



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

MARCOS VINÍCIUS DA SILVA PAULA

AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA IRRADIAÇÃO GAMA EM FILMES DE
NANOCOMPÓSITOS DA POLICAPROLACTONA

Recife

2018

MARCOS VINÍCIUS DA SILVA PAULA

**AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA IRRADIAÇÃO GAMA EM FILMES DE
NANOCOMPÓSITOS DA POLICAPROLACTONA**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência de Materiais, a partir de bolsa de estudo financiada pela FACEPE.

Área de concentração: Materiais Poliméricos

Orientador: Prof. Dr. Severino Alves Junior

Recife

2018

Catalogação na fonte
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB4-2068

P324a Paula, Marcos Vinícius da Silva
Avaliação dos efeitos da irradiação gama em filmes de nanocompósitos da policaprolactona / Marcos Vinícius da Silva Paula. – 2018.
113 f.: il., fig., tab.

Orientador: Severino Alves Júnior
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais. Recife, 2018.
Inclui referências.

1. Policaprolactona. 2. Nanocompósitos. 3. Irradiação gama. 4. Propriedades térmicas. I. Alves Júnior, Severino (orientador). II. Título.

620.192

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2019-62

MARCOS VINÍCIUS DA SILVA PAULA

***AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA IRRADIAÇÃO GAMA EM FILMES DE
NANOCOMPÓSITOS DA POLICAPROLACTONA***

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 10/10/2018.

BANCA EXAMINADORA

Profº. Dr. Severino Alves Júnior (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof.^a Dr. Ricardo Oliveira da Silva (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Rogério Tavares Ribeiro (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

A Deus pela existência;

A minha família pela presença e suporte.

A FACEPE pelo suporte financeiro.

Ao meu orientador prof. Severino Junior pela oportunidade, atenção e orientação ao longo deste trabalho.

Aos professores Elmo Araújo, Gloria Vinhas, Yeda Medeiros, Eduardo Falcão, Rosa Souto-Maior, Fausthon Fred, Helen Khoury, Marcelo Rodrigues pelas discussões e a pronta disponibilidade para contribuir com o andamento deste trabalho.

Ao Laboratório de materiais poliméricos e caracterização pela realização das análises de DSC e propriedades mecânicas nas pessoas das professoras Gloria Vinhas, Yeda Medeiros e os alunos Ivo Diego, Salim Arruda, Michelle Felix e Sônia Maria.

Aos Alunos do BSTR (Yago, Roberta, Leandro,IVALDO, Cícero, Leonis, Cecília, Leonel, Janine, Guilherme, Rodrigo, Ohanna, Amanda) pela convivência e companheirismo.

A Eliete, Elaine e Elias (Central analítica – UFPE) e Sergio (DF-UFPE).

A FACEPE pela concessão da bolsa para realização do curso.

RESUMO

A policaprolactona (PCL) é um polímero termoplástico, sintético. Sendo um polímero comercialmente disponível, biocompatível, biodegradável e com baixa temperatura de cristalização e fusão. Entretanto a PCL não possui propriedades termomecânicas adequadas para determinadas aplicações, o que pode vir a ser melhorado após a adição de nanopartículas (NPs) produzindo nanocompósitos (NCs) de matriz polimérica. Visando aplicações biomédicas e o setor de embalagem de alimentos nanopartículas de ZnO (ZnO NPs) e a sílica mesoporosa (MCM-48 NPs) em dimensões nanométricas podem ser adicionadas com o intuito de melhorar as propriedades da PCL. Contudo para tal utilização esses materiais necessitam serem esterilizados, a qual tem como prática comum, a exposição à irradiação gama na dose de 25 kGy. Sendo necessário avaliar os efeitos da exposição a irradiação sobre as propriedades dos materiais obtidos. Assim esta pesquisa teve como meta avaliar os efeitos da irradiação gama em filmes de nanocompósitos formados: pela PCL com ZnO NPs (PCL/ZnO NCs) e pela PCL com MCM-48 NPs (PCL/MCM-48). Visando uma maior dispersabilidade de MCM-48 NPs na matriz de PCL, foram avaliados também os NCs formados pela modificação superficial das MCM-48 NPs com poli(vinil álcool)(PCL/MCM-48-PVA) e 3-(aminopropil)triétoxissilano (PCL/MCM-48-NH₂). Os filmes obtidos pelo método de evaporação do solvente e expostos a irradiação gama na dose de 25 kGy, sendo avaliados por técnicas experimentais como espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água. Para os filmes de PCL/ZnO NCs imagens de microscopia eletrônica de varredura e transmissão revelaram que agregados de ZnO NPs foram dispersos aleatoriamente na matriz polimérica. Os espectros de FT-IR demonstraram que a irradiação gama na dose de 25 kGy não causou alterações estruturais nas cadeias poliméricas. Os resultados de DRX mostraram que a irradiação gama não criou novas simetrias cristalinas nos NCs. A adição de ZnO NPs na matriz de PCL diminuiu a estabilidade térmica das amostras irradiadas e não irradiadas. Medidas de DSC revelaram que a cristalinidade dos filmes de PCL e PCL/ZnO NCs apresentou pequenas variações em todas as amostras antes e após a exposição à irradiação gama. Enquanto que os filmes de PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA, PCL/MCM-48-NH₂, possuíram espessuras médias de: 0,15; 0,15 e 0,16 mm, respectivamente. As imagens obtidas por MEV e MET revelaram a presença de agregados de NPs dispersos randomicamente na matriz de PCL. As amostras irradiadas na dose de 25 kGy apresentaram o mesmo comportamento espectral na região do infravermelho que as amostras não irradiadas, o que é indicativo da manutenção da estrutura química da PCL. O mesmo comportamento foi observado nos difratogramas das amostras irradiadas, indicando a manutenção do caráter semicristalino da PCL. O ensaio de DSC evidenciou variações marginais no percentual de cristalinidade para a maioria dos filmes avaliados. Sugerindo que a irradiação gama a 25 kGy é um método bem-sucedido para a esterilização dos filmes de NCs avaliados sem causar maiores alterações nas propriedades dos materiais.

Palavras-chave: Policaprolactona. Nanocompósitos. Irradiação Gama. Propriedades Térmicas.

ABSTRACT

Polycaprolactone (PCL) is a synthetic thermoplastic polymer. Being a commercially available, biocompatible, biodegradable and low temperature crystallization and melting polymer. However, PCL does not have adequate thermomechanical properties for certain applications, which can be improved after the addition of nanoparticles (NPs) producing polymer matrix nanocomposites (NCs). Aiming at biomedical applications and the food packaging sector, nanoparticles of ZnO (ZnO NPs) and mesoporous silica (MCM-48 NPs) in nanometric dimensions can be added in order to improve the properties of PCL. However for such use such materials need to be sterilized, which has as a common practice exposure to gamma irradiation at a dose of 25 kGy. It is necessary to evaluate the effects of irradiation exposure on the properties of the obtained materials. This study aimed to evaluate the effects of gamma irradiation on nanocomposite films: PCL with ZnO NPs (PCL/ZnO NCs) and PCL with MCM-48 NPs (PCL/MCM-48). In order to obtain a higher dispersibility of MCM-48 NPs in the PCL matrix, the NCs formed by the surface modification of MCM-48 NPs with poly (vinyl alcohol) (PCL / MCM-48-PVA) and 3- (aminopropyl) triethoxysilane (PCL / MCM-48-NH₂). The films obtained by the solvent evaporation method were exposed to gamma irradiation at a dose of 25 kGy and were evaluated by experimental techniques such as Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), mechanical properties and water vapor permeability. For the PCL/ZnO NCs films scanning and transmission electron microscopy images revealed that ZnO NPs aggregates were randomly dispersed in the polymer matrix. FT-IR spectra demonstrated that gamma irradiation at the 25 kGy dose did not cause structural changes in the polymer chains. The XRD results showed that gamma irradiation did not create new crystalline symmetries in the NCs. The addition of ZnO NPs in the PCL matrix decreased the thermal stability of irradiated and non-irradiated samples. DSC measurements revealed that the crystallinity of the PCL and PCL/ZnO NCs films showed small variations in all samples before and after exposure to gamma irradiation. While the PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA, PCL/MCM-48-NH₂ films had average thicknesses of: 0.15; 0.15 and 0.16 mm, respectively. The images obtained by MEV and MET revealed the presence of aggregates of NPs randomly dispersed in the PCL matrix. The samples irradiated at the dose of 25 kGy presented the same spectral behavior in the infrared region as the non-irradiated samples, which is indicative of the maintenance of the chemical structure of PCL. The same behavior was observed in the diffractograms of the irradiated samples, indicating the maintenance of the semi-crystalline character of PCL. The DSC test showed marginal variations in the percentage of crystallinity for most films evaluated. We suggest that gamma irradiation at 25 kGy is a successful method for the sterilization of NC films evaluated without causing major changes in material properties.

Keywords: Polycaprolactone. Nanocomposites. Gamma Irradiation. Thermal Properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Unidades repetida polimérica a, b, e c.....	17
Figura 2 -	Reação de compostos mono (a) e difuncionais (b).....	18
Figura 3 -	Penetração radiação UV e radiação ionizante.....	19
Figura 4 -	Desintegração do ^{60}Co	20
Figura 5 -	Formação de quebra de cadeias (v) e formação de ligações cruzadas (III e IV) entre as cadeias de PVC expostas à irradiação gama.....	22
Figura 6 -	Formação de ligações cruzadas entre as cadeias de polietileno irradiadas com feixe de elétrons.....	23
Figura 7 -	Degradação radiolítica de um polímero em presença de oxigênio.....	24
Figura 8 -	Mecanismo de ação do Tinuvin P na estabilização do PVC.....	27
Figura 9 -	Estrutura de alguns HALS disponíveis para estabilização de polímeros.....	28
Figura 10 -	Mecanismo de ação para os HALS.....	29
Figura 11 -	Estrutura da policaprolactona.....	30
Figura 12 -	Estruturas feitas a partir da PCL.....	31
Figura 13 -	Obtenção da policaprolactona por policondensação.....	32
Figura 14 -	Polimerização da ϵ -caprolactona por abertura de anel.....	32
Figura 15 -	Mecanismo de ativação do catalisador.....	33
Figura 16 -	Polimerização por abertura de anel da policaprolactona via coordenação-inserção.....	33
Figura 17 -	(a) degradação da PCL via hidrólise e sua eliminação através do ciclo do ácido cítrico, (b) degradação da região amorfa e cristalina da PCL.....	34
Figura 18 -	Efeitos da dose de irradiação gama sobre a massa molar ponderal média de fibras eletrofiadas de PCL.....	35
Figura 19 -	Espectros de absorção na região do infravermelho para fibras eletrofiadas de PCL antes e após a irradiação em 45 kGy.....	35
Figura 20 -	Estrutura cristalina para o ZnO: (a) sal de rocha, (b) blenda de zinco, (c) wurtzita.....	37
Figura 21 -	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para NCs de PLA contendo ZnO não tratado (a,b) e ZnO tratado (c,d).....	38

Figura 22 -	Espectros de FT-IR para membrans de PCL/ZnO, com diferentes terores de ZnO NPs.....	39
Figura 23 -	Representação da interação ente ZnO NPs e a PCL.....	39
Figura 24 -	Difratogramas para: ZnO NPs, membranas eletrofiadas de PCL e PCL/ZnO.....	40
Figura 25 -	Curvas de tensão x deformação para membranas eletrofiadas de PCL e PCL/ZnO.....	41
Figura 26 -	Representação da modificação da superfície de nanopartículas de ZnO e obtenção dos filmes de NCs com a PCL utilizando as NPs modificada.....	42
Figura 27 -	Espectros de FT-IR para filmes de (a) PCL, (b) PCL/ZnO-PVA 2%, (c) PCL/ZnO-PVA 4%, (d) PCL/ZnO-PVA 6%.....	43
Figura 28 -	Difratogramas para filmes de (a) PCL, (b) PCL/ZnO-PVA 2%, (c) PCL/ZnO-PVA 4%, (d) PCL/ZnO-PVA 6%, (f) ZnO Npsmodificadas com PVA.....	44
Figura 29 -	Curvas de TGA para (a) PCL, (b) PCL/ZnO-PVA 2%, (c) PCL/ZnO- PVA 4%, (d) PCL/ZnO-PVA 6%.....	45
Figura 30 -	Imagens de MET para PCL/ZnO-PVA 6% (a e b) e ZnO NPs modificadas com PVA (c e d).....	45
Figura 31 -	Imagens de TEM para: ZnO NPs modificadas com vitamina B1 (a,b, c) e PCL/ZnO VB 4% (d, e,f).....	46
Figura 32 -	Diferentes morfologias de ZnO NPs utilizadas para obtenção de nanocompósitos com a PCL.....	47
Figura 33 -	Imagens de MEV para os nanocompósitos obtidos entre a PCL e ZnO NPs.....	48
Figura 34 -	Estrutura trimensional da MCM-48 com seus grupos silanóis a direita.....	49
Figura 35 -	Imagens TEM para nanopartículas de MCM-48 calcinada com diferentes quantidades de F127.....	50
Figura 36 -	Curvas de TGA para PMMA e nanocompósitos de PMMA com as diferentes estruturas da sílica mesoporosa, obtidos por polimerização por emulsão <i>in situ</i>	51
Figura 37 -	Curvas de TGA para PVA e PVA/TiO ₂	51

Figura 38 -	Curvas de TGA para PCL (preto), PCL/MCM-41 (vermelho) e PCL/MCM-41-EPTES.....	52
Figura 39 -	Imagens de MET para (a) PCL/MCM-41, (b,c) PCL/MCM-41-EPTES.....	53
Figura 40 -	Aspecto visual dos filmes de PCL e PCL/ZnO NCs antes e após a exposição a irradiação gama.....	63
Figura 41 -	Espectro de FT-IR para ZnO NPs.....	64
Figura 42 -	Espectro de FT-IR para (a) PCL, (b) PCL/ZnO 0,5%, (c) PCL/ZnO 1%, (d) PCL/ZnO 2% e (e) PCL/ZnO 5%.....	65
Figura 43 -	Espectro de FT-IR para (a) PCL-25 kGy, (b) PCL/ZnO 0,5%-25 kGy, (c) PCL/ZnO 1%-25 kGy, (d) PCL/ZnO 2%-25 kGy e (e) PCL/ZnO 5%-25 kGy.....	65
Figura 44 -	Difratograma para (a) PCL, (b) PCL/ZnO 0,5%, (c) PCL/ZnO 1%, (d) PCL/ZnO 2%, (e) PCL/ZnO 5%, (f) ZnO NPs.....	66
Figura 45 -	Difratograma para (a) PCL-25 kGy, (b) PCL/ZnO 0.5%-25 kGy, (c) PCL/ZnO 1%-25 kGy, (d) PCL/ZnO 2%-25 kGy, (e) PCL/ZnO 5%-25 kGy.....	67
Figura 46 -	Curva de TGA para ZnO NPs.....	68
Figura 47 -	Curva de TGA (a) PCL, (b) PCL/ZnO 0,5%, (c) PCL/ZnO 1%, (d) PCL/ZnO 2%, (e) PCL/Zn 5%.....	69
Figura 48 -	Curva de TGA para (a) PCL-25 kGy, (b) PCL/ZnO 0.5%-25 kGy, (c) PCL/ZnO 1%-25 kGy, (d) PCL/ZnO 2%-25 kGy, (e) PCL/ZnO 5%-25 kGy	69
Figura 49 -	Representação das interações entre PCL e ZnO NPs.....	70
Figura 50 -	Imagem de MEV PCL/ZnO 5%.....	72
Figura 51 -	Imagem de TEM para ZnO NPs.....	72
Figura 52 -	Imagem de TEM para PCL/ZnO 5%.....	73
Figura 53 -	(a) Modificação da superfície de MCM-48 NPs com PVA e APTES, (b) Interações estabelecidas entre PCL com MCM-48-PVA Nps e PCL com MCM-48-NH ₂ NPs.....	78

Figura 54 -	Aspecto visual dos filmes de PCL, PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA e PCL/MCM-48NH ₂ , antes e após a exposição a irradiação gama.....	79
Figura 55 -	Espectro de FT-IR para (a) MCM-48 NPs, (b) MCM-48-PVA NPs, (c) MCM-48-NH ₂ NPs, (d) PVA.....	81
Figura 56 -	Espectro de FT-IR para os filmes de (a) PCL, (b) PCL/MCM-48, (c) PCL/MCM-48-PVA, (d) PCL/MCM-48-NH ₂	81
Figura 57 -	Espectro de FT-IR para os filmes de (a) PCL-25 kGy, (b) PCL/MCM-48-25 kGy, (c) PCL/MCM-48-PVA-25 kGy, (d) PCL/MCM-48-NH ₂ -25 kGy.....	82
Figura 58 -	Curva de TGA para (a) MCM-48 NPs, (b) MCM-48-PVA NPs, (c) MCM-48-NH ₂ NPs.....	83
Figura 59 -	Curva de TGA para os filmes de (a) PCL, (b) PCL/MCM-48, (c) PCL/MCM-48-PVA, (d) PCL/MCM-48-NH ₂	84
Figura 60 -	Curva de TGA para os filmes de (a) PCL-25 kGy, (b) PCL/MCM-48-25 kGy, (c) PCL/MCM-48-PVA-25 kGy, (d) PCL/MCM-48-NH ₂ -25 kGy.....	85
Figura 61 -	Imagem de MEV para a superfície do filme de PCL.....	86
Figura 62 -	Imagem de MEV para (a) MCM-48 NPs, (b) MCM-48-PVA NPs, (c) MCM-48-NH ₂ NPs.....	87
Figura 63 -	Imagem de MEV para a superfície dos filmes de (a) PCL/MCM-48, (b) PCL/MCM-48-PVA, (c) PCL/MCM-48-NH ₂	88
Figura 64 -	Imagem de MEV para a superfície lateral dos filmes de (a) PCL/MCM-48, (b) PCL/MCM-48-PVA, (c) PCL/MCM-48-NH ₂	89
Figura 65 -	Imagem de TEM para filmes de (a) PCL/MCM-48, (b) PCL/MCM-48-PVA, (c) PCL/MCM-48-NH ₂	90
Figura 66 -	Histograma de distribuição de tamanho de partículas no filme de PCL/MCM-48.....	91
Figura 67 -	Histograma de distribuição de tamanho de partículas no filme de PCL/MCM-48-PVA.....	91
Figura 68 -	Histograma de distribuição de tamanho de partículas no filme de PCL/MCM-48-PVA-NH ₂	92

Figura 69 -	Difratograma para (a) MCM-48 NPs, (b) MCM-48-PVA NPs, (c) MCM-48-NH ₂ NPs.....	93
Figura 70 -	Difratograma para os filmes de (a) PCL/MCM-48, (b) PCL/MCM-48-PVA, (c) PCL/MCM48-NH ₂	94
Figura 71 -	Difratograma para os filmes de (a) PCL-25 kGy, (b) PCL/MCM-48-25 kGy, (c) PCL/MCM-48-PVA-25 kGy, (d) PCL/MCM-48-NH ₂ -25 kGy	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Classificação dos polímeros de acordo com a resposta à exposição à radiação ionizante.....	25
Tabela 2 -	Propriedades da PCL.....	30
Tabela 3 -	Reagentes e solventes utilizados nos procedimentos experimentais.....	56
Tabela 4 -	Espessura média dos filmes de PCL e PCL/ZnO NCs.....	63
Tabela 5 -	Propriedades térmicas dos filmes de PCL e PCL/ZnO NCs.....	70
Tabela 6 -	Temperatura de fusão, temperatura de cristalização, entalpia de fusão e percentual de cristalinidade para filmes de PCL e PCL/ZnO NCs.....	71
Tabela 7 -	Propriedades mecânicas para os filmes de PCL e PCL/ZnO NCs..	74
Tabela 8 -	Espessura média dos filmes de PCL, PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA e PCL/MCM-48-NH ₂	85
Tabela 9 -	Propriedades térmicas dos filmes de PCL, PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA e PCL/MCM-48-NH ₂	85
Tabela 10 -	Tamanho médio de partícula para os filmes de PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA e PCL/MCM-48-NH ₂	92
Tabela 11 -	Temperatura de fusão, temperatura de cristalização, entalpia de fusão e percentual de cristalinidade para filmes de PCL, PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA e PCL/MCM-48-NH ₂	96
Tabela 12 -	Propriedades mecânicas para os filmes de PCL, PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA e PCL/MCM-48-NH ₂	97
Tabela 13 -	TPVA e PVA para os filmes de PCL, PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA e PCL/MCM-48NH ₂	97

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACES

APTES	3-(aminopropil)triethoxisilano
Cs	Compósitos
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamnio
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
EP TES	N-[3-trimethoxysil)propil]-etilenodiamina
ESR	Ressonnica paramagnética eletrônica
FDA	Food drug and administration
FT-IR transformada de Fourier	Espectroscopia por absoro na regio do infravermelho com
GPC	Cromatografia de permeao em gel
ISO	Organizao internacional para padronizao
MCM-48 NPs	Nanopartículas de MCM-48
MCM-48-NH ₂	Nanopartículas de MCM-48 modificadas APTES
MCM-48-PVA NPs	Nanopartículas de MCM-48 modificadas com poli(vinil lcool)
MET	Microscopia eletrônica de transmisso
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
M _n	Massa molecular numérica média
M _w	Massa molecular ponderal média
NCs	Nanocompósitos
NPs	Nanopartículas
PCL	Policaprolactona
PCL/MCM-48	Nanocompósito da policaprolactona com nanopartículas de MCM-48
PCL/MCM-48-NH ₂ modificadas com APTES	Nanocompósito da policaprolactona com nanopartículas de MCM-48
PCL/MCM-48-PVA modificadas com poli(vinil lcool)	Nanocompósito da policaprolactona com nanopartículas de MCM-48
PCL/ZnO NCs	Nanocompósitos da policaprolactona com nanopartículas de óxido de zinco
PE	Polietileno
PLA	cido poliláctico
PLLA	cido poli-L-láctico
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno

PVA	Poli(vinil álcool)
PVC	Poli(cloreto de vinila)
Sn(Oct) ₂	Octanoato de estanho
TEOS	Tetraetil ortosilicato
TGA	Análise termogravimétrica
UV	Ultra-Violeta
ZnO NPs	Nanopartículas de óxido de zinco

SUMÁRIO

1	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E OBJETIVOS.....	17
1.1	Polímeros.....	17
1.2	Radiação ionizante.....	18
1.3	Radiação gama.....	19
1.4	Efeitos da radiação ionizante em polímeros.....	21
1.5	Influência do oxigênio.....	24
1.6	Valor G.....	24
1.7	Estabilização da radiólise polimérica.....	26
1.8	Policaprolactona.....	30
1.9	Efeitos da radiação ionizante na policaprolactona.....	34
1.10	Nanocompósitos poliméricos.....	36
1.11	Nanopartículas de ZnO.....	37
1.12	Nanocompósitos da policaprolactona.....	37
1.13	Sílica mesoporosa.....	48
1.14	Nanocompósitos da policaprolactona com a sílica mesoporosa ordenada.....	50
2	OBJETIVOS.....	55
2.1	Objetivo Geral.....	55
2.2	Objetivos Específicos.....	55
3	EXPERIMENTAL.....	56
3.1	Reagentes.....	56
3.2	Procedimento experimental.....	56
3.2.1	Preparação das nanopartículas de MCM-48.....	56
3.2.2	Preparação das nanopartículas de MCM-48 funcionalizadas com APTES.....	57
3.2.3	Preparação das nanopartículas de MCM-48 funcionalizadas com PVA.....	57
3.2.4	Preparação dos filmes de nanocompósitos de PCL com nanopartículas de MCM-48, MCM-48-NH ₂ e MCM-48-PVA.....	57
3.2.5	Preparação dos filmes de nanocompósitos de PCL com nanopartículas de ZnO.....	58
3.2.6	Irradiação dos filmes.....	58
3.3	Caracterização.....	58
3.3.1	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.....	58
3.3.2	Análise termogravimétrica.....	58
3.3.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	58
3.3.4	Difração de raios-X.....	59
3.3.5	Propriedades mecânicas.....	59
3.3.6	Calorimetria diferencial por varredura.....	59
3.3.7	Microscopia eletrônica de transmissão.....	59
3.3.8	Determinação da taxa de permeabilidade ao vapor de água e a permeabilidade ao vapor de água.....	60
4	EFEITOS DA IRRADIAÇÃO GAMA EM FILMES DE NANOCOMPÓSITOS DE POLICAPROLACTONA/ ÓXIDO DE ZINCO	61
4.1	Introdução.....	61
4.2	Resultados e discussões.....	63
4.2.1	Preparação dos filmes de nanocompósitos de policaprolactona/ óxido de zinco.....	63
4.2.2	Espectroscopia na região do infravermelho.....	63
4.2.3	Difração de raios-X.....	66

4.2.4	Análise termogravimétrica.....	67
4.2.5	Calorimetria diferencial de varredura.....	70
4.2.6	Microscopia eletrônica de varredura.....	71
4.2.7	Microscopia eletrônica de transmissão.....	72
4.2.8	Propriedades mecânicas.....	73
4.2.9	Conclusões parciais.....	74
5	EFEITOS DA IRRADIAÇÃO GAMA NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DE FILMES DE NANOCOMPÓSITOS DA PCL COM NANOPARTÍCULAS DE MCM-48 MODIFICADAS COM PVA E APTES.	75
5.1	Introdução.....	75
5.2	Resultados e discussões.....	77
5.2.1	Preparação dos filmes de PCL, PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA e PCL/MCM-48-NH ₂	77
5.2.2	Espectroscopia na região do infravermelho.....	79
5.2.3	Análise termogravimétrica.....	82
5.2.4	Microscopia eletrônica de varredura.....	85
5.2.5	Microscopia eletrônica de transmissão.....	89
5.2.6	Difração de Raios-X.....	92
5.2.7	Calorimetria diferencial de varredura.....	95
5.2.8	Propriedades mecânicas.....	96
5.2.9	Taxa de permeabilidade ao vapor de água e a permeabilidade ao vapor de água.....	97
5.2.10	Conclusões parciais.....	98
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS.....	99
6.1	Considerações finais.....	99
6.2	Perspectivas.....	100
	REFERÊNCIAS	102

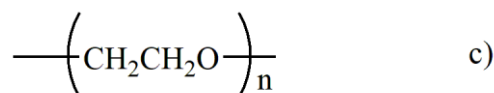
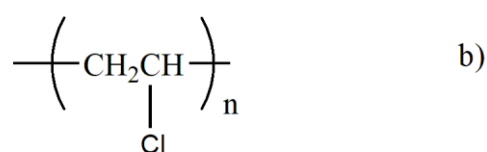
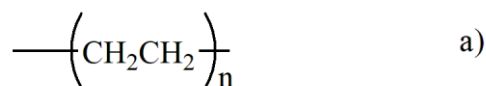
1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E OBJETIVOS

1.1 Polímeros

Na atualidade, vivemos a “era dos polímeros”. Palavras como plásticos, fibras, elastômeros, adesivos, borracha, celulose fazem parte de nosso cotidiano, onde todas pertencem ao universo fascinante dos materiais poliméricos¹.

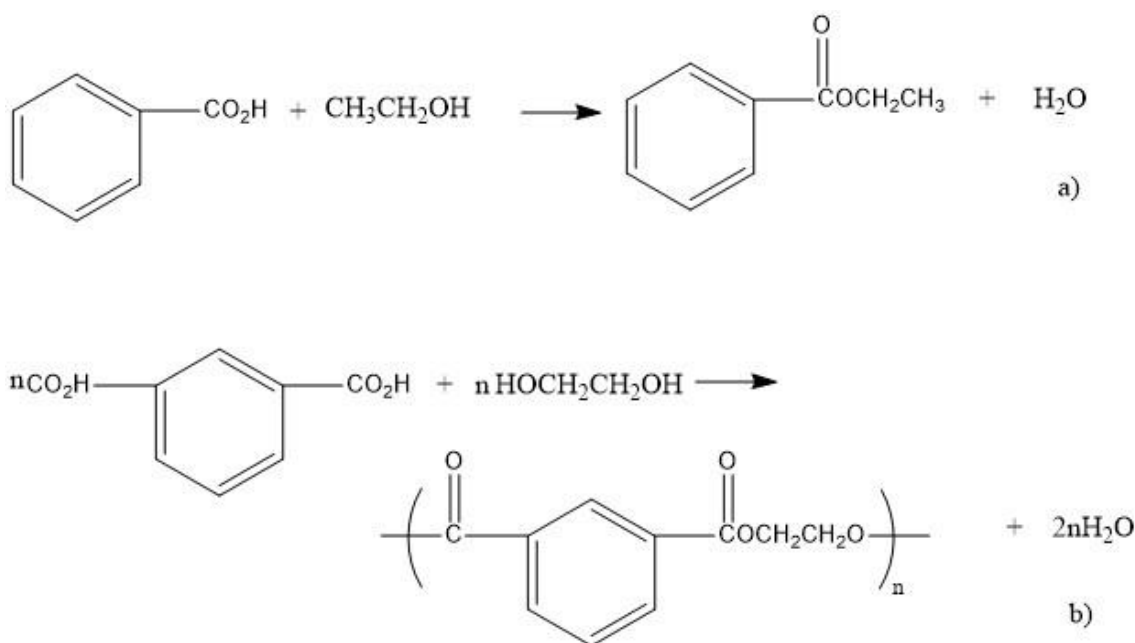
O nascimento da ciência dos polímeros data de meados do século 19, quando Charles Goodyear, em 1830, produziu um elastômero a partir da formação de ligações cruzadas da borracha natural. Leo Hendrick, no início do século 20 obteve a resina baquelita. Polímeros são macromoléculas compostas por unidades de repetição idênticas, unidas por ligação covalente, nomeadas meros². Os polímeros são obtidos a partir de moléculas simples (monômeros), através de um processo chamado de polimerização³. Devido ao fato de os polímeros possuírem massa molar na faixa dos milhares a milhões de unidades de massa atômica, é inviável apresentar a estrutura química de um polímero. Para isso a unidade repetida é colocada entre parênteses (Figura 1)¹.

Figura 1 - Unidade repetida polimérica a, b, e c.



Para representar a estrutura polimérica, o n subscrito é colocado após o parêntese como por exemplo $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$. Os monômeros apresentados na Figura 1 são difuncionais, pois contem no mínimo dois grupos funcionais. Compostos monofuncionais como etanol e ácido benzoico reagem entre si, formando compostos não poliméricos (Figura 2). Compostos difuncionais como o etileno glicol e ácido tereftálico reagem produzindo polímeros (Figura 2). Assim a funcionalidade de ao menos 2 é necessária para formar os materiais poliméricos¹.

Figura 2 - Reação de compostos mono (a) e difuncionais (b)¹.



Os polímeros são utilizados praticamente em todas áreas, o que torna sua indústria uma das principais em nível mundial. No ano de 2012, a produção de plásticos e fibras sintéticas nos Estados Unidos foi de 2,81 e 34,1 milhões de toneladas métricas, respectivamente. As maiores produções de plásticos nos Estados Unidos foram para o polietileno (PE), polipropileno (PP), poli(cloreto de vinila) (PVC), e poliestireno (PS)².

Diante do universo de aplicabilidade dos polímeros, pode-se apresentar sua utilização em aplicações biomédicas como: sistema de liberação controlada de fármacos, implantes, *scaffolds* para engenharia tecidual assim como sua utilização em embalagem de alimentos⁴. Para tais aplicações dos materiais poliméricos é necessário que os mesmos sejam submetidos a processos de esterilização, com o intuito da erradicação dos microrganismos presentes na superfície ou no interior desses materiais. Existem vários procedimentos utilizados para esterilização de materiais poliméricos como a esterilização por óxido de etileno, processamento a vapor, esterilização por plasma e a esterilização por radiação ionizante^{5,6}.

1.2 Radiação ionizante

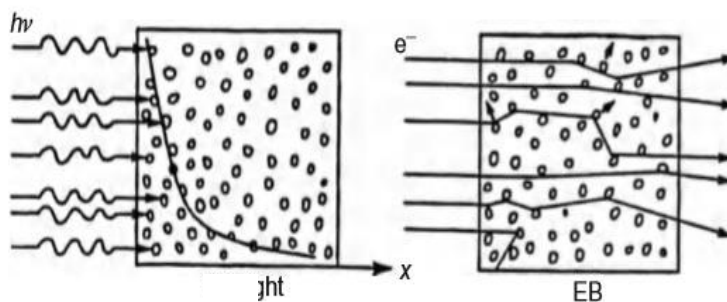
A esterilização por radiação ionizante pode ser feita por feixe de elétrons e por irradiação gama, considerado um método padrão para esterilização de materiais poliméricos, não produzindo resíduos tóxicos⁷. A irradiação gama, contudo apresenta-se como um método

adequado a esterilização de materiais poliméricos pois ela quebra o DNA bacteriano, impedindo seu processo de divisão celular⁸. A energia proveniente da irradiação atravessa o material levando a morte dos patógenos. Costumeiramente, a dose de 25 kGy foi utilizada para esterilização de dispositivos médicos. Todavia atualmente a recomendação da Organização Internacional de Normalização (ISO) é que a dose de esterilização deve ser definida com base nas características do material assim como a carga de microorganismos existentes⁸.

