por abertura de anel.	25
Figura 4. Modos de degradação de polímeros: Erosão Superficial (a) Bioerosão Interna (Bulk degradation) (b). Degradação interna com autocatálise (c).	27
Figura 5. Esquema de degradação hidrolítica do PCL: (a) Hidrólise e eliminação do corpo (b) Fragmentação das frações amorfa e cristalina.	28
Figura 6. Fórmula estrutural da Poli(óxido de etileno).	29
Figura 7. Fluxograma da estratégia para aceleração da degradação hidrolítica da PCL.	31
Figura 8. Esquema descritivo do processo de eletrofiação.	34
Figura 9. Representação do efeito Compton.	37
Figura 10. Efeito da dose de radiação gama sobre o peso molecular médio do polímero.	38
Figura 11. Esquema descritivo do processo de eletrofiação.	45
Figura 12. Micrografias dos tapetes fibrilares das blendas eletrofiadas de PCL/PEO. Parâmetros: V = 10kV e d = 10cm. A 400x; B 800x; e C 3000x.	50
Figura 13. Micrografias dos tapetes fibrilares das blendas eletrofiadas de PCL/PEO. Parâmetros: V = 15kV e d = 10cm. A 1500x; B 20000x.	52
Figura 14. Micrografia Eletrônica de Varredura da eletrofiação da blenda PCL/PEO. Parâmetros: V = 15kV e d = 16cm. Obtida por Nien e colaboradores.	52
Figura 15. Micrografia Eletrônica de Varredura de tapetes nanofibrilares de poli(ϵ -caprolactona) (dose = 25kGy), aumentada 100.000x.	54
Figura 16. Micrografia Eletrônica de Varredura de tapetes nanofibrilares de poli(ϵ -caprolactona), aumentada 5.000x.	54
Figura 17. Micrografia Eletrônica de Varredura de tapetes nanofibrilares de	55
Figura 18. Microscopia Eletrônica de Varredura dos filmes de PCL. Podemos verificar nas micrografias (A) 0kGy, (B) 25kGy e (C) 50kGy a porosidade dos filmes.	56
Figura 19. Micrografia mostrando a porosidade dos filmes das blendas de PCL/PEO. Micrografias: em (A) 5000X, (B) 20000X, em (C) 16000X a de (D) 16000X.	57
Figura 20. Difrátograma da blenda eletrofiada de PCL/PEO, não irradiada (preto), irradiada a 25kGy (vermelho) e 50kGy (azul).	58

Figura 21. Difratoograma dos filmes da blenda de PCL/PEO (preto), PCL (azul) e PEO (vermelho), todos não irradiados.	59
Figura 22. Difratoograma do filme de PCL não irradiado (preto) e irradiado a 25 (vermelho) e 50kGy (azul).	61
Figura 23. Difratoogramas de raios X dos filmes de PEO não irradiados (preto) e irradiados a 25 (vermelho) e 50kGy (azul).	62
Figura 24. FT-IR da blenda eletrofiada PCL/PEO (verde), dos filmes da blenda PCL/PEO (azul), dos filmes de PCL (preto) e PEO (vermelho), todos não irradiados.	64
Figura 25. FT-IR dos filmes de PCL não irradiados (preto) e irradiados a 25 (vermelho) e 50kGy (azul).	65
Figura 26. Espectro de FTIR do filme de PEO não irradiado (preto) e irradiado a 25 (vermelho) e 50kGy (azul).	66
Figura 27. TGA e DTA da blenda eletrofiada PCL/PEO não irradiada.	68
Figura 28. TGA e DTA do filme da blenda de PCL/PEO não irradiado.	69
Figura 29. TGA e DTA dos filmes da blenda de PCL/PEO irradiados a 25kGy.	70
Figura 30. TGA e DTA dos filmes da blenda de PCL/PEO irradiados a 50kGy.	71
Figura 31. TGA dos filmes de PCL não irradiado (preto) e irradiado a 25 (vermelho) e 50kGy (azul).	74
Figura 32. DTGA dos filmes de PCL não irradiado (preto) e irradiado a 25 (vermelho) e 50kGy (azul).	74
Figura 33. TGA (vermelho), DTA (azul) e DTGA (rosa) do filme de PCL não irradiado.	77
Figura 34. TGA (vermelho), DTA (azul) e DTGA (rosa) do filme de PCL irradiado a 25kGy.	78
Figura 35. TGA (vermelho), DTA (azul) e DTGA (rosa) do filme de PCL irradiado a 50kGy.	79
Figura 36. DSC dos filmes de PCL não irradiado (preto) e irradiados a 25 (vermelho) e 50kGy (azul).	80
Figura 37. TGA (vermelho), DTA (azul) e DTGA (rosa) do filme de PEO não irradiado.	81
Figura 38. TGA (vermelho), DTA (azul) e DTGA (rosa) do filme de PEO irradiado a 25kGy.	82

Figura 39. TGA(vermelho), DTA(azul) e DTGA(rosa) do filme de PEO irradiado a 50kGy.	83
Figura 40. Mv dos filmes de PCL não irradiados e irradiados a 25 e 50kGy.....	85
Figura 41. Recíproco de $10^6 \times$ Mv do Nanocompósito PEO/Grafeno (vermelho) e PEO (azul) não irradiado e irradiados a 25, 50 e 75kGy.	86
Figura 42. Degradação hidrolítica das blendas eletrofiadas de PCL/PEO não irradiadas (preto) e irradiadas a 25 (vermelho) e 50kGy (azul).	88
Figura 43. Degradação hidrolítica dos filmes das blendas de PCL/PEO não irradiadas (preto) e irradiadas a 25 (vermelho) e 50kGy (azul).	93
Figura 44. MEV Degradação hidrolítica das blendas eletrofiadas de PCL/PEO não irradiadas.	95
Figura 45. MEV Degradação hidrolítica da blenda eletrofiadas de PCL/PEO não irradiada, com magnitude 3000x.	96
Figura 46. MEV Degradação hidrolítica das blendas eletrofiadas de PCL/PEO em A irradiada a 25kGy (20000x) e em B irradiada a 50kGy (40000x) e no destaque (600x).	97
Figura 47. MEV Degradação hidrolítica dos filmes das blendas de PCL/PEO não irradiados.	99
Figura 48. MEV Degradação hidrolítica dos filmes de PCL não irradiados.	100
Figura 49. MEV da Degradação hidrolítica dos filmes de PCL não irradiado.....	101
Figura 50. MEV da Degradação hidrolítica dos filmes de PCL não irradiado.....	101
Figura 51. MEV da Degradação hidrolítica dos filmes de PCL em A e B irradiados a 25kGy, (3000x) e (12000x) em C e D irradiados a 50kGy (12000x) e (24000x).	102
Figura 52. Microscopia ótica do filme de PCL irradiado a 25 kGy, ampliação 100x .	103
Figura 53. Difrátogramas das blendas eletrofiadas de PCL/PEO não irradiadas (preto), irradiadas a 25 (vermelho) e 50kGy (azul), após degradação hidrolítica.	105
Figura 54. Difrátogramas das blendas PCL/PEO em filme (preto) e eletrofiadas (vermelho), ambos após degradação, em (A) não irradiados e (B) irradiados a 50kGy.	106
Figura 55. Difrátograma dos filmes das blendas de PCL/PEO não irradiadas, em (A) antes (preto) e depois (vermelho) da degradação hidrolítica com saída de 10 % do PEO e em (B) degradação com saída de 10% do PEO (preto) e degradação depois de um mês da saída do PEO.	107

Figura 56. Difractogramas da degradação dos filmes de PCL não irradiados (preto), irradiados a 25 (vermelho) e 50kGy (azul).....	108
Figura 57. FT-IR das blendas eletrofiadas PCL/PEO não irradiada (preto), irradiadas 25kGy (vermelho) e 50kGy (azul), após degradação hidrolítica.....	109
Figura 58. FT-IR da degradação dos filmes das blendas PCL/PEO não irradiada (preto), irradiadas 25kGy (vermelho) e 50kGy (azul), todas com saída de 10% do PEO.	110
Figura 59. FT-IR do filme de PCL antes (preto) e depois da degradação (vermelho), não irradiados.	111
Figura 60. DTGA dos filmes de PCL antes (preto) e depois da degradação hidrolítica (vermelho), não irradiados.....	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Conceitos utilizados para materiais poliméricos.	22
Tabela 2. Solubilidade da PCL.	26
Tabela 3. Tipos de blendas poliméricas.....	33
Tabela 4. Polímeros e solventes utilizados.....	40
Tabela 5. Grau de cristalinidade dos filmes das blendas de PCL/PEO, de PCL e PEO não irradiados e irradiados a 25 e 50kGy.	61
Tabela 6. Bandas no espectro FTIR do PCL não irradiado e irradiado a 25 e 50kGy, na região de 1000 a 4000 cm ⁻¹	65
Tabela 7. Bandas no espectro FTIR do PEO não irradiado e irradiado a 25 e 50kGy, na região de 1000 a 4000 cm ⁻¹	66
Tabela 8. Temperaturas de degradação térmica para os filmes da blenda PCL/PEO, para o PCL e PEO.	72
Tabela 9. Temperaturas de degradação térmica para a PCL.	75
Tabela 10. Energia de ativação para o PCL.....	76
Tabela 11. Temperaturas de degradação térmica para o PEO.....	83
Tabela 12. Ângulo de contato do filme PCL não irradiado e irradiado a 25 e 50kGy. ..	84
Tabela 13. Índice de intumescimento das blendas de PCL/PEO.....	86
Tabela 14. Índice de intumescimento dos filmes de PCL.	87
Tabela 15. Degradação Hidrolítica Blenda Eletrofiada PCL/PEO (102 dias).....	90
Tabela 16. Degradação Hidrolítica dos Filmes das Blendas PCL/PEO (195 dias).	93
Tabela 17. Grau de cristalinidade dos filmes e da eletrofição das blendas de PCL/PEO não irradiadas e irradiadas a 25 e 50kGy, após degradação hidrolítica.....	104
Tabela 18. Grau de cristalinidade das blendas de PCL/PEO não irradiados e irradiados a 25 e 50kGy, antes e depois de 195 dias de degradação hidrolítica	107
Tabela 19. Temperaturas de degradação térmica determinadas por análise termogravimétrica (TGA) para o PCL antes e depois da degradação hidrolítica, por 344 dias.....	112

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PCL	– Poli (ϵ -caprolactona)
CL	- ϵ -caprolactona
PEG	– Poli(etileno glicol)
PEO	– Poli(óxido de etileno)
η	– viscosidade cinemática da solução
η_0	– viscosidade cinemática do solvente
η_{esp}	– viscosidade específica
η_r	– viscosidade relativa
η_{red}	– viscosidade reduzida
$[\eta]$	– viscosidade intrínseca
C	– concentração
DR-X	– difração de raios X
DSC	– calorimetria diferencial de varredura
I	– energia transmitida
I_0	– energia incidente
IA	– índice de amarelecimento
ID	– índice de degradação
MET	– microscopia eletrônica de transmissão
MEV	– microscopia eletrônica de varredura
M_n	– massa molar numérica média
M_v	– massa molecular viscosimétrica média
M_{v0}	– massa molecular viscosimétrica média do polímero antes da irradiação
nm	– nanômetro
t	– tempo de efluxo médio da solução
t_0	– tempo de efluxo médio do solvente
T_g	– temperatura de transição vítrea
TFE	– tapetes fibrilares eletrofiados
TGA	– análise termogravimétrica
T_m	– temperatura de fusão cristalina
Sn(Oct)_2	- Octanoato estanhoso
TAIC	– Isocianurato de Triálilo

Sumário

1. INTRODUÇÃO	19
2. REVISÃO DE LITERATURA	21
2.1 A Poli(ϵ -caprolactona) - PCL	23
2.2 O Poli(óxido de etileno) – PEO	29
2.3 Blendas Poliméricas.....	30
2.4 Técnicas de Eletrofiação	34
2.4.1 Parâmetros para eletrofiação	35
2.5 Efeitos da radiação ionizante na estrutura do PCL e PEO	36
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
3.1 Materiais.....	40
3.1.1 Polímeros e solventes	40
3.1.2 Técnicas de caracterização dos filmes e dos tapetes fibrilares da eletrofiação dos polímeros	40
3.1.2.1 Análise Térmica Diferencial.....	41
3.1.2.2 Análise Termogravimétrica	41
3.1.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial	41
3.1.2.4 Difratomia de Raios-X	41
3.1.2.5 Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier	42
3.1.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	42
3.1.2.7 Molhabilidade	43
3.1.2.8 Degradação Hidrolítica	43
3.1.2.9 Índice de Intumescimento.....	43
3.1.2.10 Microscopia óptica	44
3.2 Métodos	44
3.2.1 Preparação dos tapetes nanofibrilares eletrofiados de PCL e dos tapetes fibrilares	

das blendas eletrofiadas de PCL/PEO	44
3.2.2 Preparação dos filmes de PCL e PEO e dos filmes das blendas PCL/PEO ..	46
3.2.3 Irradiação dos filmes e tapetes fibrilares eletrofiados de PCL, PEO e das blendas PCL/PEO	47
3.2.4 Análises viscosimétricas e Índice de degradação molecular	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1 Caracterizações das amostras	50
4.1.1 Micrografias Eletrônicas de Varredura – MEV	50
4.1.1.1 Tapetes Fibrilares Eletrofiados da Blenda de PCL/PEO	50
4.1.1.2 Tapetes Nanofibrilares Eletrofiados de PCL	53
4.1.2 Difractometria de Raios X.....	58
4.1.3 Análises de FTIR.....	63
4.1.4 Caracterização Térmica	67
4.1.5 Caracterização da Superfície	83
4.1.6 Análises viscosimétricas.....	84
4.1.7 Intumescimento	86
4.1.8 Degradação Hidrolítica.....	87
5. CONCLUSÕES	114
6. PERSPECTIVAS	116
7. REFERÊNCIAS	117
APÊNDICE A	130
APÊNDICE B	132

1. INTRODUÇÃO

O interesse pelo estudo de polímeros biodegradáveis, biocompatíveis e biorreabsorvíveis teve um aumento significativo nos últimos anos. Isto se deve ao fato de que esses polímeros podem atuar como excelentes materiais para dispositivos médicos implantáveis ou que entram em contato direto com tecidos vivos. Estes polímeros são macromoléculas cujo mecanismo de degradação ocorre através da ação de micro-organismos, tais como fungos, bactérias e algas, gerando CO_2 , CH_4 , componentes celulares e outros produtos (ASTM-D-833) (BRITO, 2011; FRANCHETTI e MARCONATO, 2006). Dentre os diversos polímeros biodegradáveis que são utilizados para dispositivos na área médica, os Poli(hidroxialcanoatos)(PHAs) são os mais estudados (PISKIN *et al*, 2007). Entretanto, outros poliésteres tem se destacado como as polilactonas. Os polímeros biodegradáveis utilizados neste trabalho foram: Poli(ϵ -caprolactona), PCL - $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2)_n$ e o Poli(óxido de etileno), PEO - $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$.

Vale a pena salientar que as aplicações na área médica exigem um processo de esterilização dos materiais. Esta esterilização é a eliminação da vida microbiológica, destruindo inúmeras bactérias, vírus e fungos. Existem várias técnicas de esterilização, contudo, a técnica mais regularmente utilizada para esterilização de polímeros é a radioesterilização, feita com radiação gama na dose padrão de 25kGy. O uso da radiação ionizante como processo de esterilização é estabelecido mundialmente desde a década de 60 (PANZARINI, 1996), sendo este método aceito, internacionalmente, para dispositivos médicos (GOULAS *et al*, 2004). Entretanto, quando polímeros passam pelo método de esterilização com irradiação gama podem sofrer modificações significativas na sua estrutura molecular, causando reduções em suas propriedades mecânicas e físicas. Tais modificações são resultantes dos efeitos de reticulação ou de cisão das cadeias poliméricas, dentre outras, que são processos simultâneos e cuja preponderância de um ou outro depende principalmente da dose de radiação com que foi tratado o material e de sua estrutura molecular. Por outro lado, o efeito de cisões na cadeia principal induzido pela irradiação gama pode ser interessante, quando se busca uma degradação hidrolítica mais acentuada em polímeros biodegradáveis.

Neste trabalho, serão preparadas micro e nano estruturas, por meio da técnica de eletrofiação, bem como filmes espessos poliméricos, por meio da técnica de *film*

casting, dos sistemas biodegradáveis PCL e PCL/PEO. As amostras serão irradiadas com raios gama do ^{60}Co (em doses esterilizantes) e investigados os efeitos radiolíticos nas propriedades dos sistemas poliméricos. O principal objetivo desta pesquisa, no entanto, é desenvolver estratégias de arranjos estruturais do PCL, para melhorar a sua degradação hidrolítica, que é naturalmente muito lenta, para que ele se torne uma matriz mais útil em aplicações de liberação controlada de drogas. Basicamente, serão investigadas três estratégias:

- Tratamento com raios gama (doses de 25 e 50kGy);
- Mudança na razão do aspecto (tapetes micro e nano fibrilares eletrofiados);
- Blenda com componente lixiviável (PCL/PEO).

2. REVISÃO DE LITERATURA

Há mais de quarenta anos, polímeros biodegradáveis e biorreabsorvíveis vêm sendo utilizados na área médica. Esses materiais podem ser utilizados na forma de filmes, fibras e cápsulas, possibilitando inúmeras aplicações biomédicas, como adesivos (LABET e THIELEMANS, 2009), como sistemas de liberação controlada de fármacos (*drug delivery*), uso em produtos para tratamento de ferimentos, tais como suturas e gazes cirúrgicas, ou ainda a aplicação na fabricação de materiais ortopédicos, como parafusos e pinos (LI *et al.*, 1996; BARBANTI *et al.*, 2005; da SILVA, 2012). Sendo ainda atualmente utilizado como suportes (*scaffolds*) em engenharia de tecidos (LU, 2000).

Dessa forma, biorreabsorção é a eliminação total do material e dos subprodutos de degradação (compostos de baixa massa molar) sem efeitos colaterais, portanto, o uso da palavra “biorreabsorção” é utilizado quando a eliminação é total (VERT *et al.*, 1992; BARBANTI *et al.*, 2005), devido a sua biocompatibilidade e degradabilidade (HAN, 2007).

Quando as dimensões desses materiais atinge a escala nanométrica, a razão superfície-volume aumenta consideravelmente, desta maneira, os fenômenos de superfície e interface começam a predominar sobre interações na massa (*bulky*). O comportamento do material nanométrico pode ser consideravelmente diferente, quando comparado ao mesmo material em dimensões macroscópicas e são os pilares para a nanotecnologia.

Os termos utilizados para os conceitos de *biodegradação*, *bioabsorção* e *bioreabsorção* encontram-se na Tabela 1, são distintos e frequentemente usados. Vamos utilizar as definições dada por Michel Vert (1992), químico e diretor do Centro de Pesquisas em Biopolímeros Artificiais, da Universidade de Montpellier 1, França, um dos pioneiros e líderes mundiais no estudo de materiais poliméricos biorreabsorvíveis.

Tabela 1. Conceitos utilizados para materiais poliméricos.

Polímeros	Conceitos
Biodegradável	São materiais poliméricos e dispositivos sólidos que, devido à degradação macromolecular, sofrem dispersão <i>in vivo</i> , mas não há eliminação dos produtos e subprodutos pelo organismo. Estes polímeros biodegradáveis podem ser atacados por elementos biológicos de forma que a integridade do sistema seja afetada, formando-se subprodutos de degradação, que podem ser removidos do seu local de ação, mas não necessariamente do organismo.
Biorreabsorvíveis	São materiais poliméricos e dispositivos sólidos que mostram degradação através da diminuição de tamanho e que são reabsorvidos <i>in vivo</i> ; ou seja, materiais que são eliminados pelo organismo.
Bioabsorvível	São materiais poliméricos e dispositivos que podem se dissolver em fluidos corpóreos. É o caso da lenta dissolução de implantes solúveis em fluidos orgânicos.

Fonte: VERT, 1992(adaptado).

Dentre os polímeros sintéticos biodegradáveis e bioreabsorvíveis encontram-se, além da PCL, outros poli(α -hidróxi ácidos) como o poli(ácido glicólico) (PGA), poli(ácido láctico) (PLA), poli(ácido láctico-co-ácido glicólico) (PLGA), seus copolímeros e outros. Originalmente usados como fios de sutura (Dexon®, Vicryl®, Maxon®, PDS®, etc.), atualmente os poli(α -hidróxi ácidos) podem ser encontrados em diversos produtos comerciais de fixação óssea, também aprovados pelo *Food and Drug Administration* (FDA), como Biofix®, FixSorb®, Neofix®, ResorPin®, etc (BARBANTI, 2005).

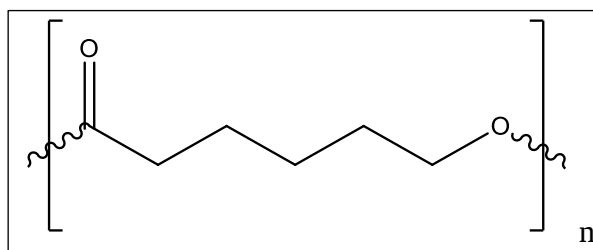
O processo de biodegradação dos polímeros é descrito na literatura como sendo uma sucessão de eventos. A biodegradação ambiental resulta primariamente da ação de micro-organismos, tais como fungos, bactérias e algas, gerando CO_2 ou CH_4 , componentes celulares e outros produtos, segundo estabelecido pela “American Standard for Testing and Methods” (ASTM-D-833) (BRITO, 2011; FRANCHETTI e MARCONATO, 2006).

2.1 A Poli(ϵ -caprolactona) - PCL

A Poli(ϵ -caprolactona), (PCL) (Figura 1) foi um dos primeiros polímeros sintetizados pelo grupo de Carothers no início de 1930 (SINHA *et al.*, 2004), sendo que sua biodegradação começou a ser estudada em 1973 e tem sido até hoje um polímero estudado na área de biomateriais biodegradáveis, mais especificamente reabsorvíveis, ou seja, materiais poliméricos e dispositivos sólidos que mostram ter degradação resultando na redução de tamanho e que são reabsorvidos *in vivo*, sendo desta forma eliminados do corpo por vias metabólicas, como a via do ciclo do ácido cítrico (SISSON, 2013).

Woodruff e Hutmacher (2010), afirmaram que de 1970 a 1980 os polímeros reabsorvíveis ganharam um destaque muito grande na área de biomateriais e a PCL teve sua importância sendo utilizada, extensivamente, como dispositivo de entrega de drogas, porém foi substituída por polímeros que são reabsorvíveis mais rapidamente, já que a degradação da PCL é naturalmente lenta, podendo levar de 2 a 4 anos (WOODRUFF e HUTMACHER, 2010).

Figura 1. Fórmula estrutural da Poli(ϵ -caprolactona).

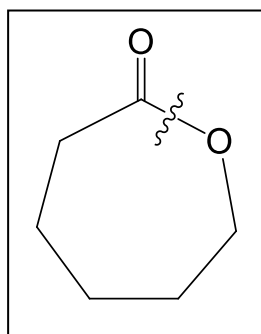


Fonte: A AUTORA, 2015.

A PCL é um poliéster alifático biodegradável, de cadeia linear, ou seja, não possui grupos laterais volumosos. É semicristalino, com grau de cristalinidade de 50% podendo atingir até os 69% (AIRES, 2012), por ser um polímero semicristalino é mais resistente e duro, devido suas fortes interações intermoleculares e como as regiões cristalinas espalham a luz, a PCL é mais opaca, característica dos polímeros semicristalinos (DA SILVA, 2012), de caráter hidrofóbico (ALBINI, 2012), possui uma baixa temperatura de fusão ($T_m = 60^\circ\text{C}$), o que pode gerar problemas durante o processamento (SERRANO, 2004). Tem uma temperatura de cristalização que pode variar de 39 a 47°C (PLIVELIC *et al*, 2005). Contudo, devido à sua baixa temperatura de transição vítrea ($T_g = -60^\circ\text{C}$) e habilidade para aumentar a mobilidade molecular de outros polímeros, a PCL tem sido usada como plastificante polimérico (WESSLER, 2007; AMASS *et. al*, 1998; MARIANI, 2010; SOLOMÃO, 2011).

A PCL pode ser produzida por intermédio de dois métodos diferentes, através da policondensação de um ácido hidrocarboxílico e da polimerização por abertura de anel de ϵ -caprolactona (Figura 2) utilizando os mecanismos de iniciação radicalar ou iônica (WESSLER, 2007).

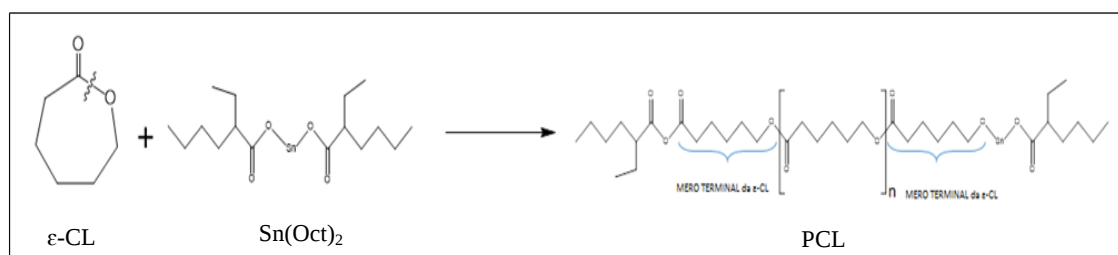
Figura 2. Estrutura molecular da ϵ -caprolactona.



Fonte: A AUTORA, 2015.

Na Figura 3 é ilustrada a polimerização por abertura de anel da ϵ -caprolactona com o iniciador Octanoato Estanhoso - $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, para dar PCL (WESSLER, 2007).

Tradicionalmente, a PCL tem sido sintetizada por polimerização em massa, em solução ou em suspensão. As suas propriedades físicas, térmicas e mecânicas dependem do seu peso molecular e do grau de cristalinidade (AIRES, 2012).

Figura 3. Polimerização por abertura de anel.

Fonte: A AUTORA, 2015.

Segundo Dash (2012), estudos realizados sobre o desenvolvimento de matrizes para liberação controlada de fármacos, utilizando o polímero PCL já foram patenteados e estão na fase de testes clínicos e pré-clínicos. Os pesquisadores da área de liberação controlada de fármacos reportam que a PCL possui baixa toxicidade e boa interação com vários fármacos (da SILVA, 2012).

Segundo da Silva (2012), sua hidrofobicidade é resultado da presença de grupos metilênicos não polares e um grupo éster, relativamente, polar em cada unidade que se repete, além de outras qualidades que estão associadas a PCL como sua alta permeabilidade, alta solubilidade em solventes orgânicos e sua estabilidade ao calor. Mencionando a solubilidade como uma das qualidades da PCL, Bordes e colaboradores (2010) avaliaram, qualitativamente, a solubilidade deste polímero com diferentes massas molares, em diversos solventes, na tentativa de substituir o diclorometano, um solvente com alto grau de toxicidade, por solventes menos tóxicos. Dados qualitativos de solubilidade da PCL estão disponíveis na literatura. Podemos observar a solubilidade da PCL em alguns solventes orgânicos na (Tabela 2), os resultados foram descritos como solúvel, parcialmente solúvel e insolúvel.

Tabela 2. Solubilidade da PCL.

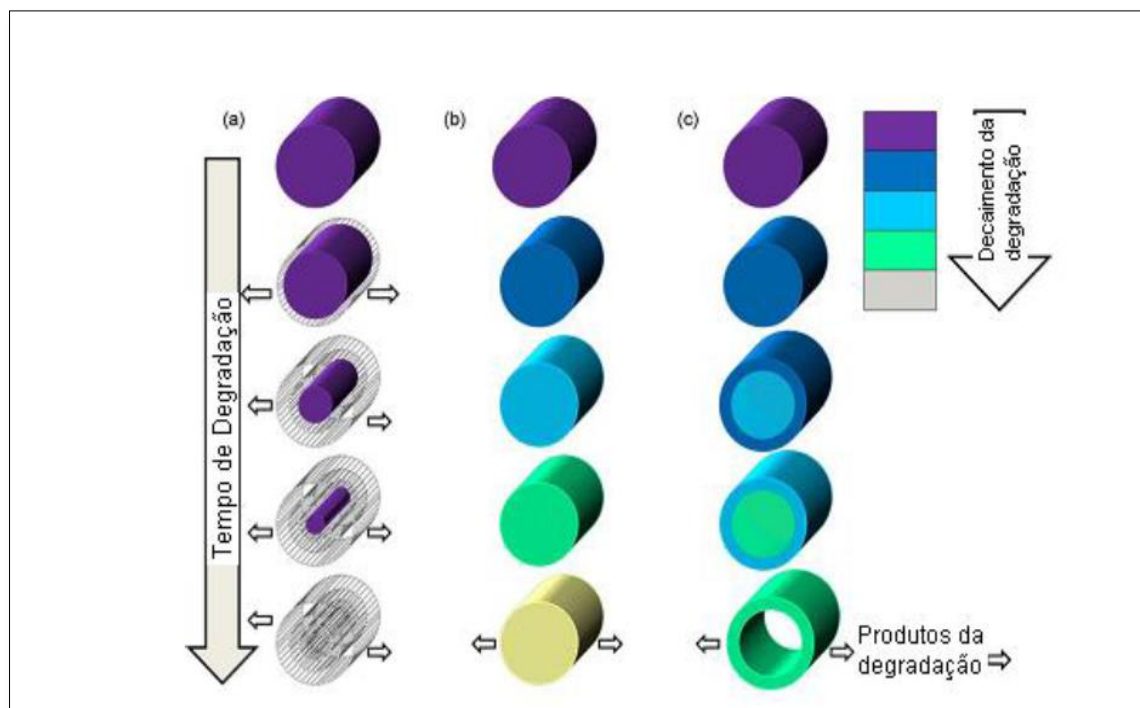
Polímero	Solúvel	Parcialmente Solúvel	Insolúvel
PCL	Clorofórmio	Acetona	Álcool isopropanol
	Tetracloroeto de carbono	2-butanona	1- butanol
	Benzeno	Acetato de etila	2- butanol
	Tolueno	Dimetilformamida	1-propanol
	Cicloexano	Acetonitrila	Éter de petróleo
	2-nitropropano		Éter dietílico

Fonte: SANTOS, 2011(adaptado).

Outro aspecto importante para ser avaliado neste polímero é o processo de degradação, que em polímeros biorreabsorvíveis é considerado inicialmente homogêneo, gerando oligômeros solúveis em água em toda a extensão do material (BARBANTI, 2005; da SILVA, 2012).

Na Figura 4 são esquematizados os modos de degradação de polímeros. A degradação se inicia com a hidrólise das ligações ésteres produzindo ácidos terminais, que podem ou não ser difundidos para o meio, então o material sofrerá uma erosão superficial, se a difusão e solubilização desses produtos forem significativas. A bioerosão interna (*bulk degradation*) acontecerá se a taxa de difusão desses produtos for baixa, ocorrerá um acúmulo de ácidos, fazendo com que estruturas densas tenham uma erosão inicial na superfície, apresentando uma degradação acentuada no centro (*bulk degradation*). Já o que podemos chamar de autocálise, ou seja, uma reação na qual um dos produtos da reação atua como catalisador da própria reação. Incialmente, a reação é lenta, e com o tempo a velocidade vai se elevando (WOODRUFF e HUTMACHER, 2010).

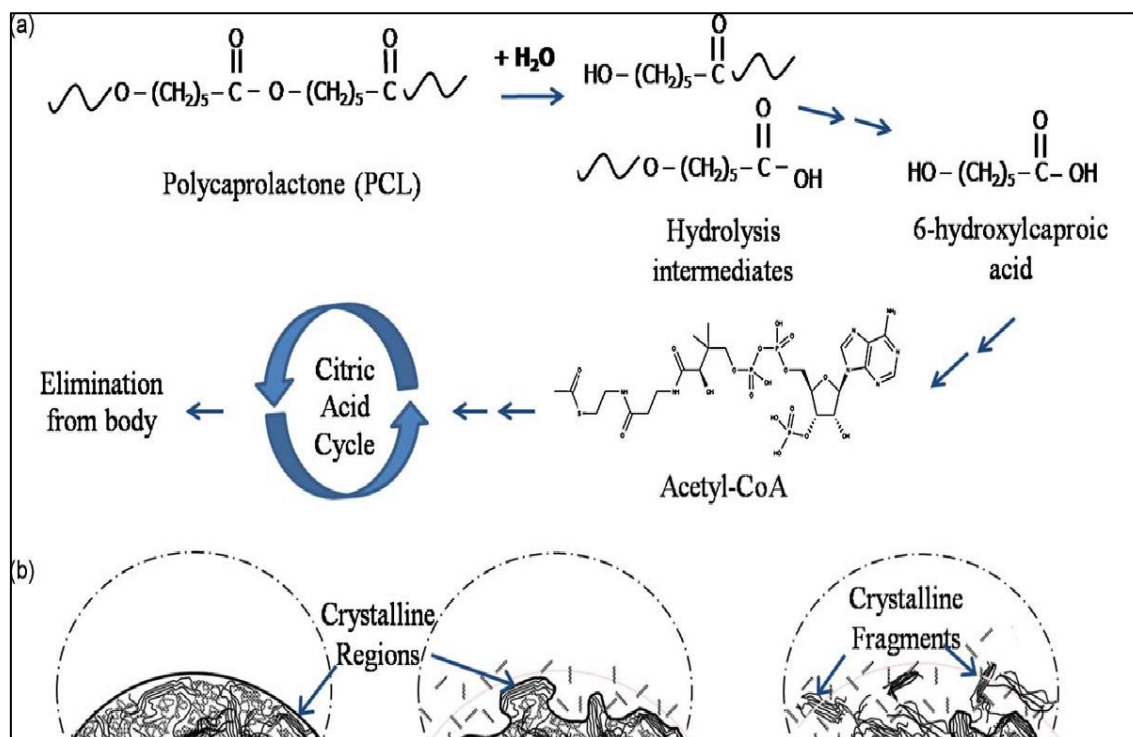
Figura 4. Modos de degradação de polímeros: Erosão Superficial (a) Bioerosão Interna (Bulk degradation) (b). Degradação interna com autocatálise (c).



Fonte: WOODRUFF e HUTMACHER, 2010.

A Figura 5a mostra uma sugestão de degradação hidrolítica proposta por Woodruff e Hutmacher (2010) onde é possível observar a degradação hidrolítica do PCL através do seu produto de degradação, o ácido 6-hidroxicapróico, é transformado em acetil coenzima A, que é então eliminado do corpo através do ciclo do ácido cítrico e na Figura 5b mostra a fragmentação da parte amorfa e cristalina do polímero PCL (WOODRUFF e HUTMACHER, 2010). Estes produtos hidrolíticos (ácido 6-hidroxicapróico), derivados da degradação da cadeia polimérica iniciam uma clivagem randômica da cadeia polimérica provocando um decréscimo inicial do peso molecular que atinge em torno de $5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, ou seja, catalisam para iniciar o ciclo do ácido cítrico. A perda de peso inicia-se pela difusão de pequenos fragmentos (PEREIRA, 2009). Embora lentamente, comparado a outros poliésteres alifáticos, a PCL possui vantagens tais como: alta permeabilidade a moléculas pequenas de fármacos, facilidade de formação de blendas com outros polímeros, e adequação para liberação de longo prazo devido à cinética lenta de erosão, quando comparado ao polilactídeo (PLA), poliglicolídeo (PGA) e poli(ácido láctico-co-glicolídeo) (PLGA) (PEREIRA, 2009).

Figura 5. Esquema de degradação hidrolítica do PCL: (a) Hidrólise e eliminação do corpo (b) Fragmentação das frações amorfa e cristalina.



Fonte: WOODRUFF e HUTMACHER, 2010.

Li e colaboradores (1999), avaliaram a autocatálise estudando copolímeros de poli(D, L-ácido láctico) (PDLLA). Segundo os autores, após 12 semanas de degradação *in vitro* em tampão fosfato salino (PBS), o interior do material sofrerá significativa diminuição de massa. Resultados semelhantes são obtidos nos estudos *in vivo* (SINGH, 2003).

Estudos sobre a influência da morfologia na degradação de suportes poliméricos bioreabsorvíveis têm sido realizados pelo grupo de pesquisa liderado por Mikos, da Universidade de Rice, EUA, com diversos trabalhos e patentes relacionadas à metodologia de preparo de suportes poliméricos bioreabsorvíveis. Segundo ele a taxa de penetração e crescimento celular em suportes porosos está diretamente relacionada com o tamanho e distribuição dos poros no material (MIKOS *et al*, 1993).

Hutmacher, da Universidade Singapura, tem-se destacado mundialmente pelo preparo de fibras obtidas por fusão de PCL, através da técnica de *Fused Deposition Modeling (FDM)* gerando suportes porosos na forma de redes com arquitetura precisa em escala nanométrica (WOODRUFF e HUTMACHER, 2010).

A PCL se torna um polímero adequado para liberação controlada de drogas, devido à sua elevada permeabilidade para muitas drogas e não toxicidade (MURPHY, 1996).

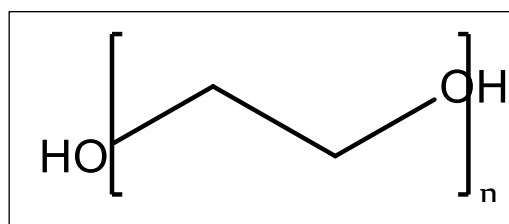
A PCL também pode ser misturada com outros polímeros para melhorar a fratura sob tensão ambiental, mais conhecida pela sigla ESC - *Environmental Stress Cracking*, que é a quebra que ocorre numa região tensionada, interna ou externamente, de um material plástico estando em contato com um meio agressivo. A ação combinada destes fatores conduz a esta falha, um fenômeno físico, não acontecendo, portanto, reações químicas. No artigo de Chávez (2006) é afirmado que aproximadamente 25% das falhas prematuras nos materiais plásticos são causadas por este mecanismo (CHÁVEZ, 2006).

A PCL é usada em combinação com polímeros tais como acetatopropionato de celulose (CAP), acetatobutirato de celulose (CAB), poli (ácido láctico) (PLA) e poli (ácido láctico-co-ácido glicólico) (PLGA) para modular a velocidade de liberação de drogas a partir de microcápsulas (CHANG, 2009).