Ao se expor um material polimérico à radiação gama, algumas mudanças podem acontecer na sua estrutura molecular alterando suas propriedades físicas e químicas⁹. Os efeitos da exposição dos polímeros à radiação gama incluem a quebra ou cisão de cadeias, formação de ligações cruzadas e hidrólise. Contudo, tais efeitos são dependentes da estrutura do polímero, dose aplicada, taxa da dose e condições de irradiação¹⁰. A quebra de cadeias ocasiona uma redução nas massas das cadeias¹¹. Enquanto a formação de ligação cruzadas, acarreta no aumento da massa molar com consequente aumento no módulo de elasticidade e diminuição da solubilidade do polímero¹².

A radiação ionizante, como citado anteriormente pode alterar as propriedades químicas, físicas do material irradiado¹³, sendo altamente penetrante conforme apresentado na Figura 3, diferentemente da radiação na faixa do UV-VIS.

Figura 3 - Penetração radiação UV e radiação ionizante¹³.



1.3 Radiação gama

Os fótons dos raios gama pertencem à radiação eletromagnética (fótons) emitida, associada à emissão de partículas alfa ou beta, por um núcleo atômico instável, denominados radionuclídeos ou radioisótopos, como parte do processo de estabilização do núcleo, e durante este processo o átomo origina um isótopo estável de outro elemento^{14,15}. Estes fótons são altamente energéticos possuindo energia na faixa de 10^4 a 10^7 eV. Com a dose absorvida

sofrendo um decaimento exponencial conforme o aumento da profundidade da penetração de acordo com a lei de Lambert-Beer (Equação 1)¹³:

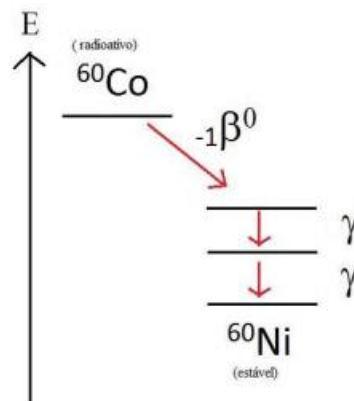
$$I_T = I_0 \cdot e^{-at} \quad (1)$$

Onde I_T é a intensidade da radiação após atravessar a espessura t , I_0 é a intensidade inicial e a é o coeficiente de absorvidade linear. O isótopo mais utilizado para aplicações médicas e industriais é o ^{60}Co , o qual é um radioisótopo artificial que pode ser obtido pelo bombardeamento do ^{59}Co com nêutrons em um reator nuclear⁶, conforme a Equação 2.



O ^{60}Co formado é radioativo e se estabiliza emitindo uma partícula beta e dois fótons de raios gama com energias de 1,17 e 1,33 MeV respectivamente⁶. Sendo observado na Figura 4 que após este processo é produzido o elemento estável, ^{60}Ni .

Figura 4 - Desintegração do ^{60}Co .



Devendo ser ressaltado que a exposição dos materiais à radiação gama não os torna radioativos, pois os níveis de energia utilizados para procedimentos de esterilização (em geral até 10 MeV) são pequenos para provocar tal efeito⁶. O valor médio da energia absorvida pelo material irradiado é definido como dose absorvida. A unidade de dose absorvida é o Gray, onde 1 Gy corresponde a absorção de 1 J de energia por kg de tecido^{16,17}.

Os fótons de raios gama ionizam ou excitam as cadeias poliméricas, formando espécies excitadas e ionizadas que levam as alterações nas propriedades do produto. Os fótons de raios interagem com os materiais poliméricos por efeito fotoelétrico, Compton e produção de pares, caracterizando o efeito ionizante indireto deste tipo de radiação¹⁸.

O efeito fotoelétrico ocorre após a transferência total de energia do fóton emitido para um elétron orbital, o qual é ejetado da eletrosfera com energia cinética igual a diferença entre a energia do fóton incidente e a energia de ligação ao átomo. Este efeito predomina em fótons com energia na faixa de 20 keV^{19,20} e em elementos que possuem elevado número atômico.

O efeito Compton ocorre após a transferência parcial de energia do fóton para um elétron orbital, o qual é ejetado do átomo. O fóton é espalhado perdendo parte de sua energia inicial, podendo vir a interagir com outro elétron por efeito fotoelétrico ou Compton novamente. Este efeito predomina em fótons com energia na faixa de 125 keV²¹ e em elementos que possuem baixo número atômico.

O efeito de produção de pares ocorre quando fótons possuem energia maior que 1,02 MeV, os quais interagem com o campo elétrico do núcleo atômico produzindo um par elétron-pósitron. O pósitron após transferir toda sua energia combina-se com um elétron originando dois fótons de 511 keV cada²¹.

A predominância de cada efeito depende do número atômico, densidade de elétrons e tipo de radiação incidente²².

1.4 Efeitos da radiação ionizante em polímeros

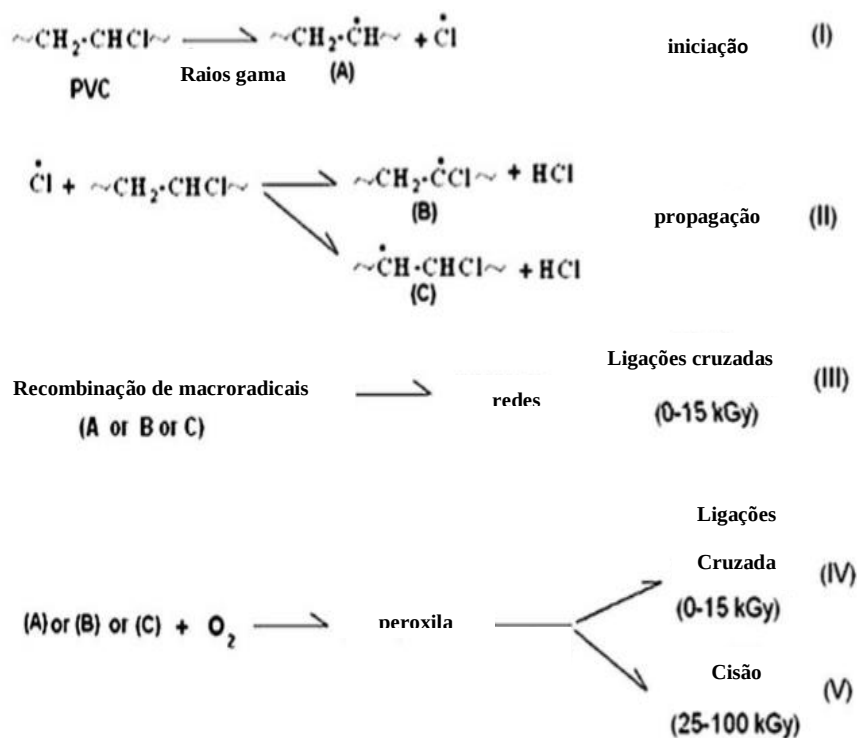
A radiação ionizante tem como efeito primário a excitação e ionização das moléculas, as quais conduzem a formação de radicais livres, iniciando as reações de cisão ou formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas^{13,23}.

Os efeitos da exposição à radiação aos polímeros incluem a quebra ou cisão de cadeias, formação de ligações cruzadas e hidrólise. Ambos efeitos podem ocorrer simultaneamente e a predominância de um efeito depende de fatores como tipo de radiação, estrutura do polímero, dose aplicada, taxa da dose e condições de irradiação¹⁰. A quebra de cadeias ocasiona uma redução nas massas dos polímeros, aumentando a solubilidade¹¹. Enquanto a formação de ligação cruzadas, acarreta no aumento da massa molar com consequente aumento no módulo de elasticidade e diminuição da solubilidade do polímero¹². De Paoli, ressalta que o rompimento de uma ligação química se dá a partir do momento em que a energia localizada nessa ligação for superior à energia da ligação. Quando o fornecimento desta energia ocorre por radiação de alta energia, que é o caso da radiação gama, ocorre o fenômeno denominado de radiólise, caracterizado pelo rompimento de ligações químicas através da radiação de alta energia²². As Figuras 5 e 6 ilustram esquematicamente o processo de formação de quebras de cadeias e formação de ligações cruzadas, para o PVC e PE respectivamente.

Silva e colaboradores, avaliaram os efeitos da irradiação gama sobre o PVC. Onde eles reportam que os fótons de raios gama ao incidirem nas moléculas de PVC provocam cisão na

ligação C-Cl, iniciando o processo (I). O radical cloro formado atua como catalisador da propagação do processo, onde o HCl é produzido (II). Os radicais A, B ou C podem se recombinar formando uma rede tridimensional devido à restrição da mobilidade dos radicais no estado sólido (III). O evento de formação de ligações cruzadas é predominante para irradiações de até 15 kGy, evidenciando a influência da dose aplicada sobre o efeito preponderante de formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. Os radicais A, B e C na presença de oxigênio formam radicais peroxila, que conforme a dose aplicada pode vir a sofrer o efeito predominante de cisão ou formação de ligações cruzadas (IV e V), indicando o influência das condições de irradiação (presença ou não de oxigênio) e da dose sobre os efeitos da irradiação nas cadeias de PVC (Figura 5)^{20,24,25}

Figura 5 - Formação de quebra de cadeias (v) e formação de ligações cruzadas (III e IV) entre as cadeias de PVC expostas à irradiação gama²⁵.

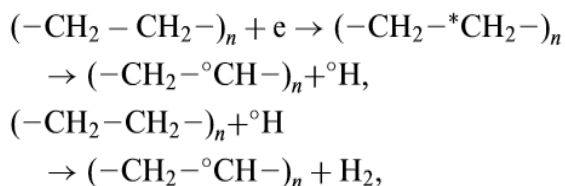


A formação de ligações cruzadas quando o PE é irradiado com feixe de elétrons, raios gama e outras formas de radiação ionizante é o principal efeito. A formação de ligações cruzadas do PE é importante para aplicações, nas quais os materiais obtidos operam em altas temperaturas como: revestimentos para fios e cabos, tubos para passagem de água quente, embalagens de alimentos resistentes ao vapor. O mecanismo proposto para a formação de ligações cruzadas no PE, quando irradiado com feixe de elétrons, leva a formação de espécies

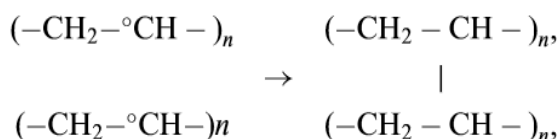
excitadas (denotado por^{*}). Com a consequente formação de hidrogênio e de radicais alquil (denotado por ^o), os quais reagem entre si formando as ligações cruzadas (Figura 6)²⁶.

Figura 6 - Formação de ligações cruzadas entre as cadeias de polietileno irradiadas com feixe de elétrons²⁶.

Iniciação



Formação de ligações cruzadas



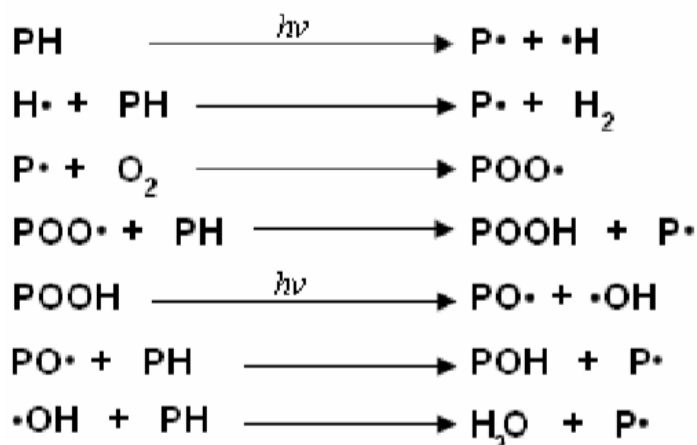
Cota e colaboradores, observaram a formação de ligações cruzadas em amostras de polietileno de alta densidade após serem expostas à irradiação gama, na presença de ar, com diferentes taxas de doses (115 Gy/h, 500 Gy/h e 1000 Gy/h). O módulo de elasticidade decresceu para todas as doses aplicadas, contudo uma dose (720 kGy) na taxa de 1000 Gy/h foi necessária para ter uma redução similar (53,1%) a amostra irradiada a 80 kGy na dose de 115 Gy/h. Evidenciando que embora a formação de ligações cruzadas seja preponderante a taxa da dose é capaz de influenciar nas propriedades mecânicas do material irradiado²⁷.

A formação de ligações cruzadas predomina entre as cadeias de PVC quando expostos a radiação gama até 15 kGy, na presença de ar, todavia Silva e colaboradores verificaram a predominância do efeito de cisão de cadeias em filmes de blendas de PVC/PS expostas a raios gama, em presença de ar, nas doses de 15, 25, 50 e 100 kGy. Eles sugeriram que a adição do PS interrompeu a formação de ligações cruzadas no PVC em 15 kGy, estabilizando o radical que provoca este efeito. Eles observaram também através do valor G, uma proteção radiolítica de 73 e 79% para os filmes de PVC contendo 5 e 10% de PS respectivamente, pois os grupos aromáticos do PS absorvem energia de excitação e uma menor quebra de ligações é estabelecida, minimizando o efeito de ligações cruzadas nas amostras irradiadas. Demonstrando a importância da estrutura polimérica sobre a predominância do efeito entre as cadeias poliméricas²⁵.

1.5 Influência do oxigênio

A exposição do material polimérico quando feita na presença de oxigênio pode acelerar o processo degradativo. O material polimérico irradiado produz radicais livres, que por sua vez podem reagir com o oxigênio presente no meio, formando peróxidos e hidroperóxidos, a energia da ligação O-O dos hidroperóxidos é muito baixa, o que facilmente o leva a sua decomposição. Os hidroperóxidos, após receberem fótons de raios gama, formam novos radicais que reagem com o oxigênio mantendo o ciclo auto-oxidativo²³ (Figura 7).

Figura 7 - Degradação radiolítica de um polímero em presença de oxigênio²³.



Suarez e Bias, expuseram o polietileno de ultra alta massa molar, UHMWPE, a irradiação gama com doses variando de 100 a 2000 kGy²⁸. Eles verificaram através dos sinais observados no espectro de ressonância paramagnética eletrônica, ESR, o aparecimento de sinais atribuídos ao radical peroxila. Com tais resultados indicando a ocorrência das reações radicalares com o oxigênio, com o material passando de dúctil a frágil de acordo com a dose de irradiação.

1.6 Valor G

A exposição de materiais poliméricos a irradiação gama tem como efeitos: a cisão de cadeia, à qual é a quebra randômica das ligações, resultando na diminuição da massa molecular e ou a formação de ligações cruzadas^{29,30}. Os dois efeitos em geral ocorrem simultaneamente, com a predominância de um efeito.

A quantificação de cisões ou ligações cruzadas formadas a partir da absorção de 100 eV na cadeia polimérica é realizada através da determinação do valor G(s) e G(x) respectivamente.

Por exemplo, um valor de $G(x)$ igual 5,0 significa a formação de 5 ligações cruzadas que são formadas no polímero por 100 eV de absorção, sob certas condições de irradiação com o mesmo ocorrendo para $G(s)$. $G(s)$ e $G(x)$, os quais determinam a extensão da cisão e formação de ligações cruzadas durante a irradiação e podem ser determinados de acordo com as equações 3 e 4²⁹, respectivamente.

$$\frac{1}{M_w} = \frac{1}{M_{w,o}} + \left(\frac{G(s)}{2} - 2G(x) \right) Dx \cdot 1.038 \times 10^{-6} \quad (3)$$

$$\frac{1}{M_n} = \frac{1}{M_{n,o}} + (G(s) - G(x))Dx \cdot 1.038 \times 10^{-6} \quad (4)$$

Onde $M_{w,0}$ e $M_{n,0}$, representam a massa molecular ponderal e numérica média para as amostras antes da irradiação e M_w e M_n , representam a massa molar ponderal e numérica média para as amostras expostas a dose de irradiação, Dx ; as quais foram obtidas pela técnica de GPC (cromatografia por permeação em gel). Uma relação $G(s)/G(x)$ maior que 4 indica a predominância da cisão de cadeias no polímero, para valores menores que 4 a predominância é da formação de ligações cruzadas²⁹.

Os polímeros, podem ser divididos em dois grupos conforme a sua resposta após a exposição à radiação ionizante²⁹. Polímeros nos quais predomina a formação de ligações cruzadas e polímeros onde predomina a cisão de cadeias. Drobny, propõe a Tabela 1 como tendência do comportamento de alguns polímeros após serem irradiados, embora seja necessário ser levado em consideração fatores como dose, taxa, condições de irradiação para a determinação de um determinado efeito¹³.

Tabela 1 - Classificação dos polímeros de acordo com a resposta à exposição à radiação ionizante¹³.

Formação de ligações cruzadas	Cisão de cadeias
Poliétileno	Poli(tetrafluoretileno)
Polipropileno	Poli(α -metilestireno)
Poliestireno	Poli(cloreto de vinilideno)
Poli(cloreto de vinila)	Poli(fluoreto de vinila)
Poli (vinil álcool)	Policlorotrifluoroetileno
Poli (vinil acetato)	Politetrafluoroetileno
Poli(vinil metil éter)	Poliacrilonitrilo
Polibutadieno	Polivinilbutiral

Policloropreno	Poli(metacrilato de metila)
Borracha natural	Polimetacrilonitrilo
Poliamida	Polioximetileno
Poliésteres	Celulose
Poliuretanos	Polialanina
Polissulfonas	Polilisina
Poliacrilatos	
Poliacrilamidas	
Polidimetilsiloxano	
Resinas de fenol-formaldeído	
Resinas de ureia-formaldeído	

1.7 Estabilização da radiólise polimérica

Os efeitos da radiação em sistemas poliméricos, consistem em alterações definitivas de suas propriedades físicas e químicas. Muito embora, a estabilização radiolítica de polímeros possa ser efetuada através da formação de blendas, copolimerização com monômeros radioestabilizantes²³. Uma alternativa bastante promissora para solução deste problema, seria a utilização de aditivos radioestabilizantes, os quais podem ser formados por cargas inorgânicas ou orgânicas, de baixo custo, em suas formulações.

Estes aditivos apresentam diferentes mecanismos na proteção dos materiais poliméricos. Os sequestradores de radicais (*radical scavengers*), atuam capturando os radicais gerados durante a irradiação impedindo a cisão ou formação de ligações cruzadas nas cadeias³¹. Os desativadores do estado excitado (*Quenchers*), absorvem a energia do polímero excitado por transferência de energia³². Enquanto os antioxidantes, minimizam os efeitos da oxidação aos materiais poliméricos²³. Atuando de forma sinérgica, eliminando os radicais peróxilas e hidroperóxidos, os quais são denominados de antioxidantes primários e secundários respectivamente.

A ação de um aditivo frente a radiólise polimérica, pode ser determinada a partir da relação entre os índices de degradação do polímero com e sem aditivos. O índice de degradação ID é um parâmetro que avalia o número de alterações (ligações cruzadas ou cisões) por moléculas iniciais, podendo ser determinado a partir da relação entre a massa molar média numérica das amostras antes e após a exposição a uma dose de radiação (Equação 5).

$$ID = \frac{M_{n0}}{M_n} - 1 \quad (5)$$

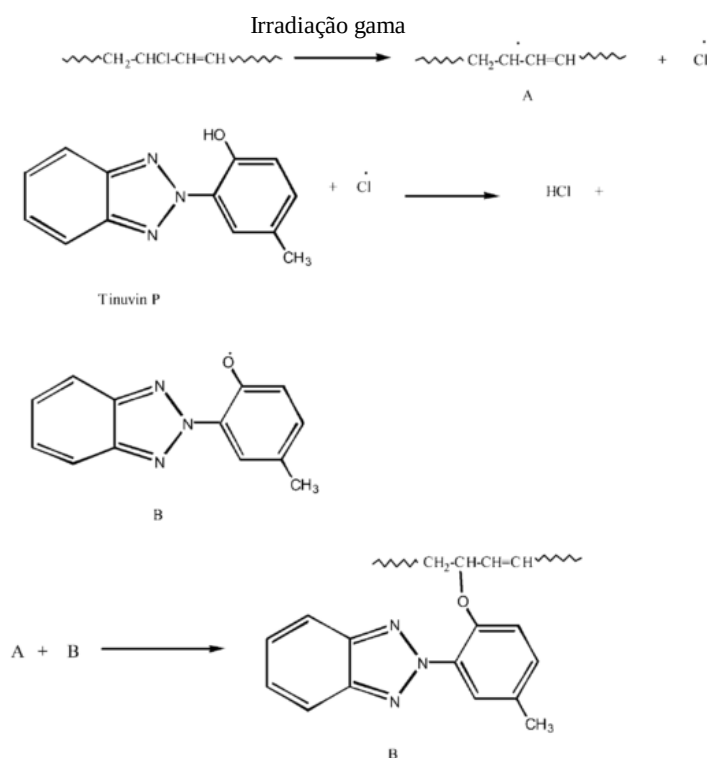
A partir do valor de ID é possível calcular o fator de Proteção P (Equação 6), o qual indica a redução no número de cisão e/ou formação de ligações cruzadas promovidas pela adição do agente estabilizante²⁰.

$$P(\%) = \frac{ID_c - ID_a}{ID_c} \times 100 \quad (6)$$

Onde ID_c e ID_a são os índices de degradação calculados para um polímero sem estabilizante e com estabilizante respectivamente.

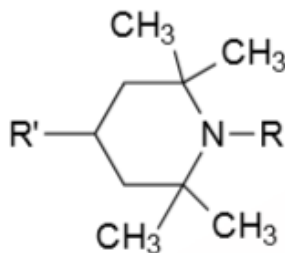
Vinhas e colaboradores, observaram que o Tinuvin P, um estabilizante da classe das aminas utilizado para proteção do PVC contra a radiação na região ultravioleta, conferiu uma proteção de 90% para os filmes de PVC expostos à radiação gama⁹. Eles relatam, que o Tinuvin atuou reagindo com o radical cloro, impedindo as reações de cisões de cadeia no PVC (Figura 8).

Figura 8 - Mecanismo de ação do Tinuvin P na estabilização do PVC⁹.



Pesquisas realizadas no Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas da UFPE, promoveram a estabilização radiolítica do poli(metacrilato de metila) (PMMA), utilizando aminas estericamente impedidas, HALS, (*Hindered Amine Light Stabilizers*), cuja estrutura é apresentada na Figura 9. Os HALS disponíveis para comercialização são substâncias com alta massa molar, possuindo baixo coeficiente de difusão nas cadeias poliméricas²².

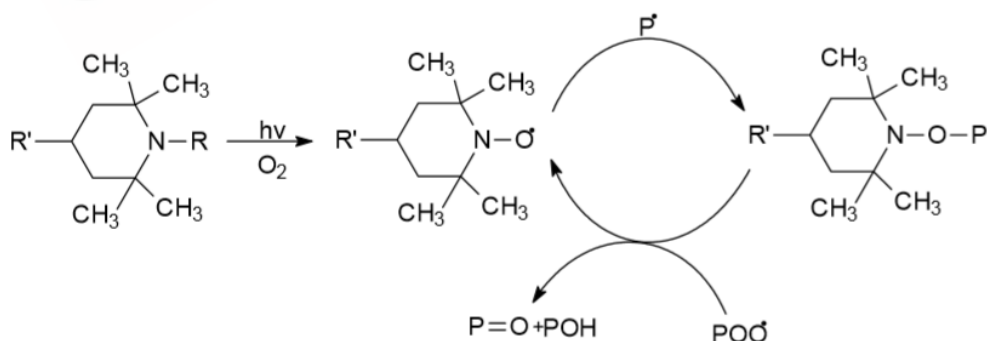
Figura 9 - Mecanismo de ação do Tinuvin P na estabilização do PVC⁹.



Os HALS, foram originalmente propostos para a estabilização de polímeros expostos a radiação na região do ultravioleta. Os pesquisadores, reportam uma proteção radiolítica de 92%, para uma concentração de 0,3% do aditivo, para filmes de PMMA expostos à radiação gama em presença de ar. Sendo observado também a manutenção da proteção radiolítica para corpos de prova do polímero expostos a irradiação gama, para o intervalo de dose variando de 10 a 60 kGy³³.

De Paoli, aponta que os HALS atuam suprimindo radicais livres de forma análoga aos anti-oxidantes²². Contudo, para tal atuação eles necessitam ser ativados por luz ou pela exposição à radiação ionizante, formando a espécie que atua suprimindo os radicais livres. Uma proposição mecanística para os HALS é apresentada na Figura 10, onde a espécie ativa (nitroxila) é formada pela luz em presença de oxigênio, com a nitroxila sendo regenerada ao final após reagir com radicais peroxilas. Como a nitroxila é regenerada, baixas concentrações dos HALS são necessárias para sua função estabilizante³⁴. A estabilidade do radical nitroxila é atribuída ao impedimento estérico exercido pelos grupos metilas adjacentes ao grupo amina. Contudo, a literatura reporta a controvérsia existente sobre o modo de ação dos HALS no processo de estabilização²².

Figura 10 - Mecanismo de ação para os HALS²².



Sais metálicos formam complexos de coordenação, podendo atuar na melhora da estabilidade térmica de alguns polímeros^{20,35}. Sais de cobre contendo iodeto foram hábeis em estabilizar a poliamida contra a oxidação termooxidativa. Silva e colaboradores, seguindo essa linha de raciocínio, verificaram que esses mesmos sais estabilizaram o PVC contra a degradação radiolítica, estabilização essa atribuída a degradação dos radicais, formados durante a degradação, pela mistura de sais²⁰.

Materiais carbonáceos como: nanotubos de carbono de paredes múltiplas³⁶, óxido de grafeno³⁷, nanofibras de nanotubos de carbono³⁸, além de promoverem a melhora na estabilidade térmica de polímeros, aparentemente por interações de Van der Waals e/ou ligações de hidrogênio³⁷, também operam na estabilização após a exposição a irradiação gama.

Sreekanth e colaboradores, incorporaram nanotubos de carbono de paredes múltiplas (0,25; 0,5; 0,75 e 1%) em polietileno de alta densidade e irradiaram de 25 a 100 kGy. Sendo observado, que a presença dos nanotubos restringiu as perdas mecânicas da matriz polimérica, causadas pela irradiação com a natureza dúctil do polímero sendo preservada após altas doses de radiação. Os nanotubos, apresentaram um efeito antioxidante para o polietileno, tal efeito foi observado através redução da presença de radicais pela ressonância de spin eletrônico³⁹.

Resultados similares, foram reportados por Martínez-Morlanes e colaboradores para uma matriz de polietileno de alta densidade em que a ressonância de spin eletrônico detectou que quando a concentração dos nanotubos aumentou, o número de radicais gerados após a exposição irradiação gama sofreu um decréscimo, confirmando que os nanotubos se comportaram como um sequestrador de radical. Este comportamento, pode ser explicado pelo aumento da reatividade dos nanotubos irradiados, os quais reagiram com os radicais gerados

após a exposição do polietileno a irradiação, causando a diminuição no número de radicais e diminuindo o processo de oxidação do material⁴⁰.

1.8 Policaprolactona

Os materiais poliméricos constituídos por poli(α -hidroxiácidos), são biodegradados por microorganismos em CO₂, água e componentes celulares entre outros materiais^{41,42}. Sendo muito utilizados, em aplicações biomédicas e no setor de embalagens de alimentos devido suas características como biodegradabilidade e biocompatibilidade. Um dos principais representantes desta classe de polímeros é a policaprolactona, PCL, que é um polímero termoplástico sintético.

A policaprolactona (PCL), é um polímero termoplástico, sintético, composta por unidades de hexanoato ligadas por ligações ésteres^{43,44} (Figura 11). É um polímero hidrofóbico, semi-cristalino podendo atingir até 69% de grau de cristalinidade^{43,45}. Sendo comercialmente disponível, biocompatível, biodegradável e com baixa temperatura de cristalização e fusão^{46,47,48,49}. Tendo uma estrutura linear planar comparável à do polietileno, com propriedades mecânicas comparáveis a muitos outros polímeros⁵⁰, uma faixa de valores reportadas para as propriedades do polímero são apresentadas na Tabela 2. A baixa temperatura de transição vítrea T_g (-60 °C) e de fusão T_f (60 °C), revela a natureza flexível do polímero, o que a torna única entre os poliésteres⁵⁰.

Figura 11 - Estrutura da policaprolactona.

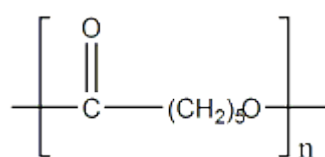
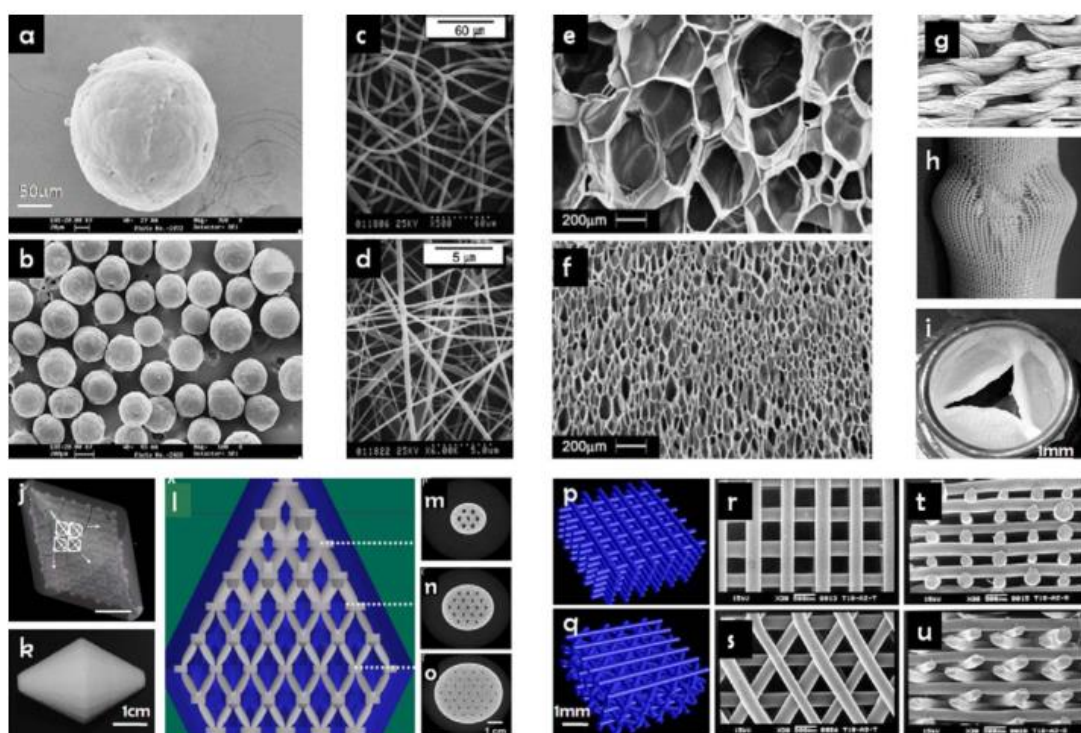


Tabela 2 - Propriedades da PCL⁵¹.

Propriedades	Faixa
Massa molar numérica média (g/mol)	530 – 630000
Densidade (g/cm ³)	1,071 – 1,2
Temperatura de decomposição (°C)	350
Resistência a tração na ruptura (MPa)	4 – 785
Módulo de elasticidade (GPa)	0,21 – 0,44
Alongamento na ruptura (%)	20 – 10000

A principal propriedade da PCL é a sua biocompatibilidade, a qual torna o material bastante interessante para aplicações como implante⁵², sistema de liberação controlada de fármacos⁵³ e *scaffolds* na engenharia de tecidos⁵⁴, dentre outras. Tendo aplicações, também, na microeletrônica⁵⁵, embalagens⁵⁶, e no setor agrícola⁵⁶. Sendo utilizada na obtenção das mais variadas estruturas como: nanoesferas, nanofibras, espumas, e que associadas à sua baixa T_m possibilita o seu processamento por técnicas como a sinterização a laser e a deposição por fusão de fibras (Figura 12).

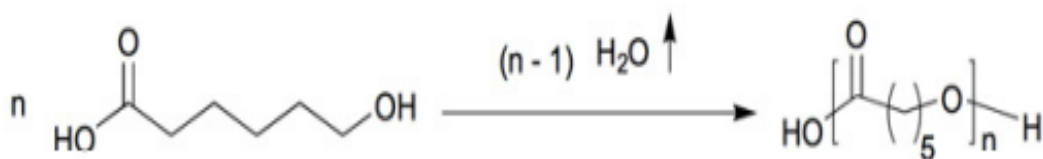
Figura 12 - Estruturas feitas a partir da PCL⁴⁴.



O que torna a PCL, um material bastante versátil e com um amplo espectro de aplicações, podendo ser combinada com vários polímeros como poli(vinil álcool)⁵⁷, poliéster⁵⁸, alginato⁵⁹, amido⁶⁰ e na obtenção de compósitos com oxido de zinco⁶¹, sulfato de cálcio⁶², nanotubos de carbono⁶³ dentre uma infinidade de materiais.

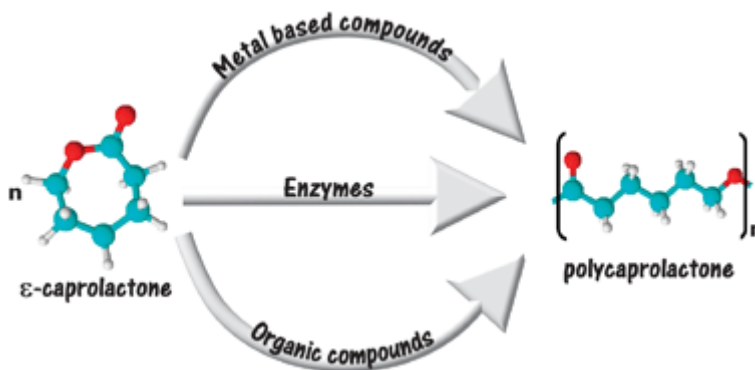
A PCL pode ser obtida por dois mecanismos: a policondensação e a polimerização por abertura de anel⁴³. A obtenção da PCL por policondensação, ocorre através da policondensação do 6-Hidróxi-hexanóico sob vácuo necessitando-se remover a água formada durante a síntese, para maximizar a formação do polímero (Figura 13), poucos trabalhos reportam a síntese da PCL por este mecanismo, devido à baixa massa molar obtida para o polímero⁴³.

Figura 13 - Obtenção da policaprolactona por policondensação⁴³.



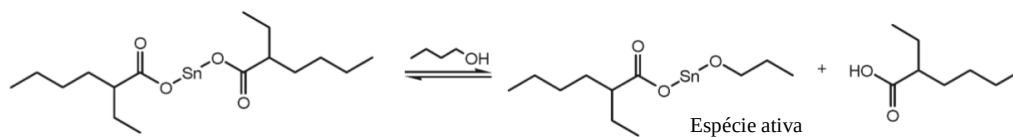
Enquanto, que no segundo mecanismo, a PCL é obtida através da polimerização por abertura do anel do monômero ϵ -caprolactona, apresentada na Figura 14, a qual fornece um polímero com maior massa molar e menor polidispersividade (Relação M_n/M_w). O mecanismo de obtenção da PCL via abertura de anel, depende da natureza do catalisador, o qual pode ser de caráter catiônico, aniônico, ativação de monômero e coordenação-inserção⁴³.

Figura 14 - Polimerização da ϵ -caprolactona por abertura de anel⁴³.



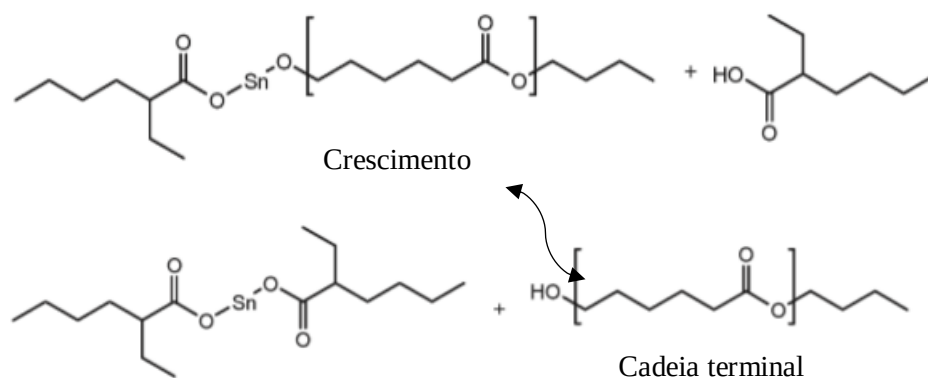
A polimerização, por abertura de anel via coordenação-inserção, é a forma mais comum de realizar essa polimerização, a qual ocorre em atmosfera inerte com fornecimento de calor e na presença de um catalisador, em geral é o $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ octanoato de estanho, aprovado pelo FDA, (Food and Drug Administration)⁴³. O mecanismo de ação consiste na formação da espécie ativa do catalisador após reagir com um álcool, em geral 1-butanol (Figura 15).

Figura 15 - Polimerização da ϵ -caprolactona por abertura de anel⁴³.



O álcool, possui a função de iniciador. A propagação da reação ocorre pela coordenação do monômero ao catalisador ativado e a inserção do monômero na ligação metal-oxigênio do catalisador, o crescimento da cadeia ocorre pelo seu acoplamento ao metal através de uma ligação a um grupo alcóxido, com a formação de grupos OH ao término da prolimerização (Figura 16).

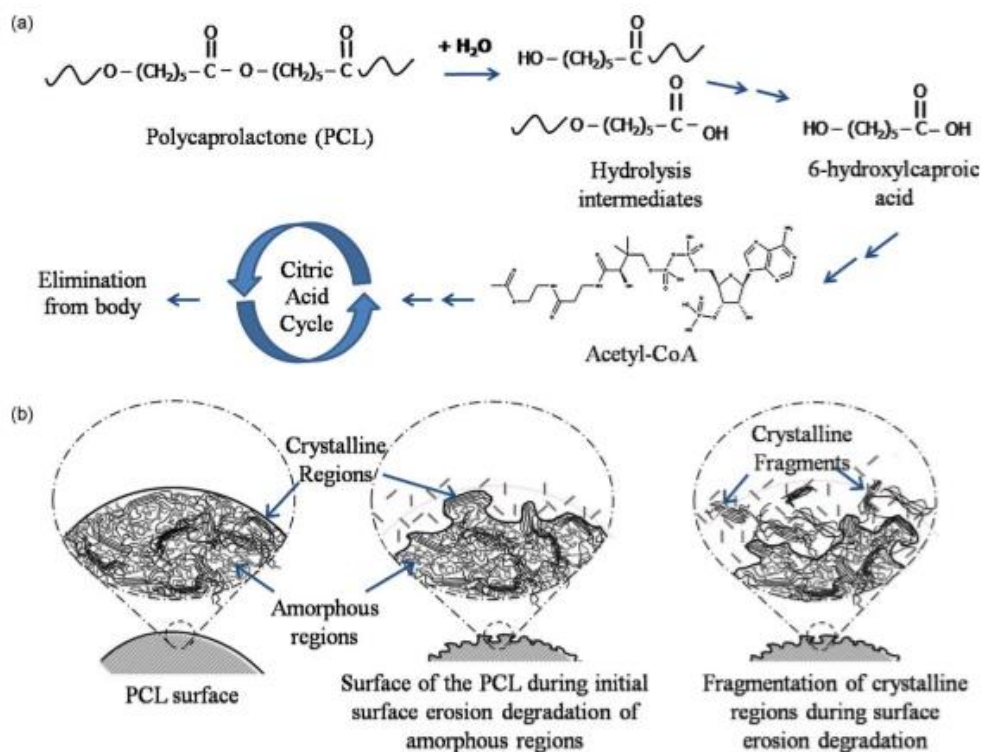
Figura 16 - Polimerização por abertura de anel da policaprolactona via coordenação-inserção⁴³.



A literatura, reporta a utilização de vários catalisadores para realizar a polimerização por abertura de anel da PCL tais como: enzimas, aminas orgânicas, ácidos e ácidos inorgânicos⁵⁸. A massa molecular do produto final pode ser controlada através dos parâmetros de síntese: relação monômero/catalisador, temperatura e tempo de reação⁶⁴.

A PCL, é degradada por microorganismos e enzimas, pelo período de meses a anos dependendo de sua massa molecular, grau de cristalinidade e condições de degradação^{65,66}. No corpo humano, a PCL é degradada via hidrólise das ligações ésteres, sendo eliminada do corpo pelo ciclo do ácido cítrico⁴⁴. A região amorfa, é degradada primeiro resultando no aumento do grau de cristalinidade enquanto sua massa molecular permanece constante⁴³ (Figura 17). A clivagem resulta na perda de massa, onde condições de altas temperaturas degradam o polímero pela quebra das extremidades de cadeia, enquanto que nas baixas temperaturas, a degradação ocorre por quebras de cadeias aleatórias⁴³.

Figura 17 - (a) degradação da PCL via hidrólise e sua eliminação através do ciclo do ácido cítrico, (b) degradação da região amorfa e cristalina da PCL⁴⁴.



1.9 Efeitos da radiação ionizante na policaprolactona

Vários estudos, têm sido conduzidos e publicados na literatura sobre os efeitos da radiação ionizante sobre a PCL. Narkis e colaboradores, verificaram que a irradiação gama, em altas doses levou a formação de ligações cruzadas e quebra de cadeias da PCL⁶⁷. Cottan e colaboradores, verificaram também a quebra de cadeia e formação de ligações cruzadas em *scaffolds* de PCL expostos a 25 kGy⁶⁸. Masson e colaboradores, após exporem nanoesferas de PCL a 25 kGy, encontraram apenas a formação de ligações cruzadas⁶⁹. Cooke e colaboradores, após irradiarem com fótons de raios-X *scaffolds* de PCL, imersos em um ambiente aquoso, em doses terapêuticas até atingir 50 Gy, verificaram a formação de ligações cruzadas entre as cadeias da PCL¹⁰, com a consequente diminuição em 8% do percentual de cristalinidade da PCL.

Isto é consistente com o trabalho reportado por Pereira-loch e colaboradores, no qual a melhora nas propriedades mecânicas de imobilizadores poliméricos utilizados em radioterapia, formados por PCL e irradiados em um acelerador linear até a dose de 420 Gy, foi atribuída a formação de ligações cruzadas entre as cadeias da PCL^{70,71}.

Bosworth e colaboradores, expuseram fibras eletrofiadas de PCL a irradiação gama nas doses de 0, 15, 20, 25, 30, 35, 40 e 45 kGy. Eles observaram, que o efeito de quebra de cadeias foi proporcional a dose aplicada, isto é, o aumento na dose aplicada diminuiu a massa molecular

ponderal média M_w (Figura 18). Não sendo observada, através da espectroscopia de infravermelho, a formação de novos grupos químicos nas amostras irradiadas (Figura 19). O percentual de cristalinidade, foi ligeiramente aumentado para as amostras irradiadas o que suporta que a radiação primariamente ataca a região amorfa da matriz polimérica. Para as propriedades mecânicas, uma redução no módulo de elasticidade e resistência a tração na ruptura para as fibras, foram observadas; embora tenham mantido a ductilidade após a irradiação⁵.

Figura 18 - Efeitos da dose de irradiação gama sobre a massa molar ponderal média de fibras eletrofiadas de PCL⁵.

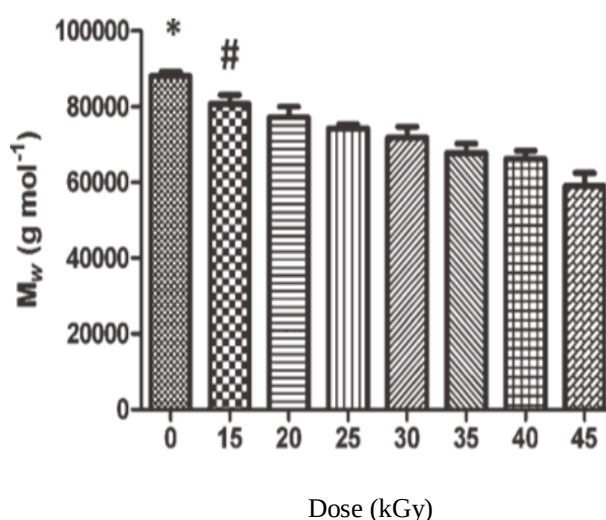
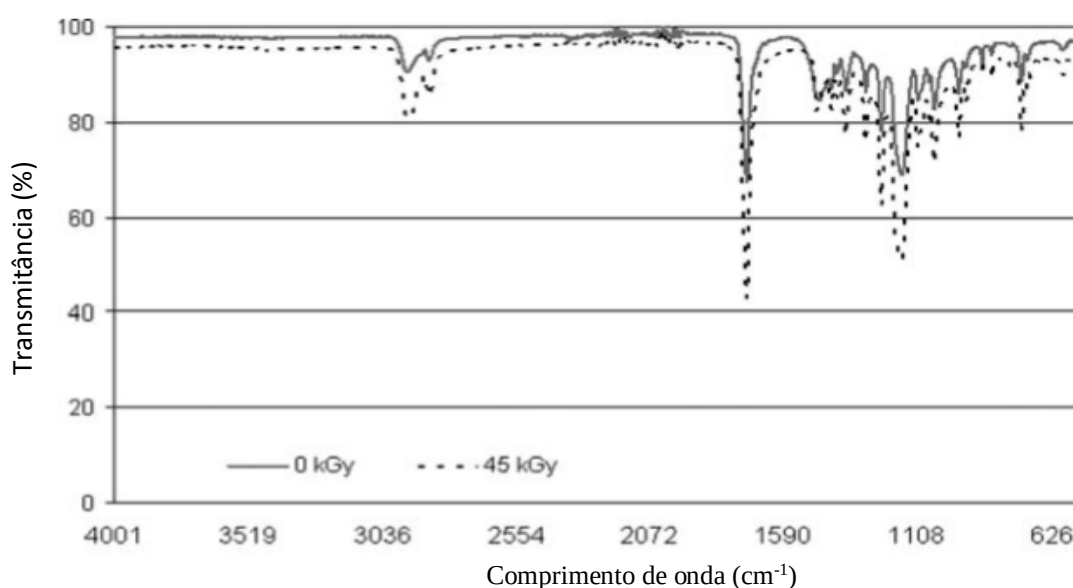


Figura 19 - Espectros de absorção na região do infravermelho para fibras eletrofiadas de PCL antes e após a irradiação em 45 kGy⁵.



Augustine e colaboradores, também obtiveram membranas de PCL através do processo de eletrofiação para serem utilizadas em aplicações biomédicas como engenharia tecidual e curativos⁸. As membranas obtidas, foram expostas a irradiação gama nas doses de 0, 15, 25, 35 e 65 kGy. Os resultados de FT-IR indicaram a presença de picos não existentes na PCL em 3392 e 1593 cm^{-1} nas membranas irradiadas em 65 kGy, tais picos foram atribuídos a clivagem da ligação éster do polímero, sendo atribuídos aos grupos OH e COOH respectivamente.

A dose de 35 kGy, eliminou a presença de microorganismos nas membranas com o processo de irradiação não inibindo a adesão e a proliferação de fibroblastos. Onde os autores concluíram, que a exposição em até 35 kGy foi um método adequado para esterilização das membranas sem comprometer as suas propriedades.

1.10 Nanocompósitos poliméricos

Polímeros como a PCL, possuem propriedades termomecânicas não adequadas para algumas aplicações em que se queira utilizar o polímero. Uma forma para resolver tal característica, pode ser adicionando-se ao polímero ou a também denominada matriz polimérica, nanomateriais em que uma de suas dimensões esteja no nível nanométrico, obtendo materiais denominados nanocompósitos poliméricos (NCs)^{72,73,74}. Os NCs fundamentam-se na combinação de materiais com características distintas, onde existe a mistura imiscível de dois ou mais componentes²².

Na escala nanométrica, os materiais possuem uma alta área e volume superficial apresentando propriedades químicas e físicas distintas dos mesmos materiais que estão na escala micro ou macro^{75,76}. As partículas com no mínimo uma de suas dimensões em nível nanométrico são conhecidas como nanopartículas (NPs) e quando adicionadas a matrizes poliméricas, também podem ser denominadas como cargas^{75,77}.

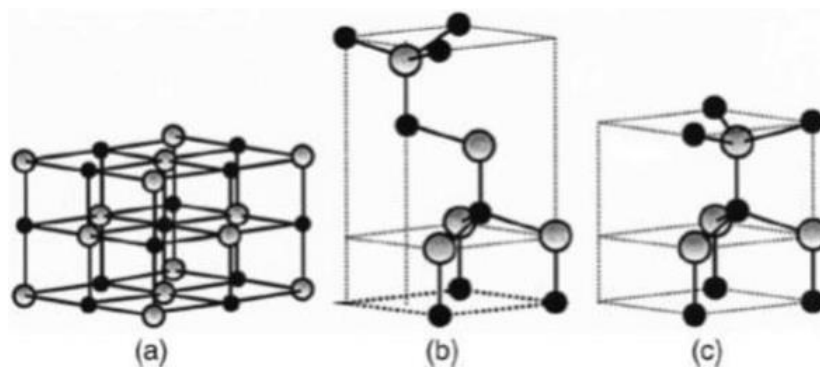
Todavia, tais materiais possuem alta tendência de se aglomerar devido a sua alta energia de superfície, o que pode vir a inviabilizar a dispersão das mesmas na matriz polimérica, comprometendo as propriedades esperadas para o material^{78,79}. Contudo, tal dispersão pode ser melhorada com a modificação da superfície das NPs com adição de moléculas surfactantes ou outros modificadores estabilizando e melhorando a dispersão das NPs na matriz ou através de um meio que forneça forte repulsão entre as NPs^{75,80}.

A literatura reporta, que a melhora nas propriedades de um determinado polímero pode ser feita através de reações de copolimerização ou via adição de outros polímeros, a adição de cargas apresenta-se como uma forma simples e de baixo custo para sua realização⁸¹.

1.11 Nanopartículas de ZnO

Entre as NPs que podem ser adicionadas para a modificação de propriedades de polímeros podemos destacar as nanopartículas de ZnO (ZnO NPs). O ZnO, é um agente inorgânico biocompatível, incolor, semiconductor do tipo N, com “*band gap*” na região do UV, o que o torna um eficiente absorvedor da radiação UV^{75,82,83}. O ZnO, cristaliza em três diferentes formas, as quais são: wurtzita, blenda de zinco e sal de rocha, apresentadas na Figura 20⁸⁴. A temperatura ambiente, a estrutura cristalina “wurtzita” se apresenta como a sua forma mais estável. O ZnO, tem sido adicionado a diferentes polímeros como: poli(ácido láctico)⁸², poli(amida-imida)^{78,85}, poliacrilato⁸⁶, policaprolactona⁸⁷, polipropileno⁸⁸, poli(vinil álcool)⁸⁹, poliestireno⁹⁰. Visando a obtenção de diferentes NCs para aplicações antibacterianas⁹¹, absorvedor de radiação UV⁹², na obtenção de embalagens⁸⁸, dentre outras.

Figura 20 - Estrutura cristalinas para o ZnO: (a) sal de rocha, (b) blenda de zinco, (c) wurtzita⁸⁴.

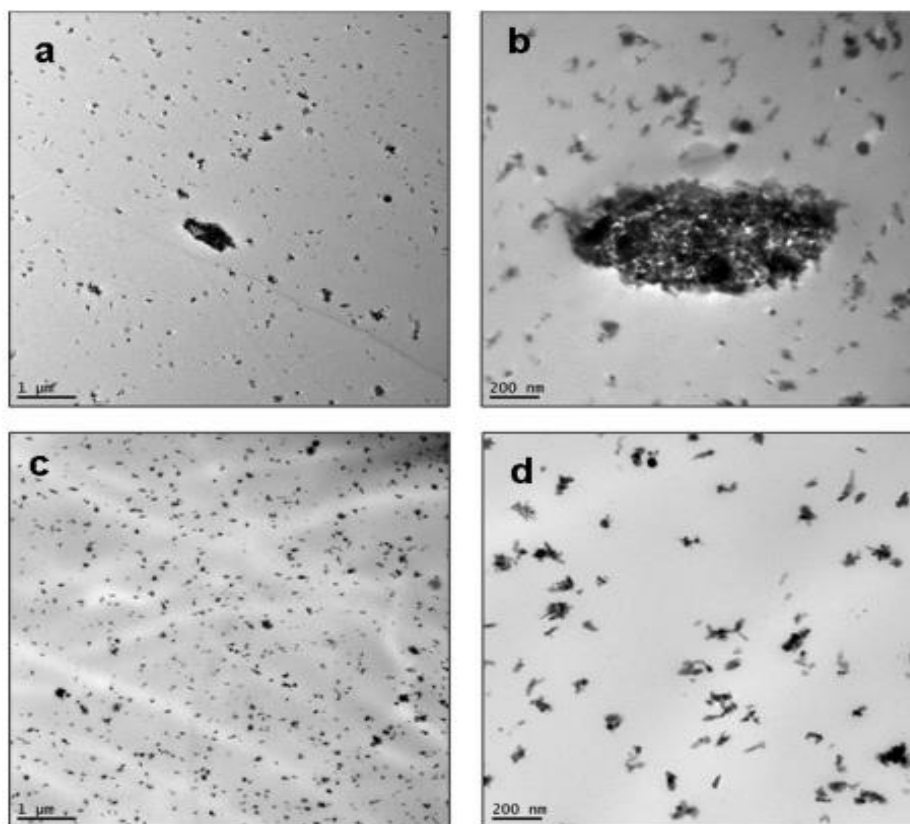


1.12 Nanocompósitos da policaprolactona com ZnO NPs

Como ressaltado na seção anterior, a melhora das propriedades termomecânicas da PCL pode ser feita com a adição de NPs, das quais pode ser feito o uso de ZnO NPs. Vários trabalhos reportados na literatura, têm utilizado a PCL com ZnO NPs, os quais na sua grande maioria visam aplicações biomédicas e no setor de embalagens de alimentos.

Murariu e colaboradores, avaliaram a distribuição das ZnO NPs em uma matriz polimérica de poli(ácido láctico)(PLA), através da silanização da superfície das NPs. As NPs silanizadas apresentaram melhores propriedades térmicas e mecânicas com uma boa distribuição das mesmas na matriz (Figura 21). Os NCs obtidos, foram extrudados na forma de filme e filamento apresentando propriedades anti-UV⁸².

Figura 21 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para NCs de PLA contendo ZnO não tratado (a,b) e ZnO tratado (c,d)⁸²



Augustine e colaboradores, realizaram a obtenção de membranas de NCs formados pela PCL com ZnO NPs⁸⁷. As membranas foram obtidas com o intuito de serem utilizadas como *scaffolds* para engenharia tecidual. As membranas obtidas apresentaram teores de ZnO NPs variando de 0,1 a 6,0%. O efeito do teor de NPs, foi avaliado por técnicas experimentais como: espectroscopia na região do infravermelho, Difração de Raios-X, propriedades mecânicas, atividade antibacteriana e adesão celular. Eles verificaram que o aumento no teor de NPs deslocou o pico de absorção no espectro de infravermelho referente a carbonila, para regiões de menor de energia (Figura 22), o que foi atribuído a interações estabelecidas entre o grupo carbonila da PCL e o ZnO (Figura 23).

Figura 22 - Espectros de FT-IR para membrans de PCL/ZnO, com diferentes terores de ZnO NPs⁸⁷.

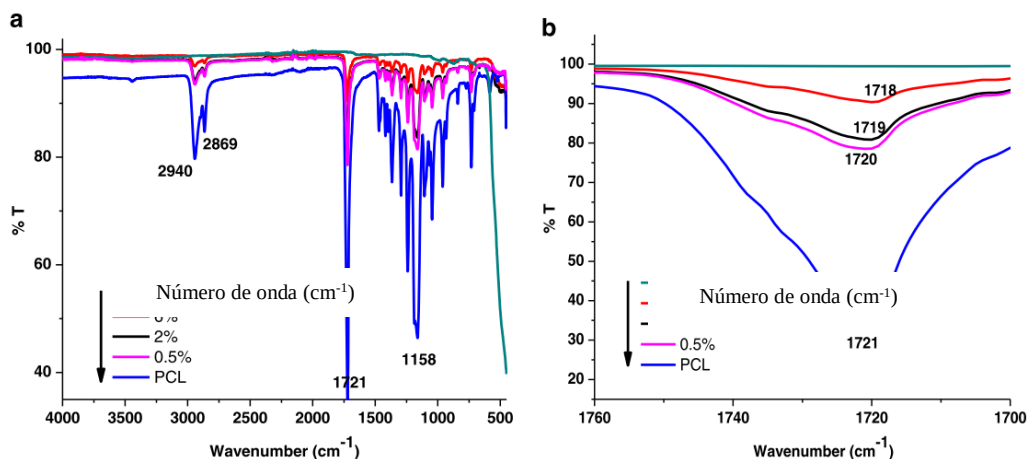
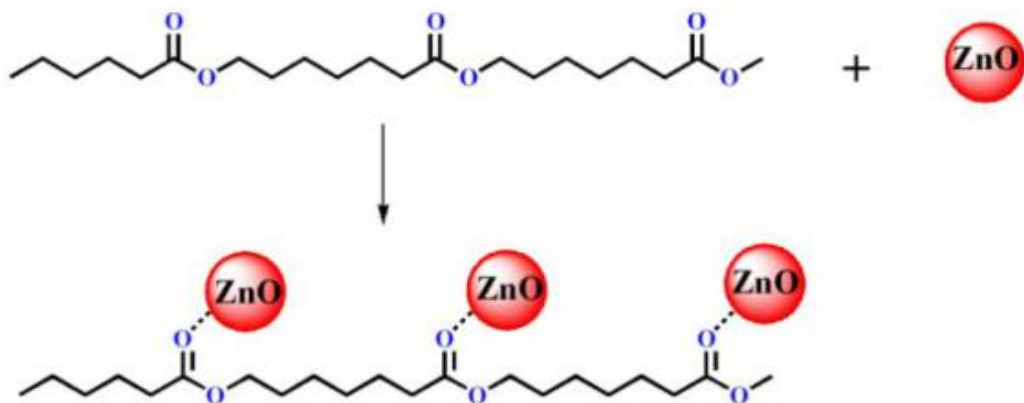
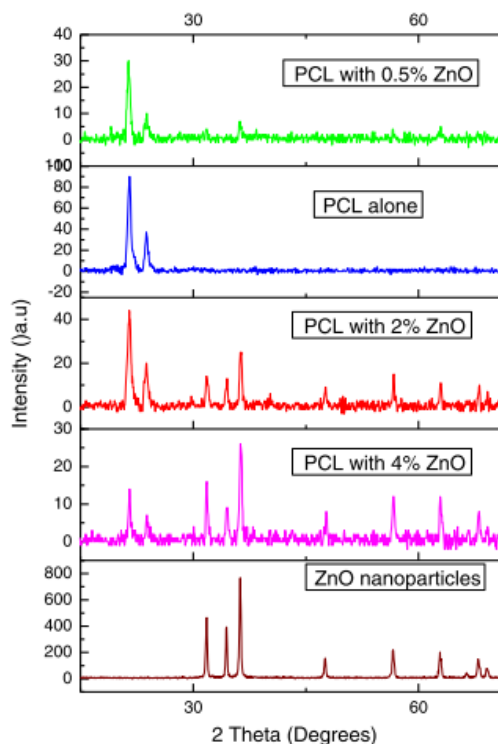


Figura 23 - Representação da interação ente ZnO NPs e a PCL⁷⁵.



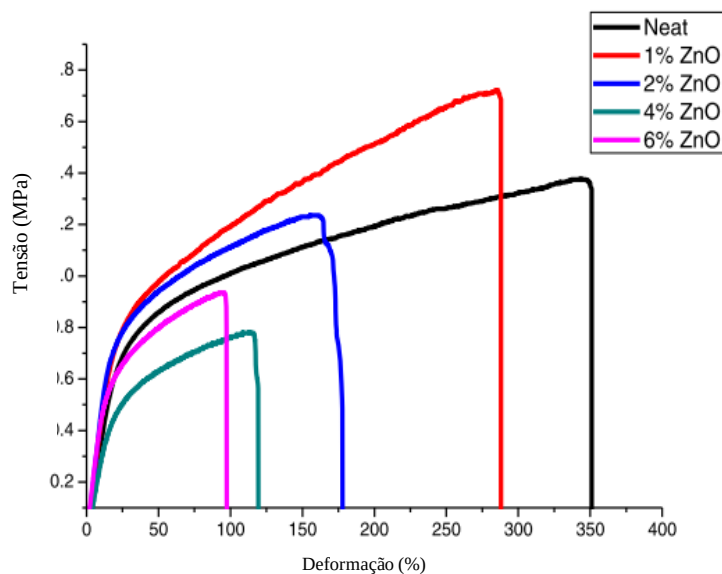
Através da difração de Raios-X, eles confirmaram a estrutura semicristalina da PCL com ângulos de reflexão em 21,4; 22 e 23,7 °, referente aos planos (110), (111) e (200) da estrutura ortorrômbica da PCL, conforme apresentado na Figura 24. A adição de ZnO NPs até 1,0%, praticamente não alterou o perfil semicristalino da PCL. Contudo, a adição de maiores ocasionou segundo eles, uma diminuição do caráter semicristalino do polímero, provocando o aparecimento de picos atribuídos ao ZnO nos difratogramas dos NCs (Figura 24). Tal diminuição, foi atribuída a presença de ZnO NPs que acabou restringindo a mobilidade entre as cadeias, dificultando a cristalização do polímero, com a consequente diminuição da cristalinidade do polímero.

Figura 24 - Difratomogramas para: ZnO NPs, membranas eletrofiadas de PCL e PCL/ZnO⁸⁷.



As propriedades mecânicas foram melhoradas até a adição de 1,0% de ZnO NPs, NCs com teores de 2, 4 e 6% apresentaram uma diminuição nas propriedades, conforme observado na Figura 25. A melhora das propriedades para adição de 1,0% de ZnO NPs foi atribuída a boa dispersabilidade das NPs na matriz de PCL, o que facilitou a transferência do estresse de tensão para as NPs. O mesmo comportamento não foi observado para maiores teores de ZnO NPs, devido a formação de agregados, que acabou dificultando a transferência do estresse de tensão da PCL para as NPs. A atividade bacteriana contra *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* foi observada somente nas membranas com 5,0 e 6,0 % de ZnO NPs, tal resultado foi justificado que em menores teores de ZnO, as NPs ficariam aprisionadas na matriz de PCL, não entrando em contato diretamente com as células bacterianas.

Figura 25 - Curvas de tensão x deformação para membranas eletrofiadas de PCL e PCL/ZnO⁸⁷.

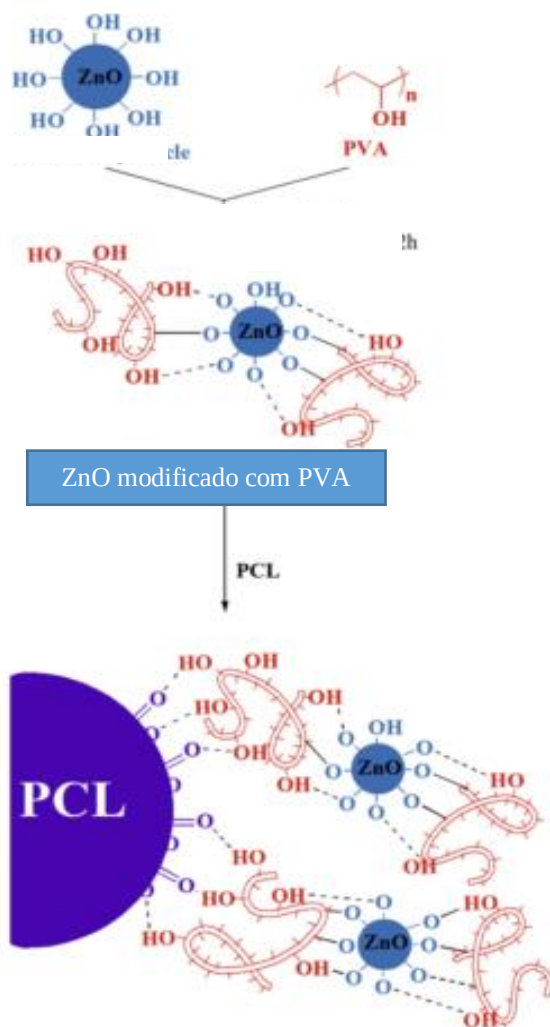


Por fim, os autores ressaltam, que este foi o primeiro trabalho na literatura que reporta a utilização de ZnO NPs como agente de proliferação celular (fibroblastos).