2.2 Poli(óxido de etileno) – PEO

O Poli(óxido de etileno) (PEO) é um polímero também conhecido como poli(etileno glicol) (PEG), a diferença no nome está relacionado com o valor da massa molar, o poli(etileno glicol)-(PEG), tem massa molar baixa, PEG-6.000, por exemplo, e o poli(óxido de etileno)-(PEO), se refere a massas molares mais elevadas, um exemplo seria o PEO-600.000. Os polímeros, segundo Powell (1980) com massa superior a ($M_n = 100\text{kg.mol}^{-1}$) são denominados PEO (CRUZ, 2004). Sua fórmula estrutural está representado na Figura 6. Quando a massa molar do polímero é maior, aumentará sua cristalinidade e conseqüentemente, sua viscosidade também aumentará (LILI, 2007).

Figura 6. Fórmula estrutural da Poli(óxido de etileno).



Fonte: A AUTORA, 2015.

O PEO é um poliéter neutro, semicristalino, tem estrutura linear ou ramificada, é solúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos e tem seu ponto de fusão variando entre 30 a 60°C (MANSUR *et al*, 1999, LILI, 2007).

Ambos diferem em suas propriedades, justificando a separação em duas categorias. Os polímeros de baixas massas molares são fluidos viscosos ou sólidos cerosos e os de elevada massa molar são termoplásticos cristalinos, estas diferenças são devidas, principalmente, à importância das hidroxilas terminais no PEG, e ao tamanho da cadeia polimérica no PEO (CRUZ, 2004).

O PEG apresenta-se como um polímero solúvel em água e em solventes orgânicos; tem capacidade lubrificante, baixa toxidez, estabilidade; pequena volatilidade pode ser facilmente modificado quimicamente, e apresentar compatibilidade biológica. A mais interessante propriedade do PEG é certamente a sua elevada solubilidade em água e muitas das suas aplicações estão associadas com esta propriedade (CRUZ, 2004).

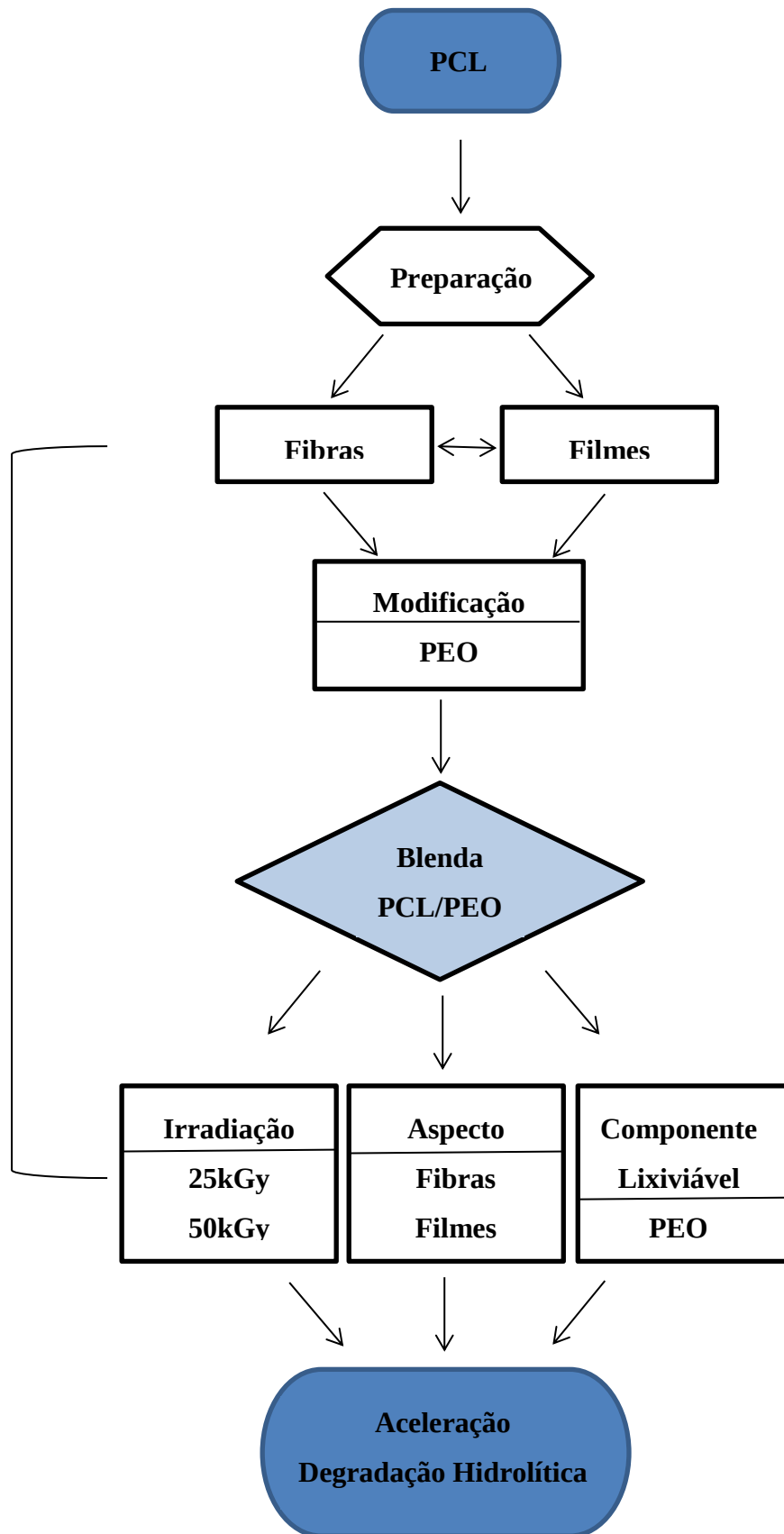
Análises viscosimétricas realizadas, anteriormente, em trabalhos do grupo do laboratório LPN (BRAZ *et al*, 2013), para os filmes de PEO não irradiados e doses de irradiação até 75kGy, indicaram que quando o PEO foi exposto à radiação gama, não foi possível observar nenhuma diferença em relação à massa molar viscosimétrica (M_v). O que indica que o PEO não sofreu nem reticulação, nem o efeito de cisão na cadeia principal. Tais resultados estão de acordo com estudos de Bosworth e colaboradores (2012), acerca dos efeitos da radiação gama na matriz do PEO.

2.3 Blendas Poliméricas

O termo *blenda* é utilizado para definir a mistura física de dois ou mais polímeros ou copolímeros sem que haja qualquer reação química entre eles (THOMAS E SPERLING, 1978), visando à obtenção de um novo material com propriedades específicas (MALCOLM, 1999; ROSA E PÂNTANO, 2003).

O interesse nesta área teve um aumento significativo devido a crescentes aplicações destes novos materiais em estudos voltados para melhoria de suas propriedades físico-químicas e de processamento, comparando com as propriedades dos polímeros puros e o fato destes materiais poderem atuar como dispositivos médicos. Na Figura 7 é apresentado o fluxograma com a estratégia para aceleração da degradação hidrolítica da PCL.

Figura 7. Fluxograma da estratégia para aceleração da degradação hidrolítica da PCL.



Fonte: A AUTORA, 2015.

Além de blendas de PCL/PEO em forma de filmes poliméricos. Seriam produzidas estruturas fibrosas que são bastante versáteis para uso biomédico, pois exibem grande área superficial, flexibilidade e porosidade. Quando o diâmetro das fibras poliméricas atinge dimensões nanométricas, a razão superfície-volume aumenta consideravelmente, provocando também alterações nas demais propriedades do material, muitas vezes de maneira surpreendente. Materiais que apresentam estruturas nestas dimensões são os pilares para a nanotecnologia.

Para serem utilizados como materiais médicos, as blendas poliméricas precisam ser esterilizadas antes do uso. O método de esterilização internacionalmente aceito para dispositivos médicos é a radioesterilização, feita com radiação gama em dose de 25kGy (ISO 11137-2:2006) (COTTAM *et al*, 2009; BOSWORTH *et al*, 2012).

Visando a obtenção de um material que apresente mais de uma propriedade melhorada para aplicações biomédicas, foram elaboradas blendas poliméricas de PCL/PEO, obtendo-se desta forma um material com características enriquecidas para aplicações específicas. Sugerindo uma melhora para o problema da PCL de se hidrolisar lento demais, foi introduzido o PEO. A principal vantagem seria a aceleração da degradação hidrolítica da PCL com a incorporação de um componente lixiviável, o PEO. Malcolm (1999) apresentou, em seu trabalho, alguns tipos de blendas, que são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3. Tipos de blendas poliméricas.

Tipo	Descrição
Blendas mecânicas	Polímeros são misturados em temperaturas acima da Tg ou Tm dos polímeros amorfo e semi-cristalino, respectivamente.
Blendas mecano-químicas	Polímeros são misturados a uma alta taxa de cisalhamento suficiente para causar degradação.
Blendas solução- <i>casting</i>	Polímeros são dissolvidos em um solvente comum e, em seguida o solvente é evaporado.
Redes poliméricas interpenetrantes Sequenciais	Polímero reticulado é intumescido com um monômero diferente, e então, o monômero é polimerizado e reticulado.
Redes poliméricas semi-interpenetrantes	Monômero polifuncional é misturado com um polímero termoplástico, então o monômero é polimerizado e reticulado.
Redes poliméricas interpenetrantes Simultâneas	Diferentes monômeros são misturados e, então, a homopolimerização e reticulação simultânea ocorrem, porém não há mecanismos de interações entre eles.

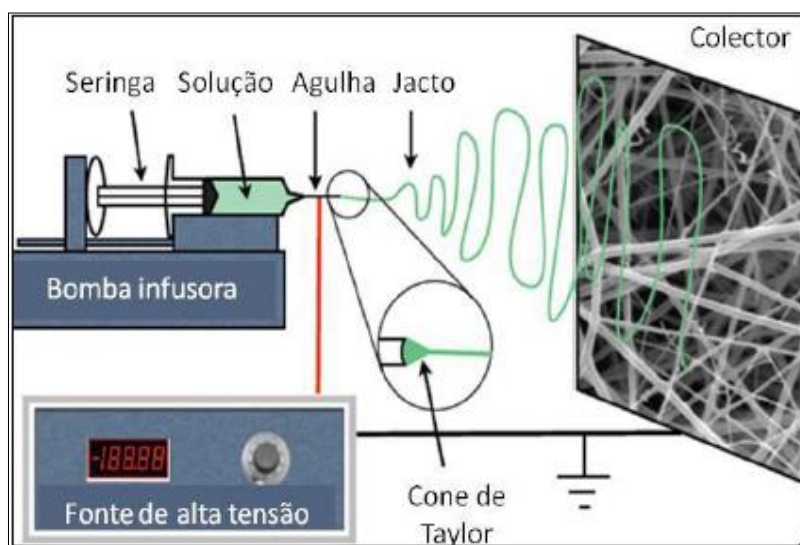
Fonte: MALCOLM, 1999.

2.4 Técnicas de Eletrofiação

A eletrofiação (*electrospinning*) é uma técnica bastante simples. Uma bomba injetora impulsiona uma solução polimérica que está contida numa seringa de vidro. A agulha da seringa está eletricamente ligada ao polo positivo de uma fonte de alta tensão. A placa coletora, ligada a um fio terra, atrai a solução ejetada pela agulha e recolhe a fibra criada eletrostaticamente, conforme podemos verificar na Figura 8 (HENRIQUES *et al*, 2008; HEIKKILÄ e HARLIN, 2008). Quando o potencial elétrico é aplicado à agulha, a solução polimérica fica eletricamente carregada e à medida que vai sendo ejetada da seringa, se acumulam cargas elétricas na superfície da gota que se forma na ponta da agulha. As cargas que se acumulam desestabilizam o formato esférico da gota e, a partir de um certo valor da tensão aplicada, adquire uma configuração cônica conhecida por Cone de Taylor. A partir daí, a solução polimérica será guiada até a placa coletora devido ao campo elétrico externo. Durante este trajeto, as nanofibras poliméricas se deslocam até a placa coletora de uma forma quase aleatória, o solvente se evapora e as fibras vão se solidificando (SUBBIAH, 2005).

A eletrofiação permite criar fibras com diâmetros que variam entre micrômetros e nanômetros. As fibras eletrofiadas formam tapetes desordenados que podem ser usados como membranas para filtração, fios para a indústria têxtil e matrizes ou suportes (*scaffold*) (PHAM *et al*, 2006).

Figura 8. Esquema descritivo do processo de eletrofiação.



Fonte: AIRES, 2012

2.4.1 Parâmetros para eletrofiação

Apesar do processo de eletrofiação ser simples, na prática apresentam-se inúmeras condições que precisam ser verificadas para que se possa obter a fiação da solução polimérica. Nem sempre é fácil identificar essas condições necessárias no processo de eletrofiação de uma dada solução polimérica. No entanto, há parâmetros que se sabe serem fundamentais, tais como os parâmetros associados às características da solução polimérica e os de produção.

Os principais parâmetros associados à solução polimérica levados em conta no processo de eletrofiação são: a viscosidade, a condutividade elétrica, a tensão superficial e a volatilidade do solvente. Podemos dizer que os parâmetros de produção são: a tensão elétrica aplicada entre a agulha e a placa coletora, o fluxo da solução polimérica que se faz chegar à agulha e a distância entre agulha e a placa coletora.

A viscosidade pode afetar a capacidade de fiação de uma solução polimérica: a elevada viscosidade dificulta o estiramento do jato e favorece a formação de fibras de maiores diâmetros, por outro lado viscosidades reduzidas permitem uma grande mobilidade das cadeias poliméricas e a formação de fibras com diâmetros pequenos o que pode ser útil em várias aplicações (HENRIQUES *et al*, 2008; HEIKKILÄ e HARLIN, 2008).

A condutividade expressa a maior ou a menor facilidade que um material tem em conduzir corrente elétrica e é determinante na forma como as cargas se distribuem na solução polimérica que se forma no Cone de Taylor, influenciando o jato formado. Um aumento do número de cargas transportadas induz ao estiramento das fibras, devido à repulsão, e a um menor diâmetro das fibras (SUBBIAH *et al*, 2005).

Uma tensão superficial elevada dificulta a formação de um jato, uma vez que exige uma maior força de repulsão eletrostática para provocar a ejeção da solução que se encontra na ponta da agulha, e favorece a formação de pérolas, zonas das fibras onde a razão superfície/volume é minimizada através da acumulação de polímero devido à ação das forças associadas à tensão superficial. Uma tensão superficial baixa facilita o processo de eletrofiação e a obtenção de fibras de boa qualidade, com diâmetros regulares.

O estiramento das fibras é influenciado direta ou indiretamente pela volatilidade dos solventes: à medida que evaporam, as forças viscoelásticas contrariam o estiramento

das fibras. Assim, quando o solvente se evapora completamente, o alongamento cessa, pois a viscosidade atinge o seu máximo (HENRIQUES *et al*, 2008; SUBBIAH *et al*, 2005).

A tensão elétrica aplicada é dos fatores mais importantes em todo o processo de eletrofiação, pois tensões elétricas elevadas conduzem a uma maior força de repulsão eletrostática, devido ao maior número de cargas transportadas, que por sua vez provocam alongamentos superiores nas fibras e, portanto, obtêm fibras mais finas. Por outro lado, um aumento do potencial aplicado tem como consequência um menor tempo entre a agulha e a placa coletora e, conduzirá à formação de fibras mais curtas e com diâmetros maiores (HENRIQUES *et al*, 2008; HEIKKILÄ e HARLIN, 2008).

O fluxo, ou seja, a quantidade de solução ejetada pela bomba por unidade de tempo depende da velocidade com que esta atua no êmbolo da seringa e do seu diâmetro interno. Existe uma relação linear entre o diâmetro da fibra produzida, o fluxo e a porosidade: quanto maior for o fluxo maior será o diâmetro da fibra e maiores serão seus poros (HENRIQUES *et al*, 2008; SUBBIAH *et al*, 2005).

Em relação à distância entre a agulha e a placa coletora foi verificado que o aumento da distância provoca diminuição na intensidade do campo elétrico, logo, existe uma diminuição no alongamento das fibras. Podemos dizer que os parâmetros não são independentes, fato que dificulta o controle do processo de eletrofiação de nanofibras poliméricas (HENRIQUES *et al*, 2008). O diâmetro da agulha é outro parâmetro que pode influenciar o processo de eletrofiação (HENRIQUES *et al*, 2008; SUBBIAH *et al*, 2005). Um diâmetro pequeno pode ser utilizado para reduzir a quantidade de pérolas formadas nas fibras poliméricas (MO, 2004).

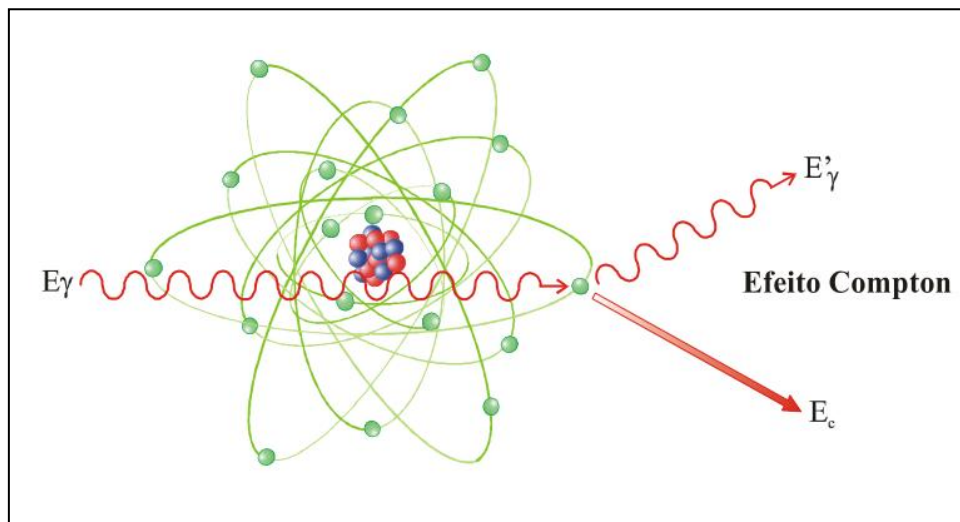
2.5 Efeitos da irradiação ionizante na estrutura do PCL e PEO

O processo de interação da radiação gama com polímeros é uma consequência da interação dos elétrons liberados a partir da interação dos fótons na estrutura polimérica, predominantemente pelo mecanismo do efeito Compton (SILVA, 2014).

O efeito Compton caracteriza-se pela transferência parcial de energia do fóton (E_γ) para um elétron orbital que é expulso do átomo, chamado de elétron Compton (E_c). Após interagir, o fóton perde parte de sua energia que é espalhada ($E'\gamma$) e pode interagir

com outro átomo, através do efeito fotoelétrico ou Compton novamente até que toda a sua energia seja totalmente absorvida (CHAPIRO, 1962). A Figura 9 ilustra esse efeito.

Figura 9. Representação do efeito Compton.



Fonte: TAUHATA, 2003.

O uso de radiação gama para a esterilização de plásticos médicos baseia-se na interação dos fótons gama e dos elétrons Compton com o material genético da carga microbiológica presentes nos materiais, alterando, permanentemente, sua estrutura química para torná-los inofensivos (SHANG *et al*, 1998). Entretanto, a interação dessa radiação ionizante com a matriz polimérica podem causar efeitos indesejáveis em suas propriedades. Por essa razão, o estudo de métodos para avaliar e melhorar a estabilidade radiolítica de polímeros se faz necessário. Tais métodos vêm sendo estudados no Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas há vários anos (ARAÚJO, 1993; AQUINO, 2008; SILVA, 2008; FREITAS, 2014).

O uso da radiação ionizante como processo de esterilização é estabelecido mundialmente desde a década de 60 (PANZARINI, 1996). De acordo com Skiens (1980), essa técnica permite maior controle dos parâmetros experimentais e segurança operacional, sem deixar traços de radioatividade no material. Entretanto, quando polímeros são expostos à radiação ionizante, várias reações podem ocorrer, sendo as duas principais a cisão da cadeia principal e a reticulação (CLEGG e VOLLYER, 1991; SKIENS, 1980).

De acordo com Dole (1973), a principal consequência da reticulação é o aumento na massa molar e no módulo de elasticidade, bem como a diminuição da

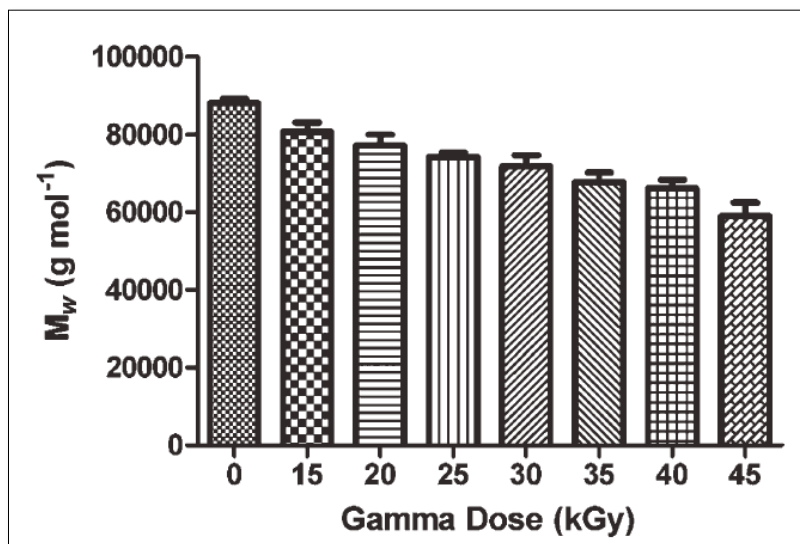
solubilidade. Já a cisão da cadeia principal causa a redução da massa molar, resultando em perda na resistência mecânica do material (SPINKS e WOODS, 1990).

Narkis e colaboradores (1985) estudaram a estrutura e as propriedades físicas da PCL com doses de 20 à 50kGy. Os resultados mostram que o número de cisões é semelhante ao número de reticulações e que as reações de cisão e reticulação ocorreram, preferencialmente, nas regiões não ordenadas, ou seja, na parte amorfa do polímero.

A dose de esterilização padrão utilizada para polímeros é de 25 kGy (ISO 11137-2:2006) (COTTAM *et al*, 2009; BOSWORTH *et al*, 2012). Por essa razão o estudo de métodos para estabilização radiolítica da PCL e PEO se faz necessário.

Bosworth e colaboradores (2012) investigaram o efeito da radiação gama em fibras eletrofiadas de PCL. As fibras foram expostas à radiação a partir de uma fonte de ^{60}Co nas doses de 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45kGy. Foi verificado que o efeito de cisão da cadeia principal foi predominante para todas as fibras irradiadas nas doses estudadas que variam entre 20 e 45 kGy, em que uma redução da massa molar entre 12% e 33% foram observadas conforme aumentava a dose, houve uma diminuição na sua massa molar como mostra a Figura 10.

Figura 10. Efeito da dose de radiação gama sobre o peso molecular médio do polímero.



Fonte: BOSWORTH *et al*, 2012.

Jurkin e Pucic (2012) estudaram os efeitos da radiação gama no PEO, foi observado que ocorreu tanto cisão como reticulação. A cristalinidade e o tamanho dos

cristalitos aumentaram com a dose até 50 kGy, provavelmente, não apenas devido a uma cristalização parcial sobre a degradação da fase amorfa, mas a recristalização de moléculas quebradas, ou seja, de moléculas que sofreram cisão. Este fenômeno se chama de quimiocristalização, que significa o aumento no grau de cristalinidade dos polímeros durante à exposição a radiação como resultado da liberação (cisão). Por apresentarem mobilidade suficiente, esses segmentos liberados podem se rearranjar em novas estruturas cristalinas, certamente sobre os cristais pré-existentes (RABELLO e WHITE, 1997).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Polímeros e solventes

Neste trabalho, as amostras poliméricas estudadas foram preparadas na forma de filmes espessos (espessuras de 0,018 a 0,039cm) e filmes finos (tapetes fibrilares eletrofiados em substrato de vidro). Os materiais utilizados na preparação dessas amostras, assim como suas procedências estão listados na Tabela 4. Todo material foi utilizado como recebido de suas respectivas empresas. Exceto o clorofórmio que foi seco com sulfato de sódio e destilado.

Tabela 4. Polímeros e solventes utilizados.

Polímeros e Solventes	Procedência
Poli(ϵ -caprolactona) – 10 kg.mol ⁻¹	SIGMA-ALDRICH®
Poli(ϵ -caprolactona) – 45 kg.mol ⁻¹	SIGMA-ALDRICH®
Polietilenoglicol – 6 kg.mol ⁻¹ (OH terminal)	Reagen
Poli(óxido de etileno) – 600 kg.mol ⁻¹ (OH terminal)	Reagen
Clorofórmio	Dinâmica® /VETEC®
Diclorometano	Dinâmica®
Dimetilformamida	VETEC®
Sulfato de Sódio	Dinâmica®

Fonte: A AUTORA, 2015.

3.1.2 Técnicas de caracterização dos filmes e dos tapetes fibrilares da eletrofiação dos polímeros

A caracterização foi realizada nos filmes e nos tapetes fibrilares eletrofiados do polímero PCL e da blenda PCL/PEO, utilizando as técnicas descritas a seguir.

3.1.2.1 Análise Termogravimétrica Diferencial - DTGA

As análises termogravimétricas diferenciais (DTGA) foram realizadas utilizando equipamento da Schimadzu Termo Analyzer, modelo DTG-60H, do Laboratório de Terras Raras, do Departamento de Química Fundamental da UFPE - (BSTR/DQF/UFPE). As análises térmicas diferenciais (DTGA) foram realizadas sob atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 100 mL.min⁻¹. A faixa de temperatura utilizada foi da temperatura de 40 a 600°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. Foram utilizados cadinhos de alumina.

3.1.2.2 Análise Termogravimétrica - TGA

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas utilizando o equipamento TGA-50, Shimadzu, do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – CETENE. As análises foram realizadas sob atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo de 150 mL/min e com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, na faixa de temperatura de 40 a 500°C.

3.1.2.3 Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC

As análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas no equipamento DSC-60, Shimadzu, do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – CETENE. As análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas sob atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo de 150 mL/min, e uma taxa de 10°C.min⁻¹. A faixa de temperatura utilizada foi de 40 a 200°C.

3.1.2.4 Difractometria de Raios-X - DRX

As análises de difração de raios-X foram realizadas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – CETENE. A difração de raios-X utiliza o espalhamento coerente dessa radiação, pelos planos cristalográficos identificando compostos ou determinando sua estrutura cristalina (BAUMHARDT, 2007). As medidas foram

obtidas usando um aparelho de Difração de Raios-X da Bruker, modelo D8 Advanced, usando radiação CuK (alfa), com varredura de ângulo entre 5° e 60° e passo de $0,03^\circ s^{-1}$.

3.1.2.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR

As medidas para obtenção dos espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foram realizadas utilizando o Interferômetro da BRUKER, modelo Vertex 70 do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – CETENE. As medidas para obtenção dos espectros na região do infravermelho com transformação de Fourier (FT-IR) foram realizadas pela técnica ATR (Reflexão total atenuada). Dados experimentais: Cristal de Germânio, resolução espectral 4 cm^{-1} número de onda de 4000 a 600 e coleta de 24 espectros.

3.1.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas utilizando-se um equipamento da FEI modelo QUANTA 200 FEG. O equipamento utilizado para as metalizações dos materiais foi o metalizador LEICA modelo SCD 500 do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – CETENE.

Também obtivemos imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco (DF/UFPE) com um equipamento da JEOL modelo JSM 5900. O equipamento utilizado para as metalizações dos materiais foi o mesmo metalizador LEICA modelo SCD 500, já utilizado no CETENE.

As metalizações (*sputtering*) das amostras foram realizadas sob vácuo, as amostras foram dispostas em suportes de alumínio sob fita de carbono e recobertas com uma fina camada de ouro. As micrografias foram obtidas nos aumentos 800 a 120.000 vezes. Para micrografias foram utilizados os seguintes parâmetros: distância de trabalho de 10 mm, spot size (abertura do feixe de elétrons) de 3 nm e voltagem de 20kV.

3.1.2.7 Molhabilidade (medidas de ângulo de contato)

Para avaliar a hidrofobicidade dos filmes de PCL foi efetuada a medida do ângulo de contato (AC) utilizando-se do equipamento Pocket GONIOMETER Modelo PG-2 da FIBRO System AB Sweden, do Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas – do Departamento de Energia Nuclear da UFPE (LPN/DEN/UFPE).

A determinação dos ângulos de contato foi realizada com água destilada sob a superfície dos filmes de PCL, em temperatura ambiente (laboratório) de $\sim 22^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa do ar de 65%. Foram realizadas três medidas em cada filme de PCL irradiado e não irradiado, uma medida no centro dos filmes e as outras duas medidas nas extremidades dos filmes. Cada medida representa a média de cinco repetições.

3.1.2.8 Degradação Hidrolítica

Para realização dos testes de degradação hidrolítica das amostras (filmes de PCL, filmes da blenda PCL/PEO, tapetes eletrofiados das blendas PCL/PEO), foi utilizado um banho “maria” de oito bocas da Novatecnica, modelo NT 277, com temperatura ajustada a 37°C , do Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas do Departamento de Energia Nuclear da UFPE (LPN/DEN/UFPE).

Para esse experimento, foram preparadas amostras a partir dos filmes com as dimensões de aproximadamente $2,8 \times 1,5$ cm e espessuras entre 0,018 a 0,039cm, com massas em torno de 0,070 a 0,10g, respectivamente.

As amostras foram mergulhadas em tubos de ensaio com solução tampão fosfato salino (PBS) em um banho maria, com temperatura ajustada em 37°C . Em intervalos adequados, as amostras eram retiradas da solução, secas com papel absorvente e colocadas para secar a vácuo por 2 horas, e em seguida pesadas para verificar perda de massa. A solução de PBS foi trocada a cada quinze dias para evitar a acidificação do meio por acúmulo de produtos de hidrólise.

3.1.2.9 Índice de Intumescimento

O intumescimento foi avaliado nas amostras dos filmes de PCL (2,5 x 1,5cm, espessura entre 0,018 a 0,026cm, e massas entre 0,060 a 0,101g) e dos filmes da blenda PCL/PEO (2,5 x 1,5cm, espessura entre 0,015 a 0,021cm, e massas entre 0,022 a 0,149g), não irradiados e irradiados em doses de 25 e 50kGy.

Para a medida do intumescimento, o procedimento foi o seguinte: os filmes foram mergulhados em uma solução de PBS e retirados aproximadamente a cada 12h, secos com um papel absorvente e levados para secar à vácuo. Após a secagem, as dimensões e a massa foram novamente verificadas para comparação.

O índice de intumescimento (I_{Int}), para cada amostra foi determinado pela Equação (1), onde m_f e m_i corresponde a massa final e massa inicial:

$$I_{Int} = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \% \quad (1)$$

3.1.2.10 Microscopia óptica

As imagens obtidas por microscopia óptica foram realizadas utilizando-se um microscópio da LEICA modelo DM 500, com aumento de 100 e 400x. O equipamento utilizado para as imagens dos materiais utiliza um programa LAS EZ Version 2.0.0 ICC50. As análises foram realizadas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – CETENE.

As imagens realizadas através do microscópio óptico nos permitiu avaliar e identificar os esferulitos presentes nas amostras dos filmes de PCL, bem como sua porosidade.

3.2 Métodos

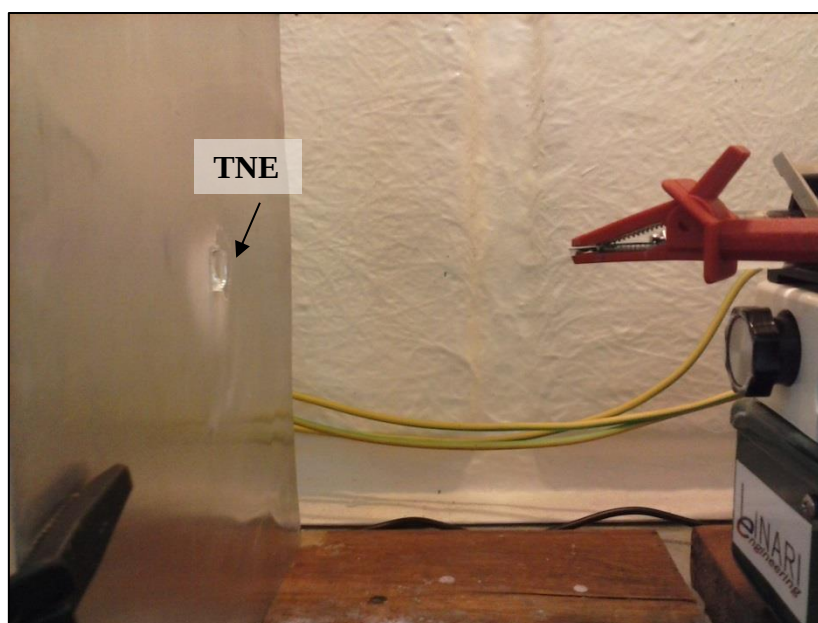
3.2.1 Preparação dos tapetes fibrilares eletrofiados (TFE) do polímero PCL e da blenda PCL/PEO

Primeiramente, foram preparadas soluções de Poli(ϵ -caprolactona) utilizando 0,8g de PCL, em seguida adicionando 6mL de diclorometano (DCM) e 4 mL de dimetilformamida (DMF) em um balão de fundo chato de 50mL, onde permaneceu em

agitação por 24 horas. Após as 24 horas de agitação, a solução foi utilizada para a confecção dos tapetes nanofibrilares eletrofiados de PCL (KANG, 2012; LUONG-VAN, 2006).

As soluções foram colocadas em uma seringa de vidro 10 mL do aparelho de eletrofiação (Electrospinning Starting Kit – LINARI - ITÁLIA) com uma agulha metálica calibre 22G. Os tapetes nanofibrilares de PCL foram produzidos por um jato da solução com uma fluxo de $0,4\text{mL.h}^{-1}$ em um campo elétrico aplicado de 30kV, utilizando uma distância entre a ponta da agulha e a placa coletora, ou seja, a distância de trabalho, de um valor máximo de 10cm. Ao atingir a placa coletora o jato da solução polimérica solidificou e foi coletado para fazer análises como é ilustrado na Figura 11.

Figura 11. Esquema descritivo do processo de eletrofiação.



Fonte: A AUTORA, 2015.

A caracterização dos tapetes nanofibrilares eletrofiados de PCL foi realizada através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), permitindo uma avaliação da morfologia das nanofibras de PCL obtidas. As amostras foram colocadas em suportes de alumínio e utilizadas fita de carbono para sua fixação, em seguida foi realizada as metalizações com ouro.

Para as blendas eletrofiadas de PCL/PEO (90:10), foram preparadas soluções de Poli(ϵ -caprolactona) e Poli(óxido de etileno), utilizando 0,40g de PCL em seguida

adicionando 0,05g de PEO e 10 mL de clorofórmio (CHCl_3), em um balão de fundo chato de 50mL, onde permaneceu em agitação por 24 horas. Após as 24 horas de agitação, a solução foi utilizada para a confecção dos tapetes fibrilares da blenda eletrofiada de PCL/PEO (KANG, 2012; LUONG-VAN, 2006). Utilizou-se os mesmos parâmetros de ajuste do equipamento usados na confecção dos tapetes do PCL, exceto pela distância de trabalho de 5cm.

Além dessa blenda eletrofiada de PCL/PEO (90:10), também foram realizados testes para blendas PCL/PEO nas proporções (70:30) e (50:50), mas não houve sucesso na obtenção dos tapetes nanofibrilares eletrofiados TNE em boas condições devido à alta viscosidade apresentado pela solução polimérica, que dificultou a injeção da solução através da agulha. A caracterização dos tapetes fibrilares eletrofiados da blenda PCL/PEO foi realizada através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difractometria de raios-X, Espectrometria no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Análises Térmicas.

3.2.2 Preparação dos filmes de PCL e PEO e dos filmes das blendas PCL/PEO

Foram preparadas soluções de PCL 45kgmol^{-1} e PEO 600kg.mol^{-1} para confecção de filmes pela técnica de *film casting*. As soluções foram mantidas sob agitação magnética por 24 horas e então foi feito o derrame em placas de Petri com diâmetro de 9cm. Após a evaporação do solvente, em temperatura ambiente, filmes foram produzidos com aspecto de homogeneidade, nas espessuras de aproximadamente 0,018 a 0,039cm.

Para confecção dos filmes de PCL, a concentração da solução foi estabelecida em 1,5g/15mL de clorofórmio. A solução ficou sob agitação magnética por 24 horas, seguida do derrame em placa de Petri com (diâmetro de 9cm) e levado a câmara desumidificadora, onde permaneceu em torno de sete dias, tempo necessário para evaporação do solvente e formação do filme.

Na confecção dos filmes de PEO, uma solução com uma concentração de 1,5g/10mL de água destilada foi preparada e ficou sob agitação magnética por 24 horas. Em seguida, foi feito o derrame em placa de Petri (diâmetro de 9cm) e levado à câmara desumidificadora, onde permaneceu em torno de sessenta dias, tempo necessário para evaporação do solvente, formação e retirada do filme da placa de Petri.

Todos os filmes de PCL e PEO foram produzidos em triplicata. Esses filmes foram submetidos à irradiação gama, em doses de 25 e 50kGy, em uma fonte de ^{60}Co , com o objetivo de avaliar os efeitos produzidos pela radiação nos sistemas poliméricos.

Para os filmes das blendas PCL/PEO foram preparadas soluções de PCL/PEO na razão de 90:10. Da mesma forma que os filmes de PCL e PEO, os filmes das blendas foram produzidos pela técnica *film casting*.

A massa de PCL utilizada para confecção dos filmes das blendas foi de 1,35g e do PEO foi de 0,15g em 15mL de clorofórmio. Após mistura a solução ficou sob agitação magnética por 24 horas e foi feito o derrame em placa de Petri com diâmetro de 9cm, levado à câmara desumidificadora, onde permaneceu por quatro dias, este foi o tempo necessário para evaporação do solvente e formação do filme na placa de Petri.

3.2.3 Irradiação dos filmes e tapetes nanofibrilares eletrofiados de PCL, PEO e das blendas PCL/PEO

Os filmes de PCL, PEO e das blendas PCL/PEO foram irradiados no ar atmosférico, em temperatura ambiente ($\sim 27^\circ\text{C}$), com raios gama em doses de 25 kGy e 50 kGy da fonte de ^{60}Co , Gammacell, com taxa de dose de $4,316 \text{ kGy.h}^{-1}$ (Agosto/2013). Por outro lado, os tapetes nanofibrilares eletrofiados (TNE) das blendas de PCL/PEO foram irradiadas nas mesmas condições de irradiação dos filmes, exceto pela taxa de dose de $3,532 \text{ kGy.h}^{-1}$ (Fevereiro/2014).

3.2.4 Análises viscosimétricas e Índice de degradação molecular

Para a determinação da massa molecular viscosimétrica média (M_v) do PCL e PEO em forma de pellets, não irradiados e irradiados foi utilizada a técnica de viscosimetria em regime de solução diluída (densidade do solvente, aproximadamente igual a da solução). Nesta técnica é possível determinar a massa molar viscosimétrica média, M_v , do polímero por meio da determinação da viscosidade intrínseca, $[\eta]$, de uma solução do material de interesse. Foram preparadas soluções de concentração de $0,3\text{g.dL}^{-1}$ de PCL em clorofórmio ou PEO em água, em triplicata. As soluções ficaram sob agitação magnética por aproximadamente 24 horas, tempo necessário para total dissolução dos polímeros. Foi utilizado um viscosímetro tipo Ostwald ($n^\circ 50$), para

medir os valores dos tempos de efluxo das soluções e do solvente. Foram realizadas no mínimo dez medidas para cada solução, com viscosímetro mantido em banho termostático na temperatura de $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ para o PCL e $35,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ para o PEO. Com os tempos de efluxo médio do PCL e PEO foram determinadas as viscosidades relativa, específica, reduzida e intrínseca, utilizando as Equações 2, 3, 4 e 5 respectivamente.

A viscosidade relativa (η_r) é obtida através da seguinte relação:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \cong \frac{t}{t_0} \quad (2)$$

Onde η e η_0 equivalem à viscosidade cinemática da solução polimérica e do solvente, respectivamente e t e t_0 equivalem aos tempos de efluxo médio da solução polimérica e do solvente, respectivamente necessários para a solução atravessar as duas marcas do viscosímetro e que resulta na medida da viscosidade cinemática (GUILLET, 1987).

Em seguida, a viscosidade específica (η_{esp}) foi obtida pela Equação 3 (GUILLET, 1987):

$$\eta_{\text{esp}} = \eta_r - 1 \quad (3)$$

A viscosidade intrínseca ($[\eta]$) da solução polimérica está relacionada com a massa molar do polímero, onde C é a concentração da solução polimérica e pode ser determinada pela Equação de Solomon-Ciuta (Equação 4) (CRAGG E BIGELOW, 1955):

$$[\eta] = \frac{1}{C} \sqrt{2(\eta_{\text{esp}} - \ln \eta_{\text{rel}})} \quad (4)$$

Com a viscosidade intrínseca e utilizando a Equação de Mark-Houwink (Equação 5) foi possível obter a massa molar viscosimétrica do PCL e PEO.

$$[\eta] = KM_v^a \quad (5)$$

Nesta etapa da pesquisa foi utilizado o clorofórmio, como solvente para o PCL, a 25°C, e água destilada, como solvente para o PEO, a 35°C. As constantes K e a para o PCL e PEO nessas condições são respectivamente $1,298 \times 10^{-4} \text{dL.g}^{-1}$ e 0,828 e $16,6 \times 10^3 \text{dL.g}^{-1}$ e 0,82 (BRANDRUP E IMMERGUT, 1989).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterizações das amostras: tapetes eletrofiados e filmes

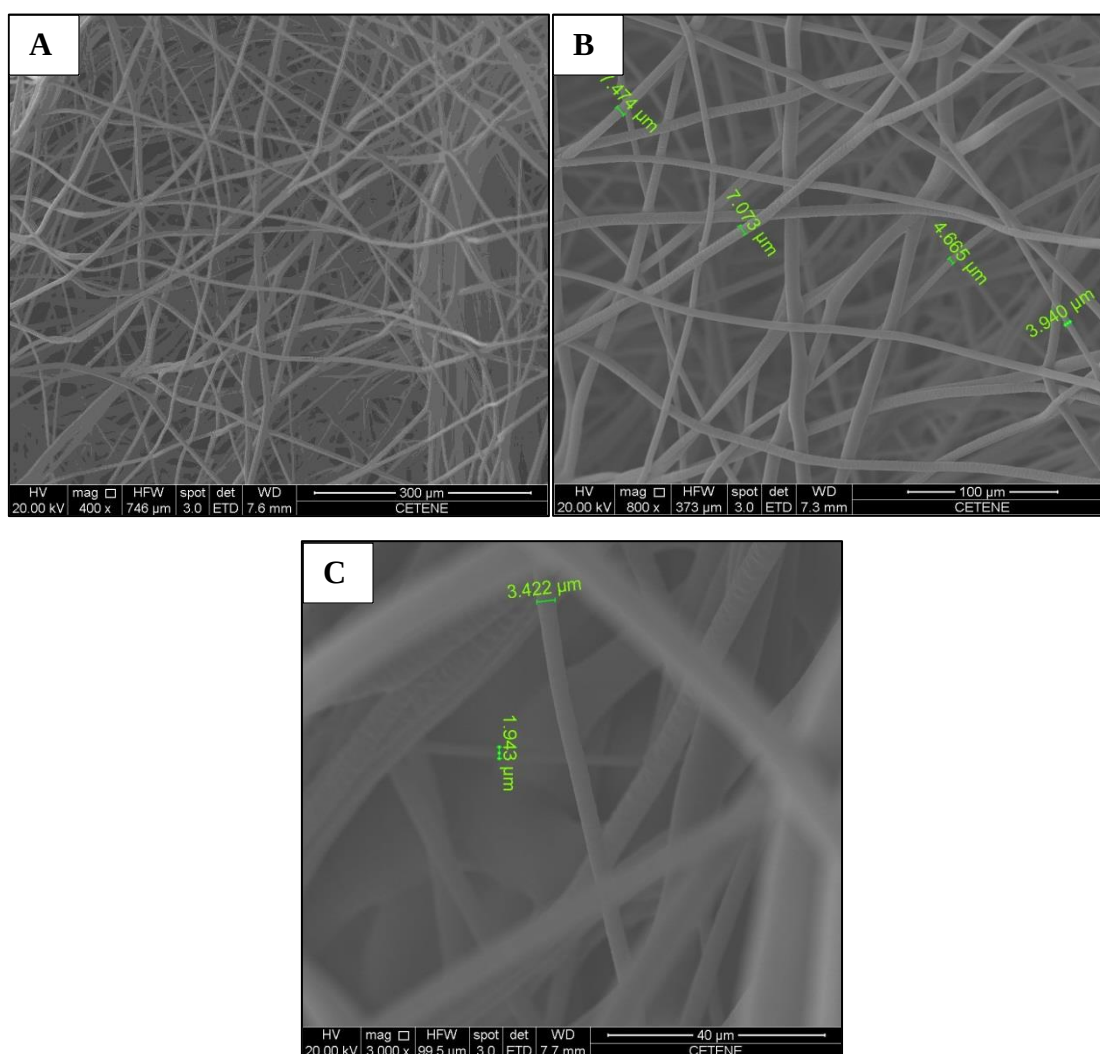
4.1.1 Micrografias Eletrônicas de Varredura – MEV

4.1.1.1 Tapetes Fibrilares Eletrofiados da Blenda de PCL/PEO (microestruturas)

As micrografias das fibras da blenda eletrofiada de PCL/PEO são apresentadas na Figura 12 com aumentos em A 400x, B 800x e C 3000x, sendo possível através das imagens de MEV visualizar a comprovação na formação dos tapetes fibrilares eletrofiados da blenda de PCL/PEO.

Figura 12. Micrografias dos tapetes fibrilares das blendas eletrofiadas de PCL/PEO.

Parâmetros: V = 10kV e d = 10cm. A 400x; B 800x; e C 3000x.



Fonte: A AUTORA, 2015.

Utilizando voltagem de 10kV e uma distância de trabalho de 10cm, foram obtidos tapetes fibrilares muito bem definidos das blendas eletrofiadas de PCL/PEO, com fibras longas, e sem a presença de pérolas. Os parâmetros utilizados são de fundamental importância para se obter uma boa fiação da solução polimérica. Vale ressaltar que a viscosidade, como um dos parâmetros, pode afetar a capacidade de fiação de uma solução polimérica (HENRIQUES *et al*, 2008; HEIKKILÄ e HARLIN, 2008). Note que nesse trabalho isto deve ser levado em consideração, pois estamos falando da viscosidade de uma blenda, ou seja, podemos dizer que a elevada viscosidade favoreceu a formação de fibras com diâmetros maiores. A tensão elétrica como também o diâmetro da agulha influenciaram na formação das fibras eletrofiadas longas da blenda de PCL/PEO e sem pérolas (HENRIQUES *et al*, 2008; HEIKKILÄ e HARLIN, 2008; SUBBIAH *et al*, 2005; MO, 2004). Podemos então dizer que os parâmetros não são independentes e isto dificulta o processo de eletrofiação de fibras poliméricas. Nas micrografias da Figura 13 com aumentos em A 1500x e B 20000x, temos a imagem para a blenda eletrofiada PCL/PEO com voltagem de 15kV e distância 10cm, sendo observado em sua superfície a presença de porosidade, o diâmetro das fibras eletrofiadas variou de 1,943µm a 7,474µm.

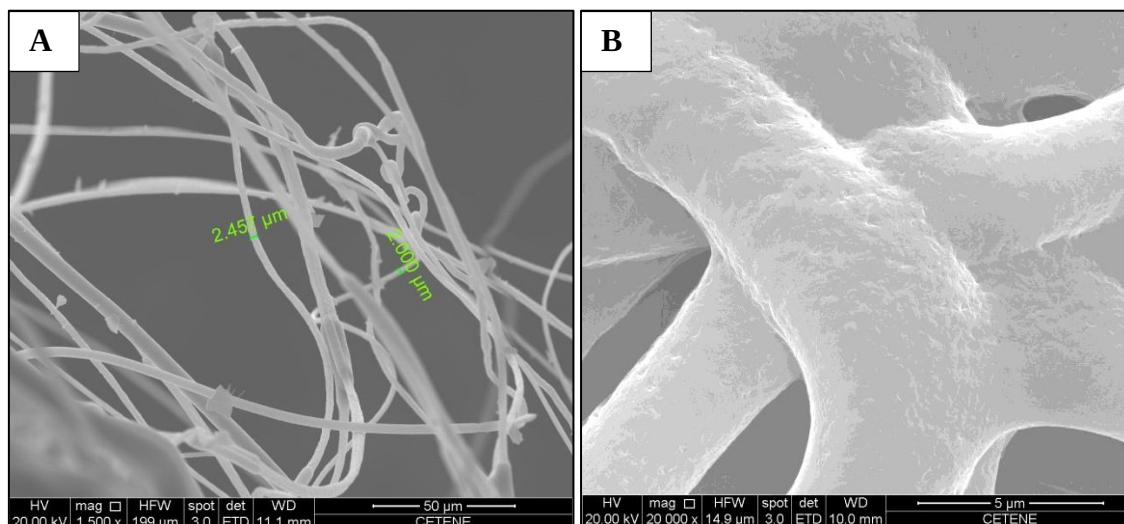
De acordo com Mikos (1993) a influência da porosidade é um dos fatores determinantes na velocidade da degradação e indução ao crescimento celular, no caso de suportes poliméricos. O que facilitaria o uso do nosso material como matriz de liberação controlada de fármacos, ou suporte para crescimento de células, já que conseguimos observar nas análises a porosidade dos mesmos.

Nien e colaboradores (2013) avaliaram em seu trabalho blendas eletrofiadas de PCL/PEO com diferentes proporções dos polímeros, utilizando como solvente o Diclorometano. O estudo foi feito para avaliar a liberação do fármaco cetoprofeno, eles concluíram que o cetoprofeno foi liberado após 30 minutos. Os autores utilizaram como parâmetros para eletrofiação da blenda uma voltagem de 15kV, a distância entre a agulha e placa coletora de 16cm e uma agulha com diâmetro de 0,7mm. Como já foram citados anteriormente os parâmetros não são independentes e podem dificultar o processo de eletrofiação das fibras poliméricas favorecendo o aparecimento de pérolas que devem ser evitadas, pois conferem a não homogeneidade da blenda eletrofiada. A Figura 13 mostra a eletrofiação da blenda PCL/PEO (90:10). Devido aos problemas que podem surgir relacionados às escolhas dos parâmetros citados anteriormente, podemos comparar a nossa imagem de MEV (Figura 13) com a imagem de MEV do artigo de

Nien e colaboradores (2013) (Figura 14). As Figuras apresentam mesma proporção dos polímeros (90:10), mesma voltagem e distância de trabalho diferente. Pela análise do MEV fica clara a grande influência na escolha dos parâmetros envolvidos na eletrofiação de uma solução polimérica.

Figura 13. Micrografias dos tapetes fibrilares das blendas eletrofiadas de PCL/PEO.

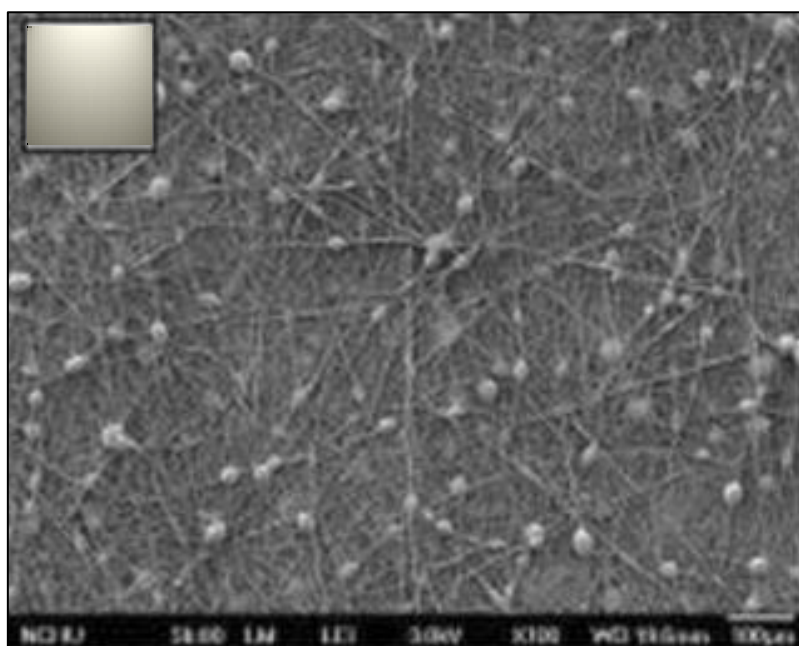
Parâmetros: V = 15kV e d = 10cm. A 1500x; B 20000x.



Fonte: A AUTORA, 2015.

Figura 14. Micrografia Eletrônica de Varredura da eletrofiação da blenda PCL/PEO.

Parâmetros: V = 15kV e d = 16cm. Obtida por Nien e colaboradores.



Fonte: NIEN *et al*, 2013.

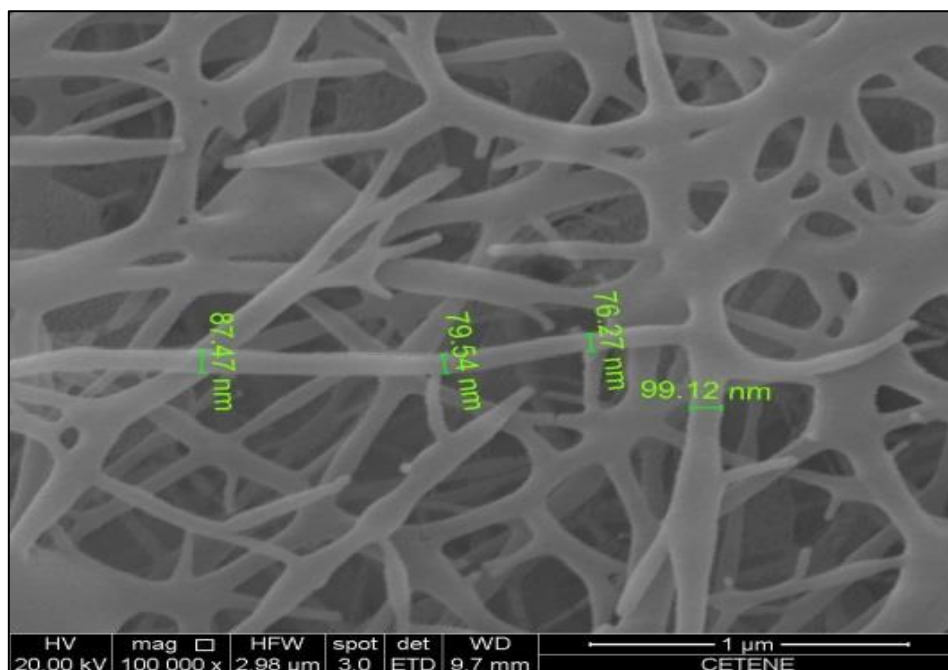
4.1.1.2 Tapetes Nanofibrilares Eletrofiados de PCL (nanoestruturas)

As micrografias eletrônicas de varredura dos tapetes nanofibrilares de PCL obtidos por eletrofiação são apresentadas a seguir. A voltagem utilizada para estas eletrofiações foi de 30kV, a distância entre a placa coletora e a agulha foi de 10 cm como já descrito anteriormente. Esses parâmetros foram de fundamental importância para se obter uma boa fiação da solução polimérica. Destes, a tensão elétrica é um dos fatores mais importantes em todo processo de eletrofiação. Tensões elevadas provocam alongamentos das fibras e consequentemente fibras mais finas. Por outro lado, se o potencial elétrico for muito alto podemos ter como consequência fibras mais curtas e com diâmetros maiores (HENRIQUES *et al*, 2008; HEIKKILÄ e HARLIN, 2008). O aumento da distância entre a agulha e a placa coletora provoca uma diminuição no alongamento das fibras (HENRIQUES *et al*, 2008). Como já foi dito, a independência dos parâmetros gera dificuldades no processo de eletrofiação de nanofibras poliméricas.

A Figura 15 apresenta o PCL eletrofiado irradiado com dose de 25kGy. Com um aumento de 100.000x observamos a morfologia em forma de teias curtas, sem pérolas, e diâmetro das nanofibras entre 76 a 99 nm. Quando o diâmetro das fibras apresentam dimensões nanométricas, a razão superfície-volume aumenta consideravelmente e são os pilares para a nanotecnologia. É importante ressaltar que a partir do momento que conseguimos manipular e controlar esse material em escala extremamente pequena, ou seja, em escala nanométrica, é possível criar novos materiais, dispositivos e sistemas com o controle da matéria e explorar novas propriedades: químicas, físicas, biológicas e mecânicas. Além desses materiais em dimensões nanométricas terem um potencial para permitir, por exemplo, sua passagem através de barreiras biológicas que seriam intransponíveis com um material em dimensões micrométricas.

As nanofibras eletrofiadas de PCL apresentam diversas vantagens, como por exemplo, sua não toxicidade e uma boa interação com vários fármacos. Desta forma, essas nanoestruturas podem ser utilizadas como dispositivos para liberação controlada de drogas e aplicações na Engenharia de Tecidos como *scaffolds*, ou seja, matrizes ou suportes poliméricos.

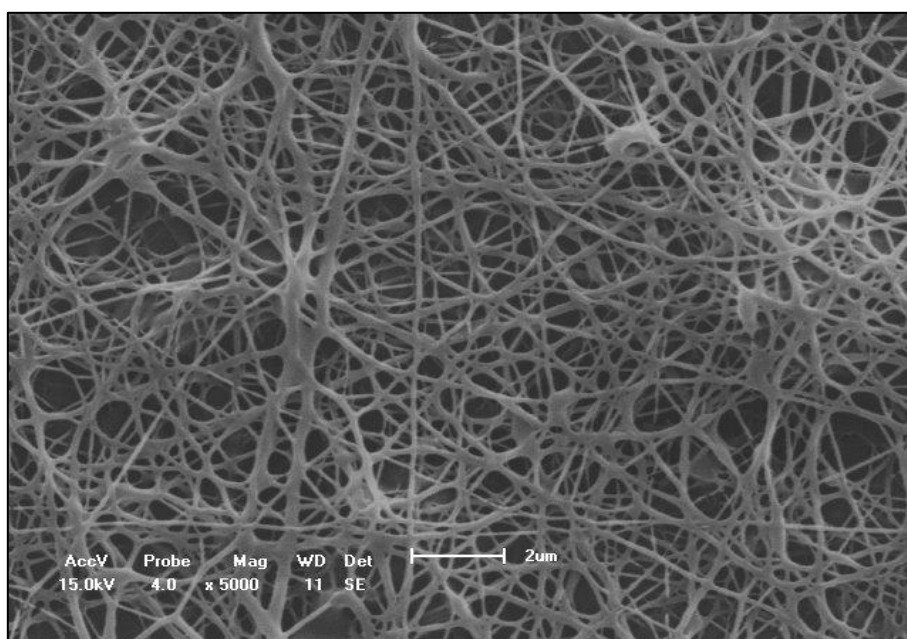
Figura 15. Micrografia Eletrônica de Varredura de tapetes nanofibrilares de poli(ϵ -caprolactona) (dose = 25kGy), aumentada 100.000x.



Fonte: A AUTORA, 2015.

Na Figura 16 observamos nanofibras ramificadas do PCL, não irradiadas e quase sem pérolas, com um aumento de 5.000x.

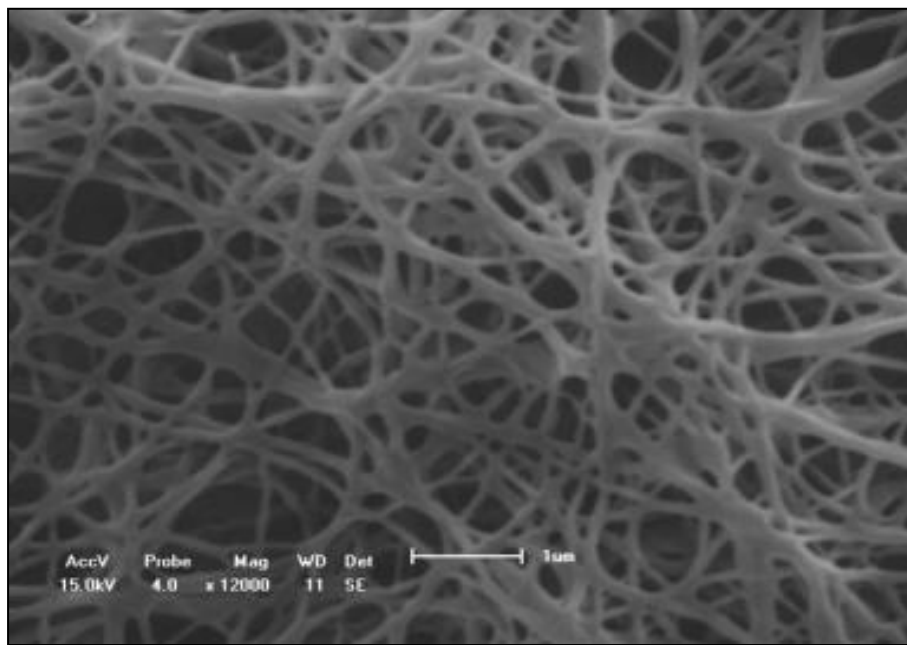
Figura 16. Micrografia Eletrônica de Varredura de tapetes nanofibrilares de poli(ϵ -caprolactona), aumentada 5.000x.



Fonte: A AUTORA, 2015.

Na Figura 17 observamos nanofibras muito bem estruturadas do PCL, não irradiadas, ramificadas e sem pérolas, com um aumento de 12.000x.

Figura 17. Micrografia Eletrônica de Varredura de tapetes nanofibrilares de poli(ϵ -caprolactona), aumentada 12.000x.



Fonte: A AUTORA, 2015.

Não foram feitas fibras eletrofiadas de PEO, pois este polímero é prontamente solúvel em água, portanto estas fibras seriam solúveis em fluidos biológicos, fato que dificulta o uso como matriz única de liberação controlada de fármacos, ou suporte para crescimento de células, portanto fora do escopo do nosso trabalho.

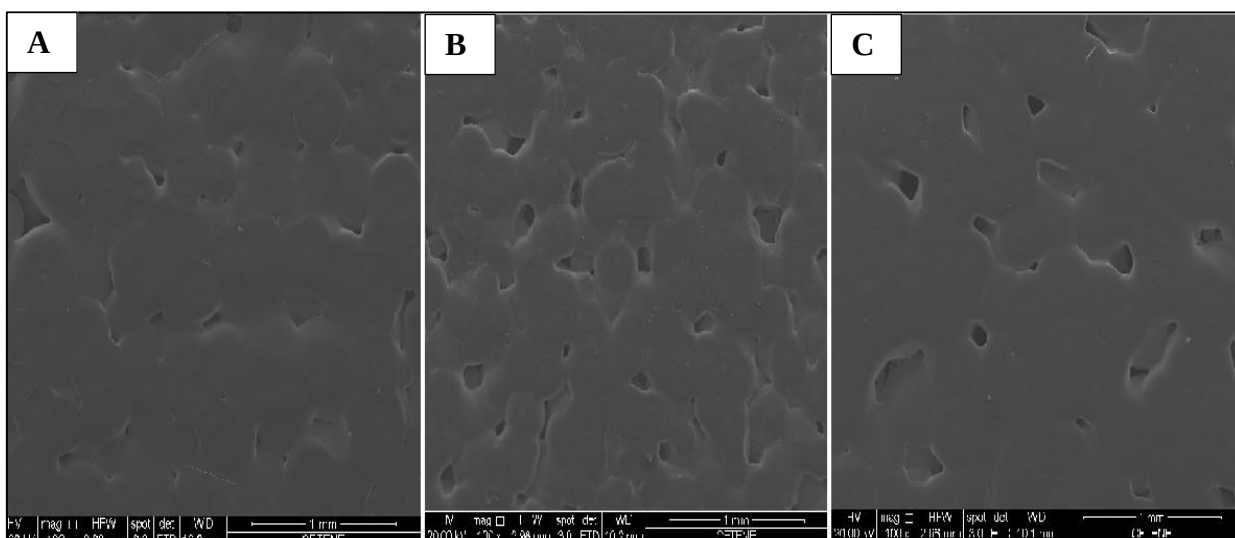
Nesta seção, mostramos que obtivemos sucesso na preparação de blendas eletrofiadas de PCL/PEO em escala micrométrica, que é um dos objetivos da nossa investigação, bem como tapetes nanofibrilares de PCL. Observamos também, que a irradiação gama, em dose esterilizante de 25kGy, não provocou nenhuma mudança morfológica significativa nos tapetes eletrofiados de PCL.

4.1.1.3 Filmes: PCL e blendas PCL/PEO

Para comparação do efeito da morfologia nas propriedades dos materiais, filmes espessos (espessura $\sim 0,039\text{cm}$) de PCL e das blendas de PCL/PEO foram obtidos por meio de derrame da solução em placa de Petri e evaporação do solvente em temperatura ambiente (*film casting*).

As imagens de MEV dos filmes de PCL são mostradas na Figura 18, onde foi possível observar uma superfície porosa, tanto para os filmes não irradiados em (A), com ampliação de 100x, como para os filmes irradiados à 25kGy em (B) e 50kGy em (C), ambos com magnitude de 100x e todos com escala de 1 mm. Os filmes tiveram morfologia similar, não sendo possível observar alterações na sua superfície associadas à irradiação.

Figura 18. Microscopia Eletrônica de Varredura dos filmes de PCL. Podemos verificar nas micrografias (A) 0kGy, (B) 25kGy e (C) 50kGy a porosidade dos filmes.

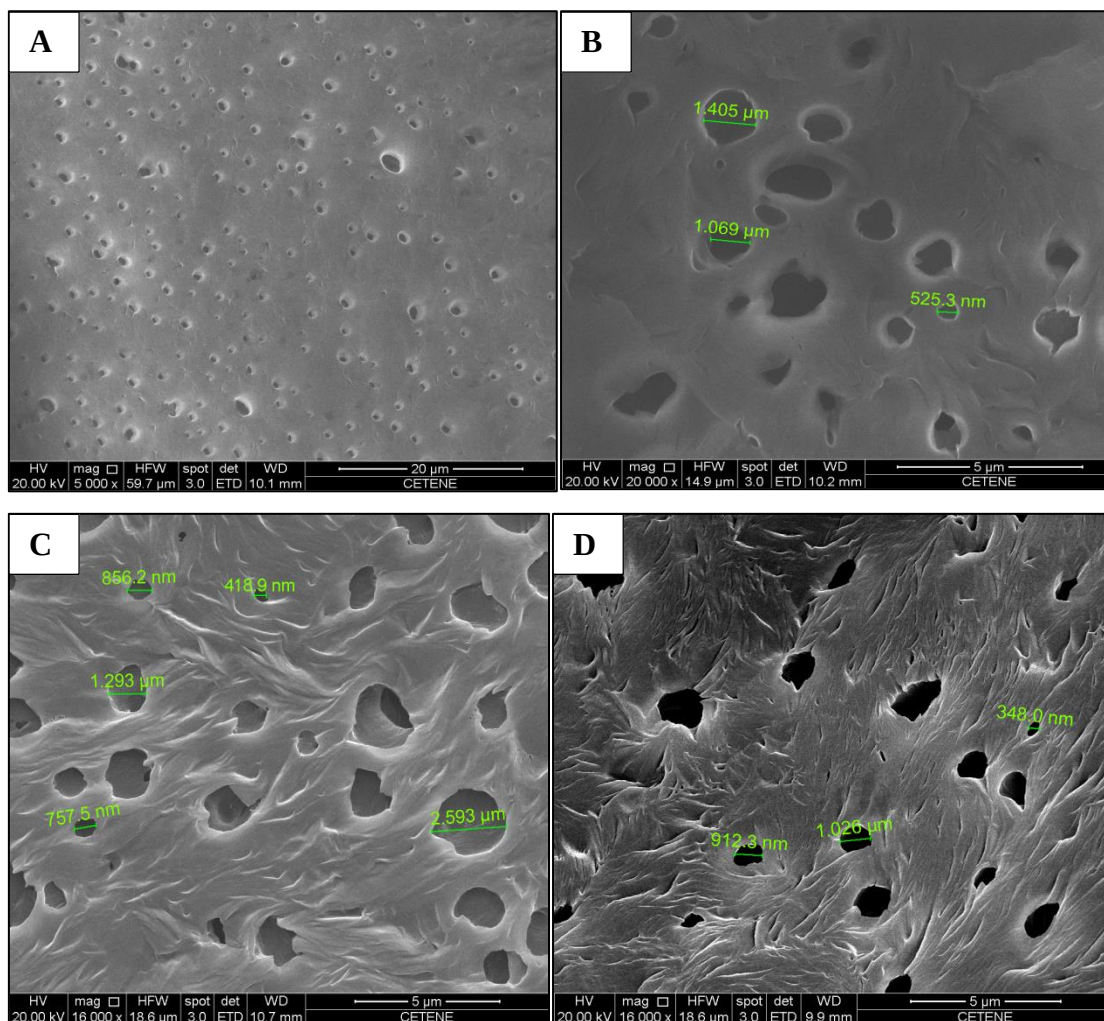


Fonte: A AUTORA, 2015.

Os filmes da blenda PCL/PEO apresentam aspecto homogêneo parecido com o filme de PCL puro. As micrografias eletrônicas de varredura (MEV) dos filmes das blendas de PCL/PEO são mostradas na Figura 19, onde não foi possível observar uma separação de fases, entre o PCL e o PEO. Nota-se claramente na micrografia uma superfície porosa. Estes poros apresentaram diâmetro variando de 418nm a 2,593 μm .

Figura 19. Micrografia mostrando a porosidade dos filmes das blends de PCL/PEO.

Micrografias: em (A) 5000X, (B) 20000X, em (C) 16000X a de (D) 16000X.



Fonte: A AUTORA, 2015.

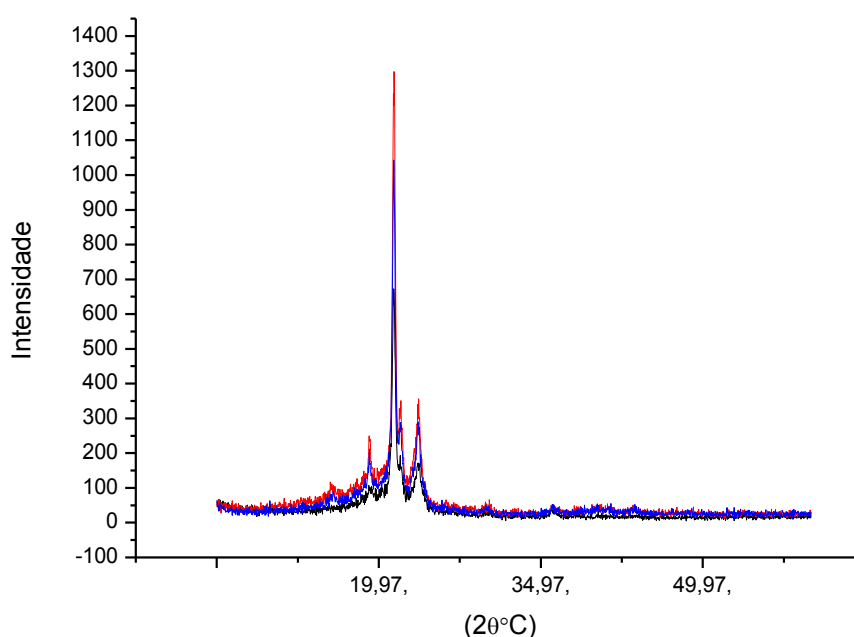
Mikos e colaboradores (1993) relataram, em seus estudos sobre a influência de membranas altamente porosas (90%) dos polímeros biodegradáveis Poli(ácido L-láctico) (PLLA) e o copolímero Poli(ácido DL-láctico-co-glicólico) (PLGA), creditando à porosidade como um dos fatores determinantes na velocidade da degradação e indução ao crescimento celular no caso de suportes (*scaffolds*) poliméricos. Assim, órgãos e tecidos podem ser regenerados e reconstituídos através de células desenvolvidas em suportes poliméricos. O que é consistente também com os resultados relatados por Wu e colaboradores (2004).

4.1.2 Difratometria de Raios X

Os tapetes fibrilares da blenda eletrofiada PCL/PEO, os filmes da blenda PCL/PEO, a PCL e o PEO não irradiados ou irradiados a 25 e 50 kGy foram submetidos à caracterização através da técnica de DR-X, todos foram realizados em triplicata.

As imagens obtidas pelos difratogramas para os tapetes fibrilares da blenda eletrofiada PCL/PEO não irradiados (preto) e irradiados a 25kGy (vermelho) e 50kGy (azul), podem ser vistos na Figura 20.

Figura 20. Difratograma da blenda eletrofiada de PCL/PEO, não irradiada (preto), irradiada a 25kGy (vermelho) e 50kGy (azul).



Fonte: A AUTORA, 2015.

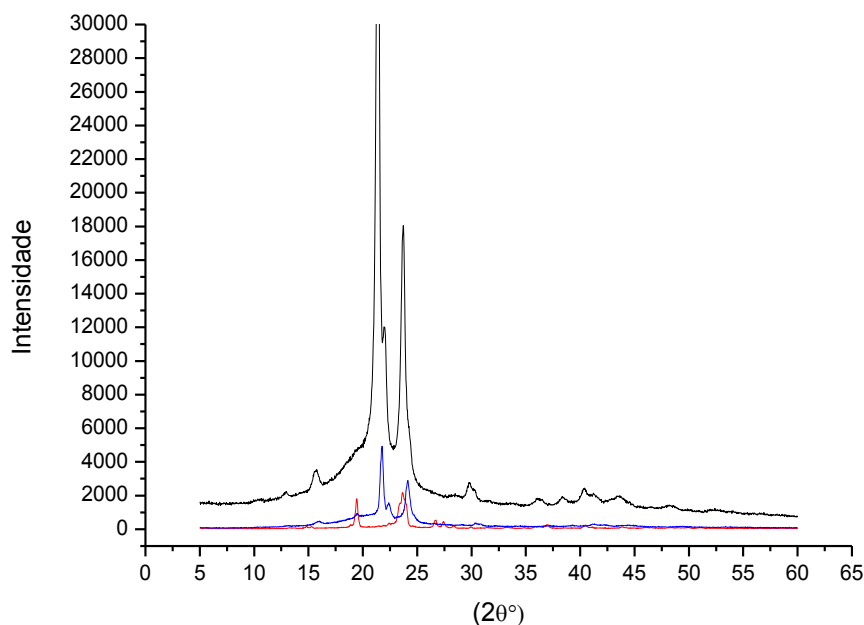
Para os tapetes fibrilares da blenda eletrofiada PCL/PEO, observaram-se os picos de difração em 2θ igual a $21,6^\circ$ e $23,7^\circ$. O sinal que se mostrou mais intenso está localizado em $21,6^\circ$ e está associado à PCL. O pico em 2θ de $19,1^\circ$ que apareceu discretamente é referente ao plano PEO e tem baixa intensidade no difratograma da blenda eletrofiada PCL/PEO, sugerindo que a cristalização do PEO foi inibida. Os

resultados estão de acordo com o trabalho de Li e colaboradores (2014), no qual o pico de difração em 2θ de $19,1^\circ$ referente ao PEO não foi evidenciado no difratograma da blenda eletrofiada de PCL/PEO, enquanto que o pico em 2θ de $21,6^\circ$ referente ao PCL permaneceu no difratograma, indicando que ocorreu a formação do cristal de PCL.

Bosworth e colaboradores (2012) investigaram o efeito da irradiação gama, em fibras de PCL eletrofiadas, de um modo geral os resultados não apresentaram diferenças significativas no grau de cristalinidade das fibras de PCL irradiadas nas doses de 15 a 45kGy, comparando com as fibras de PCL não irradiadas.

Filmes das blends PCL/PEO, PCL e PEO não irradiados foram submetidos à caracterização através da técnica de DR-X. As imagens obtidas pelos difratogramas para os filmes da blenda PCL/PEO (preto), PCL (azul) e PEO (vermelho), todos não irradiados, podem ser vistos na Figura 21.

Figura 21. Difratograma dos filmes da blenda de PCL/PEO (preto), PCL (azul) e PEO (vermelho), todos não irradiados.



Fonte: A AUTORA, 2015.