Mallakpour e Nouruzi, realizaram a obtenção de filmes de NCs formados pela PCL com ZnO NPs modificadas com poli(vinil álcool) (PVA), visando a utilização desses NCs para aplicações biomédicas e no setor de embalagens de alimentos⁴. A adição de ZnO NPs foi realizada para conferir melhores propriedades a PCL. Entretanto as NPs possuem forte tendência de agregar-se em virtude de sua alta energia superficial associada as interações estabelecidas entre as NPs. Para melhorar a dispersabilidade das NPs na matriz de PCL, os autores propuseram modificar a superfície das ZnO NPs com PVA, o qual é um polímero biocompatível.

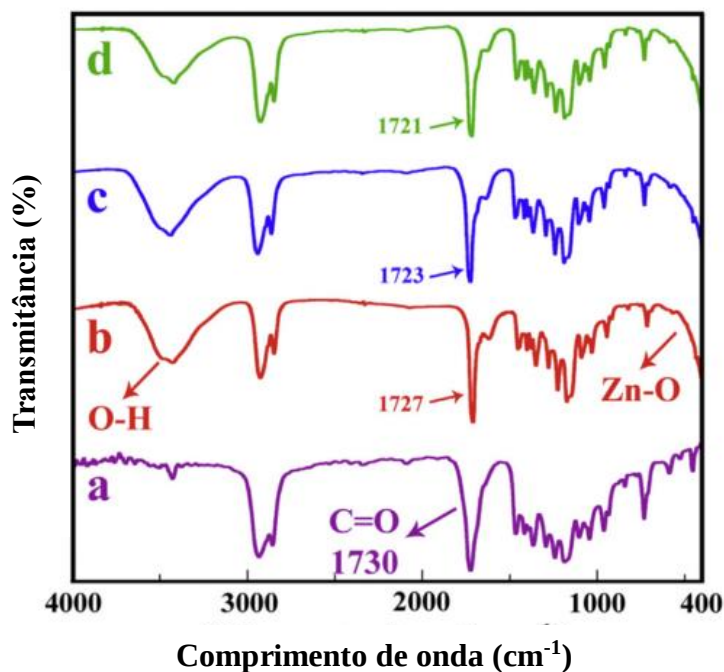
A modificação da superfície ocorreu através de ligações de hidrogênio estabelecidas entre as NPs e o PVA, de acordo com o apresentado no esquema da Figura 26. Posteriormente a modificação da superfície das NPs com PVA, os filmes de NCs foram obtidos pelo método de evaporação do solvente, com as NPs modificadas interagindo com a PCL via ligações de hidrogênio (Figura 26)

Figura 26 - Representação da modificação da superfície de nanopartículas de ZnO e obtenção dos filmes de NCs com a PCL utilizando as NPs modificadas⁹³.



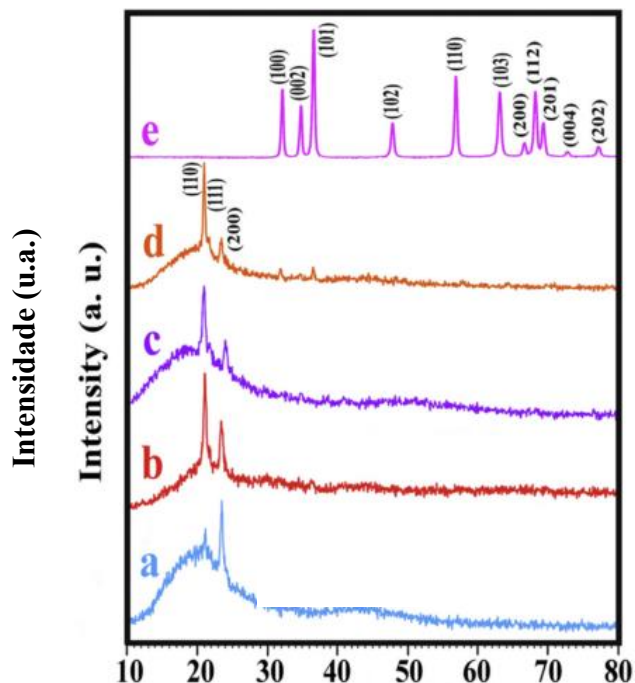
Os espectros de FT-IR também revelaram o deslocamento do pico da carbonila para regiões de menores energia, conforme é apresentado na Figura 27.

Figura 27 - Espectros de FT-IR para filmes de (a) PCL, (b) PCL/ZnO-PVA 2%, (c) PCL/ZnO-PVA 4%, (d) PCL/ZnO-PVA 6%⁹³.



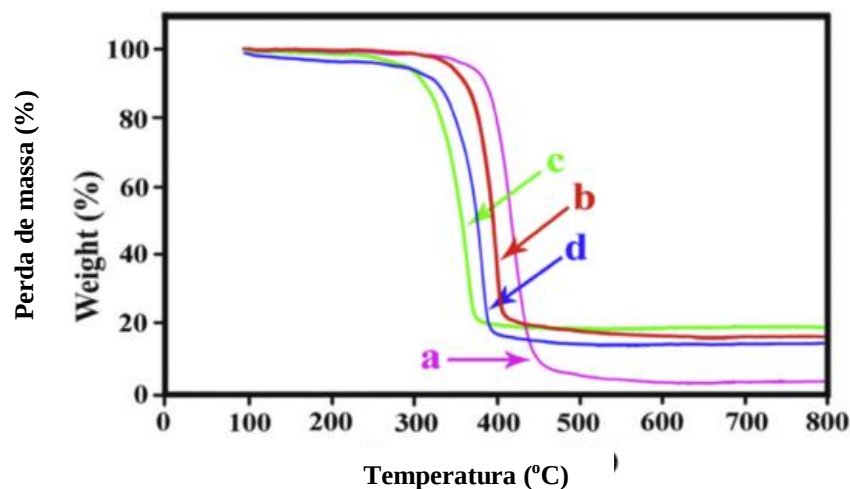
A adição de 2 e 4% de ZnO Nps modificadas com PVA provocou o aparecimento de picos relativos ao ZnO nos difratogramas para os filmes dos NCs (Figura 28). Tal comportamento, foi justificado pelo maior teor de NPs adicionadas. Diferente do proposto por Augustine e colaboradores, onde eles argumentam que o aparecimento dos picos atribuídos ao ZnO teve como efeito a diminuição da cristalinidade da PCL e não que maiores teores de ZnO favorecem a formação dos picos de ZnO.

Figura 28 - Difrátogramas para filmes de (a) PCL, (b) PCL/ZnO-PVA 2%, (c) PCL/ZnO-PVA 4%, (d) PCL/ZnO-PVA 6%, (e) ZnO Nps modificadas com PVA⁹³.



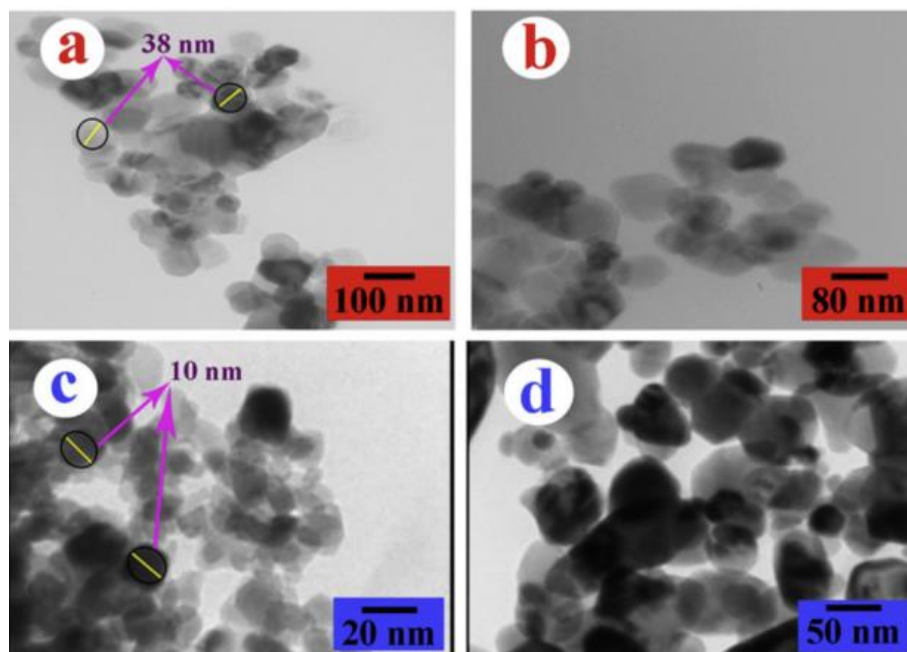
A estabilidade térmica, para os filmes de NCs com teores de NPs iguais a 2, 4 e 6% foi menor que a da PCL, de acordo com as curvas de TGA obtidas para os filmes apresentadas na Figura 29. Tal comportamento, ocorreu devido as interações existentes entre as NPs e a PCL, que resultaram na diminuição das interações entre as cadeias da PCL. Os autores ressaltam que as ZnO NPs promoveram também a decomposição oxidativa do polímero.

Figura 29 - Curvas de TGA para (a) PCL, (b) PCL/ZnO-PVA 2%, (c) PCL/ZnO-PVA 4%, (d) PCL/ZnO-PVA 6%⁹³.



As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão revelaram uma boa distribuição das NPs na matriz de PCL e que o tamanho médio de partícula foi de 10,12 nm para as NPs modificadas com PVA e 38,49 nm para as NPs dispersas na matriz de PCL, de acordo com o apresentado na Figura 30.

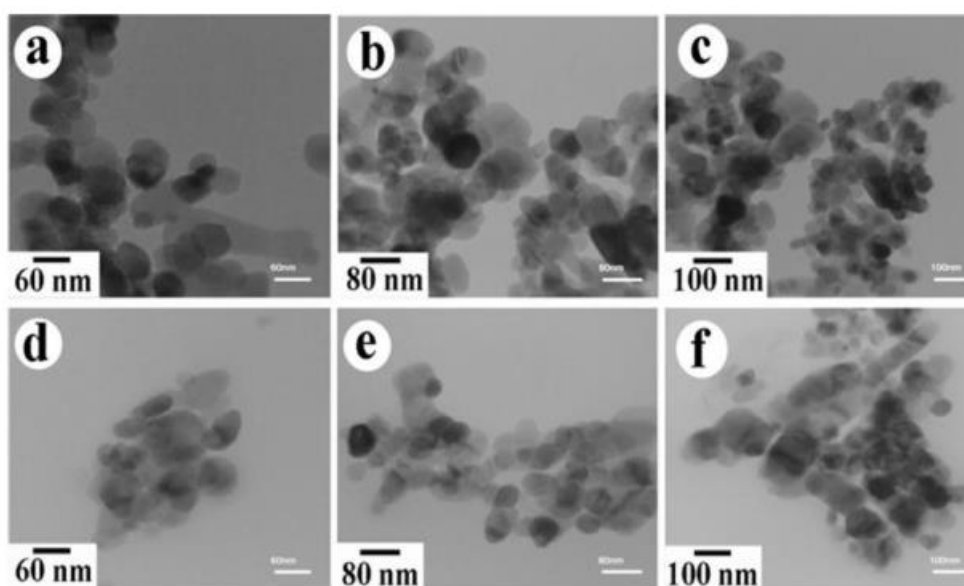
Figura 30 - Imagens de MET para PCL/ZnO-PVA 6% (a e b) e ZnO NPs modificadas com PVA (c e d)⁴.



A modificação da superfície de ZnO NPs, com o intuito de maior dispersão na matriz de PCL, também foi realizada com a vitamina B1⁹³. Os autores, observaram via imagens de microscopia eletrônica de transmissão, uma distribuição homogênea das NPs na matriz de PCL

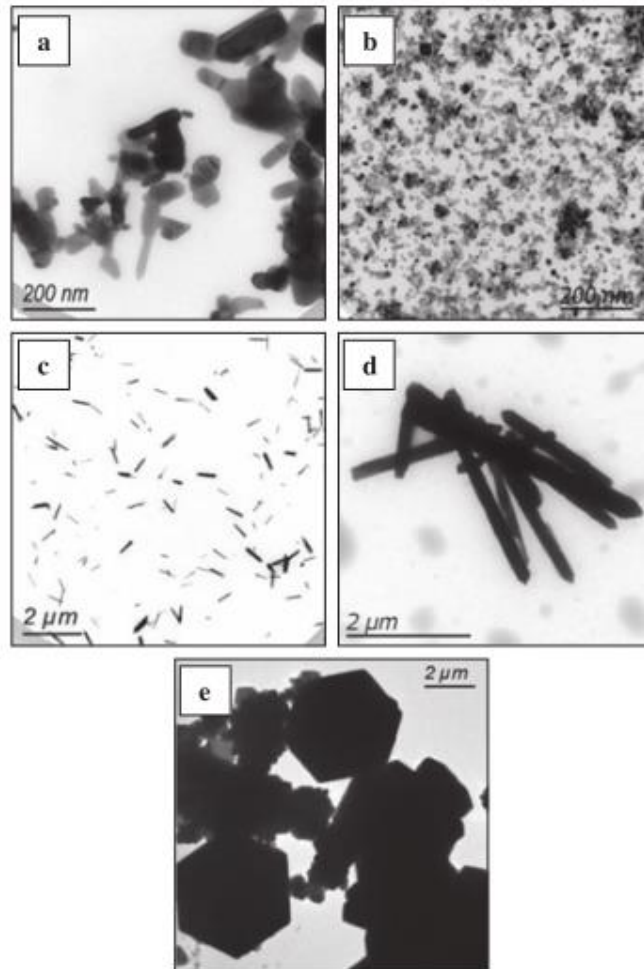
(Figura 31). Um acréscimo de 2,5 vezes no módulo de tensão foi encontrado para o filme contendo 2% de NPs modificada com vitamina B1. Sendo observado também uma diminuição no ângulo de contato dos filmes de NCs obtidos, o que foi justificado pela presença da vitamina B1, que é benéfico para promoção da adesão celular dos materiais obtidos. A modificação da superfície de ZnO NPs, visando sua maior dispersabilidade na matriz de PCL, também foi realizada com ácido cítrico⁹⁴, diácido⁹⁵ e polivinilpirrolidona⁹⁶.

Figura 31 - Imagens de TEM para: ZnO NPs modificadas com vitamina B1 (a,b, c) e PCL/ZnO VB 4% (d, e,f)⁹³.



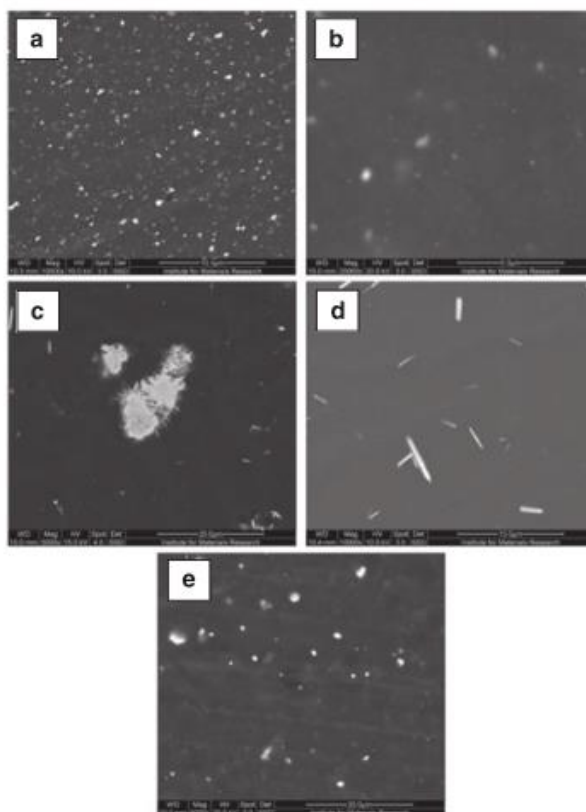
Embora a literatura, aponte a necessidade de modificação da superfície das ZnO NPs, para sua maior dispersão na matriz de PCL, Elen e colaboradores, utilizando um misturador de contra-rotação obtiveram NCs com uma boa dispersão para diferentes morfologias de ZnO NPs (Figura 32) em uma matriz de PCL, sem a adição de modificadores de superfície⁵⁶ (Figura 33).

Figura 32 - Diferentes morfologias de ZnO NPs utilizadas para obtenção de nanocompósitos com a PCL⁵⁶.



Eles demonstraram que as NPs além de melhorarem as propriedades mecânicas dos NCs obtidos, foram capazes de reduzir a permeabilidade gasosa dos NCs pela criação de um caminho tortuoso na matriz aliado a adsorção dos gases nas NPs. Conforme a morfologia das partículas a redução da permeabilidade ao oxigênio foi mais de 60%.

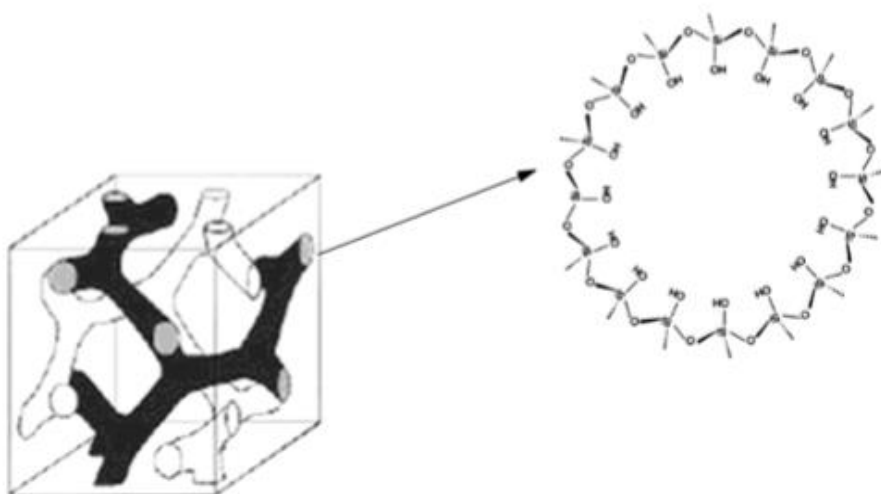
Figura 33 - Imagens de MEV para os nanocompósitos obtidos entre a PCL e ZnO NPs⁵⁶.



1.13 Sílica mesoporosa

Dentre os materiais que promovem a estabilidade térmica de polímeros, podemos citar a sílica mesoporosa, que são materiais com dimensões entre 2 a 50 nm^{97,98}, os quais foram sintetizados em 1992 através da família dos materiais M41S^{99,100}. Estes materiais, possuem estruturas ordenadas porosas de SiO₂¹⁰¹, com a presença de grupos silanóis¹⁰² (Si-OH) (Figura 34). Um dos membros mais conhecidos dessa família é a MCM-41 e a MCM-48¹⁰⁰. A MCM-41 possui um arranjo hexagonal com poros unidirecionais¹⁰³. Enquanto que a MCM-48 tem uma estrutura cúbica indexada no grupo espacial *Ia3d*, possuindo 2 redes interpenetrantes e uma alta estabilidade térmica o que justifica sua adição como agente promotor da estabilidade térmica de polímeros^{101,100,104} (Figura 34). Estes materiais têm sido utilizados como catalisadores⁹⁹, carreadores de fármacos^{105,106} e na obtenção de compósitos poliméricos⁹⁸.

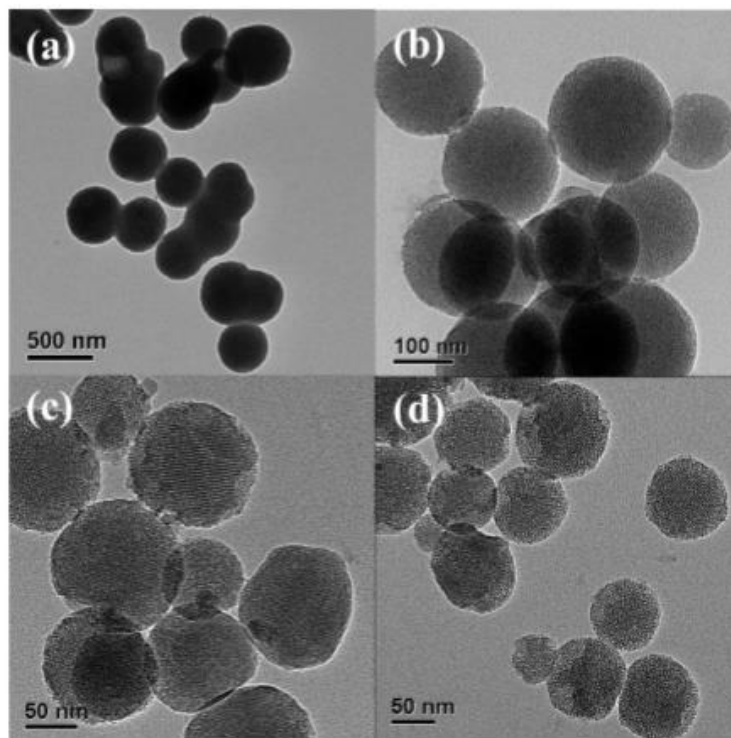
Figura 34 - Estrutura tridimensional da MCM-48 com seus grupos silanóis a direita^{107,108}.



Kim e colaboradores, realizaram a síntese de nanopartículas monodispersas esféricas de MCM-48 (MCM-48 NPs), através de modificações no método de Stober¹⁰⁷. A fase esférica monodispersa, foi possível graças a utilização do copolímero Pluronic F127, como agente controlador de tamanho de partícula. O tamanho das NPs variou de 70 a 500 nm de acordo com a quantidade de F127 utilizada (Figura 35). O tamanho dos poros variou de 2,3 a 3,3 nm através da utilização de diferentes cadeias alquílicas de surfactantes e um tratamento hidrotérmico posterior¹⁰¹.

Através de modificações no método de Stober, Schumacher e Unger sintetizaram NPs esféricas de MCM-48 monodispersas. Para realização da síntese, foram utilizados tetraetoxissilano, etanol, água, amônia e brometo de cetrimônio, utilizado como template. A área superficial, volume de poros e diametro de poros dos materiais, esteve situada nas faixas de 900 a 1600 m²g⁻¹, 0,5 a 0,9 cm³g⁻¹ e 2 a 3 nm⁹⁹.

Figura 35 - Imagens TEM para nanopartículas de MCM-48 calcinadas com diferentes quantidades de F127¹⁰¹.

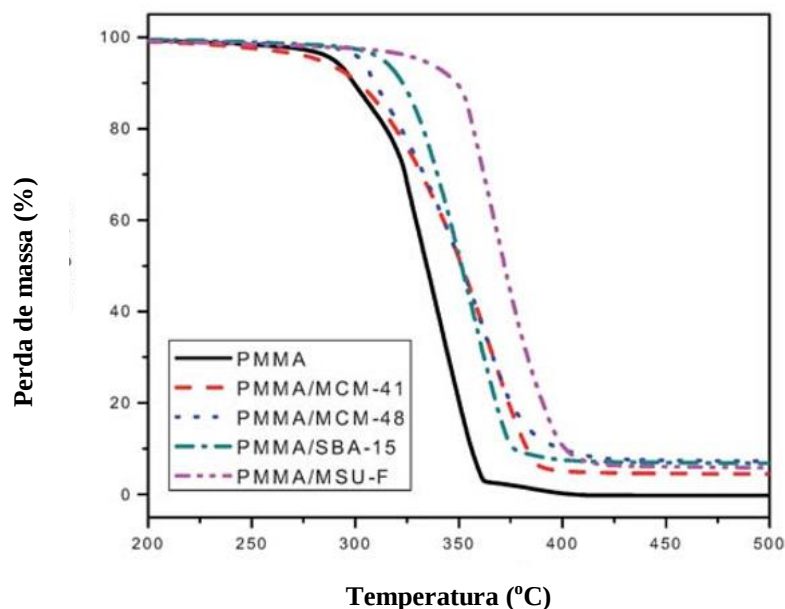


1.14 Nanocompósitos da policaprolatona com a sílica mesoporosa ordenada

Quatro tipos de sílica mesoporosa possuindo diferentes estruturas e tamanhos de poros: MCM-41 com estrutura hexagonal e tamanho de poro (2,4 nm), MCM-48 possuindo estrutura cubica e tamanho de poro (1,9 nm), SBA-15 com estrutura hexagonal e tamanho de poro (7,0 nm), MSU-F com estrutura mesocelular e tamanho de poro (24,8 nm), foram utilizadas na obtenção de compostos com o PMMA via polimerização *in situ* e moldagem por compressão, sendo utilizado o teor de 5% para os quatro tipos de sílicas. Os autores, encontraram que todos os compósitos obtidos exibiram propriedades termomecânicas superiores as do polímero, a exemplo da estabilidade térmica apresentada na Figura 36.

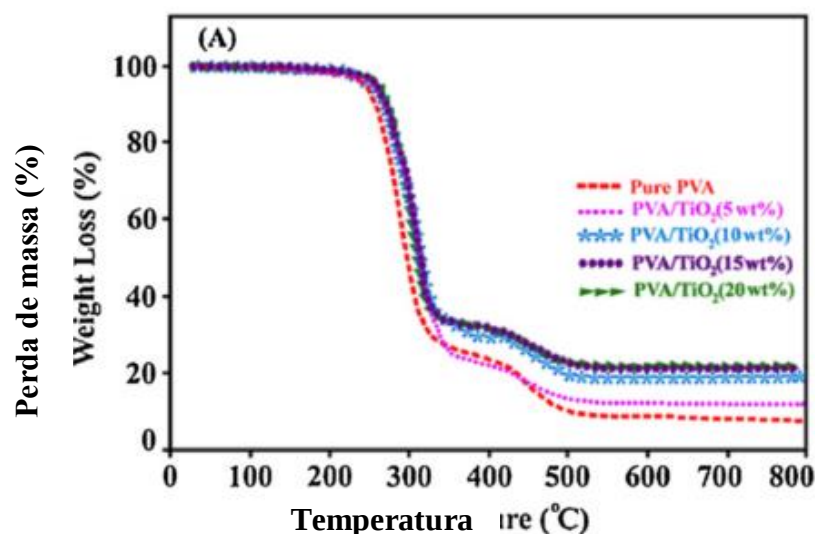
Tal melhora, nas propriedades termomecânicas, ocorreu devido ao confinamento das cadeias poliméricas nos poros dos materiais, o que restringiu a mobilidade das cadeias contribuindo para a melhora das propriedades avaliadas. Os compósitos obtidos com a MSU-F, foram os que apresentaram as melhores propriedades termomecânicas, o que foi atribuído ao seu maior tamanho de poro, confinando um maior número de cadeias do polímero¹⁰⁹. Os autores, mencionam que a sílica pode ter atuado também como um *radical scavenger* eliminando os radicais formados durante a degradação térmica^{109,110}.

Figura 36 - Curvas de TGA para PMMA e nanocompósitos de PMMA com as diferentes estruturas da sílica mesoporosa, obtidos por polimerização por emulsão *in situ*¹⁰⁹



Mallakpour e Barati, ressaltam a melhora nas propriedades térmicas do PVA após a adição de diversos teores de nanopartículas de TiO_2 modificadas com um agente silano (Figura 37). Eles sugerem que tal melhoria ocorreu pelo fato das nanopartículas terem atuado como uma espécie de barreira, maximizando a isolação do calor, dificultando a permeabilidade dos produtos voláteis, originados durante a degradação do material.

Figura 37 - Curvas de TGA para PVA e PVA/ TiO_2 ¹¹¹.



Análises térmicas, evidenciaram o aumento na estabilidade térmica da poliacroleína após a adição de MCM-41¹¹², visando aumentar a dispersabilidade da MCM-41 na PCL. Lopez-

Figueras e colaboradores, modificaram a superfície da MCM-41 com N-[3-trimetoxisil)propil]-etilenodiamina (EPTES), para serem utilizadas na obtenção de compósitos com a PCL via polimerização *in situ*. Os compósitos obtidos com a sílica modificada apresentaram melhores propriedades térmicas e dispersabilidade na matriz de PCL, conforme apresentado nos resultados de TGA e microscopia eletrônica de transmissão (Figuras 38 e 39, respectivamente). A melhora nas propriedades térmicas e dispersabilidade, foi atribuída a modificação da superfície com N-[3-trimetoxisil)propil]-etilenodiamina e atuação das NPs como barreira⁹⁸, como reportado na literatura¹¹¹.

Mallakpour e Khani, através do método de evaporação do solvente, produziram filmes de NCs entre a PCL e nanopartículas de SiO₂ amorfas modificadas com vitamina B1. Os filmes obtidos, exibiram melhores propriedades termomecânicas que a PCL, além de terem exibido bioatividade *in vitro* com a formação de hidroxiapatita, o que revela o potencial dos materiais obtidos para serem utilizados na engenharia tecidual óssea¹¹³.

Matos e colaboradores, utilizando CO₂ supercrítico realizaram a obtenção de compósitos de PCL com sílica mesoporosa ordenada (SBA-15 e MCM-41) carregados com dexametasona para ser utilizado em engenharia tecidual¹⁰⁵.

Figura 38 - Curvas de TGA para PCL (preto), PCL/MCM-41 (vermelho) e PCL/MCM-41-EPTES (azul)⁹⁸.

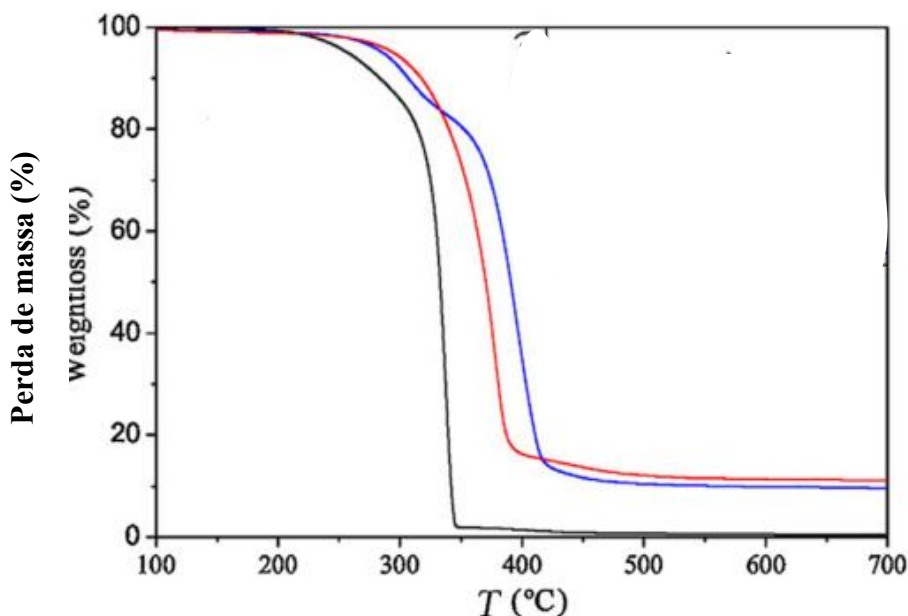
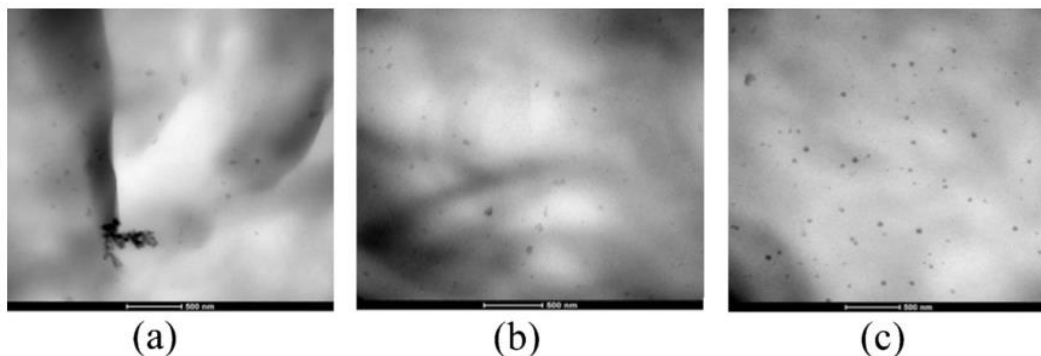


Figura 39 - Imagens de MET para (a) PCL/MCM-41, (b,c) PCL/MCM-41-EPTES⁹⁸.