Para os filmes da blenda PCL/PEO, observaram-se os picos de difração em 2θ igual a $21,7^\circ$ e $24,1^\circ$. O sinal que se mostrou mais intenso está localizado em $21,7^\circ$ e está associado à PCL. O pico em 2θ de $19,2^\circ$ referente ao plano PEO desapareceu completamente do difratograma do filme da blenda PCL/PEO, sugerindo que a

cristalização do PEO não foi evidenciada no difratograma dos filmes da blenda PCL/PEO, enquanto que o pico em $2\theta^\circ$ de $21,7^\circ$ referente ao PCL permaneceu no difratograma, indicando que ocorreu a formação do cristal de PCL.

Para o filme de PCL não irradiados (linha azul), os dados revelam uma estrutura cristalina atribuída a uma célula unitária ortorrômbica (BITTIGER *et al.*, 1970; CHATANI *et al.*, 1970; LIU, 2011; KOŁBUK, 2013), evidenciada pelos principais picos de difração referentes ao PCL, localizados em $2\theta^\circ$ igual a $21,36^\circ$, $21,94^\circ$ e $23,66^\circ$, os quais correspondem aos planos cristalográficos (1 1 0), (1 1 1) e (2 0 0), respectivamente (WU, 2003; WU, 2004; LIU *et al.*, 2011; SOLANO, 2013). Estes valores são consistentes com os resultados de Liu e colaboradores (2011).

O difratograma do PEO não irradiado apresentou os picos de difração bem definidos e correspondentes à estrutura cristalina helicoidal (RAHMAN, 2010). Os sinais mais intensos estão localizados em $2\theta^\circ$ de $19,2^\circ$, referente ao plano cristalográfico (120) e $23,3^\circ$, referente a uma série de planos cristalográficos (032), (132), (112), (212), (004) e (124) (KHAN, 2014; PEREIRA, 2008).

Estes resultados evidenciaram o grau de cristalinidade deste polímero e é consistente com o estudo de Deitzel e colaboradores, 2001, que identificou para o PEO em seus estudos os planos cristalográficos (120) e (112).

Um pico no difratograma da blenda PCL/PEO (filme) situado em $2\theta^\circ$ de $29,4^\circ$, pouco discutido na literatura e relacionado a uma estrutura específica do PEO, também é mostrado.

Segundo Quental e colaboradores (2010), quando uma blenda é constituída de dois polímeros semicristalinos, uma mudança na cristalinidade total pode não ser observada, devido à interconexão entre os processos cristalinos.

A Tabela 5 mostra os graus de cristalinidade dos filmes de PCL, de PEO e da blenda de PCL/PEO não irradiados e irradiados a 25 e 50kGy. Para obtenção do grau de cristalinidade dos filmes de PCL, de PEO e da blenda de PCL/PEO foi feito uma subtração dos picos cristalinos e o restante foi considerado halo amorfo (RULAND, 1961; CANEVAROLO, 2003). Vale ressaltar que a irradiação não provocou mudanças significativas no grau de cristalinidade nos filmes de PCL, de PEO e no filme da blenda PCL/PEO.

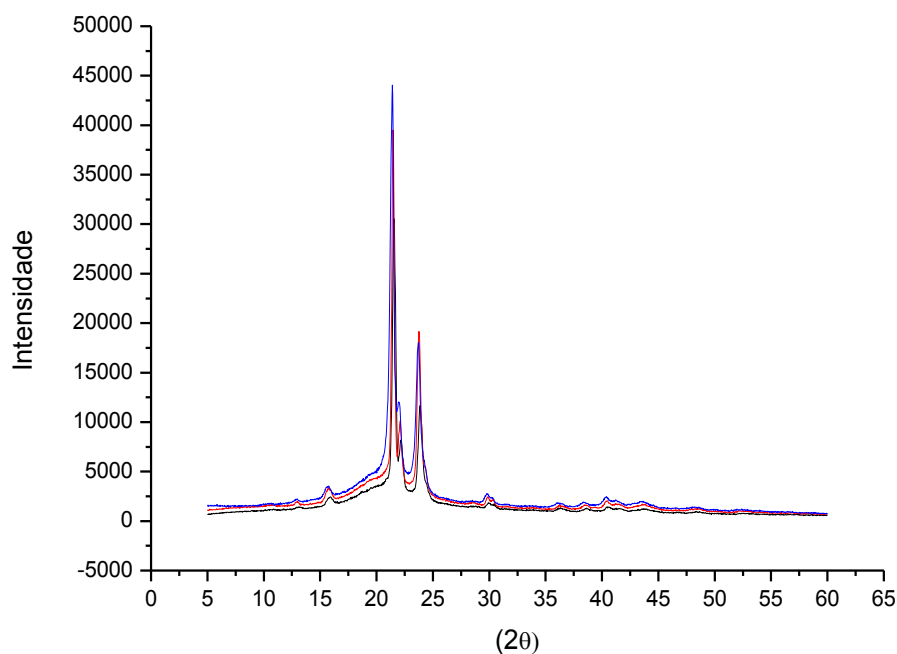
Tabela 5. Grau de cristalinidade dos filmes das blendas de PCL/PEO, de PCL e PEO não irradiados e irradiados a 25 e 50kGy.

Grau de Cristalinidade (C%)			
Dose (kGy)	PCL/PEO	PCL	PEO
0	19,5 ± 1,8	37,6 ± 11,0	34,7 ± 5,3
25	21,9 ± 2,9	24,6 ± 4,0	44,5 ± 3,4
50	23,2 ± 2,7	27,7 ± 2,4	44,1 ± 2,4

Fonte: A AUTORA, 2015.

Na Figura 22 são apresentados os difratogramas dos filmes de PCL não irradiados (preto) e irradiados a 25 (vermelho) e 50kGy (azul).

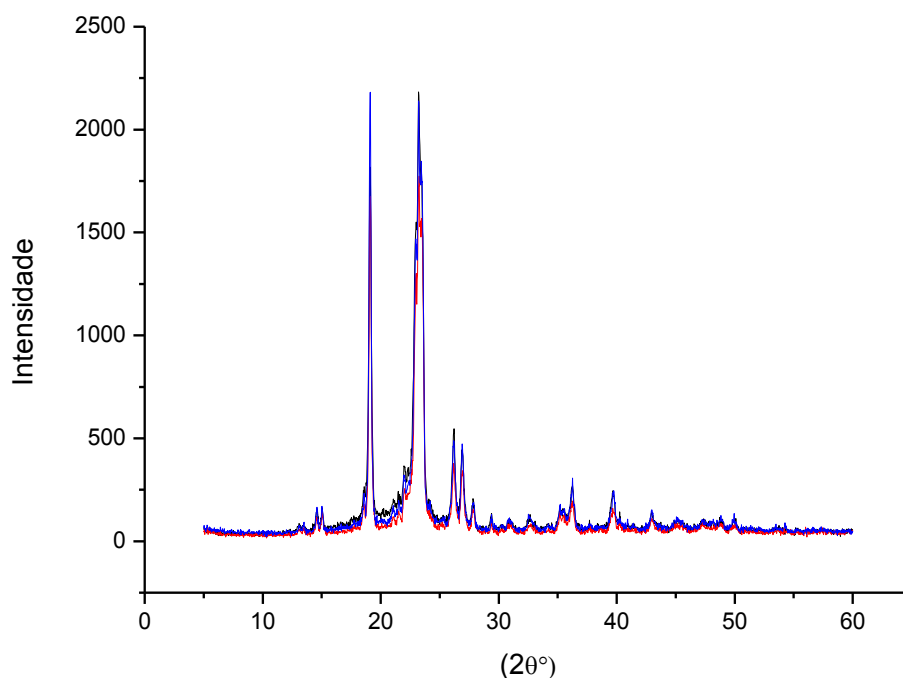
Figura 22. Difratograma do filme de PCL não irradiado (preto) e irradiado a 25 (vermelho) e 50kGy (azul).



Fonte: A AUTORA, 2015.

Os difratogramas apresentados na Figura 23 são dos filmes de PEO não irradiados (preto) e irradiados a 25 (vermelho) e 50kGy (azul). Vale ressaltar que com a irradiação, nem a PCL (Figura 22), nem o PEO (Figura 23) apresentaram mudanças importantes em seu perfil difratométrico. Estes resultados evidenciaram os picos referentes ao polímero PCL e mostram similaridade com o estudo de Wu, 2003, que tem resultados em $2\theta^\circ$ 23,8° e 21,3° para o PCL.

Figura 23. Difratogramas de raios X dos filmes de PEO não irradiados (preto) e irradiados a 25 (vermelho) e 50kGy (azul).



Fonte: A AUTORA, 2015.

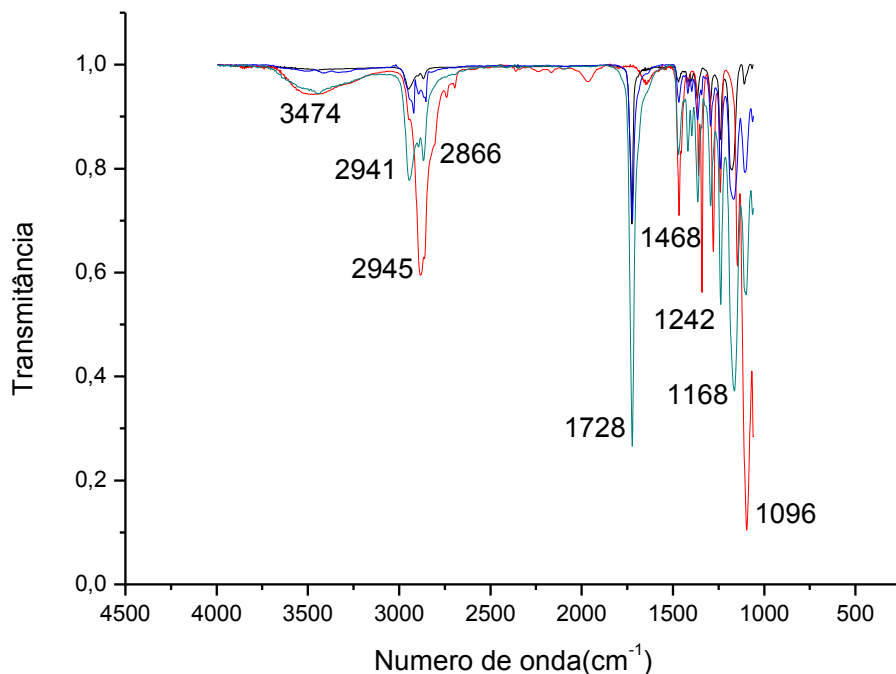
4.1.3 Análises de FTIR

Na Figura 24 são apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho para a blenda eletrofiada PCL/PEO (verde), para o filme da blenda PCL/PEO (azul), filmes de PCL (preto) e PEO (vermelho), todos não irradiados. Vale ressaltar que o FTIR de todas as amostras foi realizado em triplicata.

Comparando o espectro de absorção no infravermelho da blenda eletrofiada PCL/PEO, do filme da blenda de PCL/PEO com o espectro de absorção do PCL e do PEO, podemos destacar as principais bandas de absorção. Na região em $3440\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ a banda correspondente ao grupo hidroxila terminal do PEO não foi visualizada para a o filme da blenda PCL/PEO, mas aparece em 3474cm^{-1} tanto para a blenda eletrofiada PCL/PEO, como para o filme de PEO. As bandas em 2945cm^{-1} e 2941cm^{-1} estão associadas ao estiramento assimétrico do grupo CH_2 , em 2866cm^{-1} temos a banda associada ao estiramento simétrico do grupo CH_2 , as bandas fortes em 1728cm^{-1} e 1242cm^{-1} estão associadas, respectivamente, ao estiramento do grupo C=O e ao estiramento assimétrico do grupo C-O-C , podemos observar uma deformação angular do grupo CH_2 em 1468cm^{-1} em 1168cm^{-1} e 1097cm^{-1} temos uma banda que corresponde ao estiramento simétrico do grupo C-O-C (VILAY *et al.*, 2010).

O fato dos espectros obtidos não mostrarem grandes divergências com relação às bandas, fornece argumentos para inferir que não há interações intermoleculares que sejam capazes de alterar os modos vibracionais o suficiente para que fosse mostrado nas análises de FTIR nas blendas eletrofiadas PCL/PEO e nos filmes da blenda PCL/PEO (90:10).

Figura 24. FT-IR da blenda eletrofiada PCL/PEO (verde), dos filmes da blenda PCL/PEO (azul), dos filmes de PCL (preto) e PEO (vermelho), todos não irradiados.



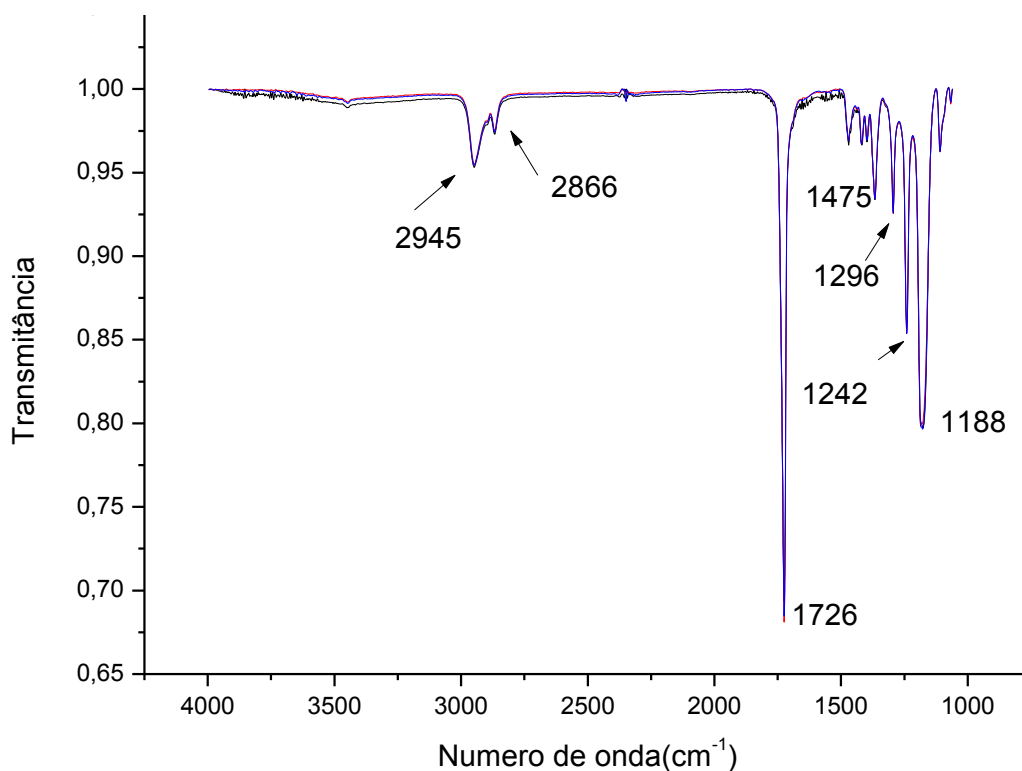
Fonte: A AUTORA, 2015.

A espectroscopia no infravermelho com transformação de Fourier (FTIR) foi utilizada para avaliar se houve modificações na estrutura química do PCL não irradiado e irradiado. Desta forma, as bandas de absorção, característica do PCL foram analisadas, tanto para o PCL não irradiado como para o irradiado.

Na Figura 25 é apresentado o espectro de absorção no infravermelho dos filmes de PCL não irradiados (preto) e irradiados a 25 (vermelho) e 50kGy (azul), respectivamente. As principais bandas do espectro foram caracterizadas e estão apresentadas na Tabela 6.

Os espectros de FTIR do PCL não irradiado e irradiado a 25 e 50kGy mostraram que não houve influência significativa da irradiação gama nas principais bandas de absorção do PCL (WU, 2005).

Figura 25. FT-IR dos filmes de PCL não irradiados (preto) e irradiados a 25 (vermelho) e 50kGy (azul).



Fonte: A AUTORA, 2015.

Tabela 6. Bandas no espectro FTIR do PCL não irradiado e irradiado a 25 e 50kGy, na região de 1000 a 4000 cm^{-1} .

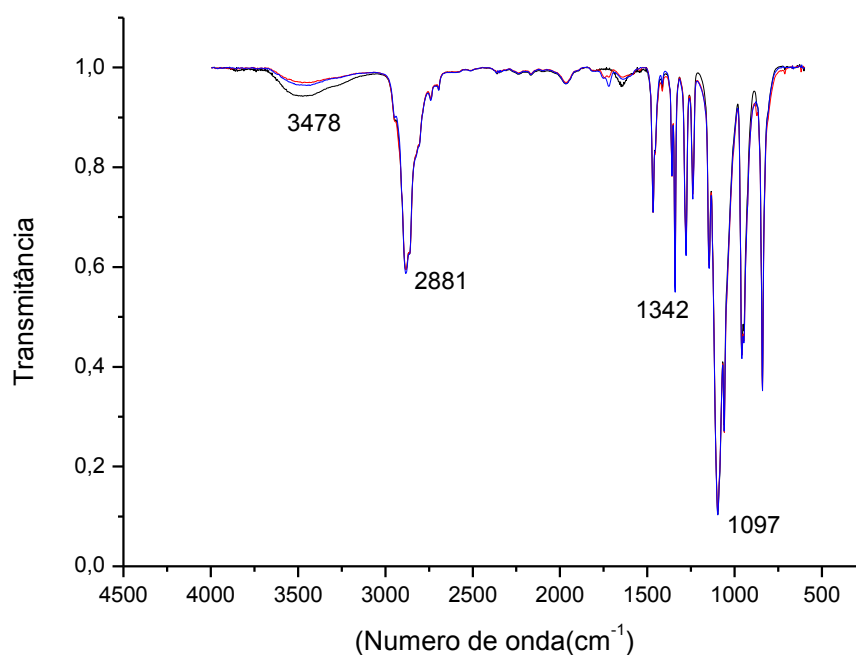
Bandas do PCL (cm^{-1})	Atribuição	Abreviação
1188/1168	Estiramento simétrico (C-O-C)	vs(COC)
1475/1468	Deformação angular (CH_2)	$\delta_s(\text{CH}_2)$
1242	Estiramento assimétrico (C-O-C)	vas(COC)
1728/1726	Estiramento carbonila (C=O)	$\nu(\text{C=O})$
2866	Estiramento simétrico (CH_2)	vs(CH_2)
2945/2941	Estiramento assimétrico (CH_2)	vas(CH_2)
1296	Estiramento (C-O e C-C)	vcr(CO e CC)

Fonte: A AUTORA, 2015.

Na Figura 26 é apresentado o espectro de absorção no infravermelho dos filmes de PEO não irradiado (preto) e irradiados a 25kGy (vermelho) e 50kGy (azul), respectivamente.

Podemos destacar as principais bandas de absorção (WONGSASULAK, 2007; KHAN, 2014; PEREIRA, 2008), que se encontram na Tabela 7.

Figura 26. Espectro de FTIR do filme de PEO não irradiado(preto) e irradiado a 25(vermelho) e 50kGy(azul).



Fonte: A AUTORA, 2015.

Tabela 7. Bandas no espectro FTIR do PEO não irradiado e irradiado a 25 e 50kGy, na região de 1000 a 4000 cm⁻¹.

Bandas do PEO (cm ⁻¹)	Atribuição	Abreviação
1097	Estiramento simétrico (C-O-C)	vs(COC)
1342	Deformação angular (CH ₂)	vs(CH ₂)
2881	Estiramento assimétrico (CH ₂)	vas(CH ₂)
3478	Grupo hidroxila (O-H)	(OH)

Fonte: A AUTORA, 2015.

O espectro do PEO não irradiado e irradiado a 25 e 50kGy mostrou que não houve influência significativa da irradiação gama nas principais bandas do PEO.

4.1.4 Caracterização Térmica

A caracterização térmica da blenda eletrofiada PCL/PEO não irradiada e irradiada a 25 e 50kGy consistiu em análises termogravimétrica (TGA/DTA).

A degradação térmica da blenda eletrofiada PCL/PEO ocorreu em uma única etapa, tanto para a blenda não irradiada como para a blenda irradiada a 25 e 50kGy.

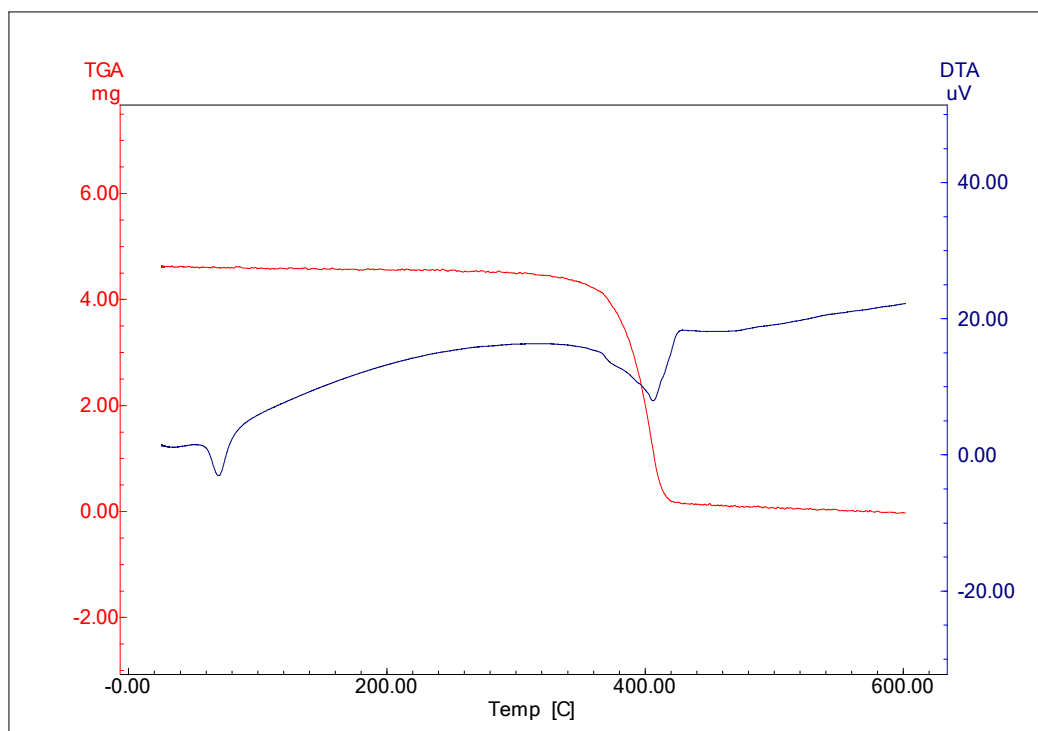
As análises termogravimétricas para a blenda eletrofiada de PCL/PEO não irradiada foram da temperatura inicial de degradação $T_i = 337^\circ\text{C}$, a temperatura de máxima taxa de degradação $T_{\text{máx}} = 407^\circ\text{C}$ e a temperatura final de degradação $T_f = 427^\circ\text{C}$.

A temperatura inicial de degradação térmica para a blenda eletrofiada PCL/PEO irradiada a 25kGy ficou em $T_i = 321^\circ\text{C}$, ou seja, teve uma diminuição de 16°C comparando com a blenda eletrofiada de PCL/PEO não irradiada, enquanto sua temperatura de máxima taxa de degradação $T_{\text{máx}} = 406^\circ\text{C}$ e a temperatura final de degradação $T_f = 423^\circ\text{C}$ se manteve praticamente a mesma. Para a blenda eletrofiada PCL/PEO irradiada a 50kGy a temperatura inicial de degradação térmica ficou em $T_i = 312^\circ\text{C}$, ou seja, teve uma diminuição de 25°C comparando com a blenda eletrofiada de PCL/PEO não irradiada e uma diminuição de 9°C comparando com a blenda eletrofiada a 25kGy, enquanto sua temperatura de máxima taxa de degradação $T_{\text{máx}} = 397^\circ\text{C}$ e a temperatura final de degradação $T_f = 421^\circ\text{C}$, ou seja, a blenda eletrofiada PCL/PEO irradiada a 50kGy precisou de menos temperatura para se degradar termicamente.

Na análise termogravimétrica para a blenda eletrofiada PCL/PEO foi possível observar na Figura 27 as curvas termogravimétricas da blenda eletrofiada PCL/PEO não irradiada. Observou-se para a blenda eletrofiada PCL/PEO não irradiada, as curvas de perda de massa durante degradação térmica até 600°C . O primeiro pico endotérmico em torno de 70°C estaria associado à fusão dos polímeros e o segundo pico de decomposição térmica da blenda eletrofiada de PCL/PEO não irradiada foi em 407°C estaria associado à temperatura de máxima taxa de degradação ($T_{\text{máx}}$). Para a blenda eletrofiada PCL/PEO, irradiada a 25kGy, observamos o primeiro pico endotérmico em torno de 67°C , também associado a fusão dos polímeros e o segundo pico em 406°C estaria associado à temperatura de máxima taxa de degradação ($T_{\text{máx}}$). Encontramos o mesmo valor para a blenda irradiada a 50kGy para o primeiro pico endotérmico em torno de 67°C também associado a fusão dos polímeros e o segundo pico em 397°C estaria associado à temperatura de máxima taxa de degradação ($T_{\text{máx}}$). Nos valores

encontrados para a blenda eletrofiada não irradiada e irradiada a 25 e 50kGy tem um fato muito interessante que estaria relacionado à fusão dos polímeros, porém não podemos identificar, pois os dois polímeros PCL e PEO tem ponto de fusão muito próximo e também está de acordo com valores encontrados neste trabalho para o filme da blenda PCL/PEO.

Figura 27. TGA e DTA da blenda eletrofiada PCL/PEO não irradiada.



Fonte: A AUTORA, 2015.

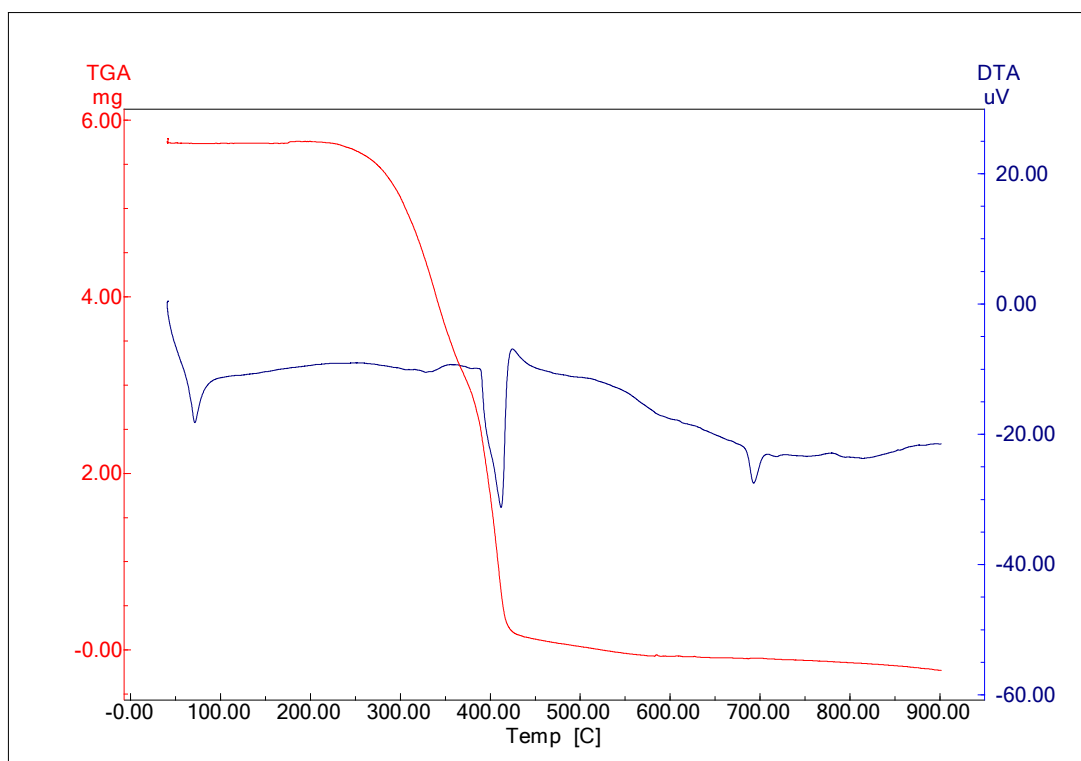
Na análise termogravimétrica foi possível observar na Figura 28 as curvas termogravimétricas dos filmes da blenda PCL/PEO não irradiada. As análises foram realizadas em triplicata.

Observaram-se para os filmes da blenda PCL/PEO não irradiada as curvas de perda de massa durante degradação térmica até 600°C. O primeiro pico endotérmico em torno de 72°C estaria associado à fusão dos polímeros, o segundo pico de decomposição térmica do filme da blenda de PCL/PEO não irradiada foi em 412°C máxima temperatura de degradação térmica ($T_{máx}$) e um terceiro pico em 693°C, que provavelmente é resíduo de massa que restou do PCL.

Para o filme PCL não irradiado observamos o primeiro pico endotérmico em torno de 71°C também associado à fusão e o pico em 414°C estaria associado a máxima

temperatura de degradação térmica ($T_{m\acute{a}x}$). Os valores encontrados estão de acordo com a análise de DSC dos filmes de PCL não irradiados e irradiados a 25 e 50kGy, com temperatura de fusão (T_m) em torno de 71°C obtidos pela curva de DSC dos filmes de PCL em estudo.

Figura 28. TGA e DTA do filme da blenda de PCL/PEO não irradiado.



Fonte: A AUTORA, 2015.

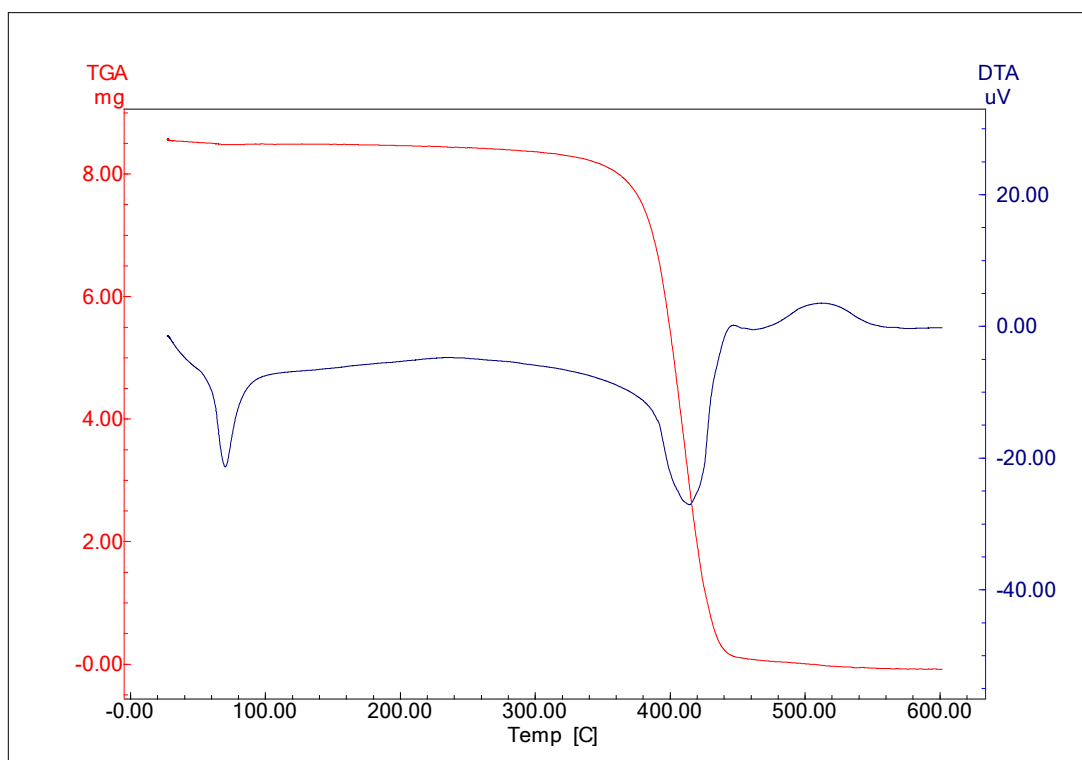
Na análise do termograma dos filmes da blenda de PCL/PEO irradiados a 25 e 50kGy e suas derivadas são apresentados nas Figuras 29 e 30. Foi possível observar para os filmes da blenda PCL/PEO irradiado a 25kGy as curvas de perda de massa durante seu aquecimento da temperatura ambiente até 600°C. O primeiro pico endotérmico em torno de 70°C associado à fusão e o segundo pico em 415°C estaria associado a ($T_{m\acute{a}x}$) e para o filme da blenda PCL/PEO irradiado a 50kGy observamos o primeiro pico endotérmico em torno de 70°C associado a fusão e o segundo pico em 413°C correspondendo ao ($T_{m\acute{a}x}$).

Os valores encontrados estão muito próximos dos valores encontrados neste trabalho para a máxima temperatura de degradação térmica ($T_{m\acute{a}x}$) pela curva de DTA,

$T_{\text{máx}} = 418^{\circ}\text{C}$ para o PCL irradiado através da análise de TGA obtida pela curva de DTGA dos filmes de PCL em estudo.

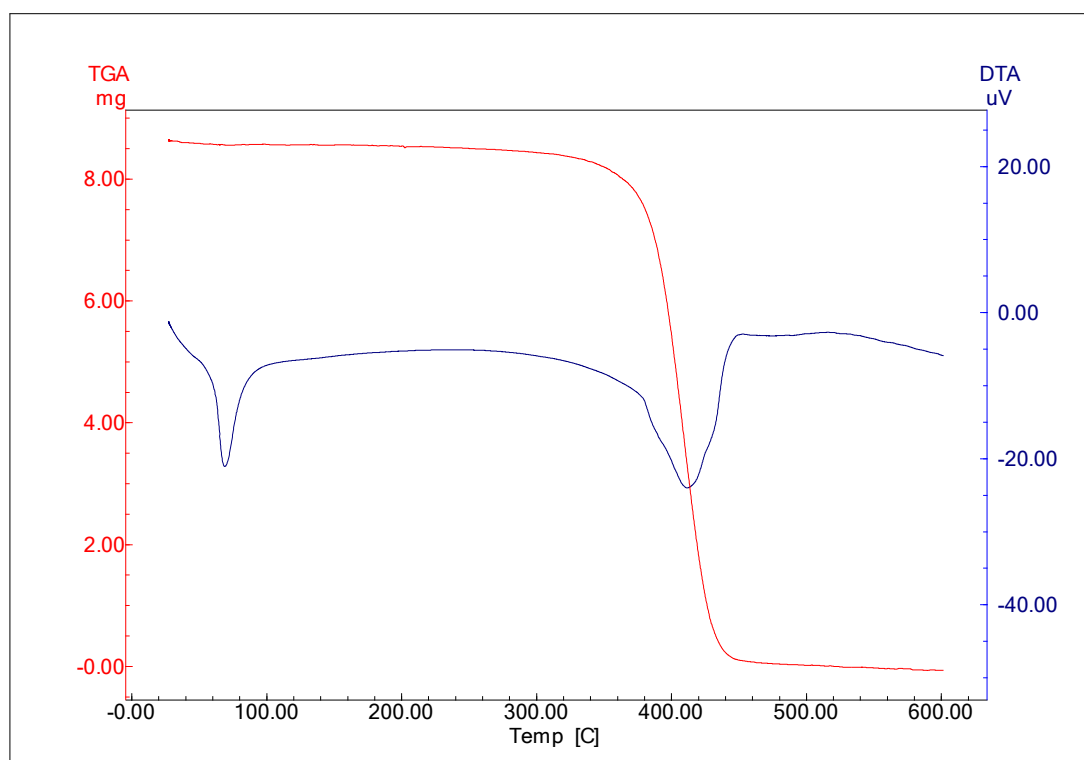
Não foi possível observar mudanças significativas em relação ao comportamento morfológico, térmico ou em relação a radiação entre as blendas PCL/PEO eletrofiadas ou em forma de filmes e seus polímeros quando comparados separadamente PCL e PEO.

Figura 29. TGA e DTA dos filmes da blenda de PCL/PEO irradiados a 25kGy.



Fonte: A AUTORA, 2015.

Figura 30. TGA e DTA dos filmes da blenda de PCL/PEO irradiados a 50kGy.



Fonte: A AUTORA, 2015.

Na Tabela 8, são apresentadas as temperaturas de degradação térmica para os filmes da blenda PCL/PEO, para o PCL e PEO.

Tabela 8. Temperaturas de degradação térmica para os filmes da blenda PCL/PEO, para o PCL e PEO.

Dose(kGy)	Blenda PCL/PEO			PCL			PEO		
Temp(°C)	T _i	T _{máx}	T _f	T _i	T _{máx}	T _f	T _i	T _{máx}	T _f
0	337±1,5	417±3,5	445±5,5	319±7,6	416±1,7	447±1,1	232±1,7	398±3,2	429±1,7
25	339±2,8	414±1,1	444±1,7	326±1,1	416±1,7	446±1,1	307±7,8	401±1,1	427±2,5
50	338±1,1	413±3,0	444±1,7	326±4,1	417±0,5	452±0,5	320±2,0	406±4,9	431±3,6

Fonte: A AUTORA, 2015.

A caracterização térmica do filme de PCL não irradiado e irradiado a 25 e 50kGy consistiu em análises termogravimétrica (TGA), de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e TGA/DTA como também sua derivada (DTGA).

A degradação térmica dos filmes de PCL ocorreu em uma única etapa, tanto para o PCL não irradiado como para os filmes de PCL irradiados a 25 e 50kGy e foram realizadas em triplicata.

As análises termogravimétricas para o filme de PCL não irradiado foi possível observar nitidamente uma perda de massa bastante significativa (98,3%), esta etapa vai da temperatura inicial média de degradação $T_i = 319^\circ\text{C}$ a temperatura de máxima taxa de degradação média $T_{máx} = 416^\circ\text{C}$ e a temperatura final média de degradação $T_f = 447^\circ\text{C}$, restando apenas uma pequena parte sólida de (1,7%) após análise.

A temperatura inicial média de degradação térmica para o filme de PCL irradiado a 25kGy ficou em $T_i = 326^\circ\text{C}$, ou seja, teve um aumento de 7°C comparando com o filme de PCL não irradiado, enquanto sua temperatura de máxima taxa de degradação média $T_{máx} = 416^\circ\text{C}$ e a temperatura final média de degradação $T_f = 446^\circ\text{C}$ se manteve praticamente igual, tendo uma perda de massa significativa (99,3%), apenas cerca de 0,7% de sólido restam após análise.

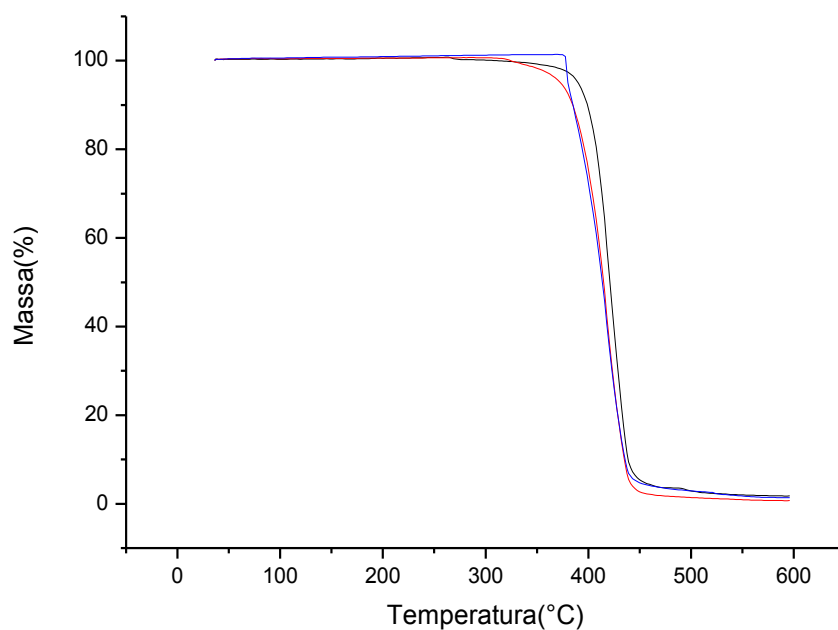
Lenglet e colaboradores (2009) relataram valores de decomposição térmica para o PCL não irradiado em torno de 350°C , este valor está próximo do encontrado neste trabalho.

Foi observada apenas uma temperatura de máxima taxa de degradação ($T_{máx}$) pela curva de DTGA, $T_{máx} = 416^\circ\text{C}$ tanto para o PCL não irradiado, como para o PCL

irradiado a 25kGy e para o PCL irradiado a 50kGy o $T_{\text{máx}} = 417^{\circ}\text{C}$, não havendo variações significativas em relação a dose de radiação.

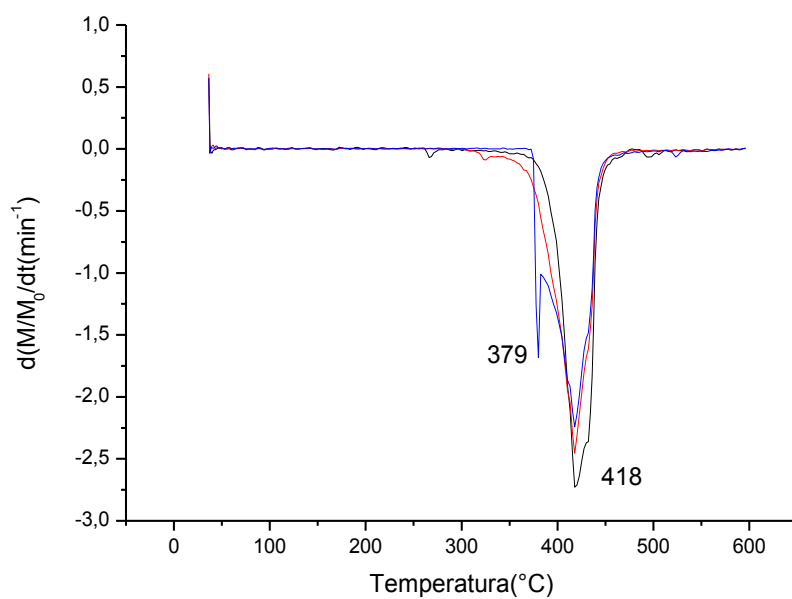
Nas Figuras 31 e 32 são apresentados os termogramas TGA e DTGA dos filmes de PCL não irradiado (preto) e irradiados a 25 (vermelho) e 50kGy (azul). Foram observados dois eventos de mudança de temperatura. O primeiro evento estaria relacionado à decomposição do PCL irradiado a 50kGy e provavelmente estaria associado aos primeiros eventos de decomposição embora bem discretos com o pico em torno de 275°C que podemos verificar no DTA e no DSC desta amostra. O segundo evento associado à máxima degradação, correspondendo ao mínimo absoluto da curva de DTGA em torno de 418°C . O pico em torno de 379°C , com aproximadamente (0,2%) de perda de massa seria associado a uma decomposição da amostra e o segundo em 418°C já mencionado anteriormente, como também foi para os filmes de PCL não irradiado e irradiado a 25kGy. O filme de PCL a 50kGy obteve uma perda no final da análise de (98,6%), restando (1,4%) de amostra após análise. Sua temperatura final média foi $T_f = 452^{\circ}\text{C}$ se manteve igual ao dos filmes de PCL irradiado a 50kGy. Estes eventos estão associados à despolimerização da cadeia polimérica e consequentemente degradação.

Figura 31. TGA dos filmes de PCL não irradiado (preto) e irradiado a 25 (vermelho) e 50kGy (azul).



Fonte: A AUTORA, 2015.

Figura 32. DTGA dos filmes de PCL não irradiado (preto) e irradiado a 25 (vermelho) e 50kGy (azul).



Fonte: A AUTORA, 2015.

Alves (2008) investigou em seu trabalho materiais poliméricos com aplicações na área médica e relatou valores para o PCL não irradiado similares aos encontrados nesta dissertação para a temperatura inicial de degradação $T_i = 288^\circ\text{C}$ e para a temperatura de máxima taxa de degradação $T_{\text{máx}} = 410^\circ\text{C}$.

Sivalingam e Madras (2004) investigaram a degradação térmica de misturas poliméricas e relataram o valor para o PCL não irradiado muito parecido ao encontrado neste trabalho para a temperatura de 50% da decomposição $T_{50} = 402^\circ\text{C}$.

Na Tabela 9, estão as temperaturas de decomposição térmica para o PCL não irradiado e irradiado a 25 e 50kGy.

Tabela 9. Temperaturas de degradação térmica para a PCL.

PCL(kGy)	$T_i(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{máx}}(^{\circ}\text{C})$	$T_f(^{\circ}\text{C})$
0	$319 \pm 7,6$	$416 \pm 1,7$	$447 \pm 1,1$
25	$326 \pm 1,1$	$416 \pm 1,7$	$446 \pm 1,1$
50	$326 \pm 4,1$	$417 \pm 0,5$	$452 \pm 0,5$

Fonte: A AUTORA, 2015.

A TGA também foi utilizada para calcular a energia de ativação (E_a), que é a energia mínima necessária para iniciar a reação de degradação térmica do PCL. Os valores para energia de ativação dos filmes de PCL não irradiados e irradiados a 25 e 50kGy foram obtidos através das Equações 6 e 7, obtidas por Broio (1969).

$$\chi = (M_0 - M_t)/(M_0 - M_f) \quad (6)$$

M_0 , M_t e M_f são as massas da amostra antes da degradação (em T_i), durante (em $T_{\text{máx}}$) e após a completa degradação (em T_f) da etapa de decomposição analisada, respectivamente.

$$\log[-\log(1 - \chi)] = - (E_a/2,303R) [(1/T) + K] \quad (7)$$

A Equação 7 deve mostrar relação linear entre $\log [- \log(1 - \chi)]$ e $1/T$ com a inclinação equivalente a $- E_a/2,303R$, na qual E_a é a energia de ativação e R é a

constante dos gases ideais. A energia de ativação pode ser calculada então por análise de regressão (AQUINO e ARAÚJO, 2008).

As tabelas com todos os valores usados nos cálculos e as equações das retas para todos os sistemas estudados encontram-se no Apêndice A.

Os resultados da energia de ativação são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Energia de ativação para o PCL.

PCL (kGy)	Energia de Ativação (kJmol⁻¹)
0	336
25	240
50	252

Fonte: A AUTORA, 2015.

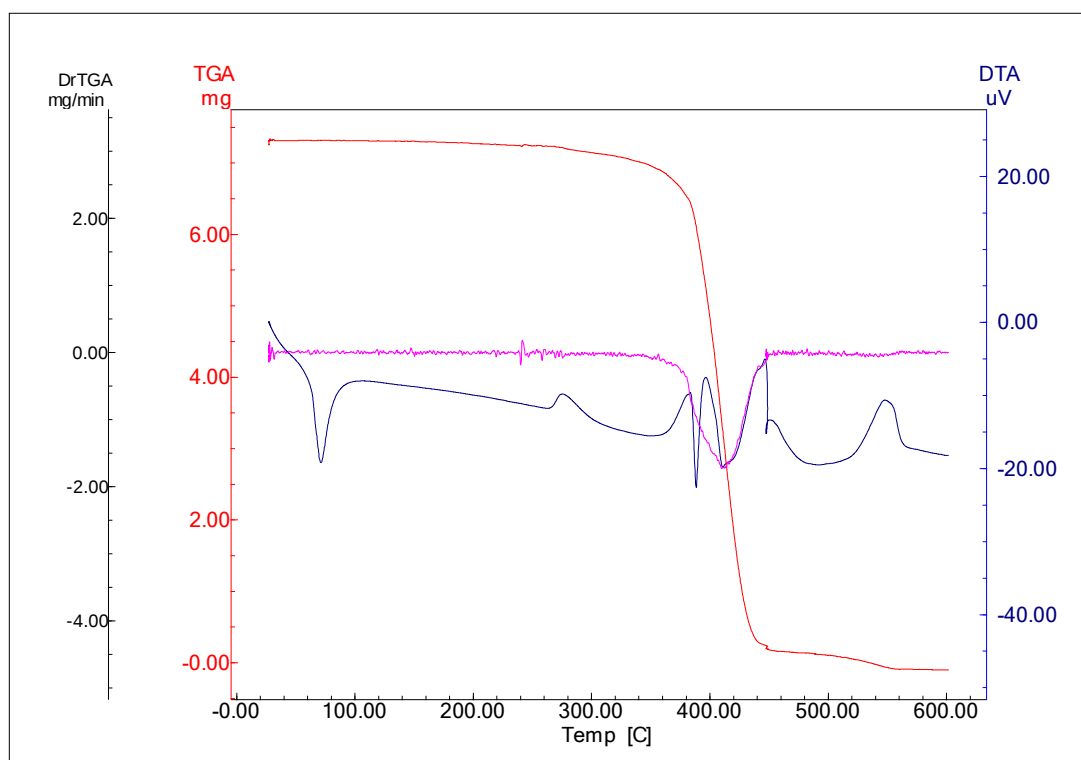
O valor da energia de ativação encontrado para o PCL não irradiado foi de 336 kJmol⁻¹ com uma única etapa de degradação. Esta energia diminuiu para 240 kJmol⁻¹ e 252 kJmol⁻¹ quando os filmes de PCL foram irradiados a 25 e 50 kGy, respectivamente. Estes resultados representam uma diminuição na resistência térmica dos filmes de PCL, pois foi necessário menor energia para que as reações de decomposição se iniciem, porém nada se pode afirmar sobre o efeito que a irradiação promoveu na cadeia principal do polímero, requerendo menor energia para iniciar as reações de decomposição.

Sivalingam e Madras (2004) investigaram a degradação térmica de misturas poliméricas e relataram para o PCL não irradiado um valor de 232 kJmol⁻¹ para energia de ativação, com uma única etapa de degradação térmica.

Comparando os filmes de PCL irradiados e não irradiados, observa-se que com a irradiação do PCL a energia de ativação é reduzida, porém nada se pode afirmar sobre o efeito predominante, cisão na cadeia principal ou reticulação, na macromolécula.

Na Figura 33 são apresentados o termograma do filme de PCL não irradiado e sua derivada.

Figura 33. TGA (vermelho), DTA (azul) e DTGA (rosa) do filme de PCL não irradiado.



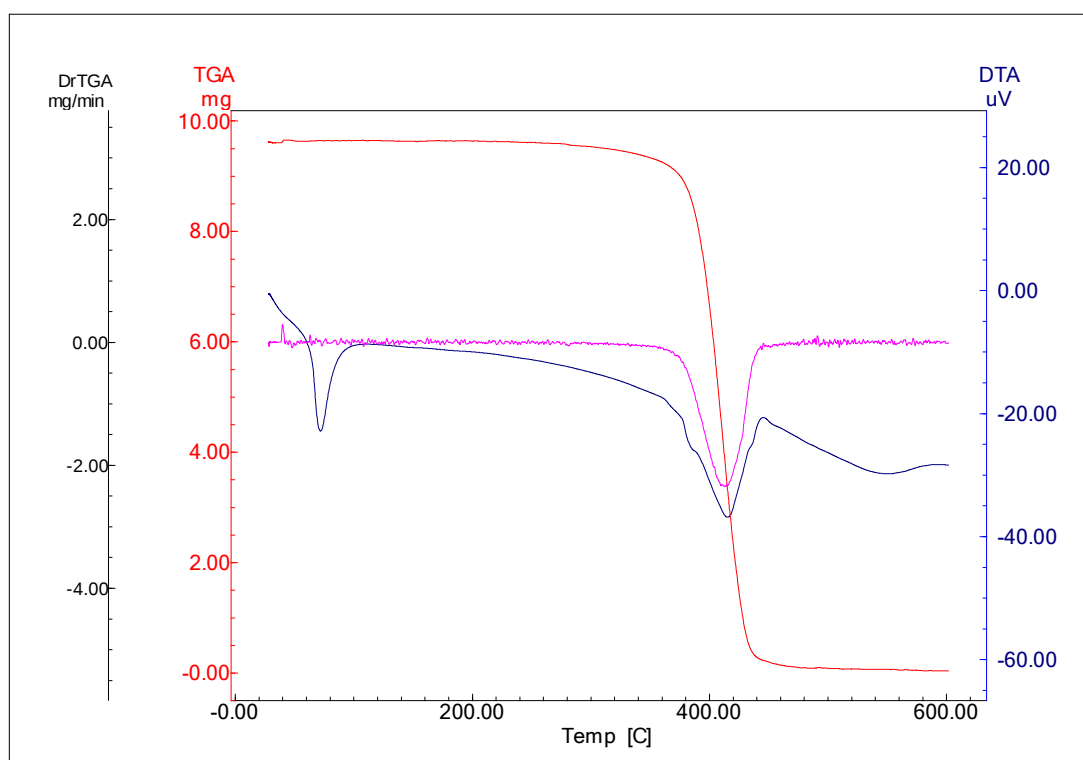
Fonte: A AUTORA, 2015.

Na análise do termograma do filme de PCL não irradiado e sua derivada foi possível observar as curvas de perda de massa durante aquecimento entre 40 °C e até 600°C. O primeiro pico endotérmico ficou em torno de 71°C, que corresponderia a T_m . Um primeiro pico exotérmico em 275°C como já verificado no DTA e no DSC desta amostra, seguido por dois outros picos mais importantes, em torno de 388 e 447°C, que podem ser atribuídos à despolimerização e à degradação do esqueleto carbônico dos oligômeros formados seria atribuída a decomposição dos carbonetos (da SILVA, 2012). A temperatura observada para a máxima temperatura de degradação térmica ($T_{máx}$) pela curva de DTGA, $T_{máx} = 418^\circ\text{C}$ para o PCL não irradiado está próxima da temperatura encontrada através da análise de TGA e a temperatura final em 447°C está de acordo com a máxima temperatura de degradação térmica ($T_{máx}$) obtida pela curva de DTGA dos filmes de PCL em estudo.

Na análise do termograma de TGA/DTG/DTA dos filmes de PCL irradiados a 25 e 50kGy e suas derivadas são apresentados nas Figuras 34 e 35. Foi possível observar para o PCL irradiado a 25kGy as curvas de perda de massa durante seu aquecimento da temperatura ambiente até 600°C. O primeiro pico endotérmico em

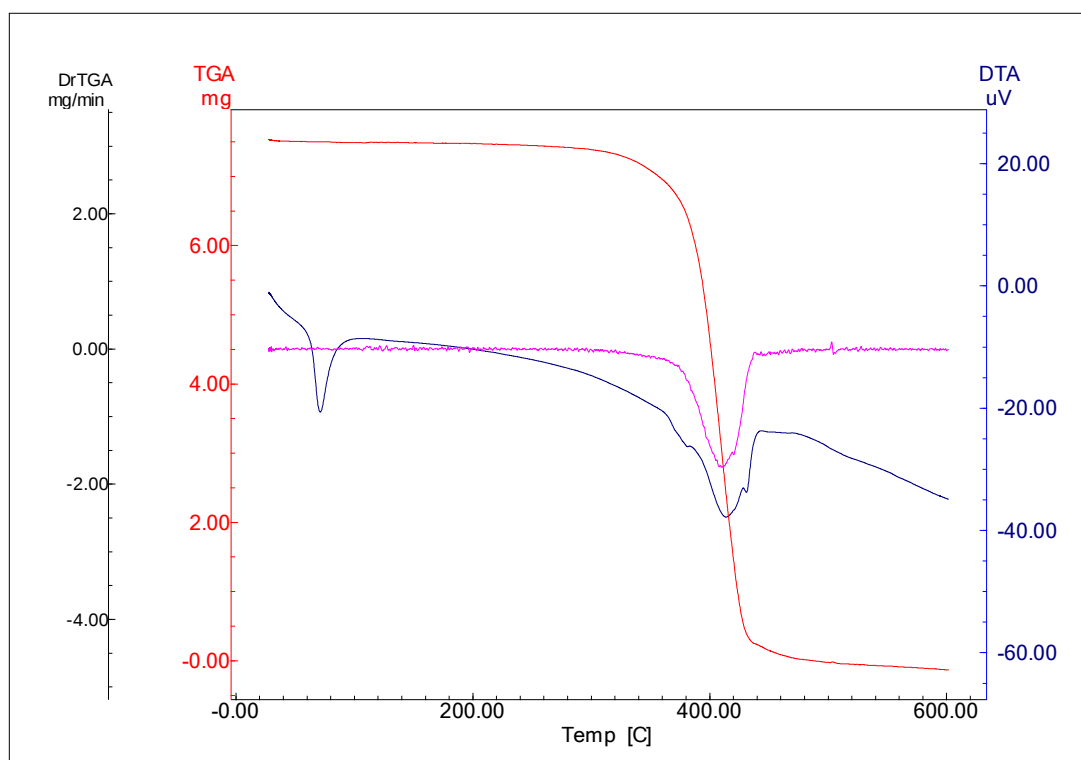
torno de 71°C e o segundo pico em 418°C e para PCL irradiado a 50kGy observamos o primeiro pico endotérmico em torno de 71°C e o segundo pico em 416°C, estes picos estariam associados a temperatura de fusão (T_m) do polímero e a máxima temperatura de degradação térmica ($T_{máx}$), respectivamente. Os valores encontrados estão de acordo com valores já encontrados neste trabalho para a máxima temperatura de degradação térmica ($T_{máx}$) pela curva de DTA, $T_{máx} = 418^\circ\text{C}$ para o PCL irradiado através da análise de TGA e da máxima temperatura de degradação térmica ($T_{máx}$) obtida pela curva de DTGA dos filmes de PCL em estudo.

Figura 34. TGA(vermelho), DTA(azul) e DTGA(rosa) do filme de PCL irradiado a 25kGy.



Fonte: A AUTORA, 2015.

Figura 35. TGA(vermelho), DTA(azul) e DTGA(rosa) do filme de PCL irradiado a 50kGy.



Fonte: A AUTORA, 2015.

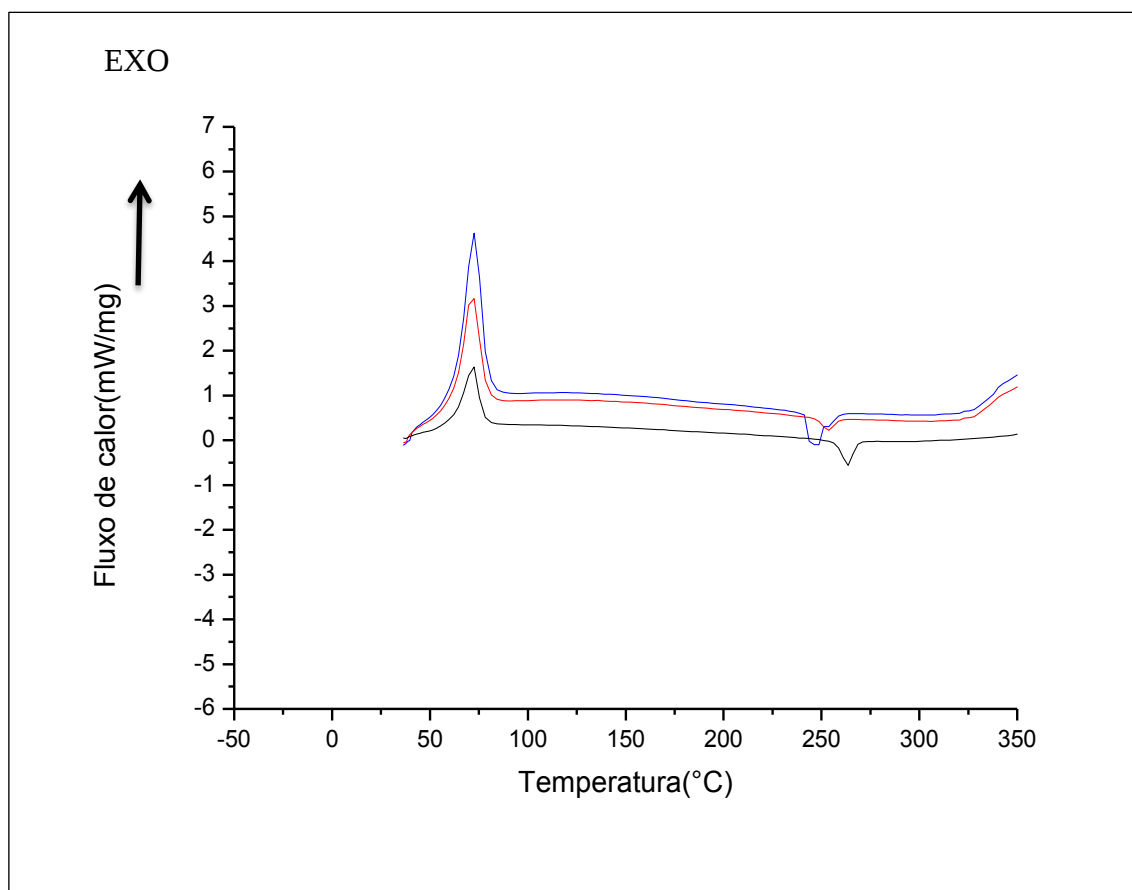
As curvas de DSC para os filmes de PCL não irradiado e irradiado a 25 e 50kGy são semelhantes (Figura 36). A temperatura de fusão cristalina (T_m) ficou em torno de 71°C e está de acordo com as análises de DTGA realizadas neste trabalho.

Kesel e colaboradores (1999) investigaram em seu trabalho a miscibilidade do filme de uma blenda com PCL/PVAL não irradiado e obtiveram T_m para o PCL de 69,7°C. Chen e colaboradores (1998) apresentaram em seu trabalho uma T_m para o PCL não irradiado de 67,8°C. Han e colaboradores (2007) investigaram em seu trabalho as propriedades térmicas do PCL irradiado com radiação gama e com incorporação de 3% de TAIC (Isocianurato de Trialilo), observaram que houve reticulação do PCL irradiado, havendo uma diminuição na T_m de 59,7°C do PCL não irradiado para uma T_m de 56,0°C do PCL irradiado a 40kGy. Estes valores estão próximos ao encontrado neste trabalho.

Além disso, podemos verificar na Figura 36 que obtivemos uma temperatura de decomposição inicial que se deslocou para valores menores do que já encontrados neste trabalho, variando de 263°C para o PCL não irradiado, 253°C para o PCL irradiado a 25kGy e 248°C para o PCL irradiado a 50kGy. Não podemos afirmar que está pequena

diminuição nos valores está relacionado com o aumento da irradiação, já que a PCL não sofreu cisão, nem reticulação na cadeia polimérica. O que está de acordo com as análises viscosimétricas realizadas neste trabalho e com resultados apresentados posteriormente começou a decomposição inicial com menor temperatura.

Figura 36. DSC dos filmes de PCL não irradiado (preto) e irradiados a 25 (vermelho) e 50kGy (azul).

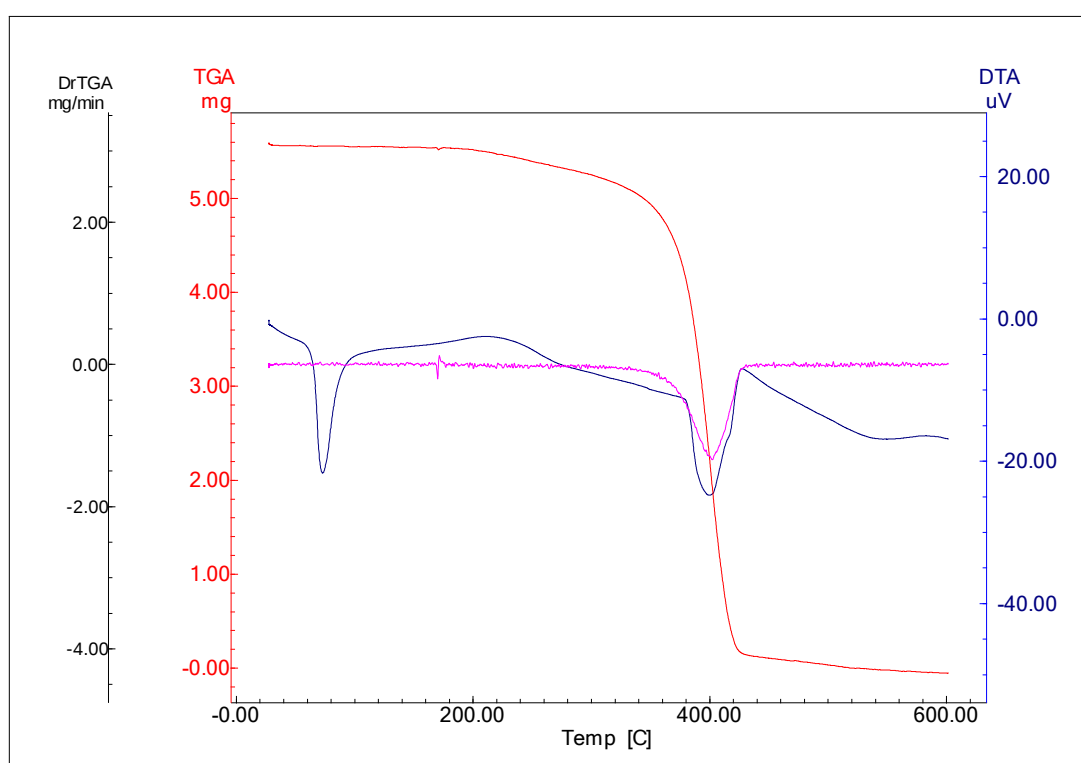


Fonte: A AUTORA, 2015.

A caracterização térmica do PEO não irradiado e irradiado a 25 e 50kGy consistiu em análises termogravimétrica. A Figura 37 mostra os termogramas TGA (vermelho), DTA (azul) e DTGA (rosa) dos filmes de PEO não irradiado. A degradação térmica dos filmes de PEO ocorreu em uma única etapa, tanto para o PEO não irradiado como para os filmes de PEO irradiados a 25 e 50kGy. Na análise do termograma do filme de PEO não irradiado e irradiado a 25 e 50kGy e sua derivada foi possível observar as curvas de perda de massa durante seu aquecimento da temperatura ambiente até 600°C.

Analisando o termograma do filme de PEO não irradiado foi possível observar o primeiro pico endotérmico para o PEO em torno de 73°C associado à fusão e o segundo pico endotérmico em torno 400°C que estaria atribuído a máxima temperatura de degradação térmica ($T_{máx}$) pela curva de DTGA, $T_{máx} = 398^{\circ}\text{C}$. Também foi observada uma perda de massa dando início a esta etapa com a temperatura inicial de degradação $T_i = 232^{\circ}\text{C}$ a temperatura final de degradação $T_f = 429^{\circ}\text{C}$, não restou partes sólidas após análise.

Figura 37. TGA(vermelho), DTA(azul) e DTGA(rosa) do filme de PEO não irradiado.



Fonte: A AUTORA, 2015.

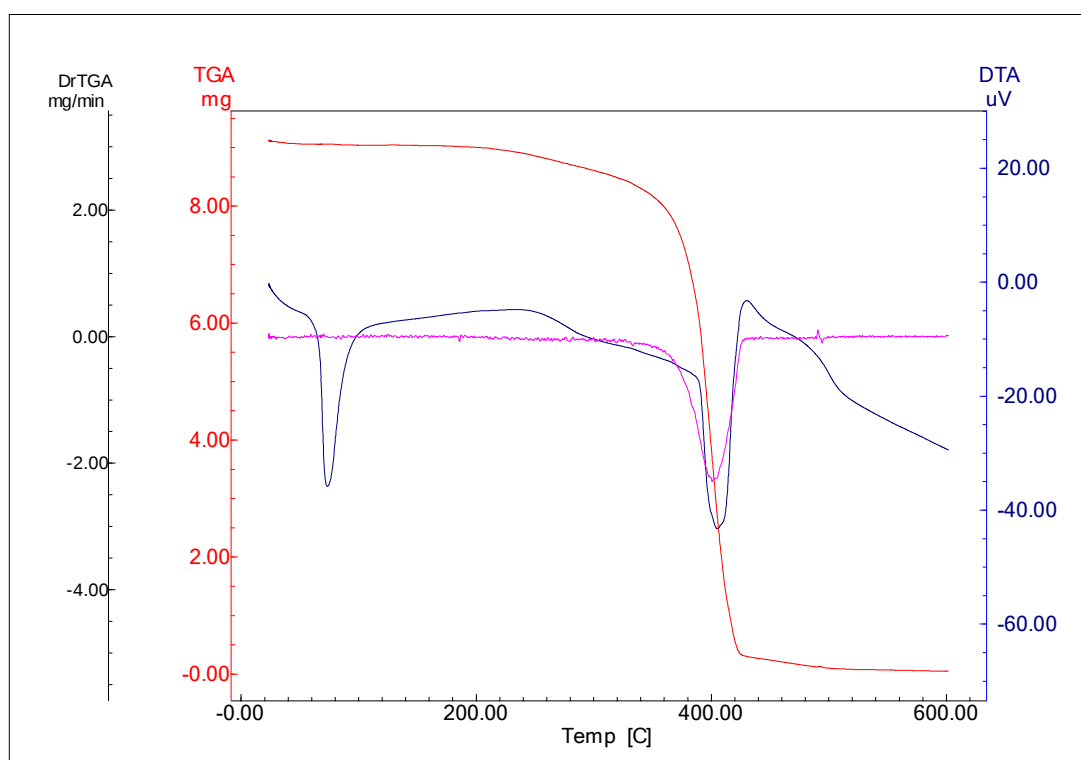
Nas Figuras 38 e 39 são apresentados os termogramas TGA (vermelho), DTA (azul) e DTGA (rosa) dos filmes de PEO irradiados a 25 e 50kGy.

O primeiro pico endotérmico ficou em torno de 73°C para o PEO irradiado a 25kGy e 72°C para o PEO irradiado a 50kGy, estariam associados a fusão do PEO (T_m). O segundo pico endotérmico para o PEO irradiado a 25kGy em torno de 402°C estaria atribuído a máxima temperatura de degradação térmica ($T_{máx}$) pela curva de

DTGA, $T_{\text{máx}} = 401^{\circ}\text{C}$ e o segundo pico endotérmico para o PEO irradiado a 50kGy em torno de 403°C estaria atribuído a máxima temperatura de degradação térmica ($T_{\text{máx}}$) pela curva de DTGA, $T_{\text{máx}} = 406^{\circ}\text{C}$.

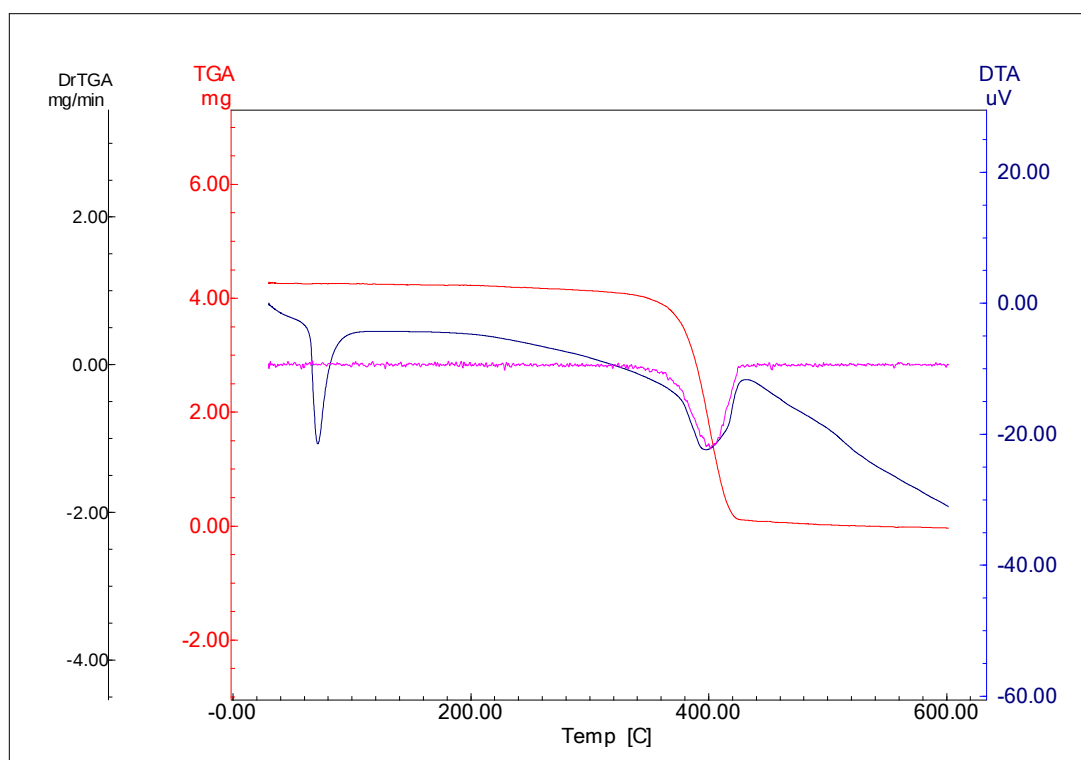
Analisando o termograma do filme de PEO irradiado a 25kGy foi possível observar uma perda de massa, dando início a esta etapa com a temperatura inicial de degradação $T_i = 307^{\circ}\text{C}$ e para o PEO irradiado a 50kGy $T_i = 320^{\circ}\text{C}$. A temperatura final para os filmes de PEO irradiados a 25 e 50kGy foi $T_f = 427$ e 431°C , respectivamente. Não restou partes sólidas após análise.

Figura 38. TGA(vermelho), DTA(azul) e DTGA(rosa) do filme de PEO irradiado a 25kGy.



Fonte: A AUTORA, 2015.

Figura 39. TGA(vermelho), DTA(azul) e DTGA(rosa) do filme de PEO irradiado a 50kGy.



Fonte: A AUTORA, 2015.

Na Tabela 11, estão as temperaturas de decomposição térmica para o PEO não irradiado e irradiado a 25 e 50kGy.

Tabela 11. Temperaturas de degradação térmica para o PEO.

PEO(kGy)	T _i (°C)	T _{máx} (°)	T _f (°C)
0	232±1,7	398±3,2	429±1,7
25	307±7,8	401±1,1	427±2,5
50	320±4,9	406±4,9	431±3,6

Fonte: A AUTORA, 2015.

4.1.5 Caracterização da Superfície

Na Tabela 12 são apresentadas as médias do ângulo de contato em função da dose de irradiação nos filmes de PCL. Os filmes de PCL não irradiados e irradiados a

25kGy e 50kGy, bem como seus desvios padrão, de ângulo de contato em função da dose de irradiação nos filmes de PCL.

A molhabilidade de biopolímeros é um parâmetro que tem se demonstrado importante em implantes biomédicos produzidos ou revestidos com estes materiais. Como resultado principal, as análises demonstraram que os filmes de PCL irradiados e não irradiados são hidrofóbicos, como já relatados na literatura (ALBINI, 2012) e não há diferença significativa entre os valores de ângulo de contato para amostras não irradiadas e irradiadas nas doses de 25kGy e 50 kGy. Desta maneira, a irradiação não melhora a molhabilidade das amostras.

Tabela 12. Ângulo de contato do filme PCL não irradiado e irradiado a 25 e 50kGy.

Dose(kGy)	Ângulo de contato
0	70 ± 9
25	74 ± 3
50	78 ± 2

Fonte: A AUTORA, 2015.

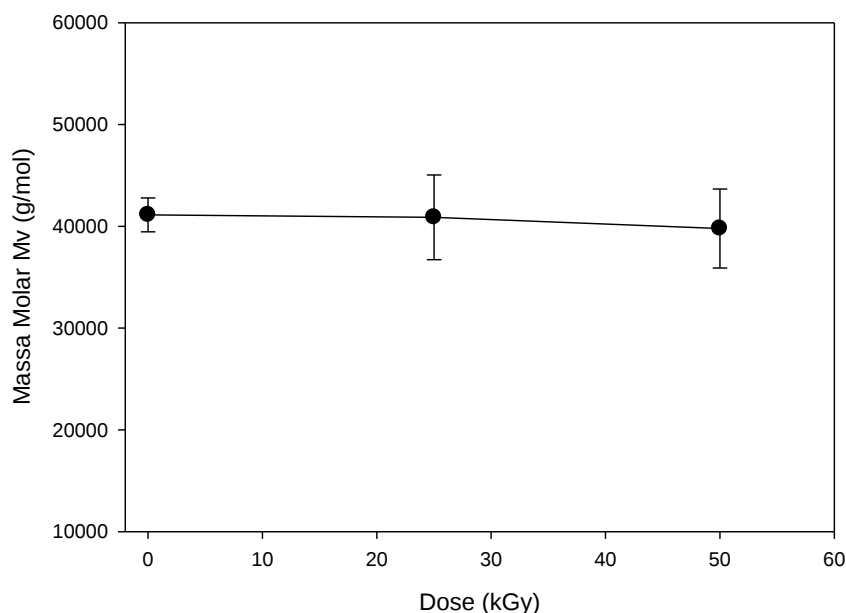
4.1.6 Análises viscosimétricas

Análises viscosimétricas são aplicadas quando se deseja conhecer a massa molar de um polímero de forma simplificada. Isso porque a viscosidade tem uma relação intrínseca com a massa molar de polímeros lineares. Os tempos de efluxo foram usados para a obtenção das viscosidades relativa (η_r), específica (η_{esp}), reduzida (η_{red}) e intrínseca, representadas pelas equações 2, 3 e 4, respectivamente. Em seguida a massa molar viscosimétrica média foi calculada de acordo com a equação 5. Os valores das médias calculadas de cada viscosidade para os filmes de PCL não irradiados e irradiados estão apresentados no apêndice B.