Diante dos trabalhos apresentados na literatura, é evidente a utilização de nanocompósitos formados entre a PCL com nanopartículas como o ZnO e sílica mesoporosa ordenada em aplicações biomédicas e no setor de embalagens. Contudo, há necessidade de esterilização previa destes materiais, a qual pode ser realizada com irradiação gama na dose de 25 kGy, revela a necessidade de esclarecer os possíveis efeitos da exposição a irradiação nas propriedades dos materiais. Ressaltando a falta de trabalhos que forneçam uma resposta da questão envolvendo os possíveis efeitos da exposição a radiação ionizante desses NCs formados com a PCL.

Paralelamente a determinação de tais efeitos, conforme é proposto por Zhang e colaboradores, os materiais ordenados de sílica promovem a estabilização térmica de materiais poliméricos através do mecanismo de captura de radicais livres durante o processo de degradação térmica¹⁰⁹. Não estando claro, se a adição desses materiais em polímeros como a PCL também irá operar na estabilização da radiólise polimérica. Necessitando, dessa forma, de estudos que investiguem de forma conjunta os efeitos da irradiação gama nos NCs formados entre a PCL com a sílica ordenada e o possível efeito estabilizante da sílica após a exposição dos NCs à irradiação gama.

A presente tese aborda, de forma inovadora, os efeitos da exposição à radiação gama na dose de 25 kGy, a qual é a dose costumeiramente utilizada para esterilização de materiais poliméricos, em filmes de PCL e PCL/ ZnO NCs, obtidos com diferentes teores de ZnO NPs via evaporação do solvente. Os filmes obtidos antes e após a exposição à radiação gama, foram avaliados por técnicas experimentais como espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água.

Abordando também, os efeitos da exposição a irradiação gama na dose de 25 kGy em filmes de NCs formados pela PCL com MCM-48 NPs modificadas com PVA (MCM-48-PVA) e 3-(aminopropil)triétoxissilano (APTES) (MCM-48-NH₂ NPs) para maior dispersabilidade na matriz de PCL. O possível efeito radioestabilizante de MCM-48 NPs modificadas e não modificadas, sobre a matriz de PCL, também foi alvo de investigação desta pesquisa.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar os efeitos da exposição à radiação gama sobre as propriedades térmicas e mecânicas de filmes de nanocompósitos da policaprolactona.

2.2 Objetivos Específicos

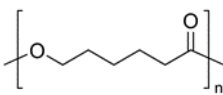
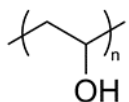
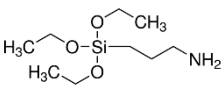
- Sintetizar e caracterizar as MCM-48 NPs.
- Realizar a modificação superficial de MCM-48 NPs.
- Obter e caracterizar os filmes de NCs formados pela PCL com ZnO NPs.
- Obter e caracterizar os filmes de NCs formados pela PCL com MCM-48 NPs, MCM-48-PVA NPs e MCM-48-NH₂ NPs.
- Avaliar os efeitos da exposição à radiação gama na dose de 25 kGy, sobre as propriedades térmicas, mecânicas, morfológicas e características estruturais dos diversos NCs obtidos.

3 EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

Todos os procedimentos foram realizados usando reagentes de grau analítico adquiridos comercialmente sem purificação prévia, listados na tabela 3.

Tabela 3 - Reagentes e solventes utilizados nos procedimentos experimentais.

	Composição	Procedência	Pureza
TEOS	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	Sigma-Aldrich	98%
CTAB	$((\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3)\text{Br}$	Sigma-Aldrich	99%
Pluronic® F-127	$\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$	Sigma-Adrich	—
Hidróxido de amônio	NH_4OH	CIRQ	P.A.
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Dinâmica	P.A.
Policaprolactona Capa™ 6500		Capa	—
Poli(vinil álcool) de alta massa Molar		Alfa Aesar	
Clorofórmio	CHCl_3	Dinâmica	P.A.
Diclorometano	CH_2Cl_2		
(3-Aminopropil)triethoxissilano		Sigma-Aldrich	99%
Tolueno	C_7H_8	Dinâmica	P.A.
Nanopartícula de óxido de zinco < 100 nm	ZnO	Sigma-Aldrich	—

3.2 Procedimento experimental

3.2.1 Preparação das nanopartículas de MCM-48

A síntese de MCM-48 NPs, foi realizada de acordo com a literatura¹⁰¹, com algumas modificações. Para a obtenção da MCM-48, foi utilizado: 0,5g de Brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB), 2,05g de F127 (Pluronic® F-127) diluído em 96 mL de água destilada, 43 mL de etanol (EtOH) e 10,05 g de solução de hidróxido de amônio à 29%, a mistura foi agitada até a homogeneidade, sendo adicionado em seguida 1,8 g de Tetraetilortosilicato (TEOS). A mistura obtida foi agitada por 10 minutos e mantida por repouso durante 12 horas a temperatura ambiente. Após isso, a mistura foi submetida a centrifugação à 10000 rpm durante 30 minutos.

Com o sólido branco, obtido sendo recuperado e lavado com água destilada e

centrifugado novamente, nas mesmas condições citadas anteriormente, para posteriormente ser submetido a secagem à 70 °C por 12 horas. Em seguida, o sólido foi adicionado no reator de teflon com 8,5 mL de água destilada, submetendo o sistema selado a uma temperatura de 140 °C por 48 horas, com taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min em um forno programável. Após essa etapa o sólido obtido foi calcinado à 550 °C, por 4 horas, com taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min em um forno programável.

3.2.2 Preparação das nanopartículas de MCM-48 funcionalizadas com APTES

As MCM-48-NH₂ NPs, foram obtidas com base em metodologia citada na literatura¹¹⁴. Basicamente 3 mL de APTES foi adicionado gota a gota numa suspensão formada por 1 g de MCM-48 e 30 mL de tolueno seco, em atmosfera de nitrogênio. A mistura obtida foi refluxada por 24 horas. Após isso, a suspensão foi filtrada e lavada com etanol. O sólido resultante foi seco sob vácuo a temperatura ambiente, sendo obtidas as NPs funcionalizadas com APTES.

3.2.3 Preparação das nanopartículas de MCM-48 funcionalizadas com PVA

A funcionalização de MCM-48 NPs com PVA, foi realizada conforme metodologia reportada na literatura, com algumas modificações⁴. Basicamente, 100 mg de MCM-48 NPs foram adicionadas em 10 mL de água destilada e sonicadas por 30 minutos. Paralelamente, 100 mg de PVA foi disperso em 10 mL de água destilada e adicionado a suspensão, obtida anteriormente. Seguido de agitação por 2 horas e posterior sonicamento por 30 minutos da suspensão final. Após isso, as NPs foram centrifugadas e secas a temperatura ambiente por 24 horas.

3.2.4 Preparação dos filmes de nanocompósitos de pcl com nanopartículas de MCM-48, MCM-48-NH₂ e MCM-48-PVA

Filmes de PCL e PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-NH₂, PCL/MCM-48-PVA, na concentração de 0,5% de NPs de sílica em relação a massa do polímero, foram obtidos por evaporação do solvente. Quantidade pré-determinadas de MCM-48 NPs, MCM-48-NH₂ NPs, MCM-48-PVA NPs foram adicionadas a 5mL de clorofórmio e sonicadas por 30 minutos. Em seguida, foi adicionada ao sistema, uma solução de 2,5 g de PCL em 50 mL de clorofórmio. A mistura foi agitada durante 48 horas. Após o período de agitação, a mistura foi vertida numa placa de Petri e o solvente foi removido por evaporação lenta ao ar à temperatura ambiente.

3.2.5 Preparação dos filmes de nanocompósitos de pcl com nanopartículas de ZnO

Filmes de PCL e PCL/ZnO NCs em diferentes concentrações (0,5; 1; 2 e 5%), foram obtidos pelo método de evaporação de solvente. Quantidades pré-determinadas de ZnO NPs,

foram adicionadas a 5 mL de clorofórmio e sonicadas durante 30 minutos. Em seguida, foi adicionada ao sistema, uma solução de 2,5 g de PCL em 50 mL de clorofórmio, com o solvente sendo removido através da evaporação lenta em ar à temperatura ambiente.

3.2.6 Irradiação dos filmes

Os filmes foram expostos à radiação gama a partir de uma fonte de ^{60}Co (taxa de 2,515 kGy/h), na dose de 25 kGy na presença de ar a temperatura ambiente.

3.3 Caracterização

3.3.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier

Os espectros de absorção, na região do infravermelho por reflectância total atenuada, foram obtidos a temperatura ambiente em um espectrofotômetro FT-IR/FT-NIR Perkin Elmer Spectrum 400 Bruker. Espectros foram obtidos com resolução de 4 cm^{-1} , 32 scans e número de onda situado entre 4000 a 550 cm^{-1} . As amostras do capítulo 3, foram realizadas no equipamento Frontier-Perkin Elmer (com acessório de reflectância total atenuada-UATR), com as mesmas condições citadas anteriormente, entre 4000 a 650 cm^{-1} .

3.3.2 Análise termogravimétrica

A avaliação da estabilidade térmica foi determinada via análise termogravimétrica em um analisador termogravimétrico da Shimadzu, modelo TGA 60/60H utilizando porta amostra de platina, fluxo de 100 mL/min de N_2 com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ até 600°C .

3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

A superfície das amostras, foi analisada qualitativamente por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Cada amostra, foi previamente metalizada com uma camada de $10\text{-}20\text{ nm}$ de ouro, com as imagens sendo obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (Tescan Mira3) na voltagem de 12 kV .

3.3.4 Difração de raios-x

Os padrões de difração, foram medidos em difratômetro de raios-X Smartlab, X-Ray Diffractometer, radiação de Cu-K α = 1,54056 Å, com passo de 0,02°, tempo de aquisição de 1 segundo.

3.3.5 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas (resistência a tração e módulo de elasticidade), foram determinadas conforme a norma ASTM D-882 em dinamômetro tipo EMIC, linha DL de força máxima 500 N com velocidade de 5mm/min. Os ensaios foram realizados em triplicata. Os filmes tinham as dimensões de 2,5 cm x 7,5 cm. Os valores médios para as propriedades mecânicas foram comparados pelo teste de Duncan, com nível de significância de 5%.

3.3.6 Calorimetria diferencial por varredura

Curvas de fluxo de calor, foram obtidas em um calorímetro diferencial de varredura, modelo 1 Star^{*system} (Mettler Toledo) sob atmosfera de nitrogênio. Com a seguinte programação: 1) aquecimento de 0°C a 80°C, com taxa de 10°C/min, 2) resfriamento até 0°C, com taxa de 20°C/min e 3) aquecimento de 0°C a 80°C, com taxa de 10°C/min. O percentual de cristalização X_c (%) dos materiais foram calculados com base na seguinte equação: $X_c = \Delta H_m / \Delta H_m^0$, onde ΔH_m^0 representa o calor de fusão para a PCL 100% cristalina. O valor utilizado para o calor de fusão da PCL inteiramente cristalina foi 139,3 J/g¹¹⁵.

3.3.7 Microscopia eletrônica de transmissão

As imagens de TEM para as amostras foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão (Jeol, modelo JEM-2100), com voltagem de 200 kV. Para a obtenção das imagens por TEM, gotas dos filmes de NCs e NPs suspensos em diclorometano foram depositadas em grids de cobre, com a posterior evaporação do solvente.

3.3.8 Determinação da taxa de permeabilidade ao vapor de água e a permeabilidade ao vapor de água

A transmissão de vapor de água das películas, foi determinada gravimetricamente conforme o procedimento ASTM (E96- 95 1995) com um gradiente de 75% de RH a 25 °C. Para cada amostra, foi adicionado cloreto de cálcio anidro (0% de RH) no copo, o qual foi revestido com a película de teste, com um espaço de ar entre 1,0 e 1,5 cm entre a película e o dessecante. Uma solução saturada de cloreto de sódio (75% de RH) foi adicionada no dessecador. A RH dentro do copo será sempre inferior à do exterior e o transporte de vapor de água será determinado utilizando o ganho de massa do sistema (copo, película e CaCl_2) num estado de transferência estável. As alterações, na massa do sistema, foram avaliadas a cada 24 horas até atingir 120 horas. Os ensaios foram realizados em triplicata para cada filme.

4 EFEITOS DA IRRADIAÇÃO GAMA EM FILMES DE NANOCOMPÓSITOS DE POLICAPROLACTONA/ ÓXIDO DE ZINCO

4.1 Introdução

Polímeros sintéticos convencionais, são amplamente utilizados em nossa sociedade devido a características como: baixa densidade, baixo custo de produção, facilidade de moldagem, dentre outras. Devido à sua constituição química, no entanto, eles apresentam baixa taxa de degradação, ocasionando problemas ambientais^{98,116}. Uma alternativa a estes materiais, são os materiais poliméricos constituídos por poli(α -hidroxiácidos), que são biodegradados por microorganismos em CO₂, água e componentes celulares entre outros materiais⁴¹. Um dos principais representantes desta classe de polímeros é a PCL, que é um polímero termoplástico sintético.

A PCL, é um polímero semicristalino hidrofóbico que pode atingir um grau de cristalinidade de 69%^{43,44}. É comercialmente disponível, biocompatível com um ponto de fusão a baixas temperaturas, sendo solúvel à temperatura ambiente em solventes como: clorofórmio, diclorometano, tetracloreto de carbono, benzeno, tolueno, ciclohexanona e 2-nitropropano; o que facilita seu processamento por métodos de moldagem e evaporação de solvente^{43,56}. O principal método de obtenção da PCL, reportado na literatura, ocorre através da polimerização de abertura de anel do monômero ϵ -caprolactona, em atmosfera inerte com fornecimento de calor e na presença de um catalisador, resultando em um polímero de alta massa molar com propriedades mecânicas melhoradas^{43,44}.

A principal propriedade do PCL, é a sua biocompatibilidade, o que o torna um material muito interessante para aplicações como: implantes¹¹⁷, sistemas controlados de administração de medicamentos⁵³, *scaffolds* em engenharia de tecidos⁵⁴ e em embalagens de alimentos⁵⁶. No entanto, a PCL possui baixas propriedades termomecânicas e alta permeabilidade a gases⁹⁸. Uma estratégia, a ser adotada para solucionar essa situação, consiste na adição de nanomateriais inorgânicos ao polímero⁴, obtendo nanocompósitos, ou adicionando outros polímeros^{118,119}.

Entre os nanomateriais, que podem ser misturados a PCL, pode ser feito uso das ZnO Nps⁹³. O ZnO é um agente inorgânico biocompatível, semicondutor com band gap na região do UV, o que o torna um eficiente absorvedor de radiação ultravioleta⁷⁵. Quando adicionadas a matrizes poliméricas, produzem NCs possuindo características como: atividade antibacteriana, baixa toxicidade, menor permeabilidade a gases, espécies reativas de oxigênio, adesão e proliferação celular^{120,4}.

As partículas com dimensões nanométricas, têm forte tendência a aglomerar-se devido à alta energia superficial, o que atua prevenindo sua dispersão na matriz polimérica, com isso comprometendo as propriedades esperadas para o material⁸⁸. Esta dispersão pode ser melhorada modificando a superfície das NPs¹¹¹. Contudo, Ellen e colaboradores, utilizando uma técnica de mistura por fusão, obtiveram uma dispersão adequada de ZnO Nps na matriz de PCL, sem o uso de modificadores para as ZnO NPs⁵⁶.

Dadas as características acima mencionadas, os nanocompósitos produzidos a partir de PCL com ZnO NPs (PCL/ZnO NCs), podem ser empregados em aplicações biomédicas e no setor de embalagens de alimentos, contudo eles precisam ser esterilizados para tais fins^{8,20}. O método mais comum de esterilização é a exposição desses materiais à irradiação gama na dose de 25 kGy²⁰. A exposição de materiais poliméricos à irradiação gama pode levar a alterações na estrutura molecular, alterando suas propriedades físicas e químicas^{68,10}. Os fótons de raios gama, produzem espécies excitadas e ionizadas que levam a alterações nas propriedades do produto, tendo como principal efeito, a cisão e reticulação das cadeias poliméricas²⁹.

Estes efeitos, dependem do tipo de radiação, estrutura do polímero, dose aplicada, taxa de dose e condições de irradiação¹⁰. A cisão das cadeias, causa uma redução na massa molar do polímero¹¹, enquanto a reticulação, produz um aumento na massa molecular, aumentando suas propriedades mecânicas e diminuindo sua solubilidade em solventes orgânicos¹²; o que pode não ser desejável para aplicações em embalagens de alimentos e uso biomédico. É importante, avaliar os efeitos da irradiação gama nas propriedades físicas e químicas da PCL e seus nanocompósitos com ZnO NPs irradiados a 25 kGy. No entanto, nenhum estudo foi relatado sobre os efeitos da irradiação gama em PCL/ZnO NCs.

O objetivo desta seção, é relatar os efeitos da irradiação gama a 25 kGy em filmes de PCL e PCL/ZnO NCs, preparados com diferentes concentrações de ZnO NPs pelo método de evaporação do solvente. Os filmes obtidos, foram expostos a irradiação gama na dose de 25 kGy, na presença de ar, à temperatura ambiente e avaliados por técnicas experimentais como: espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e propriedades mecânicas.

4.2 Resultados e Discussões

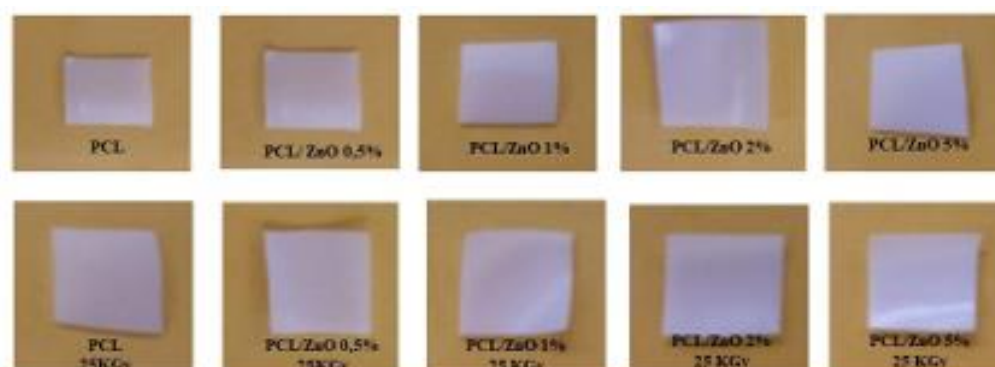
4.2.1 Preparação dos filmes de nanocompósitos de policaprolactona/ óxido de zinco

Os filmes de PCL e PCL/ZnO NCs apresentaram um aspecto homogêneo com coloração branca antes e após a exposição à radiação gama (Figura 40), com a espessura média apresentada na Tabela 4. A caracterização das propriedades térmicas e físicas dos filmes de PCL e PCL/ZnO NCs, antes e depois da irradiação a 25 kGy, será discutida nas seções a seguir.

Tabela 4 - Espessura média dos filmes de PCL e PCL/ZnO NCs.

Amostra	Espessura (mm)
PCL	$0,14 \pm 0,01$
PCL/ZnO 0,5%	$0,16 \pm 0,01$
PCL/ZnO 1%	$0,16 \pm 0,01$
PCL/ZnO 2%	$0,15 \pm 0,01$
PCL/ZnO 5%	$0,15 \pm 0,02$

Figura 40 - Aspecto visual dos filmes de PCL e PCL/ZnO NCs antes e após a exposição a irradiação gama.



4.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia FT-IR, foi utilizada para avaliar os efeitos da irradiação gama nos filmes de PCL e PCL/ZnO NCs. As ZnO NPs, exibiram um pico centrado em 3420 cm^{-1} , o qual foi atribuído a moléculas de água adsorvidas na superfície do óxido nanométrico⁴ (Figura 41). A Figura 42, apresenta os espectros para PCL e PCL/ZnO NCs antes da irradiação. A PCL pura, apresentou um pico em 1725 cm^{-1} , referente ao modo de estiramento de C=O no polímero, enquanto os picos de 2870 e 2850 cm^{-1} são atribuídos às ligações C-H do polímero⁸⁷. O mesmo espectro para a PCL foi observado para o filme de PCL irradiado a 25 kGy (Figura 43). Os espectros de FT-IR para os filmes de PCL/ZnO NCs, antes e após a exposição à irradiação gama, exibiram o mesmo espectro para o polímero puro, sem alteração nas posições das bandas

(Figuras 42 e 43, respectivamente). Isso contrasta com o trabalho de Augustine e colaboradores, os quais observaram uma mudança na posição de banda para C=O para um nível de energia mais baixo à medida que ocorreu o aumento no teor de ZnO NPs⁸⁷, em compósitos com a PCL. Estes resultados sugerem que a irradiação gama a 25 kGy não causou alterações estruturais nas cadeias da PCL.

Figura 41 - Espectro de FT-IR para ZnO NPs.

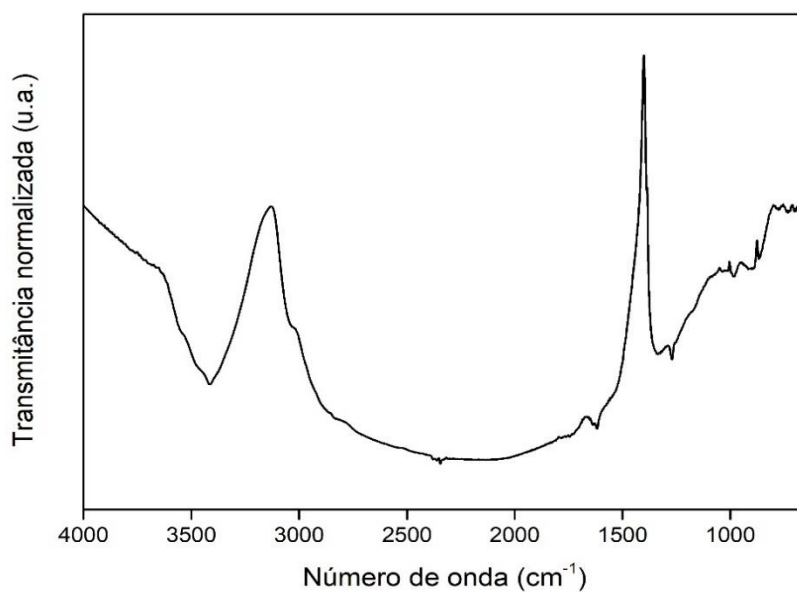


Figura 42 - Espectro de FT-IR para (a) PCL, (b) PCL/ZnO 0,5%, (c) PCL/ZnO 1%, (d) PCL/ZnO 2% e (e) PCL/ZnO 5%.

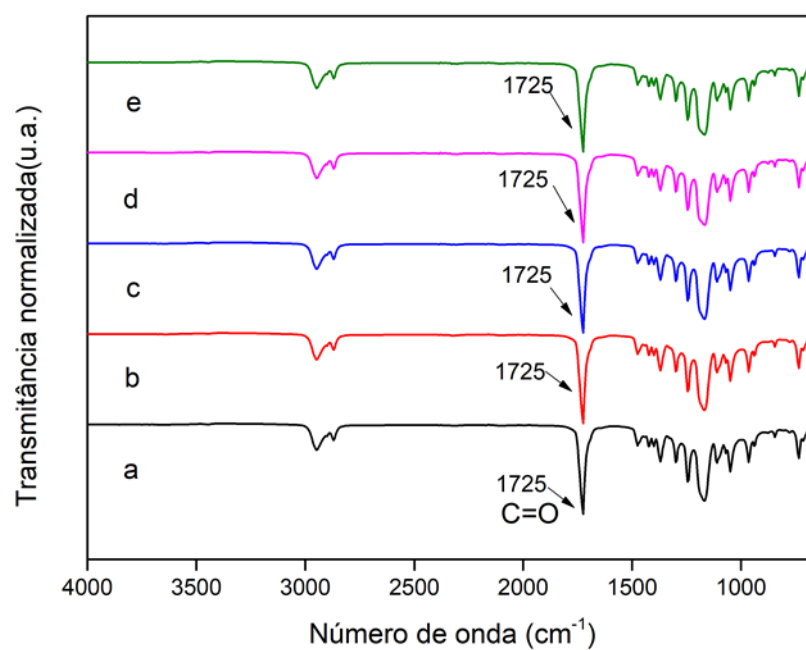
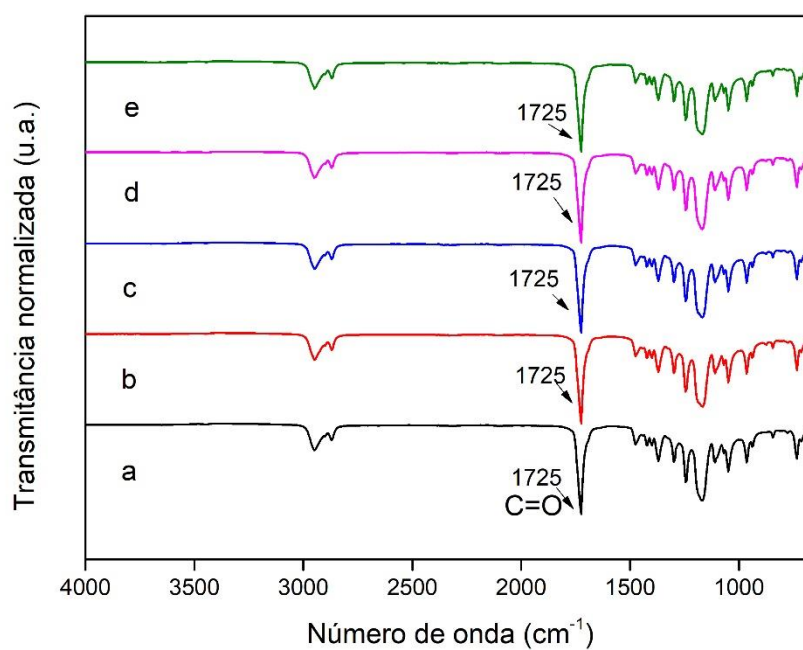


Figura 43 - Espectro de FT-IR para (a) PCL-25 kGy, (b) PCL/ZnO 0,5%-25 kGy, (c) PCL/ZnO 1%- 25 kGy, (d) PCL/ZnO 2%-25 kGy e (e) PCL/ZnO 5%-25 kGy.

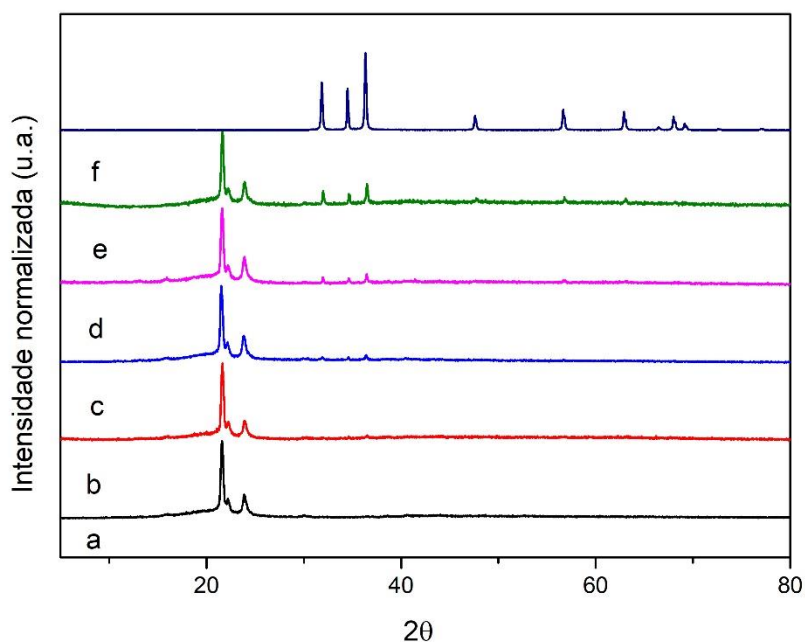


4.2.3 Difração de raios-x

A cristalinidade dos filmes, antes e após a exposição à irradiação gama, foi analisada por DRX. Os difratogramas, para todas as amostras são apresentados nas Figuras 44 e 45. A PCL, possui três ângulos de reflexão próximos a $21,5^\circ$, 22° e $23,8^\circ$, relativos aos planos (110), (111) e (200) estrutura ortorrômbica do polímero, respectivamente⁸⁷. O difratograma para ZnO Nps, mostra o comportamento cristalino característico do ZnO⁸⁷.

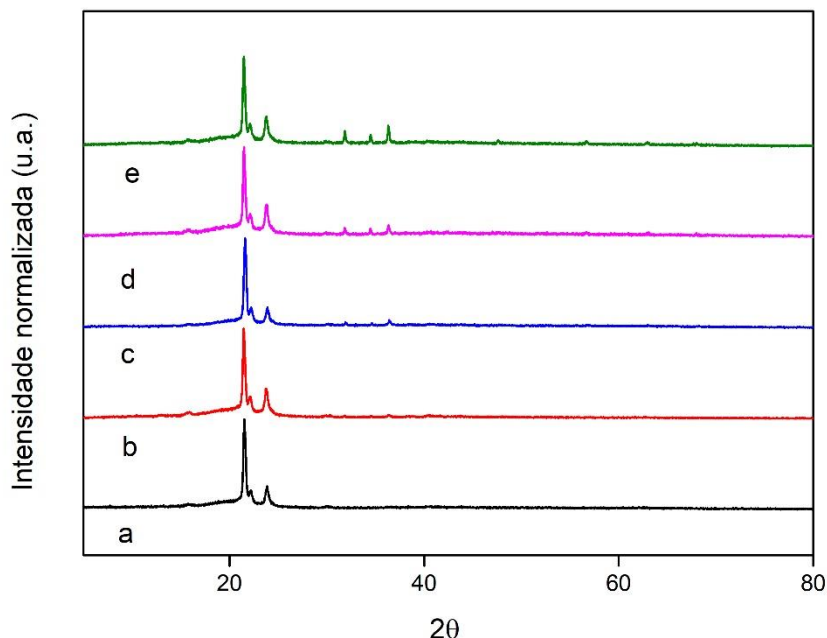
NCs com 0,5% de ZnO, apresentaram apenas o comportamento semicristalino do polímero, isto pode ser devido à baixa concentração de NPs, resultando na supressão da difração do ZnO⁴ (Figura 44). Com a adição de mais de 1% de ZnO Nps, no entanto, foi possível observar planos de difração relacionados ao ZnO. Esses planos foram mais intensos até o teor aumentar para 5% de NPs.

Figura 44 - Difratograma para (a) PCL, (b) PCL/ZnO 0,5%, (c) PCL/ZnO 1%, (d) PCL/ZnO 2%, (e) PCL/ZnO 5%, (f) ZnO NPs



Os difratogramas, para as amostras irradiadas na dose de 25 kGy, foram muito semelhantes aos das amostras antes da irradiação, indicando que a irradiação gama em 25 kGy não criou novas simetrias cristalinas na matriz polimérica (Figura 45)⁸.

Figura 45 - Difratoograma para (a) PCL-25 kGy, (b) PCL/ZnO 0.5%-25 kGy, (c) PCL/ZnO 1%-25 kGy, (d) PCL/ZnO 2%-25 kGy, (e) PCL/ZnO 5%-25 kGy.



4.2.4. Análise termogravimétrica

Os resultados, de TGA para ZnO NPs e filmes de PCL e PCL/ZnO NCs, antes e após a exposição à irradiação gama são mostrados nas Figuras de 46 a 48. A curva de TGA, obtida para ZnO NPs, exibiu variações marginais para perda de massa no intervalo de temperatura analisado⁴ (Figura 46). Os filmes de PCL e PCL/ZnO NCs exibiram o mesmo comportamento de degradação térmica, apresentando uma etapa de perda de massa no intervalo de 200 a 500 °C. Este evento foi atribuído à decomposição da cadeia polimérica^{4,95} (Figura 47).

A estabilidade térmica, de todas as amostras, foi analisada comparando as temperaturas de 10% (T_{10}) e 50% (T_{50}), temperatura na qual ocorre 10% e 50 % de perda de massa das amostras analisadas (Tabela 5), respectivamente. O percentual de massa residual, também é reportado. Os resultados apresentados na Tabela 5, revelam que as temperaturas de T_{10} e T_{50} da PCL iniciam em 370 °C e 400 °C, respectivamente, enquanto todos os filmes de NCs apresentaram valores para T_{10} e T_{50} menores que o apresentado pela PCL. A adição de ZnO NPs diminuiu a estabilidade da PCL, maiores teores de NPs provocaram a diminuição para T_{10} e T_{50} dos filmes de PCL/ZnO NCs. A Figura 48, evidencia que os filmes irradiados em 25 kGy, apresentaram o mesmo perfil de degradação térmica, porém com menores valores de T_{10} e T_{50} , do que as amostras dos filmes antes de serem irradiados. Esta tendência de comportamento, pode ser descrita pela criação de centros reativos durante a exposição à

radiação, que antecipam a degradação térmica do polímero ²⁰. Esse comportamento, pode ser atribuído à interação estabelecida entre a interface das NPs de ZnO e o polímero, que diminuiu a interação entre as cadeias do polímero semicristalino (Figura 49). Além disso, o ZnO pode ter promovido a catálise dos filmes de NCs, corroborando com estudos relatados na literatura^{93,121}.

Figura 46 - Curva de TGA para ZnO NPs

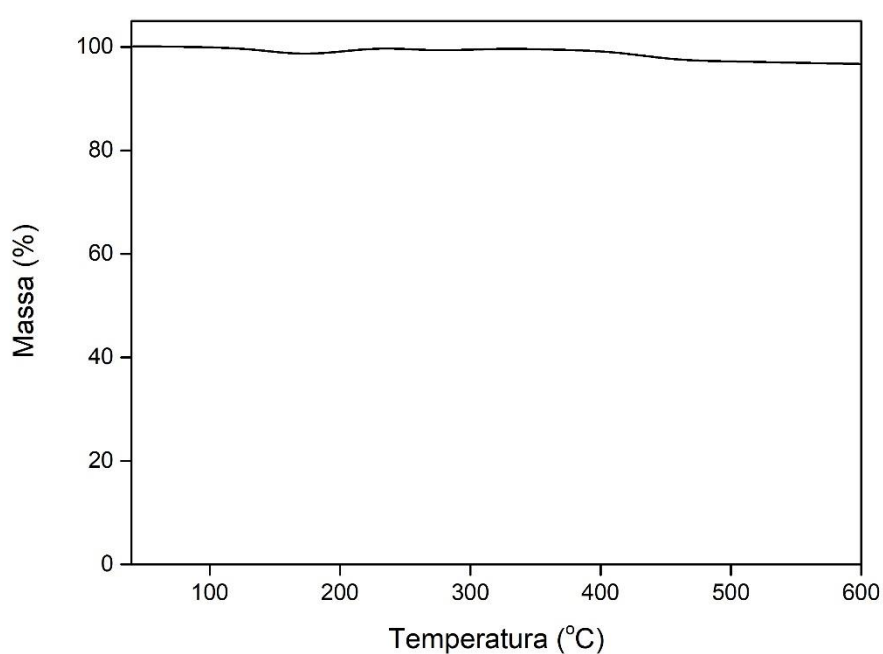


Figura 47 - Curva de TGA (a) PCL, (b) PCL/ZnO 0,5%, (c) PCL/ZnO 1%, (d) PCL/ZnO 2%, (e) PCL/ZnO 5%.

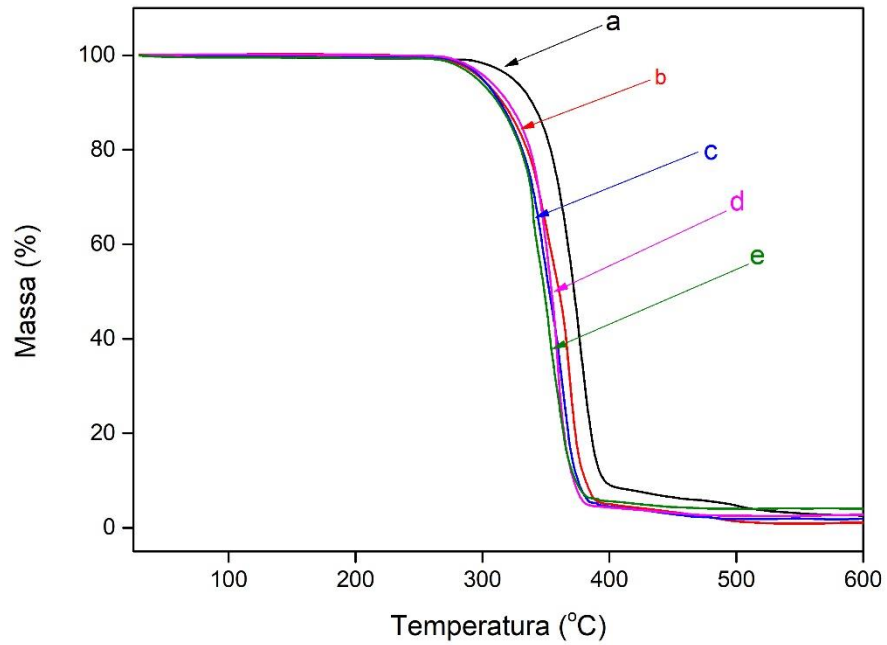


Figura 48 - Curva de TGA para (a) PCL-25 kGy, (b) PCL/ZnO 0.5%-25 kGy, (c) PCL/ZnO 1%-25 kGy, (d) PCL/ZnO 2%-25 kGy, (e) PCL/ZnO 5%-25 kGy.

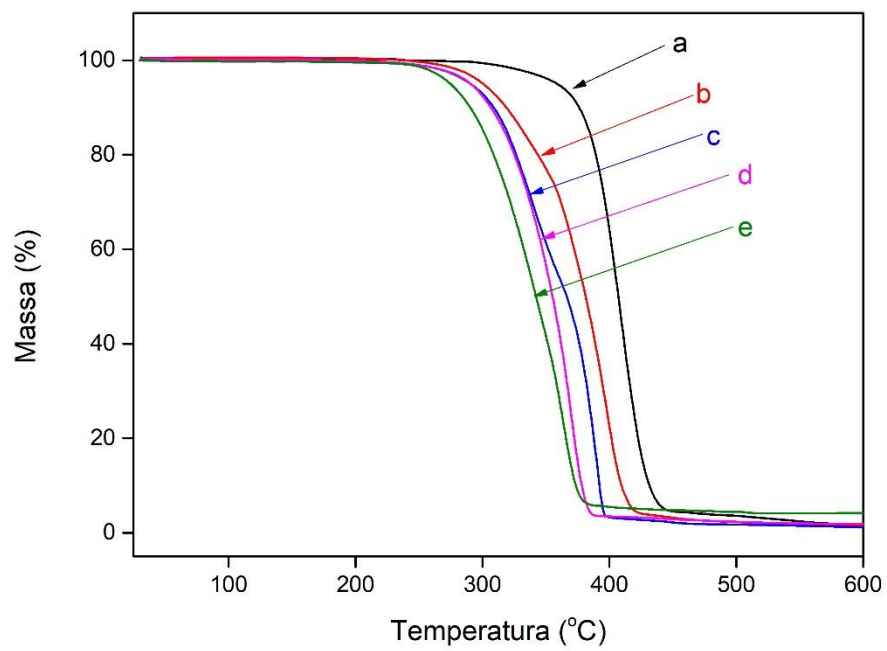
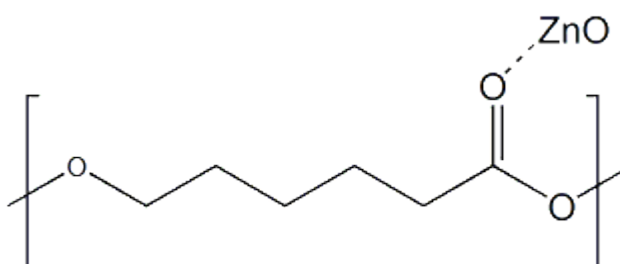


Tabela 5 - Propriedades térmicas dos filmes de PCL e PCL/ZnO NCs.

Amostra	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	Massa residual (%) em 600 °C
PCL	370	400	1,94
PCL/ZnO 0,5%	326	389	1,90
PCL/ZnO 1%	331	378	1,77
PCL/ZnO 2%	333	372	2,20
PCL/ZnO 5%	326	358	4,86
PCL-25 KGy	376	407	1,55
PCL/ZnO 0,5%-25 kGy	293	344	1,51
PCL/ZnO 1%-25 kGy	282	326	1,46
PCL/ZnO 2%-25 kGy	274	318	2,28
PCL/ZnO 5%-25 kGy	285	330	5,18

Figura 49 - Representação das interações entre PCL e ZnO NPs.

4.2.5. Calorimetria diferencial de varredura

Análises de DSC, foram realizadas para quantificar a cristalinidade dos filmes de PCL e PCL/ZnO NCs, a determinação do percentual de cristalinidade de polímeros é importante devido a sua influência nas propriedades mecânicas dos materiais poliméricos. A Tabela 6 demonstra os resultados para T_m (temperatura de fusão), T_c (temperatura de cristalização), ΔH_m (entalpia de fusão) e X_c (percentual de cristalinidade) para todas as amostras. A temperatura de fusão do polímero, aumentou com a adição de até 1% de NPs. No entanto, a adição de mais do que 1% de NPs causou uma diminuição na temperatura do ponto de fusão do polímero.

O aumento na temperatura, do ponto de fusão para NCs com baixa concentração de NPs, pode ser devido à formação de cristais espessos, deslocando o ponto de fusão para uma temperatura mais alta¹²⁰. No entanto, a adição de mais de 1% de NPs produziu aglomerados, que dificultaram a cristalização do polímero, produzindo cristais com menores lamelas,

diminuindo a temperatura do ponto de fusão, corroborando com os resultados obtidos por Augustine e colaboradores¹²⁰.

Os filmes de PCL e PCL/ZnO NCs irradiados a 25 kGy, exibiram variações marginais na temperatura do ponto de fusão. A temperatura de cristalização, dos filmes antes da exposição à irradiação gama, aumentou com a adição de 0,5% e 1% de NPs. Filmes PCL/ZnO NCs irradiados, tiveram uma pequena diminuição na temperatura necessária para a cristalização quando comparados com o filme de PCL irradiado. A porcentagem de cristalinidade para a PCL (43,89%) está de acordo com a literatura⁵⁶. A cristalinidade dos filmes de PCL/ZnO Nps, mostrou uma cristalinidade comparável, em torno de 40%. O filme irradiado de PCL diminuiu sua cristalinidade para 32,18%.

No entanto, filmes irradiados de NCs tiveram praticamente o mesmo percentual de cristalinidade (em torno de 40%), com exceção do filme de PCL/ZnO 1%-25 kGy, que exibiu 48,54% para Xc. Estes resultados, sugerem que a irradiação gama na dose de 25 kGy, não causou mudanças profundas na temperatura do ponto de fusão, temperatura de cristalização ou porcentagem de cristalinidade em todas as amostras analisadas.

Tabela 6 - Temperatura de fusão, temperatura de cristalização, entalpia de fusão e percentual de cristalinidade para filmes de PCL e PCL/ZnO NCs.

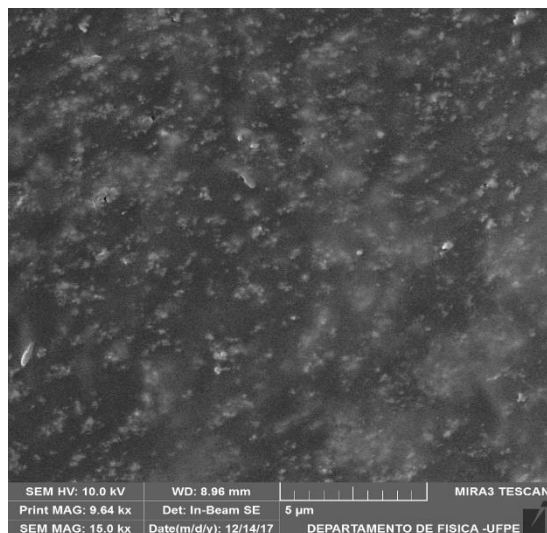
Sample	T _m (°C)	T _c (°C)	ΔH _m (J/g)	X _c (%)
PCL	61,33	20,46	61,14	43,89
PCL/ZnO 0,5%	63,47	22,58	57,34	41,11
PCL/ZnO 1%	65,46	21,15	55,02	39,50
PCL/ZnO 2%	63,67	23,26	55,40	39,80
PCL/ZnO 5%	61,72	20,73	55,15	39,59
PCL-25 kGy	61,91	23,46	44,82	32,18
PCL/ZnO 0,5%-25 kGy	62,41	22,56	58,08	41,70
PCL/ZnO 1%-25 kGy	62,07	23,10	67,62	48,54
PCL/ZnO 2%-25 kGy	61,82	23,46	56,90	40,85
PCL/ZnO 5%-25 kGy	63,91	21,06	58,19	41,77

4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura

A distribuição das ZnO NPs, na matriz polimérica, foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 50, mostra a morfologia da superfície do PCL/ZnO 5% antes da exposição à irradiação. A Figura 50 demonstra a presença de alguns agregados de

nanopartículas dispersos aleatoriamente na matriz polimérica. As NPs, podem se agregar devido a sua alta energia superficial e as fortes interações entre as partículas, o que dificulta sua dispersão na matriz polimérica ⁸⁸.

Figura 50 - Imagem de MEV PCL/ZnO 5%



4.2.7 Microscopia eletrônica de transmissão

As Figuras 51 e 52, apresentam as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para ZnO NPs e o filme PCL/ZnO 5%, respectivamente. A Figura 51, revela que as ZnO NPs apresentaram morfologia variada em dimensões nanométricas. A imagem obtida para o filme de PCL/ZnO 5%, revelou a distribuição de agregados de ZnO NPs, dispersos aleatoriamente na matriz de PCL, em nível nanométrico.

Figura 51 - Imagem de TEM para ZnO NPs.

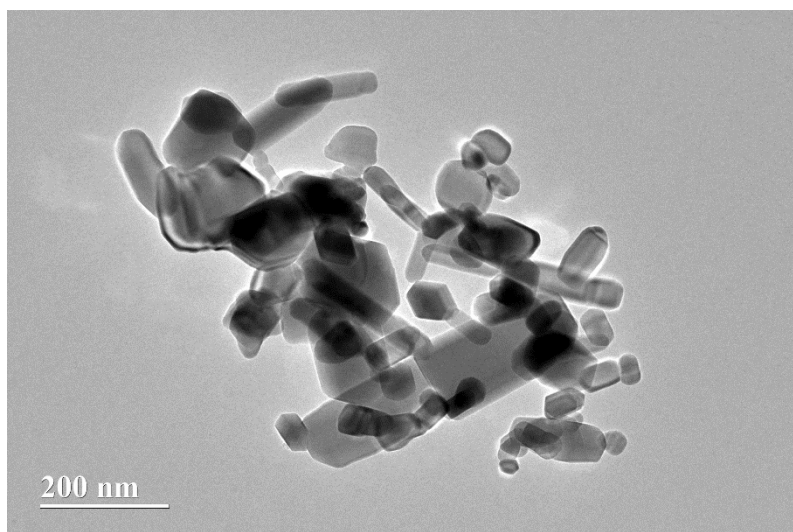
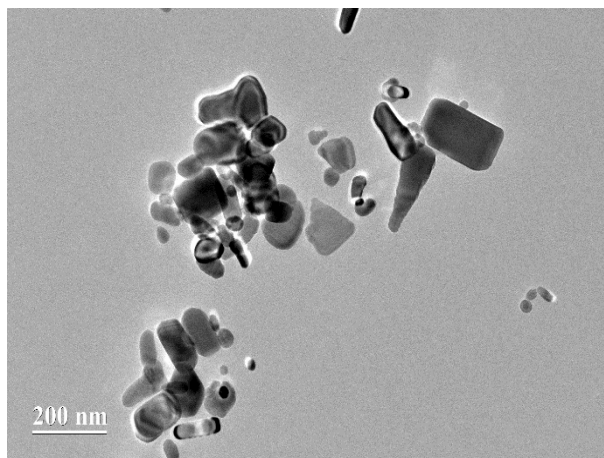


Figura 52 - Imagem de TEM para PCL/ZnO 5%.



4.2.8 Propriedades mecânicas

Os efeitos da irradiação gama, nas propriedades mecânicas dos filmes de PCL e PCL/ZnO NCs, foram investigados e estão resumidos na Tabela 7. As propriedades analisadas, foram resistência à tração (σ) e módulo de elasticidade (ϵ). Os valores médios das propriedades mecânicas, foram comparados pelo teste de Duncan, com nível de significância de 5%.

O teste de Duncan, verificou que a resistência à tração aumentou para o filme de PCL/ZnO 2% e diminuiu para o filme de PCL/ZnO 5%. Isso pode ser explicado, pela formação de aglomerados em concentrações mais elevadas, impedindo a transferência de estresse para NPs, reduzindo σ ⁸⁷. No entanto, as amostras irradiadas não apresentaram variações estatísticas significativas quando comparadas com a PCL pura. Houve um aumento em ϵ para PCL/ZnO 2%; PCL ZnO 5% e PCL/ZnO 5% -25 KGy, quando comparado com a valor apresentado para a PCL. O maior valor para ϵ indicou que os filmes de NCs foram mais rígidos em consequência das altas cargas de NPs.

Tabela 7 - Propriedades mecânicas para os filmes de PCL e PCL/ZnO NCs.

Amostra	σ (MPa)	ϵ (MPa)
PCL	6.65±1.23 ^a	168.83±16.35 ^{b,c,e,f}
PCL/ZnO 0,5%	10.69±3.33 ^{a,b}	144.23±22.25 ^a
PCL/ZnO 1%	9.22±1.43 ^{a,b}	162.30±7.96 ^{a,b,c}
PCL/ZnO 2%	13.15±3.81 ^b	173.60±4.38 ^{c,e,f}
PCL/ZnO 5%	7.84±0.25 ^a	183.33±11.24 ^{e,f}
PCL-25 KGy	9.97±0.84 ^{a,b}	165.06±14.51 ^{a,b,c}
PCL/ZnO 0,5%-25 kGy	8.15±1.10 ^a	155.13±5.09 ^{a,b,c}
PCL/ZnO 1%-25 kGy	8.50±1.58 ^a	148.10±11.10 ^{a,b}
PCL/ZnO 2%-25 kGy	7.00±1.77 ^a	165.66±6.81 ^{a,b,c}
PCL/ZnO 5%-25 kGy	6.70±4.13 ^a	188.5±9.00 ^f

Médias seguidas de letras iguais na vertical não diferem significativamente ($p>0,05$) pelo teste de Duncan

4.2.9 Conclusões parciais

Filmes de PCL e PCL/ZnO NCs, foram obtidos pelo método de evaporação do solvente com diferentes teores de ZnO NPs e irradiados a 25 kGy. Imagens de microscopia eletrônica de varredura e transmissão, revelaram que agregados de ZnO NPs foram dispersos aleatoriamente na matriz polimérica. Os espectros de FT-IR, demonstraram que a irradiação gama na dose de 25 kGy não causou alterações estruturais nas cadeias poliméricas.

Os resultados de DRX, mostraram que a irradiação gama não criou novas simetrias cristalinas nos NCs. A adição de ZnO NPs na matriz de PCL, diminuiu a estabilidade térmica em amostras irradiadas e não irradiadas. Medidas de DSC revelaram que a cristalinidade dos filmes de PCL e PCL/ZnO NCs apresentou pequenas variações em todas as amostras antes e após a exposição à irradiação gama. O mesmo comportamento, foi verificado para propriedades mecânicas. Isto sugere que a irradiação gama a 25 kGy é um método bem-sucedido para a esterilização de filmes PCL/ZnO NCs sem causar maiores alterações nas propriedades dos materiais.

5 EFEITOS DA IRRADIAÇÃO GAMA NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DE FILMES DE NANOCOMPÓSITOS DA PCL COM NANOPARTÍCULAS DE MCM-48 MODIFICADAS COM PVA E APTES

5.1 Introdução

A policaprolactona (PCL), é um polímero termoplástico, sintético pertencente a classe dos poli(α -hidróxi ácidos), composta por unidades de hexanoato ligadas por ligações ésteres^{43,44}. É um polímero hidrofóbico, semicristalino podendo atingir até 69% de grau de cristalinidade^{43,45}. Sendo comercialmente disponível, biocompatível, biodegradável e com baixa temperatura de cristalização e fusão^{46,47,48,49}.

A principal propriedade da PCL, é a sua biocompatibilidade, a qual torna o material bastante interessante para aplicações como implantes⁵², sistema de liberação controlada de fármacos⁵³ e *scaffolds* na engenharia de tecidos⁵⁴ dentre outras. Porém, tendo aplicações também na microeletrônica⁵⁵, embalagens⁵⁶, e no setor agrícola⁵⁶. O que a torna um material bastante versátil e com um amplo espectro de aplicações, podendo ser combinada com vários polímeros como: poli(vinil álcool)⁵⁷, poliéster⁵⁸, alginato⁵⁹, amido⁶⁰ e na obtenção de compósitos com óxido de zinco⁶¹, sulfato de cálcio⁶², nanotubos de carbono⁶³ dentre uma infinidade de materiais.

A PCL, é degradada por microorganismos e enzimas, sendo degradada pelo período de meses a anos dependendo de sua massa molecular, grau de cristalinidade e condições de degradação. No corpo humano, a PCL é degradada via hidrólise das ligações ésteres, sendo eliminadas do corpo pelo ciclo do ácido cítrico⁴⁴. Contudo, deve ser levado em consideração que para algumas possíveis aplicações que se queira fazer uso da PCL, a mesma não apresenta propriedades termomecânicas satisfatórias. Além do mais, grande parte dos interesses observados na comunidade acadêmica e produtiva, com materiais envolvendo a PCL, passam pela utilização desses materiais em aplicações biomédicas como: sistema de liberação de fármacos, implantes, engenharia tecidual e embalagem de alimentos.

Para tal utilização, esses materiais necessitam serem esterilizados, visando a morte de microrganismos como fungos, bactérias e vírus⁵. O procedimento padrão, adotado para esterilização, é a exposição desses materiais à irradiação gama na dose de 25 kGy⁸. A exposição a irradiação gama de tais materiais visando a morte de micro-organismos pode ocasionar alterações nas propriedades físicas e químicas dos materiais após a exposição a dose de radiação, devido a formação de efeitos como cisão e reticulação de cadeias do polímero.

Muito embora, a estabilização radiolítica de polímeros, possa ser efetuada através da formação de blendas, copolimerização com monômeros radioestabilizantes²³. Uma alternativa, bastante promissora para solução deste problema, seria a utilização de aditivos estabilizantes, os quais podem ser formados por cargas inorgânicas. A utilização de tais formulações, caracteriza a formação de materiais conhecidos como compósitos(Cs)¹²², os quais fundamentam-se na combinação de materiais com características distintas. Quando as cargas possuir uma de suas dimensões na escala nanométrica o mesmo será conceituado como um nanocompósito (NC)¹²³.

Na escala nanométrica, os materiais possuem uma alta área e volume superficial apresentando propriedades químicas e físicas distintas dos mesmos materiais que estão na escala micro ou macro⁷⁵. As partículas com dimensões nanométricas, conhecidas como nanopartículas (NPs), também podem vir a ser utilizadas como cargas⁷⁵. Todavia, tais materiais possuem a alta tendência de se aglomerar, o que pode vir a inviabilizar a dispersão na matriz polimérica, comprometendo as propriedades esperadas para o material⁷⁸.

Contudo, tal dispersão pode ser melhorada com a modificação da superfície das NPs, a partir de moléculas surfactantes ou outros modificadores, estabilizando e melhorando a dispersão das NPs na matriz ou através de um meio que forneça forte repulsão entre as NPs⁷⁵. Dentre os materiais, que promovem a estabilidade térmica de polímeros, podemos citar a sílica mesopora ordenada, os quais possuem dimensões entre 2 a 50 nm^{97,98}, e foram primeiramente sintetizados em 1992, através da família dos materiais M41S^{99,100}.

Estes materiais, possuem estruturas ordenadas porosas de óxido de silício (SiO₂)¹⁰¹, contando com a presença de grupos silanóis (Si-OH). Um dos membros mais populares dessa família, é a MCM-48¹⁰⁰. As nanopartículas de MCM-48 (MCM-48 NPs), têm uma estrutura cúbica indexada no grupo espacial *Ia3d*, possuindo 2 redes interpenetrantes e uma alta estabilidade térmica, o que justifica sua adição como agente de promotor da estabilidade térmica de polímeros^{101,100}. Alguns autores, atribuem este efeito, ao mecanismo de sequestro de radicais por parte de MCM-48 NPs durante a degradação térmica¹⁰⁹. O que torna promissora, a utilização de MCM-48 NPs para formar NCs com a PCL, visando obter materiais com melhores propriedades termomecânicas, para aplicações biomédicas e no setor de embalagens.

Não estando claro, se a adição de MCM-48 NPs caracterizada por promover a estabilidade térmica de polímeros, atuará também na estabilização radiolítica da PCL, a qual tem o intuito de aumentar a dispersabilidade da MCM-41 na matriz de PCL. Lopez-Figueras e colaboradores, obtiveram Ncs entre a PCL e MCM-41 modificada com N-[3-trimetoxisil) propil]-etilenodiamina, onde eles atribuíram a melhora nas propriedades termomecânicas dos

NCs, a melhor distribuição das NPs após a modificação da superfície de MCM-41 NPs. Esta parte da pesquisa, buscou avaliar de forma inovadora, os efeitos da irradiação gama na dose de 25 kGy sobre as propriedades térmicas e mecânicas em NCs formados pela PCL com MCM-48 NPs modificadas PVA e APTES. Assim, como o possível efeito estabilizante das NPs na PCL, após a exposição dos filmes a irradiação gama na dose de 25 kGy.

Os filmes formados, pela PCL com 0,5% de MCM-48 NPs modificadas e não modificadas, foram obtidos pelo método de evaporação do solvente, sendo expostos a irradiação gama na dose de 25 kGy, na presença de ar, à temperatura ambiente e avaliados por técnicas experimentais como: espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e propriedades mecânicas. Sendo avaliado também, a taxa de permeabilidade ao vapor de água e a permeabilidade ao vapor de água para os filmes de NCs não irradiados.

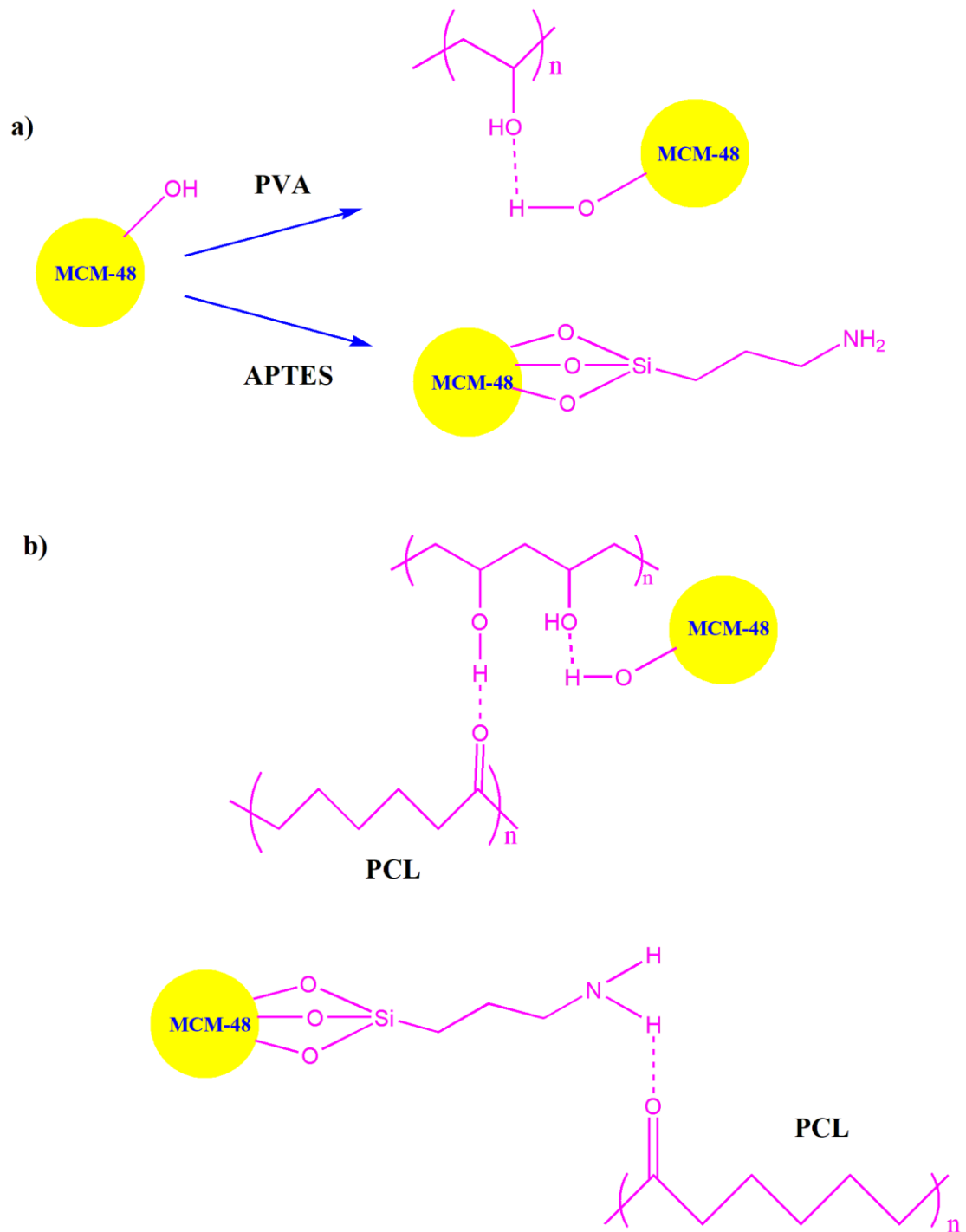
5.2 Resultados e discussões

5.2.1 Preparação dos filmes de PCL, PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA e PCL/MCM-48-NH₂.

Visando uma melhor distribuição de MCM-48 NPs na matriz de PCL, as NPs foram modificadas com PVA e APTES. De acordo com o observado na Figura 53, as interações entre as NPs e o PVA foram ligações de hidrogênio formadas entre a superfície de MCM-48 NPs e as cadeias de PVA⁴. Após a modificação, da superfície de MCM-48 NPs com PVA, as interações entre as NPs modificadas e a PCL, foram estabelecidas via ligações de hidrogênio entre as cadeias de PVA associadas as NPs com os grupos carbonilas da PCL (Figura 53). Os grupos OH não modificados da superfície de NPs, também podem estabelecer ligações de hidrogênio com as cadeias de PCL.

A modificação de MCM-48 NPs com o APTES, ocorre através da seguinte proposição mecanística: o calor remove os grupos silanois presentes nas NPs, formando o grupo O⁻ e a protonação do grupo OH na superfície. Esta espécie, na presença do APTES reage via SN₂, formando uma ligação siloxano entre o APTES e a superfície de MCM-48 NPs, além de metanol¹²⁴ (Figura 53). Após a modificação com o APTES, a interação entre as NPs e as cadeias de PCL, ocorrem via ligações de hidrogênio, estabelecidas com o grupo amina presentes nas NPs e os grupos carbonilas da PCL. Além disso, os grupos hidroxilas de MCM-48 NPs não modificadas podem formar ligações de hidrogênio com grupos carbonilas da PCL.

Figura 53 - (a) Modificação da superfície de MCM-48 NPs com PVA e APTES, (b) Interações estabelecidas entre PCL com MCM-48-PVA Nps e PCL com MCM-48-NH₂ NPs.



Os filmes de PCL, PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA e PCL/MCM-48-NH₂, apresentaram um aspecto homogêneo com coloração branca antes e após a exposição a irradiação gama (Figura 54), com exceção do filme de PCL/MCM-48-NH₂, o qual teve um leve amarelecimento com a manutenção dessa cor após a exposição a irradiação (Figura 54). A escolha do teor de 0,5% para a adição de Nps, ocorreu em virtude dessa ser uma concentração ótima, para promoção da estabilização radiolítica de materiais poliméricos²⁰. A espessura média dos filmes obtidos é apresentada na Tabela 8. A caracterização das propriedades térmicas, físicas e morfológicas dos filmes antes e após a exposição a irradiação será apresentada nas seções a seguir.

Figura 54 - Aspecto visual dos filmes de PCL, PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA e PCL/MCM-48-NH₂ antes e após a exposição a irradiação gama.



Tabela 8 - Espessura média dos filmes de PCL, PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA e PCL/MCM-48-NH₂.

Amostra	Espessura (mm)
PCL	0,14 ± 0,01
PCL/MCM-48	0,15 ± 0,01
PCL/MCM-48-PVA	0,15 ± 0,01
PCL/MCM-48-NH ₂	0,16 ± 0,01

5.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia de FT-IR, foi utilizada para avaliar a estrutura química das NPs e dos filmes de NCs antes e após a exposição a irradiação gama na dose de 25 kGy. A Figura 55, exhibe os espectros obtidos para MCM-48 NPs, MCM-48-PVA NPs, MCM-48-NH₂ NPs e PVA. Onde foi observado para a MCM-48 NPs, um pico em torno de 3430 cm⁻¹ atribuído ao

estiramento Si-OH¹¹⁴, enquanto os picos em 1052 cm⁻¹ e 800 cm⁻¹ são relativos aos modos de estiramento assimétrico e simétrico para Si-O-Si, respectivamente¹¹⁴. O mesmo comportamento espectral para MCM-48 NPs, foi observado para MCM-48-PVA NPs. Contudo, o indicativo da modificação da superfície de MCM-48 NPs com PVA, pode ser realizado com base nos resultados de análise termogravimétrica (seção 5.2.3.).