A Figura 40 mostra o comportamento dos filmes de PCL antes e depois da irradiação. Quando a PCL foi exposta à radiação gama, não houve uma diminuição, nem um aumento da massa molar viscosimétrica (Mv), o que caracteriza que não houve o efeito de cisão, nem reticulação da cadeia principal. Tais resultados concordam com

outros estudos acerca dos efeitos da radiação gama na matriz da PCL (COTTAM *et al*, 2009).

Figura 40. Mv dos filmes de PCL não irradiados e irradiados a 25 e 50kGy.

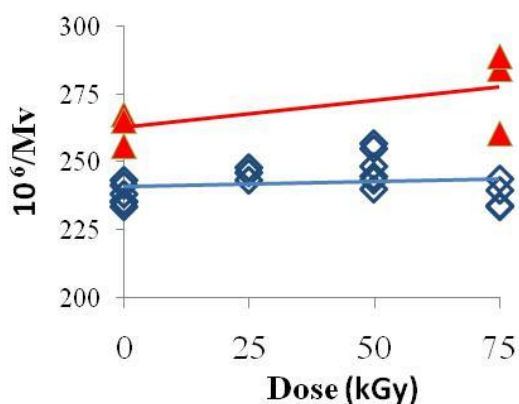


Fonte: A AUTORA, 2015.

Em trabalho realizado anteriormente no Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas (BRAZ *et al*, 2013) e de acordo com os valores obtidos foi possível analisar a massa molar viscosimétrica do PEO e fazer o gráfico mostrado na Figura 41, onde é apresentado o recíproco de $10^6 \times Mv$ do Nanocompósito PEO/Grafeno (vermelho) e PEO (azul) não irradiado e irradiados a 25, 50 e 75kGy.

Os resultados de Braz e colaboradores, 2013 mostram que o PEO é bastante resistente a danos por radiação gama. As variações nos valores de Mv devido aos danos da radiação não foram significantes para o PEO e seu Nanocompósito PEO/Grafeno. Os resultados mostram que a inclusão de PEO em dispositivos médicos pode ser uma boa opção, não só por causa de sua boa biocompatibilidade, mas também por causa de sua boa radioestabilidade. Foi concluído que a irradiação de até 75 kGy não resultou em danos significativos nas cadeias de PEO, quer com ou sem a incorporação de óxido de grafeno, sendo a estabilidade a radiação gama uma característica desejável destes materiais que podem ser radioesterilizados antes da utilização médica.

Figura 41. Recíproco de $10^6 \times \text{Mv}$ do Nanocompósito PEO/Grafeno (vermelho) e PEO (azul) não irradiado e irradiados a 25, 50 e 75kGy.



Fonte: BRAZ *et al*, 2013.

4.1.7 Intumescimento

Analisando os resultados do teste de intumescimento dos filmes das blendas de PCL/PEO não irradiados e irradiados a 25 e 50kGy, foi possível observar que houve intumescimento das blendas. Já que nas blendas, o PEO é um polímero hidrofílico facilitando a entrada da solução tampão fosfato salina (PBS), nas cadeias do polímero, ou seja, a presença do PEO aumentou o intumescimento nas blendas. O índice de intumescimento (I_{Int}) foi determinado pela equação (1) apresentada anteriormente e é mostrado na Tabela 13.

Tabela 13. Índice de intumescimento das blendas de PCL/PEO.

DIAS	PCL/PEO 0kGy	PCL/PEO 25kGy	PCL/PEO 50kGy
1	6,71	6,45	6,98
2	4,02	7,66	6,11
3	4,69	6,04	4,80
4	4,02	5,64	3,05
5	3,35	5,24	2,62

Fonte: A AUTORA, 2015.

Analisando os resultados do teste de intumescimento dos filmes de PCL não irradiados e irradiados a 25 e 50kGy, foi possível observar que não houve intumescimento dos filmes, muito provavelmente por ser um polímero hidrofóbico, vai ser mais difícil a entrada da solução nas cadeias poliméricas. O que está de acordo com os testes de molhabilidade dos filmes. O índice de intumescimento (I_{Int}) foi determinado pela equação 1. Os resultados encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14. Índice de intumescimento dos filmes de PCL.

DIAS	PCL 0kGy	PCL 25kGy	PCL 50kGy
1	0	0	0
	0	0	0,99
2	0	0	0
	0	0	0
3	-1,66	0	0
	-1,66	0	0
4	-1,66	0	0
	-1,66	0	0
5	-1,66	-1,53	-0,99
	-1,66	-1,53	-0,99

Fonte: A AUTORA, 2015.

4.1.8 Degradação Hidrolítica

Foram realizados experimentos de degradação hidrolítica na presença de solução tampão fosfato salina (PBS) para as blendas eletrofiadas PCL/PEO por 102 dias, para os filmes das blendas PCL/PEO por 195 dias e para os filmes de PCL por 344 dias. Este experimento foi realizado em todas as amostras não irradiadas e irradiadas a 25 e 50kGy, e em triplicata.

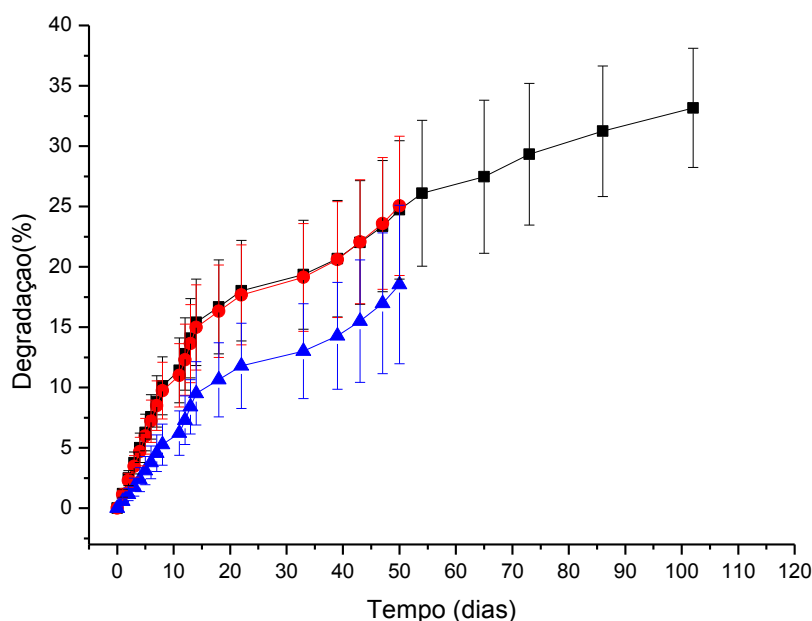
Foi possível observar na degradação das blendas eletrofiadas de PCL/PEO não irradiadas e irradiadas a 25 e 50kGy (Figura 42), que os desvios padrões se sobrepõe, ou seja, a irradiação não influenciou significativamente na degradação radiolítica, apesar de ser nítida a baixa na curva de tendência nas blendas eletrofiadas irradiadas.

Por outro lado, após 195 dias de degradação hidrolítica, os filmes da blenda de PCL/PEO apresentaram degradação mais acelerada quando irradiados a 25 e 50kGy.

Pela inspeção das curvas das (Figuras 42 e 43) e analisando os dados da degradação hidrolítica dos dois sistemas blendas PCL/PEO eletroficadas e filmes, conclui-se que as blendas eletrofiadas tiveram uma degradação muito mais rápida que as blendas em filme, certamente pela superfície de contato ser muito maior, haja vista que os arranjos moleculares dos tapetes ramificados se encontram em uma estrutura micrométrica bem definida, o que facilita a ação degradativa por hidrólise. Note que em 50 dias apenas aproximadamente 4,2% do filme PCL/PEO sofreu degradação, ao passo que a blenda eletrofiada sofreu aproximadamente 24%. Assim, o arranjo molecular dos polímeros PCL e PEO quando blendados influenciam fortemente na degradação hidrolítica do sistema. A irradiação gama só apresentou efeito significativo quando a blenda PCL/PEO é preparada na forma de filmes espessos.

A degradação hidrolítica das blendas eletrofiadas de PCL/PEO não irradiadas (preto) e irradiadas a 25 kGy (vermelho) e 50kGy (azul) são apresentadas na Figura 42.

Figura 42. Degradação hidrolítica das blendas eletrofiadas de PCL/PEO não irradiadas (preto) e irradiadas a 25 (vermelho) e 50kGy (azul).



Fonte: A AUTORA, 2015.

A degradação *in vitro* das blendas eletrofiadas de PCL/PEO, foi realizada da mesma forma como no experimento de degradação hidrolítica dos filmes das blendas de PCL/PEO não irradiados e irradiados a 25 e 50kGy. Durante os 102 dias do processo de degradação das blendas eletrofiadas de PCL/PEO não irradiadas e irradiadas a 25 e 50kGy foi possível observar que a degradação é homogênea, ou seja, acontece em toda extensão das fibras eletrofiadas.

No início da degradação foi possível observar alterações em relação à perda de massa, bem como em relação à erosão na superfície das blendas eletrofiadas PCL/PEO.

A degradação hidrolítica das blendas eletrofiadas de PCL/PEO foi muito mais rápida comparando com os filmes das blendas de PCL/PEO, que já foram analisados e seus resultados serão mostrados a seguir, podemos afirmar que houve mudanças significativas nos primeiros oito dias, uma vez que as blendas eletrofiadas de PCL/PEO apresentaram uma média de perda de massa em torno de 10,14% para as blendas eletrofiadas de PCL/PEO não irradiadas e 9,74% para as irradiadas a 25kGy, ou seja, como as blendas eletrofiadas de PCL/PEO irradiadas a 25kGy apresentaram o mesmo comportamento das blendas eletrofiadas não irradiadas, provavelmente não sofreram degradação hidrolítica pela irradiação nas amostras e sim pela superfície de contato ser muito grande e também pela saída do PEO que é hidrofílico como já comentado anteriormente, fazendo com que a blenda apresente defeitos com sua saída e facilite a entrada da água, tendo assim um papel importante na degradação hidrolítica das blendas eletrofiadas PCL/PEO. Já as blendas eletrofiadas de PCL/PEO irradiadas a 50kGy apresentaram uma perda de massa média em torno de 5,27% na primeira semana do experimento, desta forma foi possível observar uma degradação hidrolítica mais lenta, comparando com a degradação das blendas eletrofiadas de PCL/PEO não irradiadas e irradiadas a 25kGy, provavelmente deve ter ocorrido reticulação nas amostras devido a irradiação a 50kGy e com isso provavelmente o PEO teve dificuldade em sair das blendas eletrofiadas de PCL/PEO irradiadas a 50kGy, ocorrendo uma diminuição nos valores apresentados.

Após a provável saída do PEO da blenda eletrofiada PCL/PEO observamos que a degradação não parou mesmo tendo provavelmente apenas a PCL nas blendas eletrofiadas de PCL/PEO. No final do experimento chegamos a ter uma perda de massa total da blenda em torno de 33,16% para as blendas eletrofiadas de PCL/PEO não irradiadas, 25,05% para as blendas eletrofiadas irradiadas a 25kGy e em torno de 18,53% para as blendas eletrofiadas irradiadas a 50kGy.

Na Tabela 15 é apresentada a degradação hidrolítica das blendas eletrofiadas PCL/PEO não irradiadas e irradiadas a 25 e 50kGy, com 102 dias de degradação. Foi possível calcular a perda total de massa referente ao PCL após a provável saída de 10% do PEO, como também a taxa de saída de PCL por dia da degradação hidrolítica. Foi possível perceber que a adição do PEO a blenda eletrofiada PCL/PEO foi um dos fatores significativos para a aceleração da sua degradação hidrolítica, apresentando uma massa total na perda de PCL de 20,85% na blenda não irradiada, 13,55% na irradiada a 25kGy e 7,68% na irradiada a 50kGy em 102 dias de degradação hidrolítica. Contudo, analisando os dois fatores: adição do PEO e irradiação, foi observado uma diminuição na perda de massa total do PCL irradiado a 50kGy, muito provavelmente a uma possível reticulação do polímero, como foi mencionado anteriormente.

Tabela 15. Degradação Hidrolítica Blenda Eletrofiada PCL/PEO (102 dias).

Degradação Hidrolítica Blenda Eletrofiada PCL/PEO						
Doses						
(kGy)	0		25		50	
Dias	Massa	Taxa/dia	Massa	Taxa/dia	Massa	Taxa/dia
	PCL	(%)	PCL	(%)	PCL	(%)
	(%)		(%)		(%)	
8	0,13	0,02	-	-	-	-
43	10,82	0,31	4,48	0,74	-	-
54	14,48	0,31	8,22	0,33	2,72	0,07
65	15,72	0,27	9,55	0,31	3,86	0,11
86	19,12	0,24	12,24	0,31	6,28	0,18
102	20,85	0,22	13,55	0,32	7,68	0,22

Fonte: A AUTORA, 2015.

A degradação *in vitro* dos filmes das blendas de PCL/PEO, foi realizada com o experimento de degradação hidrolítica dos filmes das blendas não irradiados ou irradiados a 25 e 50kGy por 195 dias. Na presença de solução tampão fosfato salina (PBS) a reação de hidrólise acontece devido à sua alta capacidade de absorção de água e de rápida dissolução em solução aquosa. Ao se

misturar polímeros hidrofóbicos como o PCL com o PEO que é hidrofílico, os dois polímeros são capazes de formar um equilíbrio na estrutura da fibra (KIM, 2007). Então a partir da saída do PEO por lixiviação, os espaços deixados pelo polímero poderiam facilitar a hidrólise dos filmes da blenda PCL/PEO.

Durante o processo de degradação dos filmes das blendas de PCL/PEO não irradiados ou irradiados a 25 e 50kGy foi possível observar que a degradação é homogênea, ou seja, acontece em toda extensão dos filmes. Nos primeiros 23 dias, ou seja, bem no início da degradação não foi possível observar grandes alterações em relação à perda de massa total dos filmes das blendas, que foi de 2,6% e nem com relação à erosão na superfície dos filmes da blenda PCL/PEO não irradiada. Já para os filmes da blenda PCL/PEO irradiados a 25 e 50kGy foi observado nos primeiros 23 dias uma perda de massa média total de 5,3% e 5,8%, respectivamente, ou seja, o dobro de perda de massa comparando com a perda de massa do filme da blenda não irradiado.

A degradação hidrolítica dos filmes das blendas de PCL/PEO não foi tão rápida como para as blendas em forma de fibras eletrofiadas, podemos afirmar que houve mudanças nos primeiros sessenta dias, uma vez que os filmes das blendas de PCL/PEO apresentaram uma perda de massa em torno de 4,9% para os filmes das blendas de PCL/PEO não irradiados, 9,22% e 9,37% para os filmes das blendas irradiados a 25 e 50kGy, respectivamente, ou seja, provavelmente o PEO ainda não havia saído das blendas nos primeiros dois meses de experimento, já que temos 10% correspondendo ao PEO. Foi observado que após a provável saída do PEO a degradação não parou mesmo tendo provavelmente apenas o PCL nas blendas. No final do experimento chegamos a uma perda de massa média de 17,89% para os filmes das blendas de PCL/PEO não irradiados, 25,96% para os filmes das blendas PCL/PEO irradiados a 25kGy e 27,05% para os filmes das blendas PCL/PEO irradiados a 50kGy.

Na Tabela 16 é apresentada a degradação hidrolítica dos filmes das blendas PCL/PEO não irradiadas e irradiadas a 25 e 50kGy, com 195 dias de degradação. Foi calculada, a perda total de massa referente ao PCL após a provável saída de 10% do PEO e a taxa de saída de PCL por dia da degradação hidrolítica, como já foi descrito com a blenda eletrofiada de PCL/PEO. Foi possível perceber que a adição do PEO aos filmes da blenda PCL/PEO foi um dos fatores significativos para a aceleração da sua degradação hidrolítica, apresentando uma massa total na perda de PCL de 17,89% na blenda não irradiada, 25,96% na irradiada a 25kGy e 26,46% na irradiada a 50kGy em 195 dias de degradação hidrolítica dos filmes da blenda PCL/PEO.

Comparando as duas blendas, eletrofiada e em forma de filmes e analisando os dados das (Tabelas 15 e 16), foi possível perceber que a adição do PEO foi um dos fatores significantes na hidrólise das duas blendas, pois após sua provável saída a hidrólise das blendas continuou. A radiação fez diferença, embora para as duas doses 25 e 50kGy não, pois foi observado que os valores para as blendas irradiadas e em forma de filmes são próximos 14,36% e 14,81% com 195 dias de experimento. Já para as blendas eletrofiadas irradiadas a 25kGy a perda de massa total de PCL foi 13,55% com 102 dias de experimento e houve uma diminuição na perda de massa total do PCL irradiado a 50kGy, com valor de 7,68% muito provavelmente a uma possível reticulação do polímero, como foi mencionado anteriormente. Com relação a forma, foi observado que os tempos são maiores para as blendas em forma de filmes (195 dias), o que confirma nossa hipótese de que maior razão de aspecto é benéfica, já que as blendas eletrofiadas tiveram um tempo de hidrólise menor (102 dias). Os resultados obtidos e que estão apresentados nas (Tabelas 15 e 16), mostram que com menos tempo (102 dias) a blenda eletrofiada não irradiada apresentou uma perda de massa em relação ao PCL de 20,85%, ou seja, maior do que a blenda em forma de filme e não irradiada que teve uma perda de massa de 7,10%. Para melhor comparação com as blendas eletrofiadas, vamos analisar os 22% de degradação hidrolítica. As blendas eletrofiadas irradiadas a 25kGy perderam 22,07% da massa total da blenda em 43 dias, ou seja, 10,8% da massa total de PCL, com uma taxa de perda de PCL 0,3% por dia, com a mesma percentagem de perda de massa total da blenda, os filmes das blendas irradiadas a 25kGy atingiram os 22,72% de perda de massa total em 174 dias, um período bem maior do que para as blendas eletrofiadas e com uma perda de massa total de PCL de 11,4%, ou seja, a saída de PCL teve uma taxa de 0,1% ao dia, três vezes menos do que a das blendas eletrofiadas. Com isso, podemos dizer que com relação ao aspecto a blenda eletrofiada teve uma degradação hidrolítica mais acelerada do que a blenda em forma de filme.

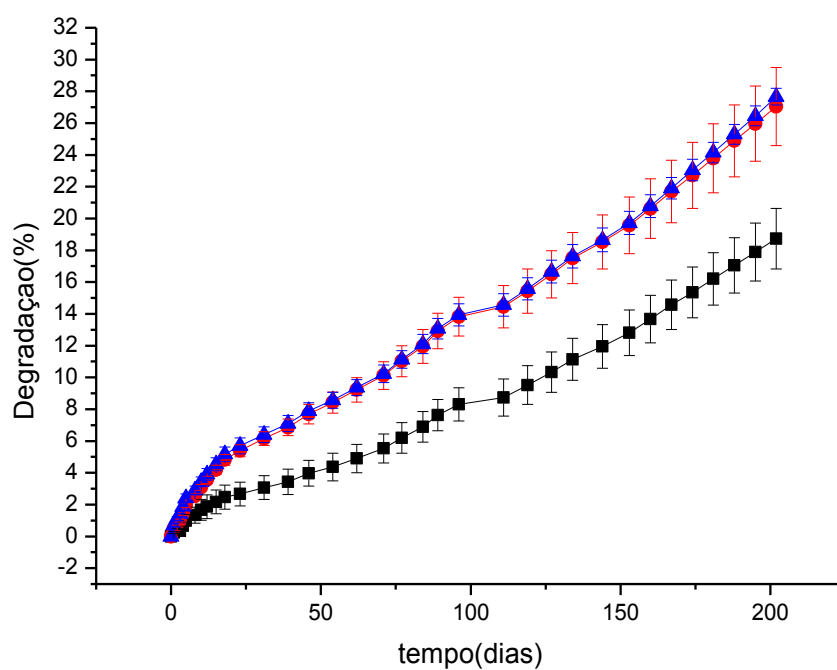
Na Figura 43 é apresentado a degradação hidrolítica dos filmes das blendas de PCL/PEO não irradiadas (preto) e irradiadas a 25 (vermelho) e 50kGy (azul).

Tabela 16. Degradação Hidrolítica dos Filmes das Blendas PCL/PEO (195 dias).

Degradação Hidrolítica Filmes Blendas PCL/PEO (195 dias)						
Doses						
(kGy)	0		25		50	
Dias	Massa	Taxa/dia	Massa	Taxa/dia	Massa	Taxa/dia
	PCL	(%)	PCL	(%)	PCL	(%)
	(%)		(%)		(%)	
71	- 4,02	-0,06	0,11	0,001	0,21	0,003
127	0,30	0,002	5,84	0,10	6	0,11
160	3,30	0,10	9,55	0,11	9,70	0,11
181	5,58	0,10	12,41	0,11	12,73	0,11
195	7,10	0,10	14,36	0,11	14,81	0,12

Fonte: A AUTORA, 2015.

Figura 43. Degradação hidrolítica dos filmes das blendas de PCL/PEO não irradiadas (preto) e irradiadas a 25 (vermelho) e 50kGy (azul).

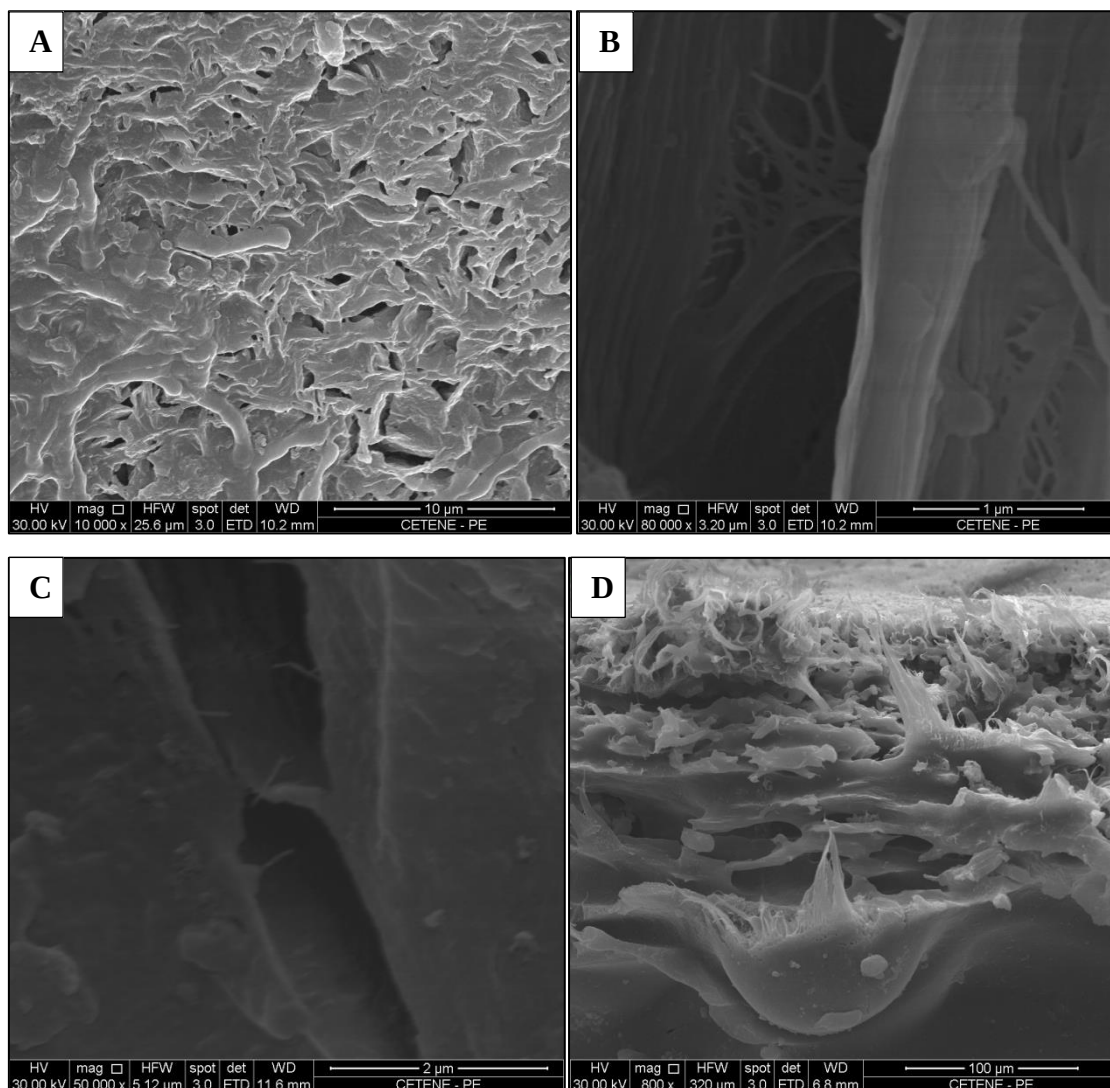


Fonte: A AUTORA, 2015.

Em comparação, a degradação hidrolítica em PBS dos filmes de PCL não irradiados ou irradiados a 25 e 50kGy que foi realizada por 344 dias. Durante o processo de degradação dos filmes de PCL não irradiados ou irradiados a 25 e 50kGy foi possível observar de acordo com os valores de percentagem obtidos que a degradação é muito mais lenta do que a degradação das blendas eletrofiadas e dos filmes das blendas PCL/PEO, não havendo mudanças significativas ou alterações com relação a perda de massa que foi muito pequena nos primeiros quarenta e seis dias, nem com relação a erosão na superfície dos filmes, uma vez que os filmes de PCL não irradiados apresentaram uma perda de massa de 3,17%, com uma taxa de perda de PCL ao dia de 0,009% neste período, enquanto que os filmes irradiados a 25 kGy e 50 kGy apresentaram, respectivamente 1,63% e 1,67% de perda de massa, com uma taxa de perda de PCL ao dia de 0,004% para ambos os filmes irradiados. No final do experimento chegamos a uma perda de massa de 7,79% para os filmes de PCL não irradiados, com uma taxa de perda de PCL ao dia 0,02%, 6,15% para os filmes irradiados a 25kGy, com taxa ao dia de 0,01% e 6,03% para os filmes de PCL irradiados a 50kGy, com uma taxa ao dia de saída de PCL de 0,01%.

Na Figura 44 é mostrada a micrografia após a degradação hidrolítica das blendas eletrofiadas de PCL/PEO não irradiadas com quebra criogênica. Sendo utilizado como substância criogênica o nitrogênio líquido (77K). O material foi imerso em nitrogênio líquido e em seguida foi feita a quebra criogênica para a partir dessa quebra ser observado sua morfologia após fratura. Desta forma foi possível observar o material nas imagens do MEV sem que haja deformações que são provocadas quando o material é quebrado em temperatura ambiente. Nas imagens de MEV em (A) sem quebra criogênica observou-se com aumento de 10000x que existe na superfície das blendas eletrofiadas de PCL/PEO poucos ou até nenhum fio, é como se os fios estivessem fundidos, porém quando analisamos a micrografia através da imagem do MEV em (B) com aumento de 80000x e com a quebra criogênica, há uma quantidade maior de fios entre as rachaduras, também foi observada na imagem do MEV em (C) com aumento de 12000x e sem quebra criogênica uma parte compacta como se os fios estivessem completamente unidos e em (D) com aumento de 800x e com a quebra criogênica mostra que existe poros no interior das blendas eletrofiadas de PCL/PEO.

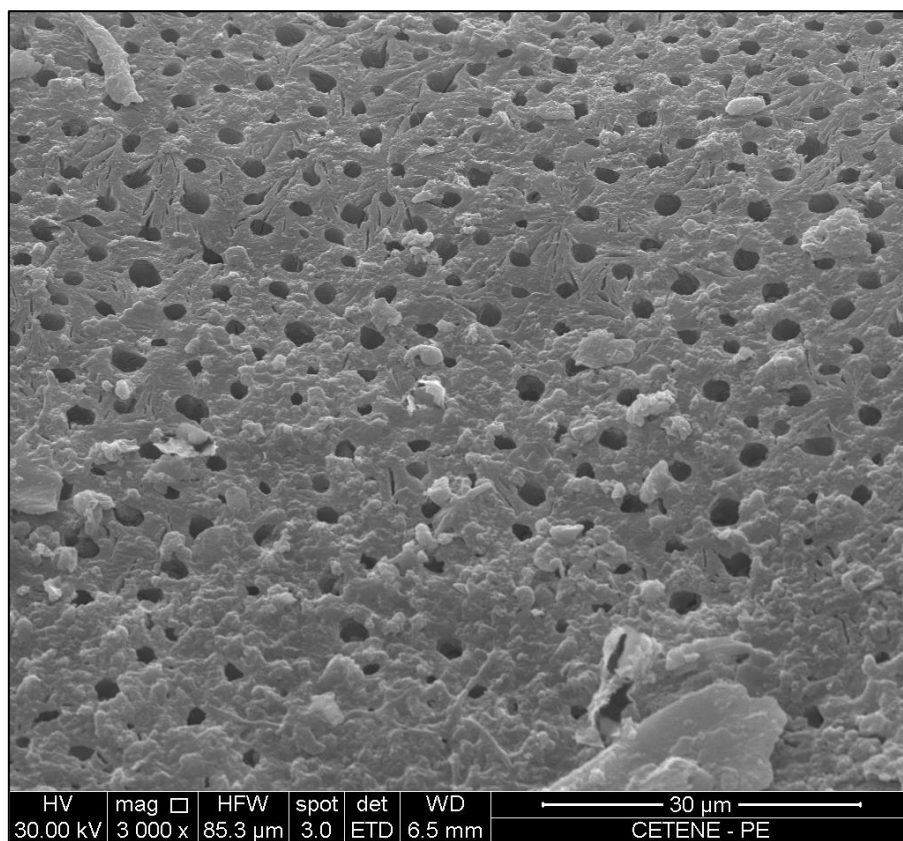
Figura 44. MEV Degradação hidrolítica das blendas eletrofiadas de PCL/PEO não irradiadas.



Fonte: A AUTORA, 2015.

Na Figura 45 foi possível observar a micrografia da blenda eletrofiada PCL/PEO com magnitude de 3000x, houve um aumento na quantidade de poros que provavelmente se deve a possível saída do PEO, deixando com sua saída defeitos nas fibras das blendas eletrofiadas de PCL/PEO como ocorreu com os filmes das blendas PCL/PEO, explicado anteriormente e assim podemos dizer que como a superfície de contato das blendas eletrofiadas PCL/PEO é muito grande e com a possível saída do PEO deixando defeitos e facilitando a entrada da água para seu interior e assim havendo uma degradação hidrolítica muito mais acelerada mesmo depois da possível saída do PEO, ou seja, o processo de degradação hidrolítica continuou com o mesmo comportamento homogêneo que foi observado desde o início do experimento.

Figura 45. MEV Degradação hidrolítica da blenda eletrofiadas de PCL/PEO não irradiada, com magnitude 3000x.

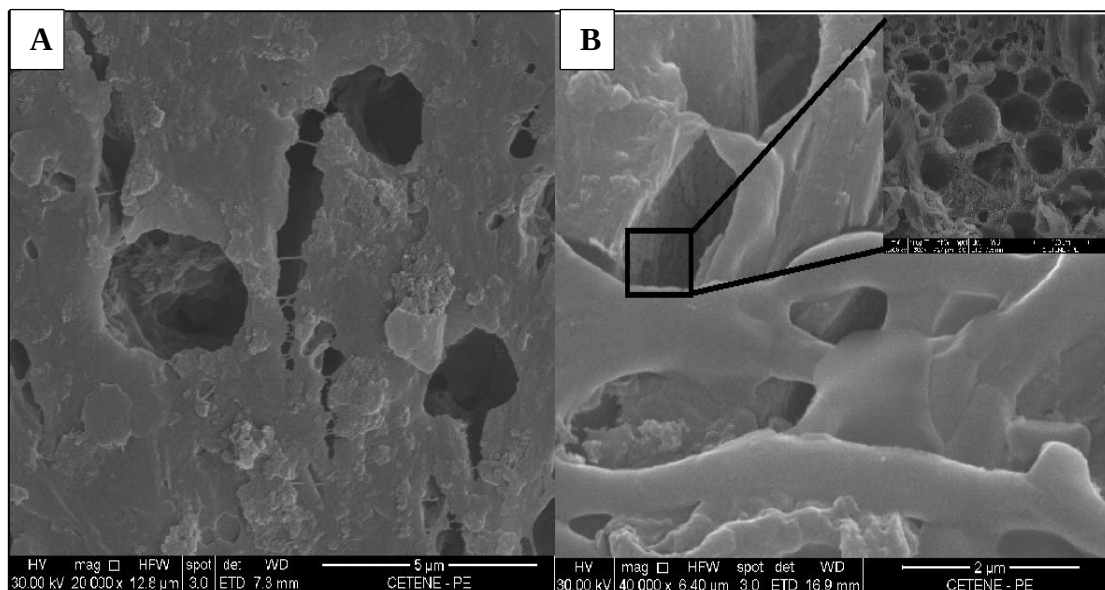


Fonte: A AUTORA, 2015.

Observamos mudanças significativas em torno da primeira semana de degradação hidrolítica das blendas eletrofiadas PCL/PEO, o que só foi possível observar com mais de dois meses de degradação dos filmes das blendas de PCL/PEO.

Na Figura 46 observamos a micrografia das blendas eletrofiadas de PCL/PEO em A irradiadas a 25kGy com aumento 20000x, foi possível observar os poros e as rachaduras e em B irradiada a 50kGy com aumento de 40000x, observamos poros e os fios da eletrofição estão fundidos e no destaque a quebra criogênica com aumento de 600x, é possível observar a quantidade de poros também no interior da blenda eletrofiada de PCL/PEO.

Figura 46. MEV Degradação hidrolítica das blendas eletrofiadas de PCL/PEO em A irradiada a 25kGy (20000x) e em B irradiada a 50kGy (40000x) e no destaque (600x).



Fonte: A AUTORA, 2015.

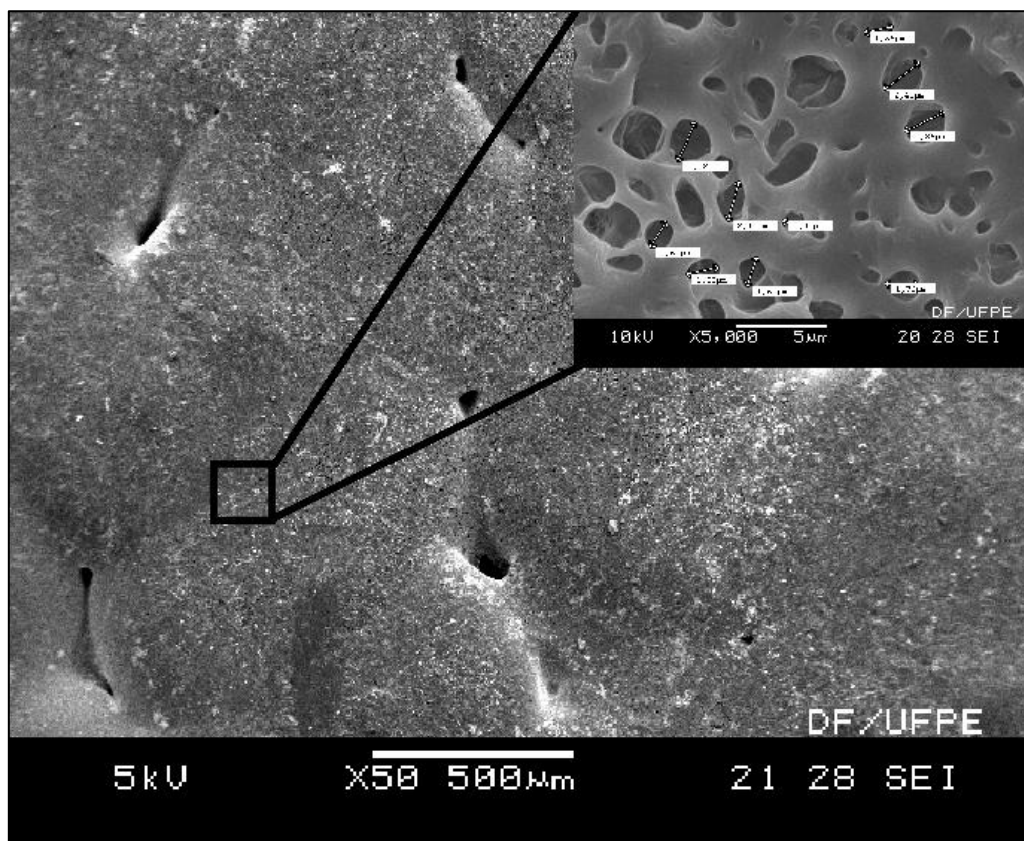
Foi possível observar que a degradação das blendas eletrofiadas de PCL/PEO não irradiadas e irradiadas a 25kGy foram mais rápidas do que as blendas eletrofiadas irradiadas a 50kGy.

Comparando com a degradação hidrolítica dos filmes das blendas de PCL/PEO que ficaram 195 dias degradando, foi possível observar que a degradação mais acelerada nestes filmes foi quando irradiados a 25 e 50kGy.

Observando às blendas eletrofiadas de PCL/PEO que ficaram 102 dias degradando, a degradação mais acelerada foi com a eletrofiação das blendas PCL/PEO não irradiadas e irradiadas a 25kGy, já as blendas eletrofiadas a 50kGy demonstrou um comportamento mais lento em sua degradação, isso provavelmente aconteceu devido a uma possível reticulação nestas blendas irradiadas a 50kGy. Comparando as duas blendas; filmes e eletrofiadas, as blendas eletrofiadas tiveram uma degradação muito mais rápida que as blendas em filme, certamente pela superfície de contato ser muito maior.

Na Figura 47 é mostrada a micrografia eletrônica de varredura para os filmes das blendas de PCL/PEO não irradiados e submetidos à hidrólise por 195 dias. Foi observado na imagem a superfície dos filmes das blendas de PCL/PEO se tornam mais porosas após a hidrólise, comparando com (Figura 19). Este aumento na quantidade de poros se deve provavelmente à saída do PEO, deixando com sua saída defeitos nos filmes das blendas PCL/PEO e desta forma sendo mais fácil a entrada da água para seu interior e assim havendo uma degradação hidrolítica mais acelerada mesmo depois da possível saída do PEO, ou seja, apenas com o PCL nos filmes das blendas PCL/PEO foi possível observar que a degradação não parou nem diminuiu, continuando com o mesmo comportamento homogêneo que foi observado desde o início do experimento, não prejudicando com a possível saída do PEO todo o processo de degradação hidrolítica dos filmes das blendas PCL/PEO e comparando com a degradação hidrolítica dos filmes de PCL que ficaram quase um ano degradando, os filmes das blendas PCL/PEO se mostraram com uma degradação muito mais rápida. Observamos em torno de dois meses uma degradação em torno de 10% para os filmes das blendas PCL/PEO, o que não foi possível observar com quase um ano de degradação dos filmes de PCL. É importante mencionar que após a possível saída do PEO, os filmes das blendas se tornaram mais hidrolisáveis e a degradação não parou nem houve uma diminuição, o que pode ser verificado na (Figura 43).

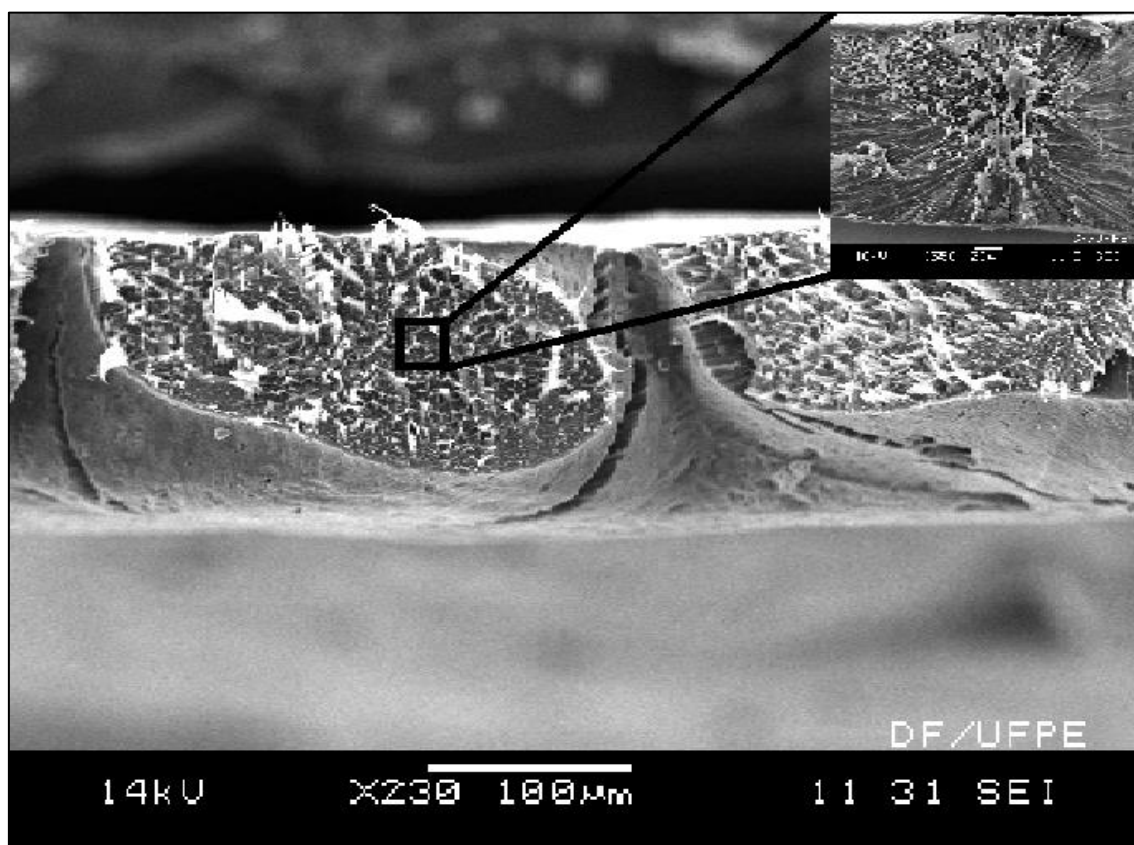
Figura 47. MEV Degradação hidrolítica dos filmes das blendas de PCL/PEO não irradiados.



Fonte: A AUTORA, 2015.

A observação dos filmes de PCL degradados por hidrólise revelou alterações diferentes. Na Figura 48 é mostrada a imagem de MEV da superfície de fratura criogênica do filme de PCL degradado após 344 dias. A seção transversal de vários poros são visualizadas.

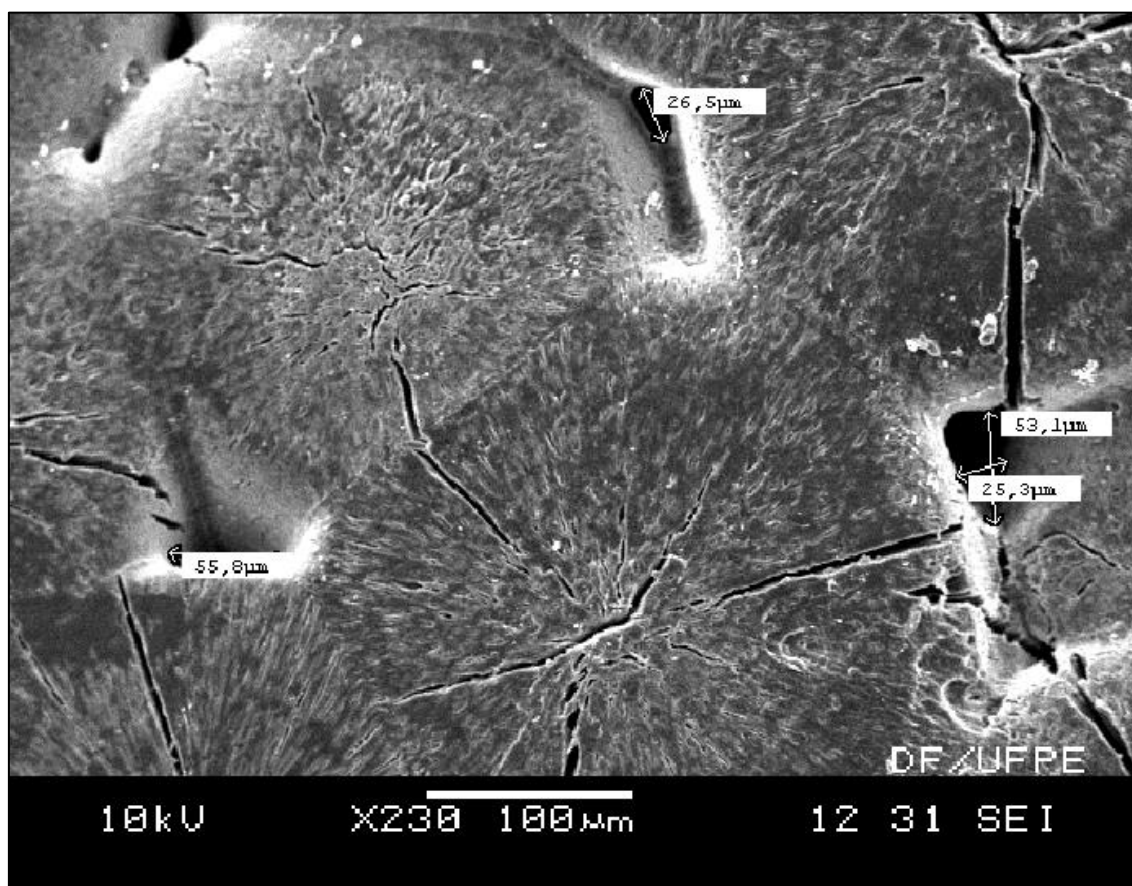
Figura 48. MEV Degradação hidrolítica dos filmes de PCL não irradiados.



Fonte: A AUTORA, 2015.

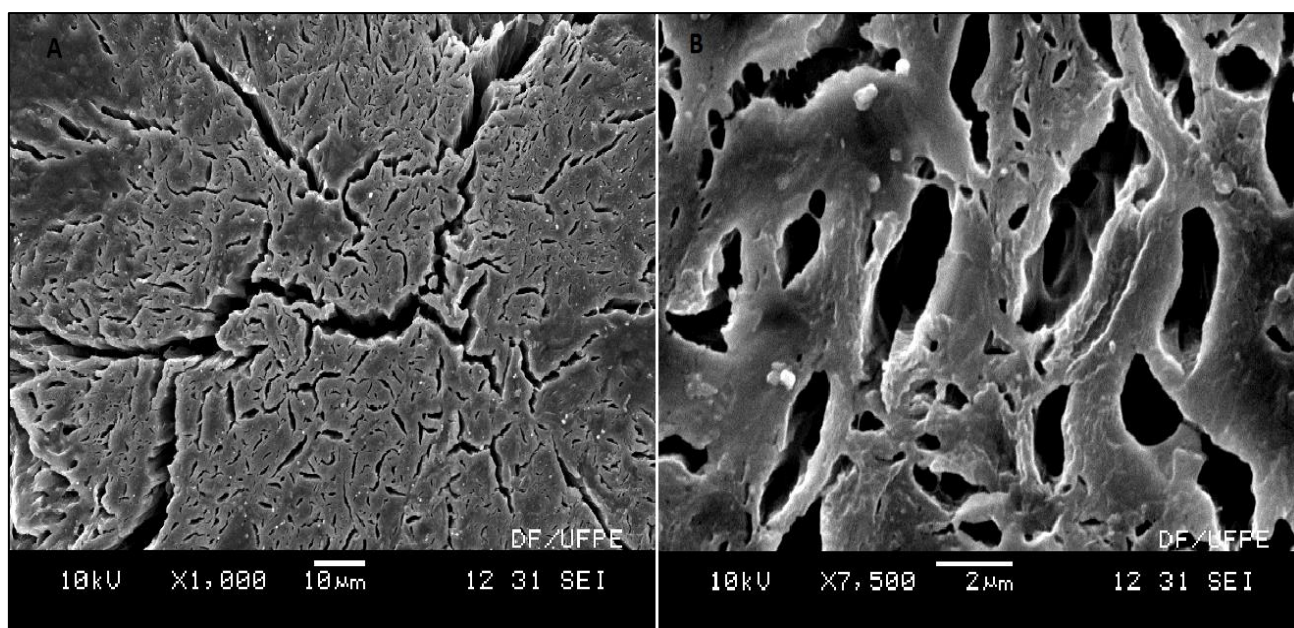
Como já ressaltado, o processo de degradação, inicialmente, se apresentou muito lento, tanto para os filmes de PCL irradiados e não irradiados, não sendo possível observar nenhuma diferença na superfície dos filmes degradados de PCL irradiados e não irradiados. Em ambos os tipos de amostras são visualizados muitas rachaduras, erosão e os poros aumentaram de tamanho, variando de 25 a 94μm. As mudanças na superfície dos filmes de PCL não irradiados podem ser observadas na Figura 49 com um aumento de 230x e na Figura 50 A, com um aumento de 1000x e na Figura 50 B, com um aumento de 7500x. As Microscopias Eletrônica de Varredura dos filmes de PCL irradiados a 25 e 50kGy tiveram imagens semelhantes aos filmes de PCL não irradiados e são apresentadas a seguir na (Figura 51).

Figura 49. MEV da Degradação hidrolítica dos filmes de PCL não irradiado.



Fonte: A AUTORA, 2015.

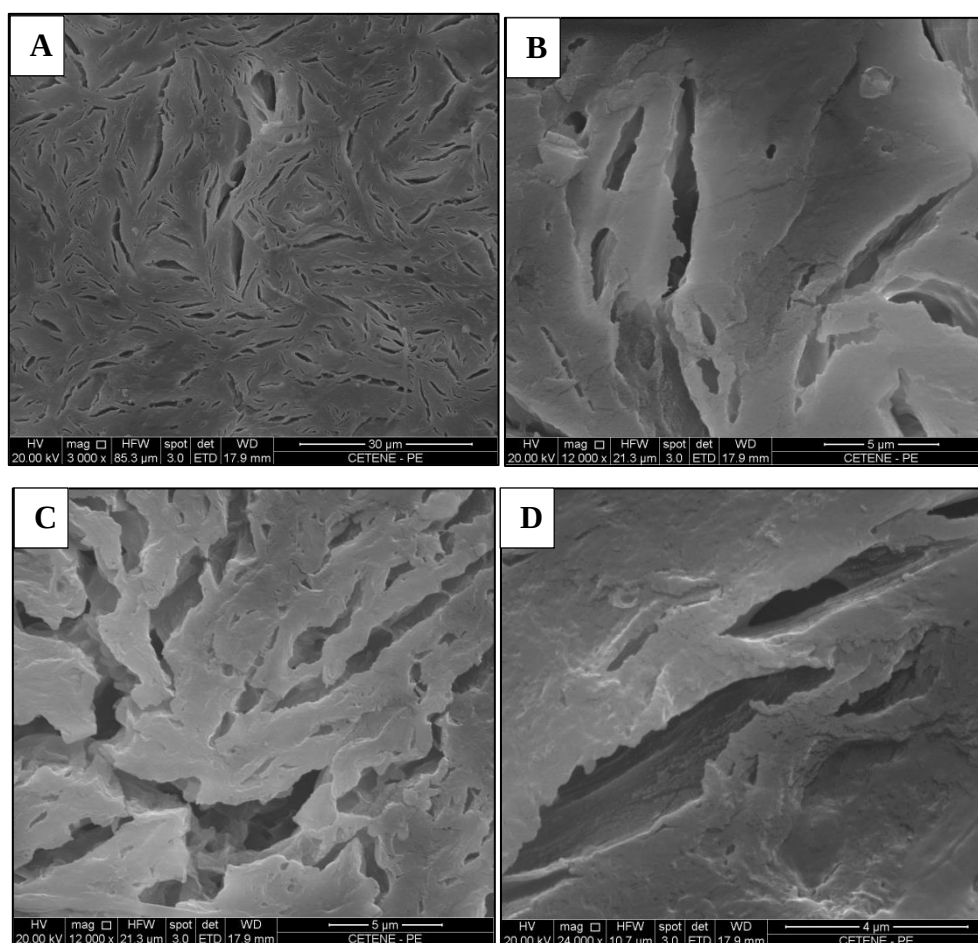
Figura 50. MEV da Degradação hidrolítica dos filmes de PCL não irradiado.



Fonte: A AUTORA, 2015.

Antes da degradação, a superfície dos filmes de PCL era mais uniforme e sem rachaduras como foram mostradas anteriormente na (Figura 18) e depois da degradação hidrolítica, as mudanças na superfície ficaram mais evidentes. Surgiram mudanças nas propriedades da superfície dos filmes de PCL, ocorrendo à degradação hidrolítica provavelmente nas regiões amorfas, tornando os filmes de PCL não irradiados e irradiados mais quebradiços e frágeis. Na Figura 51 são apresentados os filmes de PCL irradiados a 25 e 50kGy e com degradação hidrolítica em 51 A com um aumento de 3000x e na Figura 51 B, com um aumento de 12000x e na Figura 51 C, com um aumento de 12000x e na Figura 51 D, com um aumento de 24000x, podemos verificar a quantidade de rachaduras como mencionado anteriormente.

Figura 51. MEV da Degradação hidrolítica dos filmes de PCL em A e B irradiados a 25kGy, (3000x) e (12000x) em C e D irradiados a 50kGy (12000x) e (24000x).



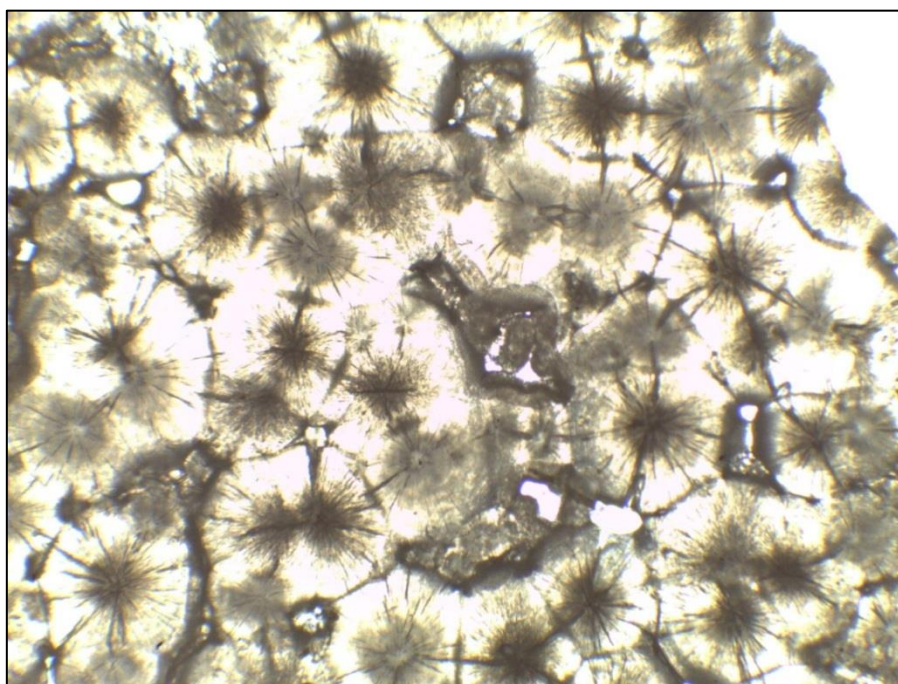
Fonte: A AUTORA, 2015.

Através da microscopia óptica dos filmes de PCL foram observados os esferulitos bem definidos, o que nos leva a acreditar que a degradação dos filmes de PCL começou mesmo pela parte amorfa, como descrita na literatura (BARBANTI, 2005).

Na Figura 52 podemos observar os esferulitos dos filmes de PCL irradiado a 25kGy após degradação de um ano em solução tampão fosfato salina (PBS), com ampliação de 100x.

De acordo com Hou e colaboradores (2007) o tamanho dos esferulitos podem influenciar na degradação hidrolítica dos filmes de PCL, modificando a taxa de degradação e o mecanismo de degradação. Filmes com esferulitos menores e homogêneos apresentam degradação em camada e com menor taxa do que filmes com esferulitos maiores e heterogêneos, que apresentam degradação difusa e com formação de poros.

Figura 52. Microscopia óptica do filme de PCL irradiado a 25 kGy, ampliação 100x .



Fonte: A AUTORA, 2015.

Foi possível observar na degradação hidrolítica dos filmes de PCL não irradiados e irradiados a 25 e 50kGy, que a degradação dos filmes em relação ao tempo de imersão em solução PBS mostraram um comportamento significativamente estável, ou seja, os filmes de PCL demonstraram ter uma degradação realmente muito lenta, não

sendo possível observar nenhuma mudança significativa, tanto para os filmes não irradiados como para os filmes irradiados a 25 e 50kGy.

Segundo Barbanti (2005), a variação da massa é utilizada na caracterização da degradação de polímeros bioreabsorvíveis, o que não foi possível observar durante o experimento, já que o desvio padrão mostra que não houve degradação ou é uma degradação praticamente linear. Não houve variação significativa das massas nos primeiros setenta dias como já foi citado anteriormente e a perda de massa dos filmes de PCL continuou constante até sua retirada para as análises, não tendo nenhuma diferença entre os filmes de PCL não irradiados e irradiados a 25 e 50 kGy.

As blendas eletrofiadas de PCL/PEO degradadas também foram submetidas à caracterização através da técnica de DR-X. As imagens obtidas pelos difratogramas das blendas eletrofiadas de PCL/PEO não irradiadas e irradiadas a 25 e 50kGy e após degradação podem ser vistos na Figura 53. Observaram-se os valores nos ângulos de difração (2θ) em $23,8^\circ$ e (2θ) em $21,5^\circ$. O sinal que se mostrou mais intenso está localizado em $21,5^\circ$ e está associado à PCL. O pico referente ao PEO em $19,1^\circ$ já se mostrava com pouca intensidade antes da degradação (Figura 20), desaparecendo completamente após degradação hidrolítica das blendas eletrofiadas de PCL/PEO, o que sugere que o PEO já havia saído das blendas eletrofiadas de PCL/PEO.

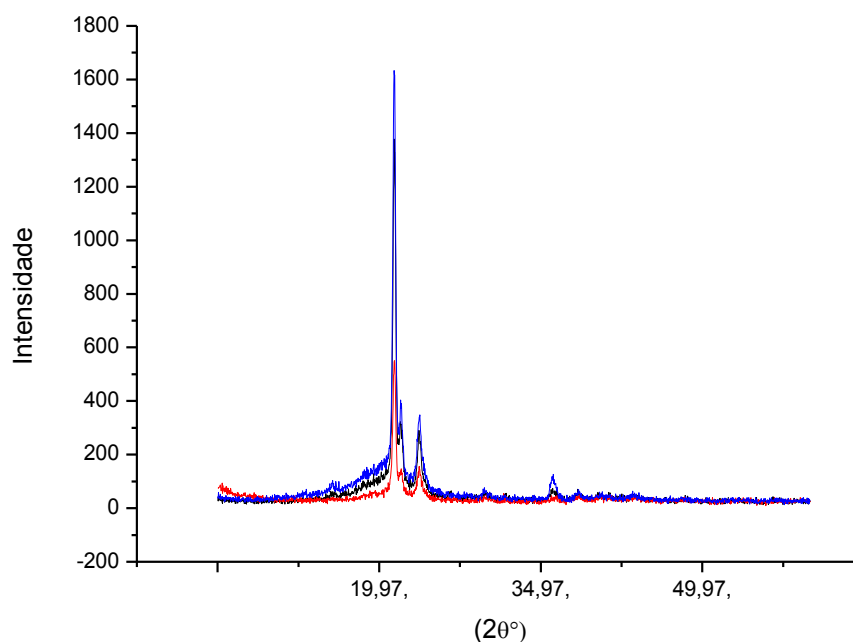
A Tabela 17 mostra os graus de cristalinidade das blendas PCL/PEO não irradiados e irradiados a 25 e 50kGy dos filmes e eletrofiação após a degradação hidrolítica. Para obtenção do grau de cristalinidade dos filmes e da eletrofiação das blendas de PCL/PEO foi feito o mesmo processo como mencionado anteriormente. Vale ressaltar que com a irradiação, a blenda não apresentou mudanças significativas no seu grau de cristalinidade.

Tabela 17. Grau de cristalinidade dos filmes e da eletrofiação das blendas de PCL/PEO não irradiadas e irradiadas a 25 e 50kGy, após degradação hidrolítica.

Dose (kGy)	PCL/PEO (Filme)	PCL/PEO (Eletrofiação)
0	$22,0 \pm 3,6$	$21,3 \pm 8,0$
25	$21,9 \pm 2,9$	$21,9 \pm 2,9$
50	$27,2 \pm 1,5$	$23,2 \pm 2,7$

Fonte: A AUTORA, 2015.

Figura 53. Difrátogramas das blendas eletrofiadas de PCL/PEO não irradiadas (preto), irradiadas a 25 (vermelho) e 50kGy (azul), após degradação hidrolítica.

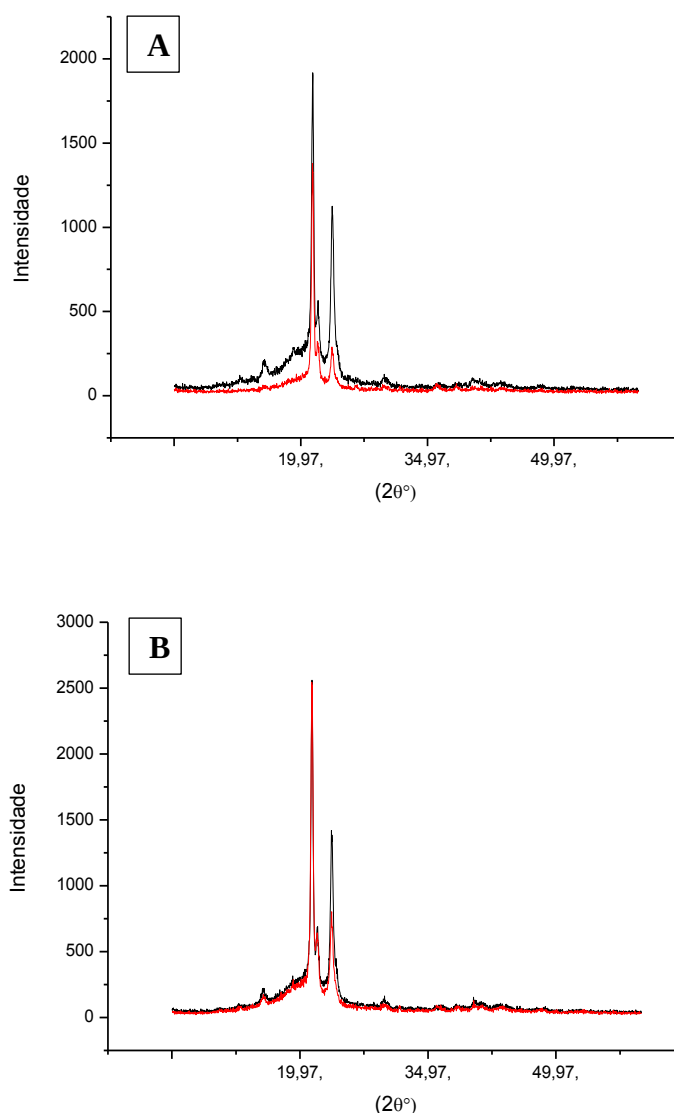


Fonte: A AUTORA, 2015.

As imagens obtidas pelos difratogramas das blendas eletrofiadas (vermelho) e filme (preto) de PCL/PEO não irradiadas e irradiadas a 50kGy podem ser vistos na Figura 54 em (A) não irradiadas e (B) irradiadas a 50kGy, ambos após degradação hidrolítica. Observaram-se os valores nos ângulos de difração ($2\theta^\circ$) em $23,8^\circ$ e $(2\theta^\circ)$ em $21,5^\circ$. O sinal que se mostrou mais intenso está localizado em $21,5^\circ$ e está associado à PCL.

O que foi possível observar foi um pico no difratograma em (A) na blenda PCL/PEO em filme, onde fica claro um pico que provavelmente é do PEO e ficou escondido, não sendo possível visualizar este pico na blenda eletrofiada PCL/PEO. No difratograma (B) da blenda irradiada a 50kGy não foi possível observar nenhuma alteração.

Figura 54. Difratogramas das blendas PCL/PEO em filme (preto) e eletrofiadas (vermelho), ambos após degradação, em (A) não irradiados e (B) irradiados a 50kGy.

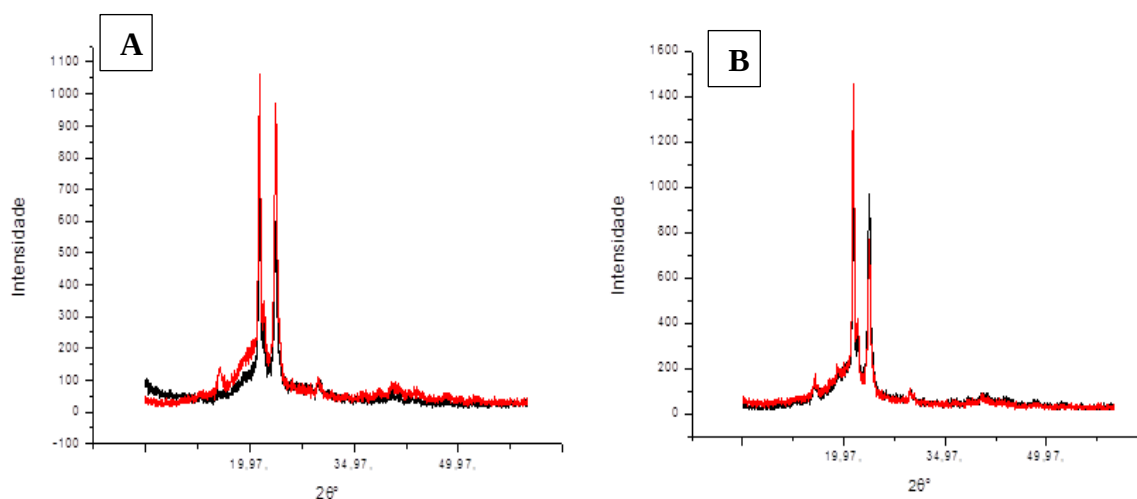


Fonte: A AUTORA, 2015.

Os filmes das blendas de PCL/PEO após 195 dias de degradação caracterizados por DR-X são apresentados a seguir. Os resultados para os filmes da blenda de PCL/PEO não irradiadas, em (A) antes (preto) e depois (vermelho) da degradação hidrolítica com saída de 10% do PEO e em (B) degradação com saída de 10% do PEO (preto) e degradação depois de um mês da saída do PEO (vermelho) podem ser vistos na Figura 55. Observaram-se os valores nos ângulos de difração ($2\theta^\circ$) em 23,8° e ($2\theta^\circ$) em 21,3°.

A Tabela 18 mostra os graus de cristalinidade das blendas de PCL/PEO não irradiados e irradiados a 25 e 50kGy antes e depois da degradação hidrolítica com saída de 10% do PEO. Para obtenção do grau de cristalinidade dos filmes das blendas de PCL/PEO foi feito o mesmo processo como mencionado anteriormente. Vale ressaltar que com a irradiação, a blenda não apresentou mudanças significativas no seu grau de cristalinidade.

Figura 55. Difratoograma dos filmes das blendas de PCL/PEO não irradiadas, em (A) antes (preto) e depois (vermelho) da degradação hidrolítica com saída de 10 % do PEO e em (B) degradação com saída de 10% do PEO (preto) e degradação depois de um mês da saída do PEO.



Fonte: A AUTORA, 2015.

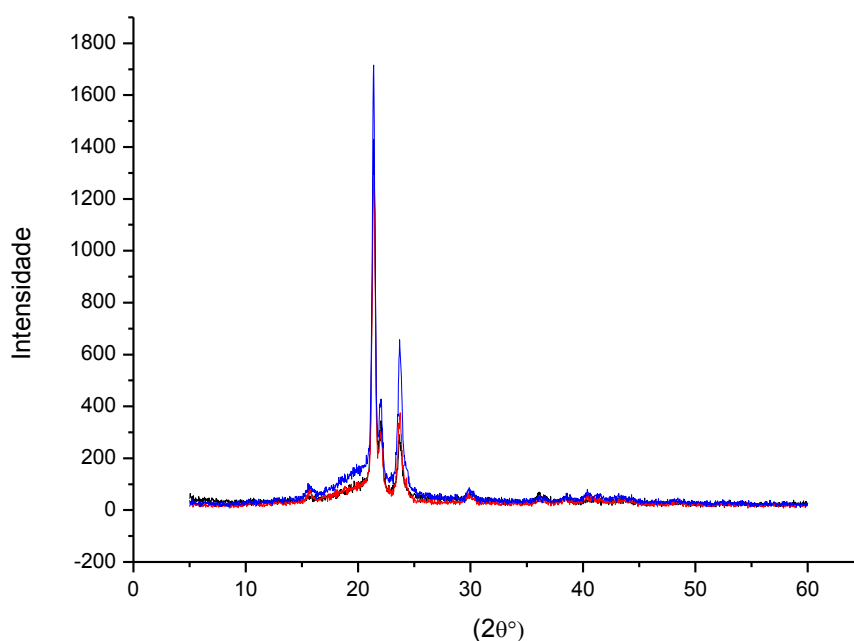
Tabela 18. Grau de cristalinidade das blendas de PCL/PEO não irradiados e irradiados a 25 e 50kGy, antes e depois de 195 dias de degradação hidrolítica .

Dose (kGy)	PCL/PEO (antes)	PCL/PEO (depois)
0	19,5 ± 1,8	22,0 ± 3,6
25	21,9 ± 2,9	21,9 ± 2,9
50	23,2 ± 2,7	27,3 ± 1,5

Fonte: A AUTORA, 2015.

Os filmes de PCL não irradiados (linha preta) e irradiados a 25kGy (linha vermelha) e 50kGy (linha azul) e após degradação hidrolítica são apresentados na Figura 56. Os dados revelam os principais picos de difração referentes ao PCL, localizados em $2\theta^\circ$ igual a $21,4^\circ$ e $23,8^\circ$ não sendo possível observar modificações na sua estrutura cristalina após degradação hidrolítica.

Figura 56. Difratomogramas da degradação dos filmes de PCL não irradiados (preto), irradiados a 25 (vermelho) e 50kGy (azul).



Fonte: A AUTORA, 2015.

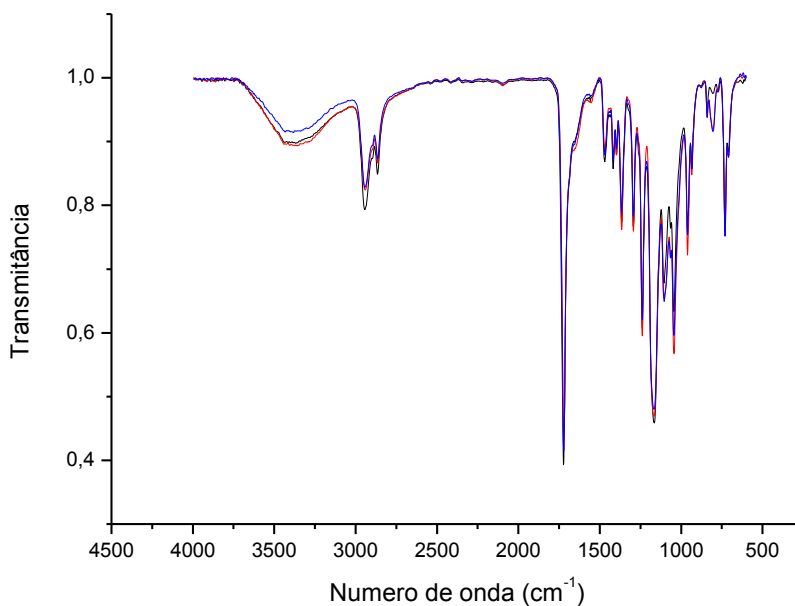
Nesta etapa, realizamos a análise de absorção no infravermelho da degradação da blenda eletrofiada de PCL/PEO na Figura 57 e da degradação da blenda filme de PCL/PEO na Figura 58. Os espectros de absorção na região do infravermelho são apresentados para as blendas PCL/PEO não irradiado (preto), irradiado a 25kGy (vermelho) e irradiado a 50kGy (azul).

Comparando o espectro de absorção no infravermelho da blenda eletrofiada de PCL/PEO com o espectro de absorção da blenda PCL/PEO em filme, podemos destacar as principais bandas de absorção. Na região em $3440\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ a banda correspondente ao grupo hidroxila -OH apareceu em ambos espectros, a banda em 2945cm^{-1} está

associada ao estiramento assimétrico do grupo CH_2 , em 2866cm^{-1} temos a banda associada ao estiramento simétrico do grupo CH_2 , as bandas fortes em 1726cm^{-1} e 1242cm^{-1} estão associadas respectivamente ao estiramento do grupo C=O e ao estiramento assimétrico do grupo C-O-C , podemos observar uma deformação angular do grupo CH_2 em 1471cm^{-1} em 1188cm^{-1} temos uma banda que corresponde ao estiramento simétrico do grupo C-O-C e na região de $733\text{-}756\text{cm}^{-1}$ temos as vibrações do CH_2 (VILAY *et al.*, 2010).

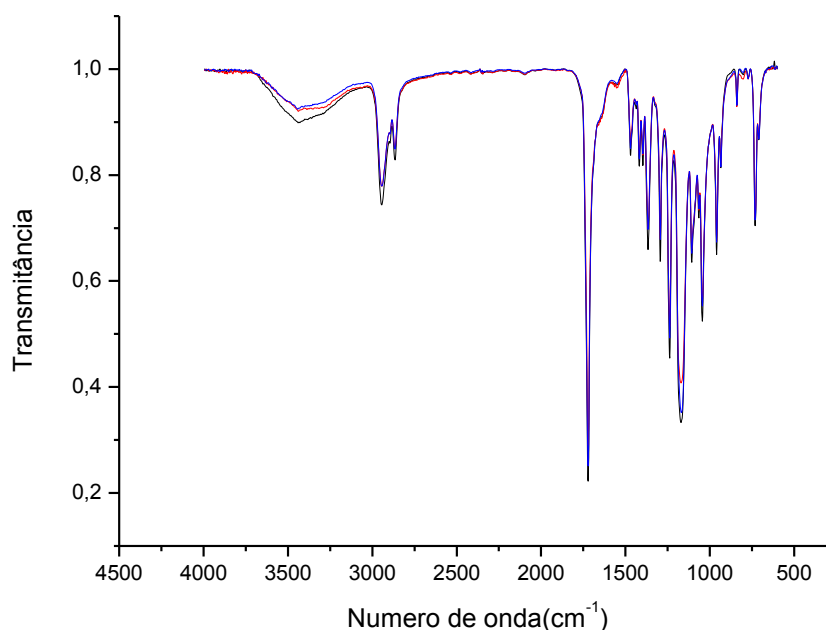
O fato dos espectros obtidos não mostrarem grandes mudanças com relação às bandas, fornece argumentos para inferir que existe uma homogeneidade das blendas PCL/PEO, tanto eletrofiada como em forma de filme, fato que já havia sido constatado antes da degradação hidrolítica para as blendas PCL/PEO (90:10).

Figura 57. FT-IR das blendas eletrofiadas PCL/PEO não irradiada (preto), irradiadas 25kGy (vermelho) e 50kGy (azul), após degradação hidrolítica.



Fonte: A AUTORA, 2015.

Figura 58. FT-IR da degradação dos filmes das blends PCL/PEO não irradiada (preto), irradiadas 25kGy (vermelho) e 50kGy (azul), todas com saída de 10% do PEO.



Fonte: A AUTORA, 2015.

A Figura 59 apresenta o espectro de FTIR para os filmes de PCL não irradiados, antes (preto) e depois da degradação hidrolítica (vermelho). Todas as bandas do espectro foram caracterizadas e foram apresentadas anteriormente. O espectro mostrou que não houve influência da degradação hidrolítica nas principais bandas do PCL.