Em adição no espectro da MCM-48-NH₂ NPs, é notado um novo pico em 1555 cm⁻¹, relativo ao estiramento N-H¹¹⁴ e outro em 692 cm⁻¹, referente a deformação angular para a ligação N-H, o que evidencia a modificação da superfície da MCM-48 NPs com o APTES¹¹⁴. O PVA, apresentou um pico centrado em torno de 3380 cm⁻¹, originado das ligações O-H da matriz de PVA e de moléculas de água adsorvidas no polímero, os picos em 2942 cm⁻¹ e 1090 cm⁻¹ são relativos aos estiramentos C-H e C-O, respectivamente. O pico observado em 1712 cm⁻¹ é proveniente do grupo carbonila remanescente do processo de obtenção do PVA, a partir da hidrólise do poli(acetato de vinila)¹²³.

As Figuras 56 e 57, apresentam os espectros para os filmes de: PCL, PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA e PCL/MCM-48-NH₂, antes e após a exposição a irradiação gama. A PCL, exibiu um pico em 1722 cm⁻¹, referente ao modo de estiramento C=O da matriz polimérica, os picos em 2948 cm⁻¹ e 2868 cm⁻¹, foram originados das ligações C-H do polímero⁸⁷. Os filmes de NCs com MCM-48 NPs, não modificadas e modificadas com PVA e APTES, irradiados e não irradiados, exibiram espectros análogos ao da PCL. Contrapondo a investigação conduzida por Augustine e colaboradores, onde eles observaram um deslocamento na posição do pico para o modo da ligação C=O, para menores valores de energia, para NCs contendo PCL com ZnO NPs (com teores de NPs variando de 0,5% a 6%).

Mallakpour e Khani, obtiveram filmes de NCs formados a partir da PCL com nanopartículas de SiO₂ amorfa. Neste estudo contudo, eles reportaram que os filmes de NCs apresentaram o mesmo espectro da PCL, sem alguma menção com relação a deslocamento de picos nos filmes de NCs¹¹³.

Diante do exposto, é possível afirmar que a estrutura química do polímero é preservada após a exposição dos filmes de PCL e NCs a irradiação gama na dose de 25 kGy.

Figura 55 - Espectro de FT-IR para (a) MCM-48 NPs, (b) MCM-48-PVA NPs, (c) MCM-48-NH₂ NPs, (d) PVA.

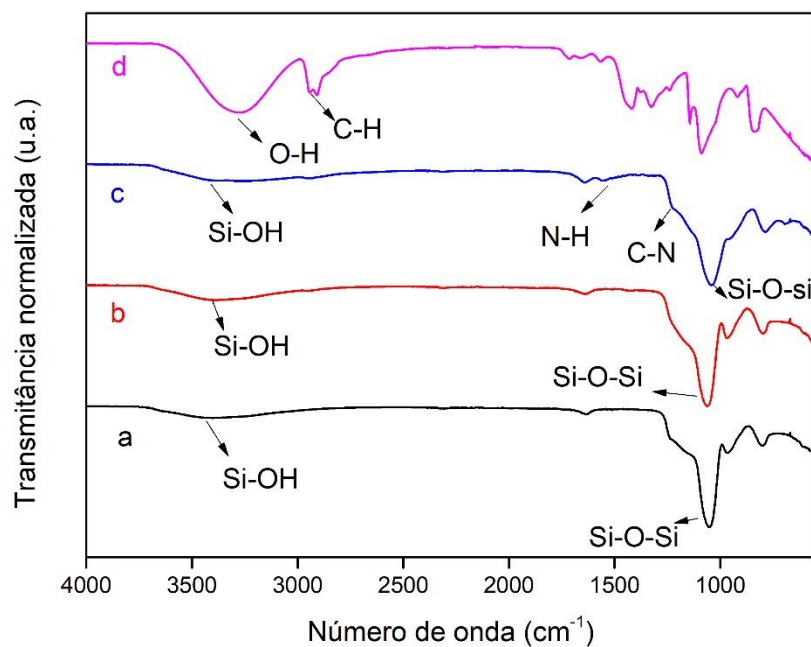


Figura 56 - Espectro de FT-IR para os filmes de (a) PCL, (b) PCL/MCM-48, (c) PCL/MCM-48-PVA, (d) PCL/MCM-48-NH₂.

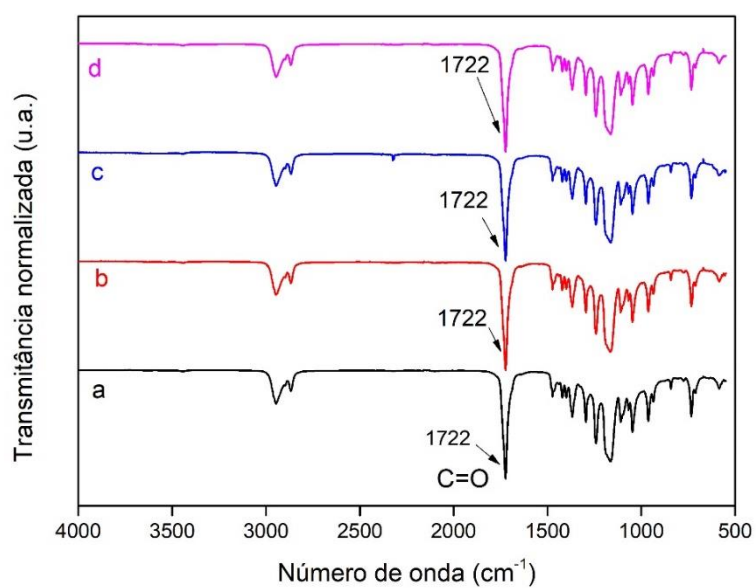
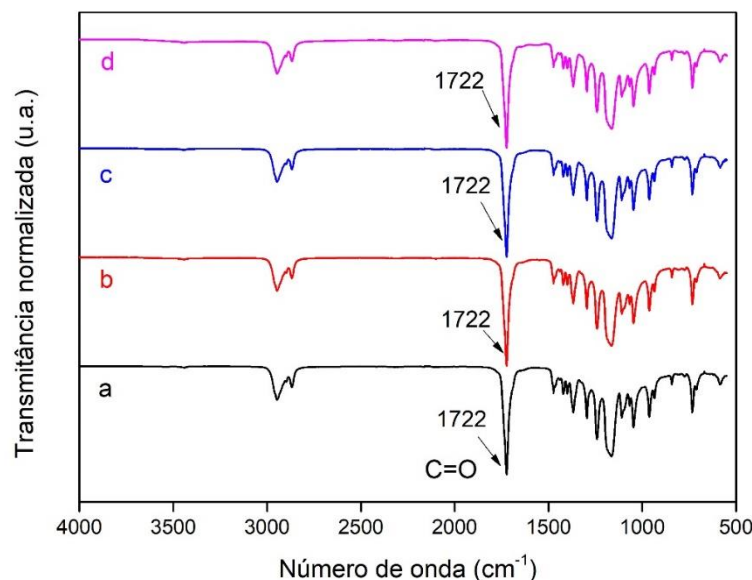


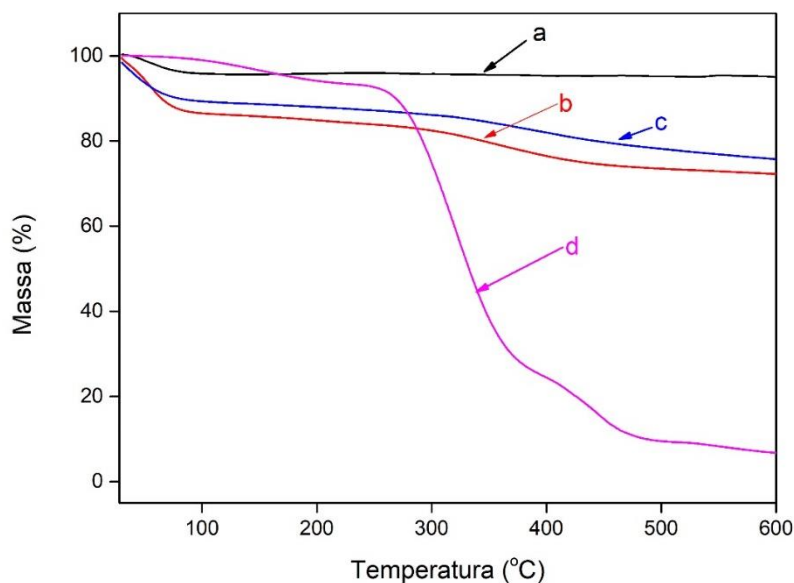
Figura 57 - Espectro de FT-IR para os filmes de (a) PCL-25 kGy, (b) PCL/MCM-48-25 kGy, (c) PCL/MCM-48-PVA-25 kGy, (d) PCL/MCM-48-NH₂-25 kGy.



5.2.3 Análise termogravimétrica

Curvas de TGA, foram obtidas em atmosfera de nitrogênio para investigar a estabilidade térmica de todas as amostras. A Figura 58, exibe as curvas de TGA para MCM-48 NPs, MCM-48-PVA NPs, MCM-48-NH₂ NPs e PVA. As MCM-48 NPs, exibiram uma perda de massa em torno de 100 °C, referente a perda de moléculas de água adsorvidas na superfície do material. Enquanto, as MCM-48-PVA NPs, MCM-48-NH₂ NPs, apresentaram perdas de massa adicionais no intervalo de 200 a 600 °C, atribuídas a decomposição da parte orgânica, evidenciando a modificação da superfície das MCM-48 NPs com PVA e APTES respectivamente¹¹⁴. O PVA, exibiu uma primeira perda de massa entre 60 a 200 °C, originada da perda de solventes como água. O segundo evento, situado em torno de 210 a 350 °C, foi atribuído a reações que causam a eliminação de água, de acordo com o reportado por Mallakpaour e colaboradores. O último evento situado entre 390 a 550 °C, foi associado a decomposição térmica de polienos, produzindo carbono e hidrocarbonetos¹²³.

Figura 58 - Curva de TGA para (a) MCM-48 NPs, (b) MCM-48-PVA NPs, (c) MCM-48-NH₂ NPs, (d) PVA.



Os filmes de PCL e NCs, tiveram um evento de perda de massa, entre 200 e 500 °C, que foi atribuído à decomposição térmica do polímero⁴ (Figura 59). A Tabela 9, reporta as temperaturas na qual ocorreu 10% (T_{10}) e 50% (T_{50}) de perda de massa para os filmes de: PCL, PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA e PCL/MCM-48-NH₂, antes e após a exposição a irradiação gama. A massa residual a 600 °C também é apresentada. A Tabela 9, mostra que a T_{10} e T_{50} para a PCL ocorrem em 370 e 400 °C respectivamente, enquanto a T_{10} para o filme de PCL/MCM-48-NH₂ exibiu um aumento de 10 °C em relação a PCL, evidenciando um aumento da estabilidade térmica do polímero.

Os filmes de PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA, exibiram valores de T_{10} similares ao da PCL. Todos os filmes de NCs exibiram variações marginais para T_{50} quando comparado com a PCL. Os filmes de NCs, expostos à irradiação gama, apresentaram o mesmo perfil de degradação térmica (Figura 60), com valores semelhantes de T_{10} e T_{50} , quando comparados aos filmes de NCs antes da irradiação. Esta melhora, na estabilidade térmica do polímero no filme de PCL/MCM-48-NH₂, pode ser explicada por uma melhor distribuição de NPs na matriz polimérica devido a modificação da superfície do MCM-48 com APTES, o que impediu a agregação das NPs.

Ademais, via interações estabelecidas entre o polímero e as NPs, através das ligações de hidrogênio formadas com o grupo amina, presente nas NPs modificadas com APTES e a carbonila do polímero. Além disso, os grupos hidroxilas de MCM-48 NPs não modificadas podem formar ligações de hidrogênio com grupos carbonilas da PCL. Lopes-Figueras e

colaboradores, observaram um aumento na estabilidade térmica da PCL em compósitos preparados com NPs de MCM-41 modificadas com N-[3-trimetoxisil]propil]-etilenodiamina e PCL, mas este aumento foi observado apenas em compósitos com conteúdo de MCM-41 modificado acima de 2%. Estes resultados indicam que a irradiação gama não diminuiu a estabilidade térmica dos filmes de PCL e NCs.

Figura 59 - Curva de TGA para os filmes de (a) PCL, (b) PCL/MCM-48, (c) PCL/MCM-48-PVA, (d) PCL/MCM-48-NH₂.

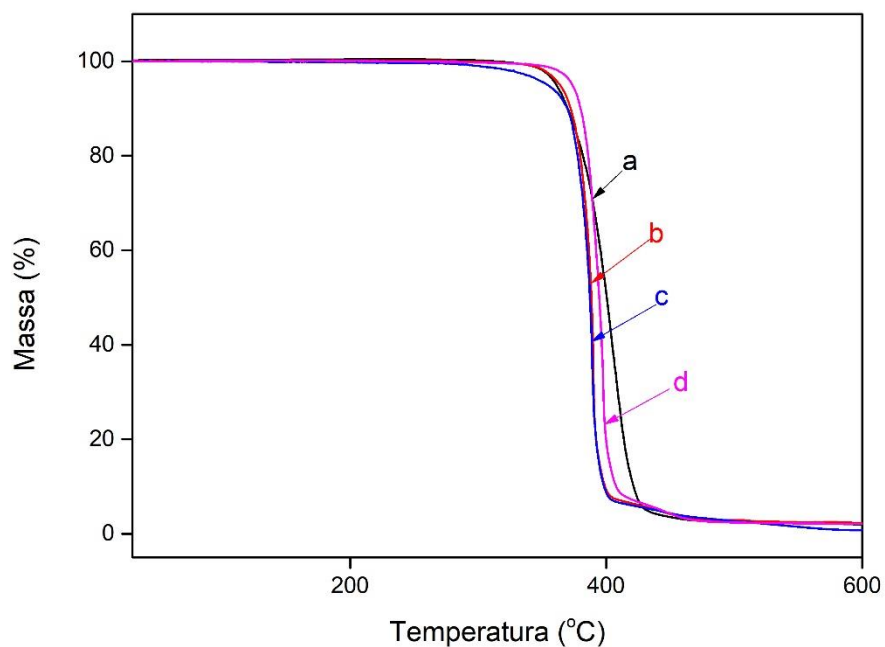


Figura 60 - Curva de TGA para os filmes de (a) PCL-25 kGy, (b) PCL/MCM-48-25 kGy, (c) PCL/MCM-48-PVA-25 kGy, (d) PCL/MCM-48-NH₂-25 kGy.

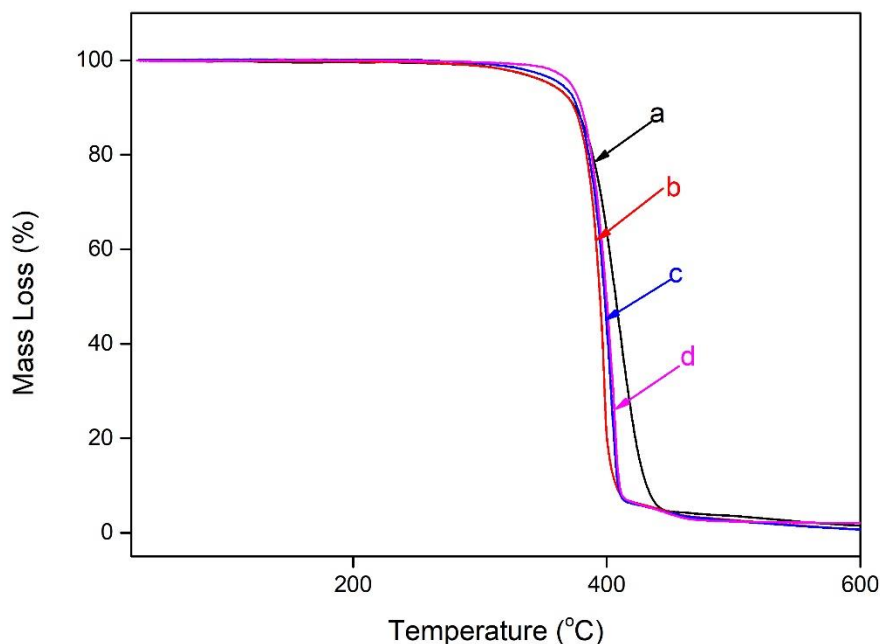


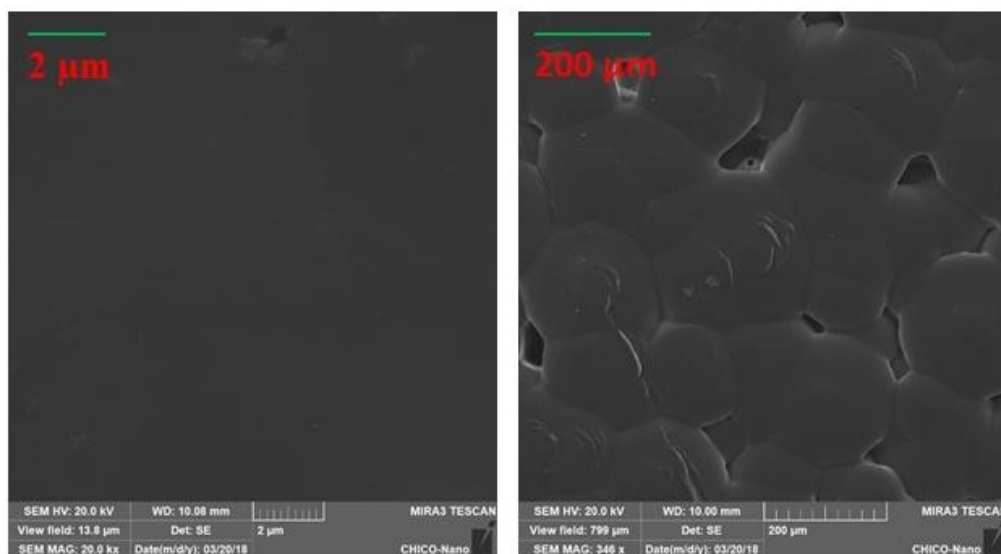
Tabela 9 - Propriedades térmicas dos filmes de PCL, PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA e PCL/MCM-48-NH₂.

Amostra	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	Massa residual (%) em 600 °C
PCL	370	400	2,57
PCL/MCM-48	372	388	2,25
PCL/MCM-48-PVA	369	387	0,78
PCL/MCM-48-NH ₂	380	395	2,10
PCL-25 kGy	375	407	1,54
PCL/MCM-48-PVA-25 kGy	374	395	0,72
PCL/MCM-48-PVA-25 kGy	377	398	0,66
PCL/MCM-48-NH ₂ -25 kGy	380	400	2,04

5.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

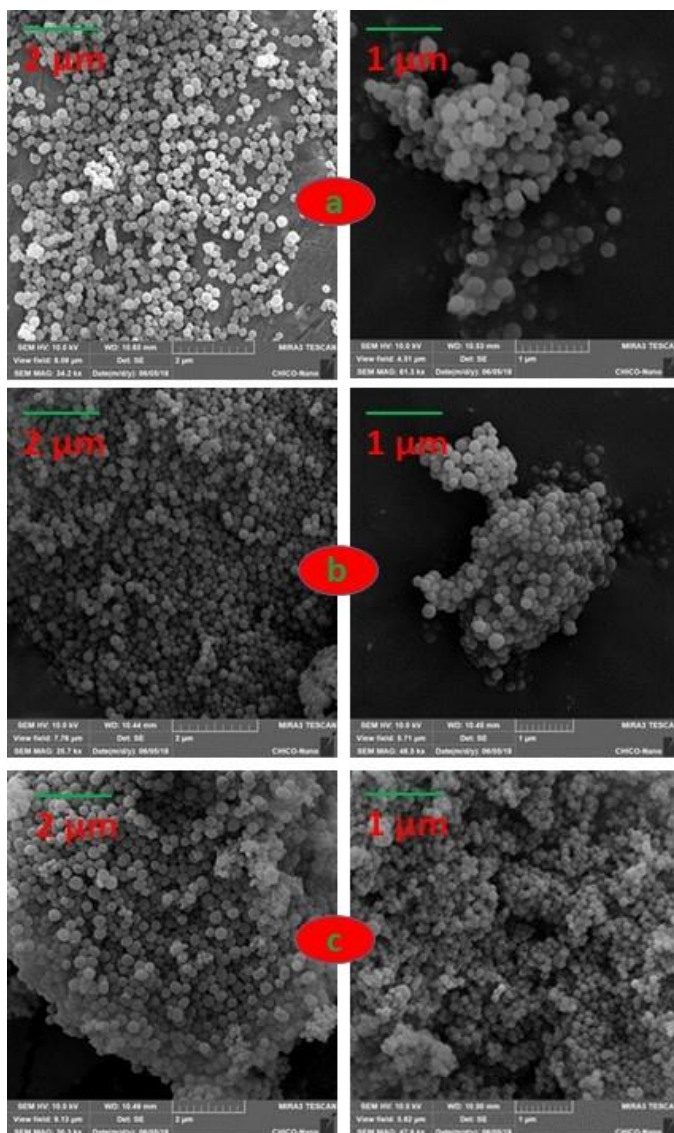
A morfologia, da superfície das amostras, foi analisada por imagens de MEV. A Figura 61, apresenta a superfície porosa para o filme de PCL, em diferentes magnificações.

Figura 61: Imagem de MEV para a superfície do filme de PCL.



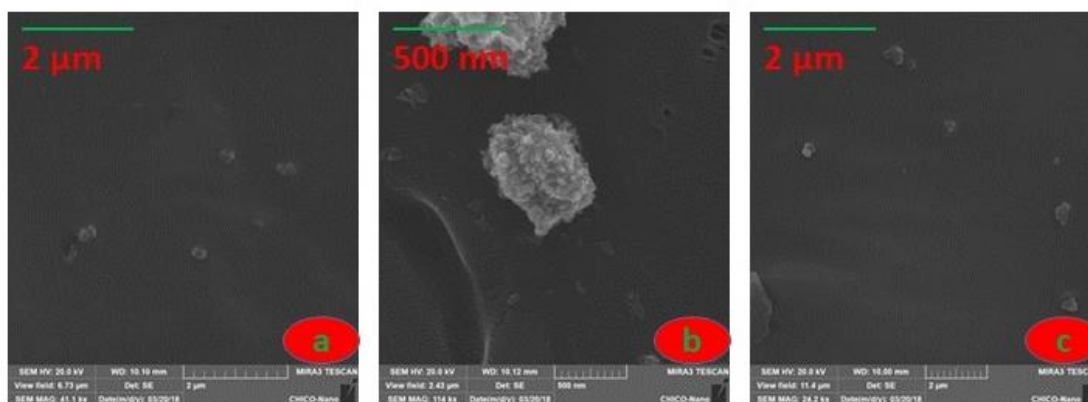
Enquanto, a Figura 62, exibe a superfície de MCM-48 NPs, MCM-48-PVA NPs e MCM-48-NH₂ NPs, em diferentes magnificações. Sendo observado, o formato esférico para MCM-48 NPs e a manutenção desse formato para MCM-48-PVA NPs e MCM-48-NH₂ NPs.

Figura 62 - Imagem de MEV para (a) MCM-48 NPs, (b) MCM-48-PVA NPs, (c) MCM-48-NH₂ NPs.



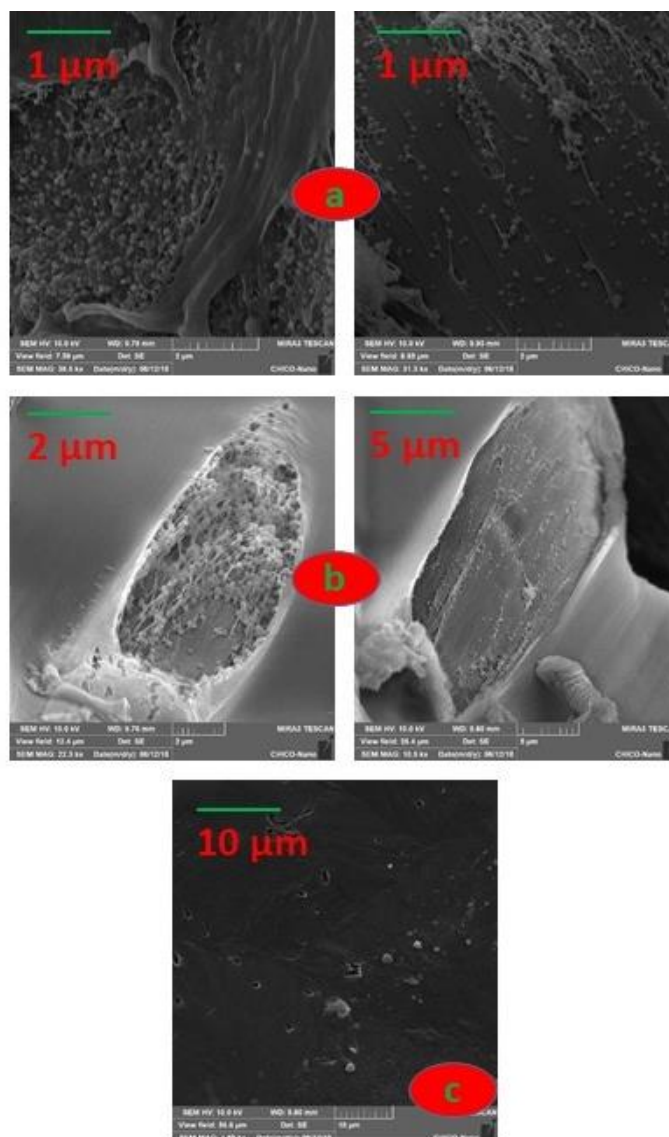
As imagens da superfície dos filmes de PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA e PCL/MCM-48-NH₂, revelaram a presença de NPs esféricas distribuídas randomicamente pela matriz polimérica (Figura 63).

Figura 63 - Imagem de MEV para a superfície dos filmes de (a) PCL/MCM-48, (b) PCL/MCM-48-PVA, (c) PCL/MCM-48-NH₂.



Para melhor investigar, a distribuição das NPs na matriz de PCL, imagens da superfície lateral foram adquiridas para os filmes de PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA e PCL/MCM-48-NH₂ e apresentadas na Figura 64. Onde foi observado uma presença relevante de NPs no formato esférico, distribuídas randomicamente pela matriz do polímero em todos os filmes avaliados.

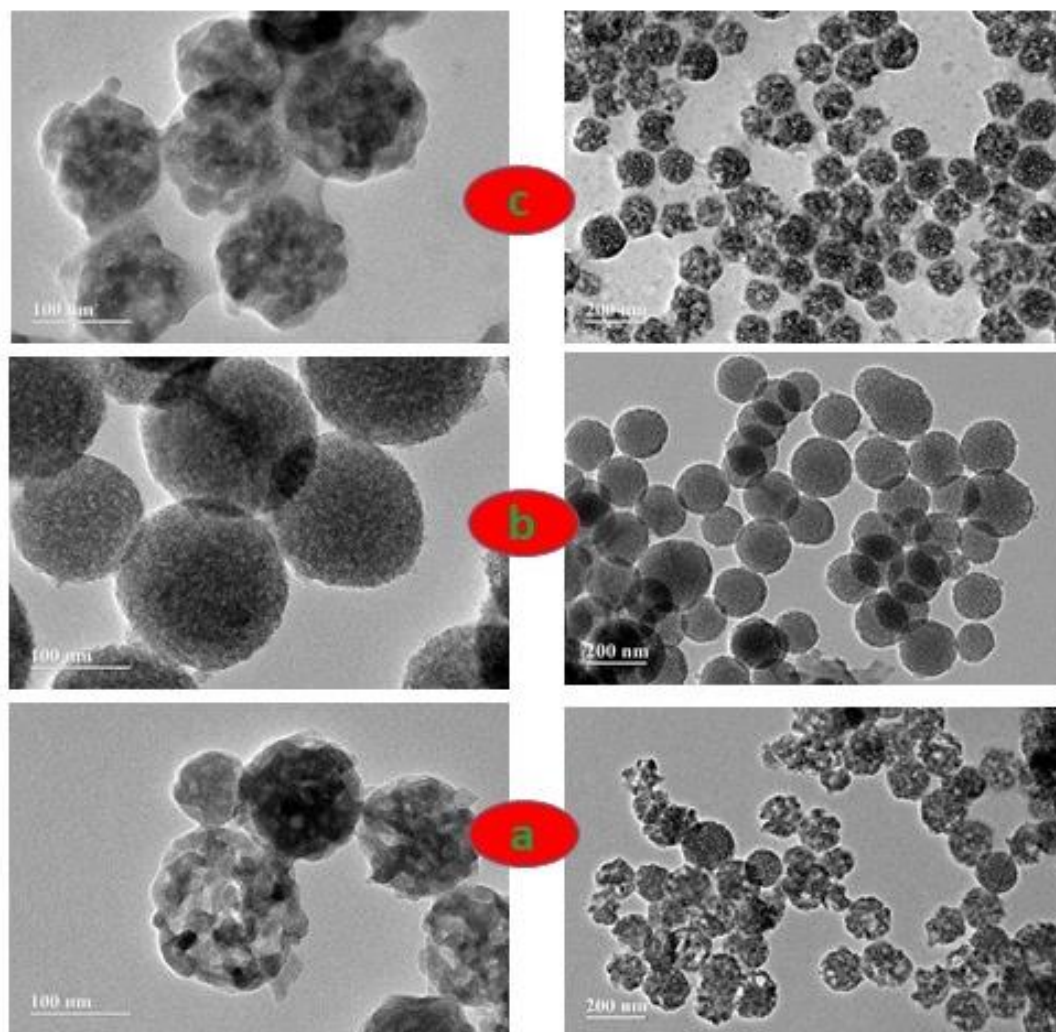
Figura 64 - Imagem de MEV para a superfície lateral dos filmes de (a) PCL/MCM-48, (b) PCL/MCM-48-PVA, (c) PCL/MCM-48-NH₂.



5.2.5 Microscopia eletrônica de transmissão

A Figura 65, apresenta as imagens de MET para os filmes de PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA e PCL/MCM-48-NH₂, em várias magnificações. Os histogramas, para a distribuição de tamanho das NPs nos filmes de PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA e PCL/MCM-48-NH₂, são exibidos nas Figuras 66 a 68. O valor médio das NPs nos filmes, é reportado na Tabela 10. As imagens obtidas por MET revelaram que MCM-48 NPs, MCM-48-PVA NPs e MCM-48-NH₂ NPs, mantiveram o formato esférico, estando dispersas randomicamente na matriz de PCL.

Figura 65 - Imagem de TEM para filmes de (a) PCL/MCM-48, (b) PCL/MCM-48-PVA, (c) PCL/MCM-48-NH₂.



O tamanho médio de partícula, calculado para MCM-48 NPs, MCM-48-PVA NPs e MCM-48-NH₂ NPs na matriz de PCL, foi de 171,2nm, 170,3 nm e 148,6 nm, respectivamente. Sendo observado, que as NPs modificadas com PVA, exibiram praticamente o mesmo tamanho médio do que as NPs não modificadas. Enquanto, as NPs modificadas com APTES, apresentaram uma redução em torno de 20 nm para o tamanho médio de partícula. Essa redução, foi atribuída a modificação das NPs com APTES, o que reduziu a agregação entre as NPs, que acabou favorecendo também a interação com o polímero, diminuindo a agregação das NPs¹¹³.

Figura 66 - Histograma de distribuição de tamanho de partículas no filme de PCL/MCM-48.

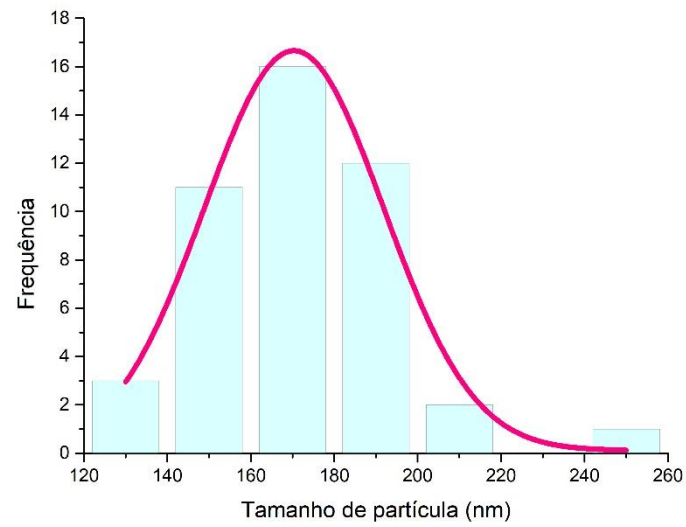


Figura 67 - Histograma de distribuição de tamanho de partículas no filme de PCL/MCM-48-PVA.