Na região em $3440\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ apareceu uma pequena banda com um pouco mais de intensidade para o PCL degradado do que para o PCL sem degradação que correspondente ao grupo hidroxila -OH , provavelmente referente a água que deve ter ficado na amostra, o que está de acordo com o trabalho tanto para os filmes de PCL não irradiados e irradiados (MINA *et al.*, 2013).

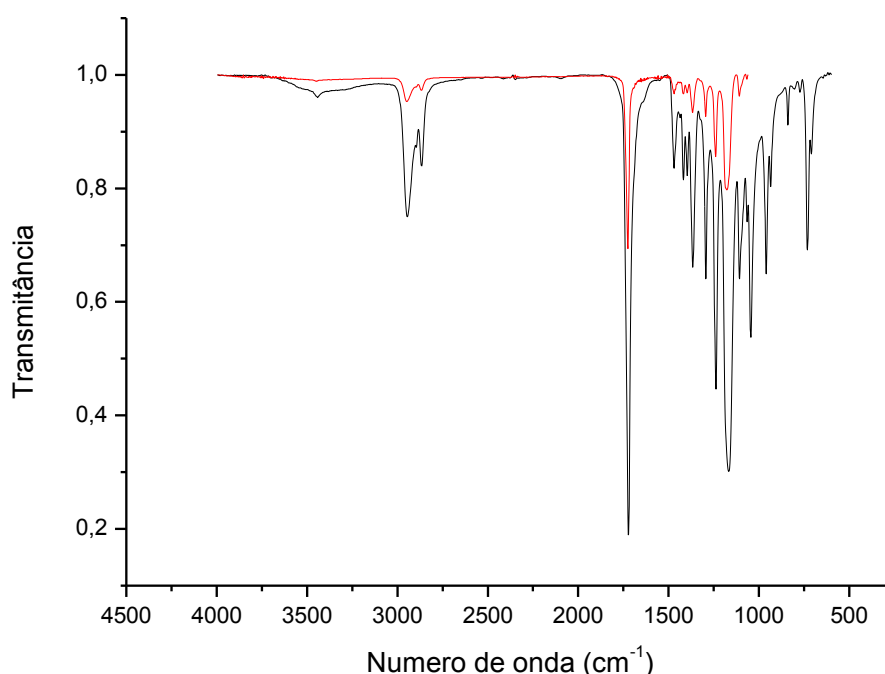
A banda em 2945cm^{-1} está associada ao estiramento assimétrico do grupo CH_2 , em 2866cm^{-1} temos a banda associada ao estiramento simétrico do grupo CH_2 (SILVA, 2009).

A banda forte em 1726cm^{-1} é característica do grupo éster, típica ao estiramento do grupo carbonila C=O , podendo ser observada tanto para o PCL não irradiado como para o PCL irradiado depois da degradação hidrolítica com mais intensidade (MINA, *et al.*, 2013).

A banda em 1242cm^{-1} está associada ao estiramento assimétrico do grupo C-O-C, podemos observar uma deformação angular simétrica no plano do grupo CH_2 em 1471cm^{-1} em 1188cm^{-1} (VILAY *et al.*, 2010).

O espectro da degradação do PCL não irradiado e irradiado a 25 e 50kGy mostrou que não houve influência significativa da irradiação gama nas principais bandas do PCL.

Figura 59. FT-IR do filme de PCL antes (preto) e depois da degradação (vermelho), não irradiados.



Fonte: A AUTORA, 2015.

A análise termogravimétrica dos filmes de PCL antes (preto) e depois (vermelho) da degradação hidrolítica e não irradiados ou irradiados a 25 e 50kGy foram realizadas em triplicata. A análise termogravimétrica mostra que a degradação térmica do PCL antes (preto) e depois (vermelho) da degradação hidrolítica ocorreu em uma única etapa. A temperatura inicial da degradação térmica para a PCL não irradiada e não degradada foi $T_i = 319^\circ\text{C}$ e a temperatura final de degradação térmica $T_f = 447^\circ\text{C}$, uma perda de massa bastante significativa (99,8%), restando apenas uma pequena parte

sólida de 0,2% após análise, como mencionado anteriormente. A temperatura inicial da degradação térmica para a PCL não irradiada, porém depois de degradada foi $T_i = 306^\circ\text{C}$ e a temperatura final de degradação térmica $T_f = 431^\circ\text{C}$, ou seja, houve uma diminuição nas temperaturas de degradação térmica após hidrólise, o que já era esperado para uma degradação de 344 dias. As temperaturas de degradação térmica para a PCL antes e depois da degradação hidrolítica e não irradiadas e irradiadas a 25 e 50kGy estão apresentadas na Tabela 19.

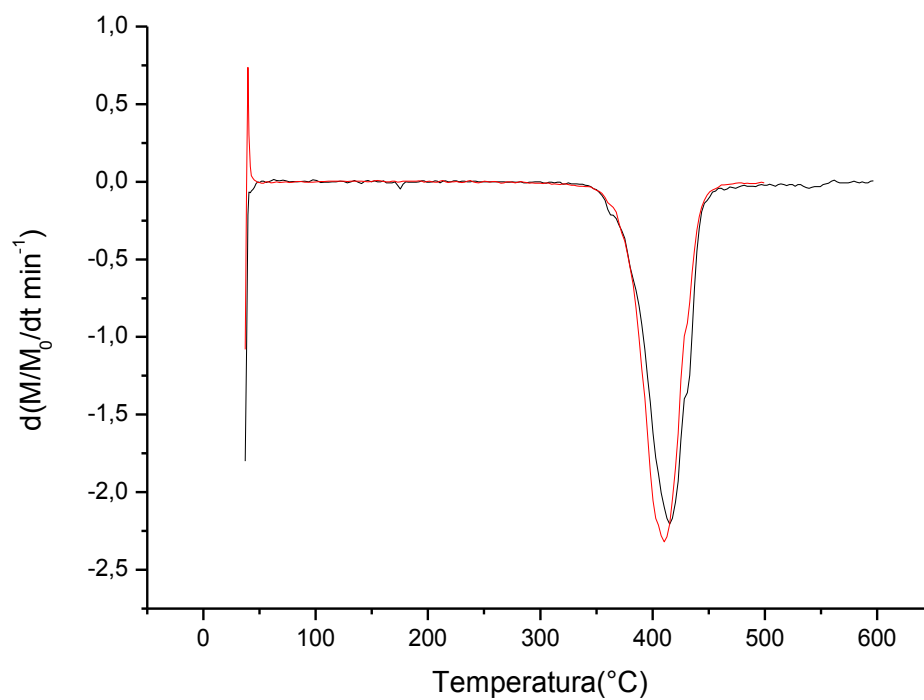
Tabela 19. Temperaturas de degradação térmica determinadas por análise termogravimétrica (TGA) para o PCL antes e depois da degradação hidrolítica, por 344 dias.

PCL (kGy)		Antes da Degradação		Depois da Degradação		
Temp	$T_i(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{máx}}(^{\circ}\text{C})$	$T_f(^{\circ}\text{C})$	$T_i(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{máx}}(^{\circ}\text{C})$	$T_f(^{\circ}\text{C})$
0	$319 \pm 7,6$	$416 \pm 1,7$	$447 \pm 1,1$	$306 \pm 4,2$	$406 \pm 2,9$	$431 \pm 3,5$
25	$326 \pm 1,1$	$416 \pm 1,7$	$446 \pm 1,1$	$336 \pm 3,4$	$406 \pm 7,3$	$436 \pm 2,8$
50	$326 \pm 4,1$	$417 \pm 0,5$	$452 \pm 0,5$	$328 \pm 2,3$	$408 \pm 5,2$	$435 \pm 8,9$

Fonte: A AUTORA, 2015.

A Figura 60 mostra o DTGA do filme de PCL antes (preto) e depois (vermelho) da degradação hidrolítica e de acordo com a (Tabela 19). Foi observada apenas uma máxima temperatura de decomposição térmica pela curva de DTGA, $T_{\text{máx}} = 406^\circ\text{C}$ para a PCL não irradiado e após hidrólise, foi possível notar que houve uma pequena diminuição de 10°C comparando com a PCL não irradiada e não degradada. Igualmente aconteceu com o PCL a 25 e 50kGy que também tiveram temperaturas de decomposição térmica de $T_{\text{máx}} = 406^\circ\text{C}$ e 408°C , respectivamente.

Figura 60. DTGA dos filmes de PCL antes (preto) e depois da degradação hidrolítica (vermelho), não irradiados.



Fonte: A AUTORA, 2015.

5. CONCLUSÕES

Foram apresentados neste trabalho o estudo realizado sobre estratégias de aceleração da degradação hidrolítica da PCL. Analisando os efeitos da irradiação gama nas propriedades da blenda PCL/PEO (90:10) e de seus componentes quando confeccionados em forma de tapetes fibrilares eletrofiados e em forma de filmes, bem como a influência do PEO no processo de aceleração da degradação hidrolítica.

Os tapetes fibrilares da blenda eletrofiada PCL/PEO apresentaram fibras em escala micrométrica, bem definida e sem pérolas. Os filmes das blendas PCL/PEO apresentaram porosidades que foram observados através de imagens do MEV. Tapetes nanofibrilares eletrofiados de PCL apresentaram nanofibras com diâmetro em torno de 76 a 99nm.

Quando o componente lixiviável (PEO) foi introduzido nas blendas, ficou evidenciado a sua influência significativa na aceleração da hidrólise, pois após sua provável saída, as blendas continuaram em processo de hidrólise. A adição de PEO aumentou o intumescimento das blendas (não irradiadas e irradiadas) e foi importante para acelerar a taxa de hidrólise, tanto das blendas eletrofiadas quanto nos filmes. Porém, não apresentou interações intermoleculares fortes o suficiente para alterar bandas de FTIR, nem seu grau de cristalinidade.

Análises da blenda PCL/PEO depois de hidrolisada foram realizadas e a degradação hidrolítica das blendas eletrofiadas PCL/PEO se mostrou muito mais rápida que a degradação hidrolítica da blenda PCL/PEO em forma de filme, certamente pela superfície de contato ser muito maior. O fenômeno de hidrólise é fortemente dependente da forma como as moléculas se arranjam na amostra. Tapetes eletrofiados dos polímeros PCL e PEO em blendas 90:10 são mais susceptíveis a degradação hidrolítica do que o arranjo das moléculas em filmes espessos. A irradiação gama teve influência marcante na degradação hidrolítica apenas nas blendas na forma de filmes.

As análises viscosimétricas mostraram que a PCL na forma de filme não sofreu cisão ou reticulação na cadeia principal do polímero após a irradiação.

As estratégias propostas nesta dissertação tiveram sucesso no tocante a indicarem processos de degradação hidrolítica da PCL de forma acelerada, potencializando esse polímero em aplicações biomédicas, como carregadores de liberação controlada de fármacos que necessitem de uma degradação hidrolítica mais

rápida. Este é um resultado que contribui não só com o desenvolvimento da ciência de polímeros, mas mostra outras estratégias para a aceleração da degradação hidrolítica da PCL, usando a radiação gama não somente para esterilização do material, mas também para acelerar a sua degradação, contribuindo para o avanço nas pesquisas na área biomédica.

6. PERSPECTIVAS

- Investigar a possibilidade de utilizar os tapetes fibrilares da blenda eletrofiada PCL/PEO como matrizes para liberação controlada de drogas.
- Fazer estudo para atingir a escala nano para os tapetes fibrilares das blendas eletrofiadas de PCL/PEO.
- .
- Estudar a estabilização radiolítica de outros polímeros biodegradáveis como PLA e PGA, empregando a metodologia desenvolvida neste trabalho.

7. REFERÊNCIAS

AIRES, A. M. M. **Biodispositivos Electrónicos implantáveis e biodegradáveis: nano/microfibras de poli (ϵ -caprolactona) (PCL)**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédica)- Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade Nova de Lisboa. 2012.

AMASS, W.; AMASS, A.; TIGUE, B. A review of biodegradable polymer: uses corrente developmensts in the synthesis and characterization og biodegradable polyesters, blends of biodegradable and recent advances in biodegradation studies.**Polymer international**, v.17, p.89-144, 1998.

ALBINI, L.T. **Solubilidade do biopolímero PCL em solventes para aplicação no processo de microencapsulação**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2012.

AQUINO, K. A. S.; ARAÚJO, E. S. Effects of a Hindered Amine Stabilizer (HAS) on Radiolytic and Thermal Stability of Poly(methyl methacrylate). **Journal of Applied Polymer Science**, V. 110, 401–407, jul. 2008.

ARAÚJO, E.S. **Degradação e estabilidade radiolítica do policarbonato**. 1993. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear) – Universidade de São Paulo – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 1993.

ALVES, S.S. **Síntese de poli(ésteres-uretanos) à base dePolióis de poli(hidroxibutirato) e Poli(caprolactona)**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas – São Paulo, 2008.

BARBANTI, S. H.; ZAVAGLIA, C.A.C.; DUEK, E.A.R. Polímeros bioreabsorvíveis na engenharia de tecidos.**Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 1, p. 13-21, 2005.

BARBANTI, S. H.; ZAVAGLIA, C.A.C.; DUEK, E.A.R.Degradação Acelerada de Suportes de Poli(ϵ -Caprolactona) e Poli(D,L-Ácido Láctico-co-Ácido Glicólico) em Meio Alcalino. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 2, p. 141-148, 2006.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H. **Polymer Handbook**. 3th ed. Wiley Interscience, New York, USA, p.VII 22 1989.

BRAZ, E.P.; GONÇALVES, N.A.; ARAUJO, P.L.B.; ARAUJO, E.S. Effects of Gamma Irradiation in Graphene/Poly(ethylene oxide) Nanocomposites. 2013 **International Nuclear Atlantic Conference – INAC**. 2013.

BITTIGER, H.; MARCHESSAULT, R.H.; NIEGISCH, W.D. Crystal Structure of Poly- ϵ -caprolactone. **Acta Crystallographica**, v.B26, 1970.

BOSWORTH, L.A.; GIBB, A.; DOWNES, S. Gamma Irradiation of Electrospun Poly(ϵ -caprolactone) Fibers Affects Material Properties but Not Cell Response. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics** 2012.

BORDES, C.; FRÉVILLE, V.; RUFFIN, E.; MAROTE, P.; GAUVRIT, J. Y.; BRIAÇON, S.; LANTÉRI, P. Determination of poly(ϵ -caprolactone) solubility parameters: Application to solvent substitution in a microencapsulation process. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 383, p.236-243, 2010.

BROIO, A. Polymer Science Part A-1. **Polymer Chemistry**, v. 27, p. 1761, 1969.

CHATANI, Y.; OKITA, Y.; TADOKORO, H.; YAMASHITA, Y. Structural studies of Polyester. III. Crystal Structure of Poly- ϵ -caprolactone. **Polymer Journal**, v. 1, n. 5, p.555-562, 1970.

CHAPIRO, A. **Radiation Chemistry of Polymeric Systems**. New York: John Wiley & Sons, 1962.

CANEVAROLO J. S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003.

CHÁVEZ, M. A. StressCracking – O matador de plásticos!. **Revista Plásticos & Negócios**, n. 3, 2006.

CHANG, J.; JALLOULI, Y.; KROUBI, M.; YUAN, X-B.; FENG, W.; KANG, C-S.; PU, P-Y.; BETBEDER, D. Characterization of endocytosis of transferrin-coated PLGA nanoparticles by the blood–brain barrier. **International Journal of Pharmaceutics**. v. 379, p. 285–292, 2009.

CRAGG, L. H.; BIGELOW, C. C. The viscosity slope constant K-ternary systems: Polymer-polymer-solvent. **Polymer Science**, v. 16, pp. 177-191, 1955.

CLEGG, D.W.; COLLYER, A.A. **Irradiation effects on polymers**. Elsevier, London.13, 1991.

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

CRUZ, M.C.P. **Influência do poli(etileno glicol) (PEG) no processo de microencapsulação da oxitetraciclina no sistema alginato/quitosana: modelamento "in vitro" da liberação oral**. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2004.

DASH, T.K.; KONKIMALLA, V.B. Poly-ε-caprolactone based formulations for drug delivery and tissue engineering: A review. **Journal of Controlled Release**. v. 158, p. 15–33, 2012.

da SILVA, L.G. **Caracterização físico química e avaliação da liberação *in-vitro* dos conjugados poli(ε-caprolactona)/tetraciclina e poli(ε-caprolactona)/ácido etilsalicílico**. 2012. Dissertação (Mestrado em Materiais para Engenharia) – Universidade Federal de Itajubá. Itajubá. 2012.

DEITZEL, J.M.; KLEINMEYER, J.D.; HIRVONEN, J.K.; BECK TAN, N.C. Controlled deposition of electrospun poly(ethylene oxide) fibers. **Polymer**. v. 42, p. 8163-8170. 2001.

DOLE, M. **The Radiation Chemistry of macromolecules**. v. 2. New York: Academic Press, 1973.

ERLANDSSON, B.; ALBERTSSON, A-C.; KARLSSON, S. Molecular weight determination in degraded oxidizable and hydrolyzable polymers giving deviation from accurate using calibration and the Mark-Houwink-Sakaruda (MHS) equation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 57, p. 15-23, 1997.

FRANCHETTI, S.M.M.; MARCONATO, J.C. Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química. Nova**, v. 29, n. 4, p. 811-816, 2006.

FREITAS, D.M.S. **Estudo do uso de nanocargas de Sulfeto de Cobre II em composições de PVC submetido à esterilização via radiação gama**. 2014. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) – Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 2014.

GUILLET, J. **Polymers Photophysis and Photo Chemistry**. New York: Cambridge University Press, 1987.

GOULAS, A. E.; RIGANAKOS, K. A., KONTOMINAS, M. G. Effect of ionizing radiation on physicochemical and mechanical properties of commercial monolayer and multilayer semirigid plastics packaging materials. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 69, p. 411–417, 2004.

HAN, C.; RAN, X.; ZHANG, K.; ZHUANG, Y.; DONG, L. Thermal and Mechanical Properties of Poly(e-caprolactone) Crosslinked with γ Radiation in the Presence of Triallyl Isocyanurate. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, p. 2676–2681, 2007.

HENRIQUES, C.; VIDINHA, R.; BOTEQUIM, D.; BORGES, J. P.; SILVA, J. A. M. C. A Systematic Study of Solution and Processing Parameters on Nanofiber Morphology

Using a New Electrospinning Apparatus. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, p. 1-11, 2008.

HEIKKILÄ, P.; A. HARLIN. Parameter study of electrospinning of polyamide-6. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 3067–3079, 2008.

HONG, S.I.; CHOI, W.Y.; CHO, S.Y.; JUNG, S.H.; SHIN, B.Y.; PARK, H.J. Mechanical properties and biodegradability of poly ϵ -caprolactone/soy protein isolate blends compatibilized by coconut oil. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 1876–1881, 2009.

HOU, Y.; CHEN, J.; SUN, P.; GAN, Z.; ZHANG, G. In situ investigations on enzymatic degradation of poly(ϵ -caprolactone). **Polymer**, v. 48, p. 6348-6353, 2007.

JURKIN, T., IRINA PUCIC'. Poly(ethylene oxide) irradiated in the solid state, melt and aqueous solution—a DSC and WAXD study. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 81, p. 1303–1308, 2012.

KOŁBUK, D.; SĄKIEWICZ, P.; K. MANIURA-WEBER, K.; FORTUNATO, G. Structure and morphology of electrospun polycaprolactone/gelatine nanofibres. **European Polymer Journal**, v. 49, p. 2052–2061, 2013.

LABET, M.; THIELEMANS, W. Synthesis of polycaprolactone: a review; **Chemical Society Reviews**, 2009.

LEE, K.S.; CHANG, Y-W. Thermal and mechanical properties of poly(ϵ -caprolactone)/polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites. **Polymer**, v. 62, p. 64–70, 2013.

LENGLET, S.; LI, S.; VERT, M. Lipase-catalysed degradation of copolymers prepared from 3-caprolactone and DL-lactide. **Polymer Degradation and Stability**. v. 94, p. 688–692, 2009.

LIU, J. Y.; RENI, L.; WEI, Q.; WU, J.L.; LIU, S.; WANG, Y.J.; Li, G.Y. Fabrication and characterization of polycaprolactone/calcium sulfate whisker composites. **Express Polymer Letters**, v. 5, n.8, p.742–752, 2011.

LI, S.; HOLLAND-GIROD, S.; VERT, M. Hydrolytic degradation of poly(DL-lactic acid) in the presence of caffeine base. *Journal of Controlled Release*. v. 40, p. 41-53, 1996.

LI, S.; GIRARD, A.; GARREAU, H.; VERT, M. Enzymatic degradation of polylactide stereocopolymers with predominant d-lactyl contents. **Polymer Degradation and Stability**, v.71, p. 61-67, 2001.

LI, S.; TENON, M.; GARREAU, H.; BRAUD, C.; VERT, M. Enzymatic degradation of stereocopolymers derived from L-, DL- and meso-lactides **Polymer Degradation and Stability**, v. 67, p. 85-90, 2000.

LI, Y-F.; RUBERT, M.; ASLAN, H.; YU, Y.; HOWARD, K.A.; DONG, M.; BESENBACHER, F.; CHEN, M. Ultraporous interweaving electrospun microfibers from PCL–PEO binary blends and their inflammatory responses. **Nanoscale**, v. 6, p. 3392–3402, 2014.

MANSUR, C.R.E.; GONZÁLEZ, G.; LUCAS, E.F. Estudo de Soluções Aquosas de Copolímeros em Bloco de Poli(Óxido de Etileno)-Poli(Óxido de Propileno) Utilizando Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, n. 2, p. 45-53, 1999.

MINA, J.H.; OTERO, S.A.; BOLAÑOS, C.A.; TORO, E.F. preparación y caracterización físico-química y térmica de mezclas Binarias de resina mopa-mopa (*elaegia pastoensis mora*) y Policaprolactona (pcl). **Rev. LatinAm. Metal. Mat.** v. 32(2), p. 176-184, 2013.

MALCOLM, S. **Polymer Chemistry: An Introduction**. 3^a ed. New York, 1999.

MIKOS, A.G.; SARAQUINOS, G.; LEITE, S.M.; VACANTI, J.P.; LANGER, R. Laminated three-dimensional biodegradable foams for use in tissue engineering. **Biomaterials**, v. 14, n. 5, 1993.

MO, X.M.; XU, C.Y.; KOTAKIB, M.; RAMAKRISHNA, S. Electrospun P(LLA-CL) nanofiber: a biomimetic extracellular matrix for smooth muscle cell and endothelial cell proliferation. **Biomaterials**, v. 25, p. 1883–1890, 2004.

MURPHY, C.A.; CAMERON, J. A.; HUANG, S.J.; VINOPAL, R.T. Fusarium Polycaprolactone Depolymerase Is Cutinase. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 62, n. 2, p. 456–460, 1996.

NARKIS, M.; SIBONY-CHAOUAT, S.; SIEGMANN, A.; SHKOLNIKT, S.; J. P. BELL. Irradiation effects on polycaprolactone. **Polymer**, v.26, p. 50-54, 1985.

NIEN, Y-H.; SHIH, C-Y.; YANG, C-Y.; LU, C-J.; YE, Q-X. Preparation and characterization of electrospun polycaprolactone/polyethylene oxide membranes. **J Polym Res**, 20:166, 2013.

PANZARINI, L.C.G.A. **Efeito da radiação ionizante no Poli(cloreto de vinila) nacional**. 1996. 111f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – IPEN autarquia associada a Universidade de São Paulo, São Paulo. 1996.

PHAM, Q.P.; SHARMA, U.; MIKOS, A.G. Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: a review. **Tissue Engineering**, v. 12, n. 5, p.1197-211, 2006.

PEREIRA, A.G.B. **Blendas de poli(óxido de etileno) com diferentes amidos : avaliação da miscibilidade e da velocidade de crescimento de esferulitos**. 2008. Dissertação (Mestre em Química) – Universidade Estadual de Maringá. Maringá. 2008.

PEREIRA, I.H.L. **Síntese e avaliação preliminar de citotoxicidade de polímeros injetáveis fotopolimerizáveis e biodegradáveis**. 2009. Dissertação (Mestre em

Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2009.

PILAR, M.D.S.C. **Estudo da biodegradação da blenda poli (ϵ -caprolactona)/amido modificado/proteína isolada de soja em diferentes solos:** caracterização dos produtos formados e avaliação da toxicidade. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2010.

PLIVELIC, T.S.; CASSU, S.N.; GONÇALVES, M.C.; TORRIANI, I.L. Experiências Simultâneas de Espalhamento de Raios X e Calorimetria Diferencial de Varredura (SAXS/WAXD/DSC) com Resolução Temporal Utilizando Radiação Síncrotron. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n° 3, p. 199-206, 2005.

POLETTI, F. **Estudo físico-químico de micropartículas compostas por P(HB-HV) e por blendas de P(HB-HV) e PCL contendo fármacos-modelo lipofílicos ionizáveis.** 2006. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Faculdade de Farmácia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2006.

POWELL, G. M., **Handbook of Water-Soluble Gums and Resins - Polyethylene Glycol**, Mc-Graw Hill Book Co., New York, c. 18, 1980.

QUENTAL, A.C.; CARVALHO, F.P.; TADA, E.S.; FELISBERTI, M.I. Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 438 – 446, 2010.

RABELLO, M. S.; WHITE, J. Fotodegradação do polipropileno. Um processo essencialmente heterogêneo. **Polímeros: ciência e tecnologia**, p. 47-56, 1997.

RAHMAN, M.A.; KHAN, M.A.; TAREQ, S.M. Preparation and Characterization of Polyethylene Oxide (PEO)/Gelatin Blend for Biomedical Application: Effect of Gamma Radiation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 117, p. 2075–2082, 2010.

ROSA, D.S.; PÂNTANO, F.R. **Biodegradação: um ensaio com polímeros**. Editora Universitária São Francisco, 1, 112, 2003.

RULAND, W. X-ray determination of crystallinity and diffuse disorder scattering, **Acta Crystallogr**, 14, 1180, 1961.

SANTOS, R. D. **Produção enzimática de poli(ε-caprolactona) em dióxido de carbono supercrítico**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2011.

SABINO, M. A. Oxidation of polycaprolactone to induce compatibility with other degradable polyesters. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92 n. 6, p. 986-996, 2007.

SENEDESE, A.L.C. **Estruturação tridimensional de scaffolds de policaprolactona via manufatura aditiva**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas, 2011.

SERRANO, M.C.; PAGANIA, R.; VALLET-REGÍ, M.; PEÑA, J.; RAMILA, A.; IZQUIERDO, I.; PORTOLÉS, M.T. In vitro biocompatibility assessment of poly(ε-caprolactone) films using L929 mouse fibroblasts. **Biomaterials**, v. 25, p. 5603–5611, 2004.

SHANG, S.; LING, M. T. K.; WOO, L. Radiation Sterilization Compatibility of Medical Packaging Materials. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 4, p. 60-64, 1998.

SIGMA-ALDRICH. Disponível em: www.sigmaaldrich.com. Acesso em: 20 de fevereiro de 2013.

SPINKS, J.W.T.; WOODS, R.J. **An Introduction to Radiation Chemistry**, Third Edition, New York, Toronto: John-Wiley and Sons, 1990.

SILVA, L. F.; GOMEZ, J.G.C.; ROCHA, R. C. S., TACIRO, M. K.; PRADELLA, J.G. C. Produção biotecnológica de poli-hidroxicaprolactatos para a geração de polímeros biodegradáveis no Brasil. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1732-1743, 2007.

SILVA, I.; FREIRE, O.J. A descoberta do efeito Compton: De uma abordagem semiclássica a uma abordagem quântica. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 36, n. 1, 1601, 2014.

SISSON, A.L., DUYGU E., LENDLEIN, A. The contemporary role of ϵ -caprolactone chemistry to create advanced polymer architectures. **Polymer**, v.54, p. 4333-4350, 2013.

SINGH, R.P.; PANDEY, J.K.; RUTOT, D.; DEGE´E, P.; DUBOIS, P. Biodegradation of poly(ϵ -caprolactone)/starch blends and composites in composting and culture environments: the effect of compatibilization on the inherent biodegradability of the host polymer. **Carbohydrate Research**, v. 338, p. 1759-1769, 2003.

SILVA, E.C.S.V. **Síntese, caracterização e estudo das propriedades biocompatíveis do poli(ϵ -caprolactona) com topologia estrela**. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências de Materiais para Engenharia) - Universidade Federal de Itajubá. Minas Gerais, 2009.

SILVA, F. F.; AQUINO, K. A. S.; ARAÚJO, E. S.; Effects of gamma irradiation on poly(vinyl chloride)/polystyrene blends: investigation of radiolytic stabilization and miscibility of the mixture. **Polymer Degradation and Stability**. v. 93, p. 2199-203, 2008.

SINHA, V.R.; BANSAL, K.; KAUSHIK, R.; KUMRIA, R. TREHAN, A. Poly- ϵ -caprolactone microspheres and nanospheres: an overview. **International Journal of Pharmaceutics**. v. 278, p. 1-23, 2004.

SIVALINGAM, G.; MADRAS, G. Thermal degradation of binary physical mixtures and copolymers of poly(3-caprolactone), poly(D, L-lactide), poly(glycolide). **Polymer Degradation and Stability**, v. 84, p. 393-398, 2004.

SOLOMÃO, Z. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos de Poli(ε-caprolactona)(PCL) e Beta-Fosfato Tricálcico (Beta-TCP) para uso em biomateriais.** 2011.Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas.Campinas, 2011.

SOLANO, M.R.C. **Fabricação de dispositivos porosos de Policaprolactona e Ibuprofeno por sinterização seletiva a laser para aplicações em regeneração óssea.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2013.

SUBBIAH, T.; BHAT, G. S.; TOCK, R. W.; PARAMESWARAN, S.; RAMKUMAR, S.S.Electrospinning of Nanofibers.**Journal of Applied Polymer Science**, v. 96, p. 557–569, 2005.

SUN, H.; MEI, L.; CUNXIAN SONG, C.; CUI, X.; WANG, P. The in vivo degradation, absorption and excretion of PCL-based implant. **Biomaterials**, v. 27, p. 1735–1740, 2006.

SKIENS, W. E., Sterilizing *radiation* effects on selected polymersRadiat. **Physical Chemistry**. v. 15, p. 47-57, 1980.

TAUHATA, L.; SALATI, I.P.A.; PRINZIO, R. Di.;PRINZIO, M.A.R.R.Di. **Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos.**Rio de Janeiro: IRD/CNEN, 2003.

THOMAS, D.A.; SPERLING, L.H. Interpenetrating Polymer Networks. In: PAUL, D.R.; NEWMAN, S. (Ed). **Polymer Blends**. New York: Academic Press, inc. (London) Ltd. p. 2-31, 1978.

ULTRACKI, L.A.; FAVIS, B.D. Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology. In: CHEREMISINOFF, N.P. (Ed). **Handbook of Polymer Science and Technology**. New York: Hanser Publishers. p. 1-27, 1989.

VERT, M.; LI, S.M.; SPENLEHAUER, G.; GUERIN, P. Bioresorbability and biocompatibility of aliphatic polyesters. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**. v. 3, p. 432-446, 1992.

VILAY, V.; MARIATTI, M.; AHMAD, Z.; PASOMSOUK, K.; TODO, M. Improvement of microstructures and properties of biodegradable PLLA and PCL blends compatibilized with a triblock copolymer. **Materials Science and Engineering A**. v. 527, p. 6930-6937, 2010.

ZHAO, L.; HE, Y.; INOUE, Y. Quantitative Analysis of Compositional Distribution in Biodegradable Poly(ethylene oxide)/Poly(3-hydroxybutyrate) Blend Film with Compositional Gradient by FT-IR Microspectroscopy. **Macromolecular Chemistry and Physics**. v. 206, p. 841–849, 2005.

WESSLER, K. **Sistemas de p(3HB) e p(3HB-co-3HV) com policaprolactona-triol: comportamento de fases, reologia, propriedades mecânicas e processabilidade**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade do Estado de Santa Catarina. Joinville, 2007.

WOODRUFF, M.A.; HUTMACHER, D. W. The return of a forgotten polymer—Polycaprolactone in the 21st century, **Progress in Polymer Science**.v. 35, p. 1217–1256, 2010.

WU, C.-S. A comparison of the structure, thermal properties, and biodegradability of polycaprolactone/chitosan and acrylic acid grafted polycaprolactone/chitosan. **Polymer**, v. 46, p. 147–155, 2005.

WU, C.-S. Performance of an Acrylic Acid Grafted Polycaprolactone/Starch Composite: Characterization and Mechanical Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, p. 2888–2895, 2003.

WU, L.; DING, J. In vitro degradation of three-dimensional porous poly(d,l-lactide-coglycolide) scaffolds for tissue engineering. **Biomaterials**, v.25, p. 5821–5830, 2004.

WONGSASULAK, S.; KIT, K.M.; MCCLEMENTS, D.J.; YOOVIDHYA, T.; WEISS, J. The effect of solution properties on the morphology of ultrafine electrospun egg albumene PEO composite fibers. **Polymer**, v. 48, p. 448 – 457, 2007.

APÊNDICE A

Resultado dos valores usados nos cálculos e as equações das retas para os filmes de PCL não irradiados e irradiados a 25 e 50kGy.

PCL 0kGy					
Massa inicial:	98,9025461				93,34503952
Massa final:	5,55750658				
Temperatura (°C)	Temperatura (K)	Massa	X	1/T (K)	log(-log(1-X))
393,74730	666,89730	93,38894	0,05907	0,00150	-1,57772
403,44007	676,59007	86,08428	0,13732	0,00148	-1,19280
408,58936	681,73936	78,74451	0,21595	0,00147	-0,97610
412,22415	685,37415	71,01844	0,29872	0,00146	-0,81217
415,70749	688,85749	63,29236	0,38149	0,00145	-0,68058
419,19083	692,34083	54,75856	0,47291	0,00144	-0,55577
422,67417	695,82417	46,22476	0,56433	0,00144	-0,44268
426,15751	699,30751	36,84811	0,66479	0,00143	-0,32360
431,45824	704,60824	24,66198	0,79533	0,00142	-0,16181
435,85028	709,00028	14,09131	0,90858	0,00141	0,01659
Equação da Reta: $Y = -17532 x + 24,748$ $R^2=0,9964$					

Fonte: A AUTORA, 2015.

PCL 25 kGy					
Massa inicial:	99,3239684				95,69798069
Massa final:	3,62598771				
Temperatura (°C)	Temperatura (K)	Massa	X	1/T (K)	log(-log(1-X))
366,48637	639,63637	96,19842	0,03266	0,00156	-1,84100
386,78061	659,93061	88,36699	0,11450	0,00152	-1,27729
396,92774	670,07774	78,21773	0,22055	0,00149	-0,96572
405,25746	678,40746	68,45478	0,32257	0,00147	-0,77177
412,07270	685,22270	57,91923	0,43266	0,00146	-0,60879
415,40459	688,55459	48,54258	0,53064	0,00145	-0,48347
420,40242	693,55242	38,77963	0,63266	0,00144	-0,36158
423,88576	697,03576	29,40299	0,73064	0,00143	-0,24438
428,88360	702,03360	20,02634	0,82862	0,00142	-0,11574
433,88144	707,03144	11,03600	0,92257	0,00141	0,04575
Equação da Reta: $Y = -12542 x + 17,739$ $R^2=0,9979$					

Fonte: A AUTORA, 2015.

PCL 50kGy					
massa inicial:	99,32398				94,53908497
massa final:	4,78490				
Temperatura (°C)	Temperatura (K)	Massa	X	1/T (K)	log(-log(1-X))
383,29727	656,44727	92,26514	0,07467	0,00152	-1,47235
390,11251	663,26251	84,85514	0,15305	0,00151	-1,14182
398,59368	671,74368	77,05882	0,23551	0,00149	-0,93319
403,59152	676,74152	66,48815	0,34733	0,00148	-0,73212
408,58936	681,73936	57,14662	0,44614	0,00147	-0,59075
415,10169	688,25169	47,76997	0,54532	0,00145	-0,46560
420,40242	693,55242	39,16594	0,63633	0,00144	-0,35725
423,88576	697,03576	29,40299	0,73960	0,00143	-0,23332
428,88360	702,03360	20,09658	0,83804	0,00142	-0,10205
433,88144	707,03144	12,61633	0,91716	0,00141	0,03414
Equação da Reta: $Y = -13146 x + 18,637$ $R^2=0,9918$					

Fonte: A AUTORA, 2015.

APÊNDICE B

Resultado do tempo de efluxo, viscosidades e massa molar viscosimétrica média(calculada pela equação de Solom-Ciuta) das soluções do PCL não irradiado e irradiado 25 e 50kGy, com concentração de 0,6%.

PCL - 45k não irradiado						
Solvente Clorofórmio	T. de efluxo (s)	η_{rel}	η_{esp}	η_{red} (dL/g)	$[\eta]$ (dL/g)	Mv (g/mol)
132,85	217,1	1,63	0,63	1,05	0,89	43035,95
132,85	211,48	1,59	0,59	0,98	0,84	40046,54
132,85	211,91	1,59	0,59	0,99	0,84	40275,72
Mv Média:						41119,40

Desvio Padrão: 1663,73

Fonte: A AUTORA, 2015.

PCL - 45k irradiado 25kGy						
Solvente Clorofórmio	T. de efluxo (s)	η_{rel}	η_{esp}	η_{red} (dL/g)	$[\eta]$ (dL/g)	Mv (g/mol)
132,85	212,4	1,59	0,59	0,99	0,84	40536,80
132,85	221,2	1,66	0,66	1,10	0,92	45208,18
132,85	205,61	1,55	0,55	0,91	0,78	36910,84
Mv Média:						40885,27

Desvio Padrão: 4159,63

Fonte: A AUTORA, 2015.

PCL - 45k irradiado 50kGy						
Solvente Clorofórmio	T. de efluxo (s)	η_{rel}	η_{esp}	η_{red} (dL/g)	$[\eta]$ (dL/g)	Mv (g/mol)
132,85	202,85	1,52	0,53	0,88	0,75	35432,32
132,85	217,37	1,63	0,63	1,06	0,89	43179,23
132,85	210,99	1,58	0,58	0,98	0,83	39785,28
Mv Média:						39465,61

Desvio Padrão: 3883,33

Fonte: A AUTORA, 2015.