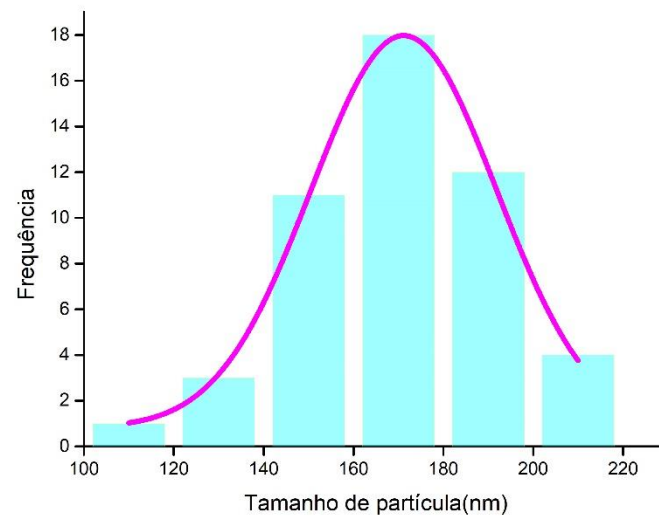
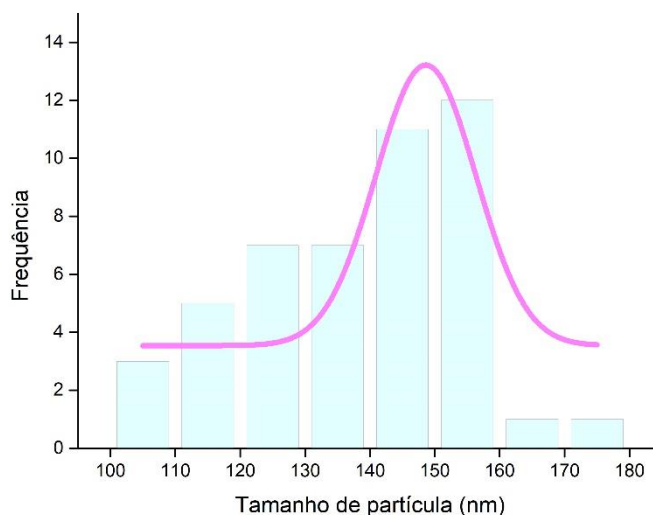


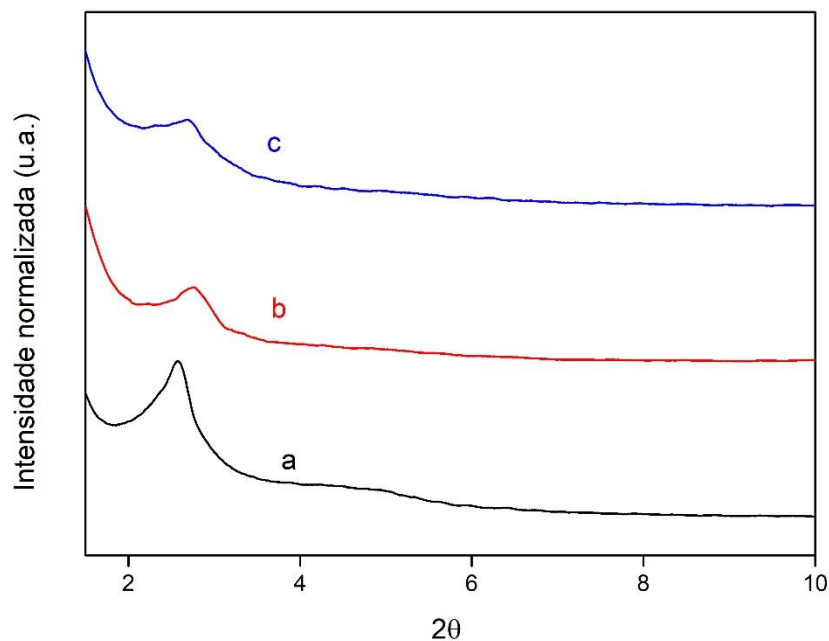
Figura 68 - Histograma de distribuição de tamanho de partículas no filme de PCL/MCM-48-PVA-NH₂.**Tabela 10** - Tamanho médio de partícula para os filmes de PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA e PCL/MCM-48-NH₂.

Amostra	Tamanho de partícula (nm)	Número de partículas
PCL/MCM-48	171,2 ± 24,3	44
PCL/MCM-48-PVA	170,3 ± 25,3	48
PCL/MCM-48-NH ₂	148,6 ± 18,2	46

5.2.6 Difração de Raios-X

A difração de Raios-X, foi utilizada para avaliar o perfil cristalino das amostras de MCM-48 NPs, MCM-48-PVA NPs, MCM-48-NH₂ NPs, PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA e PCL/MCM-48-NH₂. O pico observado, para MCM-48 NPS em 2,6 ° é atribuído ao plano (211), característico do grupo especial *Ia3d* da estrutura cúbica da sílica¹¹⁴. Os difratogramas, para MCM-48-PVA NPs e MCM-48-NH₂ NPs exibiram um ângulo de reflexão, indicando que a estrutura cristalina da sílica é preservada (Figura 69). A intensidade, dos difratogramas para NPs modificadas diminuiu, o que pode ser devido a presença dos grupos orgânicos na sílica após a modificação com PVA e APTES¹¹⁴.

Figura 69 - Difratoograma para (a) MCM-48 NPs, (b) MCM-48-PVA NPs, (c) MCM-48-NH₂ NPs.



O difratograma para a PCL possui três ângulos de reflexão em $21,3^\circ$; $21,9^\circ$ e $23,6^\circ$, originados dos planos (110), (111) and (200) da estrutura cristalina ortorrômbica do polímero. Os filmes de NCs exibiram o mesmo comportamento semicristalino da PCL, isto pode ser explicado pela baixa concentração de NPs nos filmes de NCs, resultando na supressão da difração das NPs⁸⁷ (Figura 70). Os filmes de NCs irradiados em 25 kGy apresentaram difratogramas muito similares aos das amostras antes de serem expostas a irradiação, indicando que a irradiação gama na dose de 25 kGy preservou a estrutura cristalina do polímero nos filmes de PCL e NCs (Figura 71).

Figura 70 - Difratoograma para os filmes de (a) PCL, (b) PCL/MCM-48, (c) PCL/MCM-48-PVA, (d) PCL/MCM-48-NH₂.

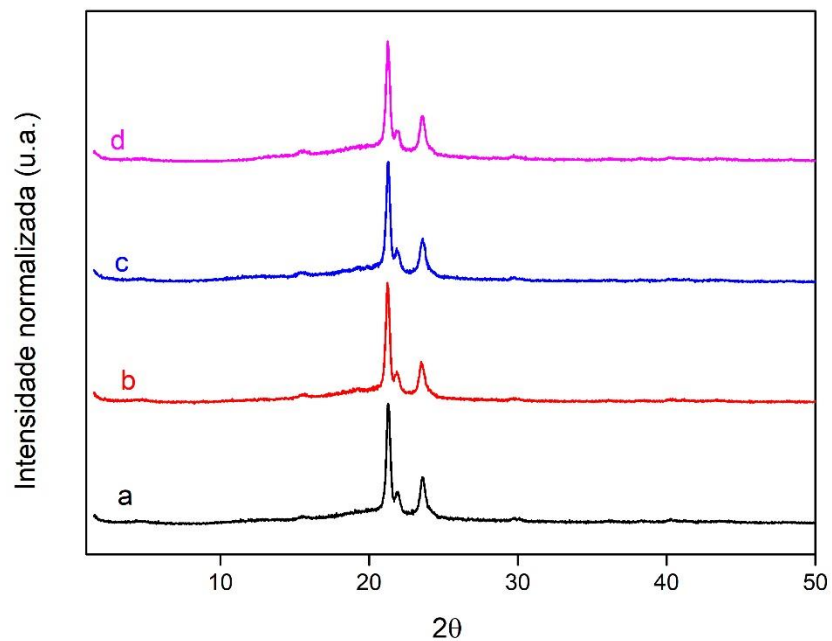
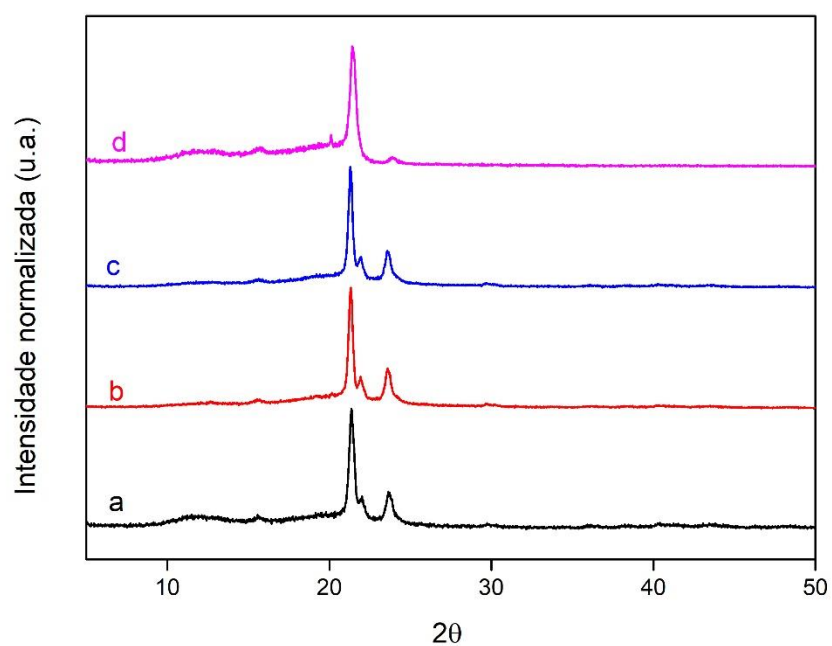


Figura 71 - Difratoograma para os filmes de (a) PCL-25 kGy, (b) PCL/MCM-48-25 kGy, (c) PCL/MCM-48-PVA-25 kGy, (d) PCL/MCM-48-NH₂-25 kGy.



5.2.7 Calorimetria diferencial de varredura

Análises de DSC, foram realizadas para quantificar a cristalinidade dos filmes de PCL, PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA e PCL/MCM-48-NH₂, antes e após a exposição a irradiação gama. A Tabela 11, apresenta os resultados referentes para T_m (temperatura de fusão), T_c (temperatura de cristalização), ΔH_m (entalpia de fusão) e X_c (percentual de cristalinidade) para todas as amostras analisadas. A adição de MCM-48 NPs modificadas com PVA e APTES, provocou o acréscimo na T_m da PCL para 64,96 °C e 65,70 °C, respectivamente. Com o mesmo comportamento, sendo verificado para a T_m das amostras irradiadas.

Os resultados para a T_m obtidos por DSC, revelam que a adição das NPs e a posterior exposição a irradiação dos filmes, não alterou consideravelmente a estrutura cristalina da PCL nos filmes irradiados e não expostos a irradiação gama, conforme observado na seção de difração de Raios-X. O aumento na T_m para os NCs com NPs modificadas, pode ser devido a boa dispersabilidade das NPs na matriz de PCL, que facilitam a formação de cristais espessos, com o mesmo não ocorrendo para as NPs não modificadas¹²⁰. A temperatura de cristalização dos filmes, antes da exposição à irradiação gama, aumentou com a adição de NPs, revelando que as NPs, em baixa concentração, tiveram um efeito de nucleação sobre a PCL. A porcentagem de cristalinidade para a PCL (43,89%) está de acordo com a literatura⁵⁶.

Sendo observado, uma redução considerável no X_c para os filmes PCL/MCM-48 e PCL-25 kGy. Uma possível explicação, para a primeira situação, pode ser devido a dispersibilidade não uniforme das NPs na matriz de PCL, o que acaba dificultando o empacotamento das cadeias poliméricas. No segundo caso, pode estar ocorrendo o fenômeno de formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, o que ocasiona uma diminuição no valor de X_c . Contudo, maiores investigações são necessárias para realização de tal afirmação, como por exemplo, o ensaio de determinação de massa molar dos filmes por GPC, os quais estão no aguardo do envio dos resultados, até o momento de escrita desta tese. Estes resultados, sugerem que a irradiação gama em 25 kGy, não provocou maiores alterações nos valores de T_m , T_c e X_c para os filmes de PCL, PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA e PCL/MCM-48-NH₂.

Tabela 11 - Temperatura de fusão, temperatura de cristalização, entalpia de fusão e percentual de cristalinidade para filmes de PCL, PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA e PCL/MCM-48-NH₂.

Amostra	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PCL	61,33	20,46	61,14	43,89
PCL/MCM-48	61,40	22,80	29,34	21,06
PCL/MCM-48-PVA	64,96	24,21	52,32	37,56
PCL/MCM-48-APTES	65,70	23,42	49,69	35,67
PCL-25 kGy	61,91	23,46	44,82	32,18
PCL/MCM-48-25 kGy	66,55	20,62	20,90	36,54
PCL/MCM-48-PVA-25 kGy	61,20	25,60	55,32	39,72
PCL/MCM-48-NH ₂ -25 kGy	65,85	23,00	51,78	37,18

5.2.8 Propriedades mecânicas

Os efeitos da irradiação gama, nas propriedades mecânicas dos filmes de PCL, PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA e PCL/MCM-48-NH₂, são apresentados na Tabela 12. As propriedades avaliadas, foram resistência à tração (σ) e módulo de elasticidade (ϵ). Os valores médios, foram comparados pelo teste de Duncan, com nível de significância de 5%. O teste de Duncan, verificou que a resistência à tração para os filmes de NCs irradiados e não irradiados, não apresentou variações estatísticas significativas quando comparadas com a PCL. No entanto, através do teste de Duncan, foi observado um aumento em ϵ para o filme PCL/MCM-48-PVA. Tal resultado, pode ser atribuído modificação da superfície de MCM-48 NPs com o PVA, aumentando sua dispersibilidade na matriz de PCL e consequentemente facilitando a transferência de estresse da PCL para as NPs.

Tabela 12 - Propriedades mecânicas para os filmes de PCL, PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA e PCL/MCM-48-NH₂.

Amostra	σ (Mpa)	ϵ (MPa)
PCL	9,62 $\pm$ 1,18 ^a	175,30 $\pm$ 3,93 ^{a,b}
PCL/MCM-48	9,98 $\pm$ 0,87 ^a	174,36 $\pm$ 6,68 ^{a,b}
PCL/MCM-48-PVA	10,52 $\pm$ 0,48 ^a	191,63 $\pm$ 21,24 ^a
PCL/MCM-48-NH ₂	9,56 $\pm$ 0,65 ^a	179,96 $\pm$ 5,55 ^{a,b}
PCL/MCM-48-25 kGy	9,38 $\pm$ 0,74 ^a	161,56 $\pm$ 5,64 ^{a,b}
PCL/MCM-48-PVA-25 kGy	8,86 $\pm$ 1,11 ^a	155,30 $\pm$ 4,66 ^{a,b}
PCL/MCM-48-NH ₂ -25 kGy	9,59 $\pm$ 0,90 ^a	150,06 $\pm$ 11,55 ^b
PCL-25 kGy	9,08 $\pm$ 0,75 ^a	161,73 $\pm$ 8,88 ^{a,b}

Médias seguidas de letras iguais na vertical não diferem significativamente ($p > 0,05$) pelo teste de Duncan

5.2.9 Taxa de permeabilidade ao vapor de água e a permeabilidade ao vapor de água

Os valores obtidos, para taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) e permeabilidade ao vapor de água (PVA), para os filmes de PCL, PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA e PCL/MCM-48-NH₂, são mostrados na Tabela 13. A Tabela 13, mostra que houve um aumento na TPVA para os filmes com NPs de sílica, revelando uma maior velocidade de absorção de água para tais filmes. Enquanto que a PVA, aumentou para todos os filmes contendo sílica, o que pode ser explicado pela presença de NPs modificadas e não modificadas na matriz de PCL, as quais contem grupos polares em suas estruturas favorecendo maiores interações com moléculas de água¹²⁵. Mali e colaboradores, ressaltam que filmes com elevada permeabilidade podem ser utilizados na embalagem de vegetais frescos¹²⁶.

Tabela 13 - TPVA e PVA para os filmes de PCL, PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA e PCL/MCM-48-NH₂.

Amostra	TPVA (g.h⁻¹.m⁻²)	PVA ((g.h⁻¹.m⁻¹.Pa⁻¹).10⁷)
PCL	6,34 $\pm$ 0,34	4,27 $\pm$ 0,23
PCL/MCM-48	9,55 $\pm$ 0,54	4,94 $\pm$ 0,28
PCL/MCM-48-PVA	11,77 $\pm$ 0,71	6,09 $\pm$ 0,36
PCL/MCM-48-NH ₂	9,30 $\pm$ 0,49	5,21 $\pm$ 0,22

5.2.10 Conclusões parciais

Filmes de NCs com 0,5% de MCM-48 NPs, MCM-48-PVA NPs e MCM-48-NH₂ NPs, foram obtidos satisfatoriamente pelo método de evaporação do solvente, possuindo as espessuras médias de: 0,15; 0,15 e 0,16 mm, respectivamente. As imagens obtidas por MEV e MET, revelaram a presença de agregados de NPs dispersos randomicamente na matriz de PCL. As imagens de MET, evidenciaram que as MCM-48-NH₂ NPs, apresentaram menor tamanho de partícula na matriz de PCL, o que foi atribuído a modificação com o APTES. As amostras irradiadas na dose de 25 kGy, apresentaram o mesmo comportamento espectral na região do infravermelho que as amostras não irradiadas, o que é indicativo da manutenção da estrutura química da PCL.

O mesmo comportamento, foi observado nos difratogramas das amostras irradiadas, indicando a manutenção do caráter semicristalino da PCL. O filme PCL/MCM-48-NH₂, exibiu um aumento, uma melhora para a estabilidade térmica da PCL, resultado da modificação com o APTES. O ensaio de DSC, evidenciou variações marginais no percentual de cristalinidade para a maioria dos filmes avaliados. Os filmes de PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA e PCL/MCM-48-NH₂, exibiram maiores valores para a taxa de permeabilidade ao vapor de água e a permeabilidade ao vapor de água que o filme de PCL. O possível efeito, estabilizante da adição de NPs de sílica, necessita da conclusão do ensaio de cromatografia por permeação em gel, para determinação da atividade estabilizante. A exposição dos filmes de PCL, PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA e PCL/MCM-48-NH₂ a irradiação gama na dose de 25 kGy, não provocou maiores alterações nas propriedades dos filmes de NCs, sendo indicativo de sucesso do método de esterilização.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

6.1 Considerações finais

A replicação da síntese das MCM-48 NPs, de forma esférica, ocorreu com sucesso conforme observado nas imagens de MEV, sendo corroborada com os resultados obtidos a partir do espectro de FT-IR, TGA e DRX. A modificação da superfície de MCM-48 NPs com o APTES, foi confirmada a partir dos resultados observados no espectro FT-IR e análise termogravimétrica. A modificação com o PVA, embora não tenha sido verificada no espectro de FT-IR, foi confirmada a partir da análise de TGA.

Os Filmes de PCL/ZnO NCs, foram obtidos com sucesso pelo método de evaporação do solvente. Apresentando agregados de ZnO NPs, em nível manométrico, dispersos aleatoriamente na matriz de PCL conforme observado nas imagens de MEV e TEM. De acordo com os espectros de FT-IR, à irradiação gama na dose de 25 kGy não causou alterações estruturais nas cadeias poliméricas. Os resultados de DRX, mostraram que a irradiação gama não formou novas simetrias cristalinas nos filmes. A adição de ZnO NPs na matriz de PCL, diminuiu a estabilidade térmica em todas as amostras avaliadas. Os ensaios de DSC, mostraram que a cristalinidade dos filmes de PCL e PCL/ZnO NCs possuíam pequenas variações para todas as amostras. O mesmo comportamento, foi verificado para propriedades mecânicas para as amostras irradiadas e não irradiadas.

Filmes de NCs com 0,5% de MCM-48 NPs, MCM-48-PVA NPs e MCM-48-NH₂ NPs, foram obtidos satisfatoriamente pelo método de evaporação do solvente, possuindo as espessuras médias de: 0,15; 0,15 e 0,16 mm, respectivamente. As imagens obtidas por MEV e MET, revelaram a presença de agregados de NPs dispersos randomicamente na matriz de PCL. As imagens de MET, evidenciaram que as MCM-48-NH₂ NPs, apresentaram menor tamanho de partícula na matriz de PCL, devido a modificação com o APTES. As amostras irradiadas na dose de 25 kGy, apresentaram o mesmo comportamento espectral na região do infravermelho que as amostras não irradiadas.

Os difratogramas, obtidos para as amostras irradiadas e não irradiadas, indicaram a manutenção da estrutura semicristalina da PCL. O filme PCL/MCM-48-NH₂, apresentou melhor estabilidade térmica,, resultado da modificação com o APTES. O ensaio de DSC, evidenciou variações marginais no percentual de cristalinidade para a maioria dos filmes avaliados. O possível efeito, estabilizante da adição de NPs de sílica sobre a radiólise polimérica, necessita da conclusão do ensaio de cromatografia por permeação em gel, para determinação do fator de proteção.

A irradiação gama a 25 kGy dos filmes de NCs, não provocou maiores alterações nas propriedades avaliadas dos filmes obtidos, sendo indicativo de um método seguro de esterilização para tais materiais.

6.2. Perspectivas

Obter imagens de MEV, para os filmes de PCL/ZnO 0,5%; PCL/ZnO 1%; PCL/ZnO 2% e nanopartículas de ZnO. Obter imagens de MEV, para os filmes de PCL/ZnO NCs após a irradiação na dose de 25 kGy.

Realizar a aquisição de imagens de MET, para os filmes de PCL/ZnO 0,5%; PCL/ZnO 1%; PCL/ZnO 2%. Adquirir imagens de MET para os filmes de PCL/ZnO NCs após a irradiação na dose de 25 kGy.

Obter imagens de MEV, para os filmes de PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA e PCL/MCM-48-NH₂ irradiados na dose de 25 kGy. Obter imagens de MET, para as nanopartículas de MCM-48, MCM-48-PVA e MCM-48-NH₂ e para os filmes de PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA e PCL/MCM-48-NH₂ irradiados em 25 kGy.

Determinar, a taxa de permeabilidade ao vapor de água e a permeabilidade ao vapor de água para os filmes de PCL e PCL/ZnO NCs, antes e após a exposição a dose de 25 kGy.

Avaliar, os efeitos da irradiação gama na dose de 25 kGy sobre a taxa de permeabilidade ao vapor de água e a permeabilidade ao vapor de água dos filmes de PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA e PCL/MCM-48-NH₂.

Através da cromatografia por permeação em gel, obter a massa molar numérica e ponderal média para os filmes de PCL/ZnO NCs antes e após serem expostos a dose de 25 kGy.

Determinar, a eficiência da estabilização das nanopartículas de sílica na radiólise da PCL através da determinação da massa molar numérica média e ponderal para os filmes de PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA e PCL/MCM-48-NH₂ por cromatografia por permeação em gel, antes e após serem expostos à irradiação gama na dose de 25 kGy.

Realizar, a modificação superficial das nanopartículas de ZnO para serem inseridas na matriz de PCL, visando a obtenção de embalagens de alimentos.

Obter, via *electrospinning*, membranas de nanocompósitos formados entre a PCL com ZnO modificadas, visando aplicações em engenharia tecidual.

Realizar, a síntese dos filmes de PCL/MCM-48, PCL/MCM-48-PVA e PCL/MCM-48-NH₂, com teores de 1, 2 e 4% de nanopartículas. Para determinação, dos efeitos da irradiação gama em diversas doses nas propriedades térmicas, físicas e morfológicas dos filmes obtidos assim como a posterior aplicações de tais materiais em engenharia tecidual.

Obter, filmes de nanocompósitos formados por: PCL, ZnO NPs, MCM-48-NH₂ NPs, avaliando o efeito sinérgico da adição desses materiais matriz na matriz de PCL, após a exposição à irradiação gama.

REFERÊNCIAS

1. Stevens, M. P. **Polymer Chemistry: An Introduction**. 3^o Edição, Addison-Wesley Publishing Company, 2010.
2. Fried, J. R. **Polymer Science and Technology**. 3^o Edição, Prentice Hall, 2014.
3. Canevarolo, S. V. **Ciência dos Polímeros**. 3^o Edição, Artliber, 2010.
4. Mallakpour, S., Nouruzi, N. **Effect of modified ZnO nanoparticles with biosafe molecule on the morphology and physiochemical properties of novel polycaprolactone nanocomposites**. Polymer, 89, 2016, 94-101.
5. 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, 50, 2012, 870-876.
6. Silva, R. C., Silva, R. M., Aquino, K. A. S. **A Interação da Radiação Gama com a Matéria no Processo de Esterilização**. Revista Virtual de Química, 6, 2014, 1624-1641.
7. Silva, K. A. **Sterilization by Gamma Irradiation**. InTech, 2012.
8. Augustine, R., Saha, A., Jayachandran, V. P., Thomas, S., Kalarikkal, N. **Dose Dependent Effects of Gamma Irradiation on the Materials Properties and Cell Proliferation of Electrospun Polycaprolactone Tissue Engineering Scaffolds**. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric, 55, 2016, 526-533.
9. Vinhas, G. M., Souto Maior, R. M., de Almeida, Y. M. **Radiolytic degradation and stabilization of poly(vinyl chloride)**. Polymer Degradation and Stability, 83, 2003, 429-433
10. Cooke, S. L., Whittington, A. R. **Influence of therapeutic radiation on polycaprolactone and polyurethane biomaterials**. Materials Science and Engineering C, 2016, 60, 78-83.
11. Oliveira, L. M., Araújo, E. S., Guedes, S. M. L. **Gamma irradiation effects on poly(hydroxybutyrate)**. Polymer Degradation and Stability, 91, 2006, 2157-2162.
12. Pêgo, A. P., Grijpma, D. W., Feijen, J. **Enhanced mechanical properties of 1,3-trimethylene carbonate polymers and networks**. Polymer, 44, 2003, 6495-6504.

13. Drobný, J. G. **Ionizing Radiation and Polymers**. Elsevier, 2013.
14. Mehta, K. **Radiation: Basic principles**. Journal of Vascular Surgery, 42, 2005, 1237-1238.
15. Okuno, E. **Efeitos biológicos das radiações ionizantes. Acidente radiológico de Goiânia. Estudos Avançados**, 27, 2013, 185-190.
16. Jham, B. C., Freire, A. R. S. **Complicações bucais da radioterapia em cabeça e pescoço. Revista Brasileira de Otorrinolaringologia**, 72, 2006, 704-708
17. Barboza, A. A., Ferraz, A. V., Santos, G. A. **Caracterização química, mecânica e morfológica do gesso β obtido do pólo do Araripe**. Cerâmica, 60, 2014, 501-508.
18. Wilkinson, R. H. **Radiation chemistry: principles and applications**. In Photochemistry and Radiation Chemistry, 1998, 5-29.
19. Comins, J. D., Wintle, H. J. **Photoelectric effects in poly(ethylene terephthalate) and polyethylene**. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1972, 2259-2280.
20. Silva, W. B., Aquino, K. A. D. S., Vasconcelos, H. M., Araujo, E. S. **Influence of copper chloride and potassium iodide mixture in poly(vinyl chloride) exposed to gamma irradiation**. Polymer Degradation and Stability, 1998, 2013, 241-245.
21. Chapiro, A. **Radiation Chemistry of Polymeric Systems High Polymers**. Interscience, 1962.
22. Paoli, M. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2ª edição, Chemkeys, 2008.
23. Silva, W. B. **Estudo Comparativo da Influência de Sais Inorgânicos e Estabilizadores Amínicos Bloqueados (HAS) nas Propriedades do PMMA e do PVC Expostos à Radiação Gama**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, 2009.
24. Baccaro, S., Brunella, V., Cecilia, A., Costa, L. **γ irradiation of poly(vinyl chloride) for medical applications**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 208, 2003, 195-198.

25. Silva, F. F., Kátia, K. A., 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*, 93, 2008, 2199-2203.
26. Khonakdar, H. A., Jafari, S. H., Wagenknecht, U., Jehnichen, D. **Effect of electron-irradiation on cross-link density and crystalline structure of low- and high-density polyethylene.** *Radiation Physics and Chemistry*, 75, 2006, 78-86.
27. Cota, S. S., Vasconcelos, V., Jr, M. S., Carvalho, L. L., Rezende, D. B., Côrrea, R. F. **Changes in Mechanical Properties Due To Gamma Irradiation of High-Density Polyethylene (HDPE).** *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 24, 2007, 259-265.
28. Suarez, J. C. M., De Biasi, R. S. **Effect of gamma irradiation on the ductile-to-brittle transition in ultra-high molecular weight polyethylene.** *Polymer Degradation and Stability*, 82, 2003, 221-227.
29. Dorati, R., Colonna, C., Serra, M., Genta, I., Modena, T., Pavanetto, F., Perugini, P., Conti, B. **γ -Irradiation of PEGd,PLA and PEG-PLGA Multiblock Copolymers: I. Effect of Irradiation Doses.** *American Association of Pharmaceutical Scientists*, 9, 2008, 718-725.
30. Ichikawa, T.; Oyama, K.; Yoshida, H. **Mechanism of Radiation-Induced Degradation of poly(Methyl Methacrylate).** *Jaeri-Conf*, 3, 1995, 120-124.
31. Charlesby, A. **Atomic radiation and polymers.** New York: Pergamon Press, 1960.
32. Cachter, R, Muller, H. **Plastic Additives Handbook.** 2nd edition, Hanser, 1987.
33. Guo, C., Zhou, L., Lv, J. **Effects of a Hindered Amine Stabilizer (HAS) on Radiolytic and Thermal Stability of Poly(methyl methacrylate).** *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 2008, 401-407.
34. Aquino, K. A. S. **Estabilização Radiolítica do Poli(metacrilato de metila) industrial.** Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, 2005.
35. Dunn, P., Sansom, G. F. **The stress cracking of polyamides by metal salts. Part I. Metal halides.** *Journal of Applied Polymer Science*, 13, 1969, 1641-1655.
36. Kim, H. S., Park, B. H., Kang, M. S., Jin, H. J., Yoon, J. S. **Thermal Stability of Poly(ϵ -caprolactone)/Carbon Nanotube Composites.** *Key Engineering Materials*, 334-335, 2007, 881-884.

37. Song, J., Gao, H., Zhu, G., Cao, X., Shi, X., Wang, Y. **The preparation and characterization of polycaprolactone/graphene oxide biocomposite nanofiber scaffolds and their application for directing cell behaviors.** Carbon, 95, 2015, 1039-1050.
38. Saeed, K., Park, S. Y., Lee, H. J., Baek, J. B., Huh, W. S. **Preparation of electrospun nanofibers of carbon nanotube/polycaprolactone nanocomposite.** Polymer, 47, 2006, 8019-8025.
39. Rama Sreekanth, P. S., Naresh Kumar, N., Kanagaraj, S. **Improving post irradiation stability of high density polyethylene by multi walled carbon nanotubes.** Composites Science and Technology, 72, 2012, 390-396.
40. Martínez-Morlanes, M. J., Castell, P., Alonso, P. J., Martinez, M. T. Puértolas, J. A. **Multi-walled carbon nanotubes acting as free radical scavengers in gamma-irradiated ultrahigh molecular weight polyethylene composites.** Carbon, 50, 2012, 2442-2452.
41. Barbanti, S. H., Zavaglia, C. A. C., Duek, E. A. R. **Polímeros Bioreabsorvíveis na Engenharia de Tecidos.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, 15, 2005, 13-21.
42. Therin, M., Christel, P., Li, S., Garreau, H., Vert, M. **In vivo degradation of massive poly(α -hydroxy acids): Validation of In vitro findings.** Biomaterials, 13, 1992, 594-600.
43. Labet, M., Thielemans, W. **Synthesis of polycaprolactone: a review.** Chemical Society Reviews, 38, 2009, 3484-3504
44. Woodruff, M. A., Hutmacher, D. W. **The return of a forgotten polymer - Polycaprolactone in the 21st century.** Progress in Polymer Science, 35, 2010, 1217-1256.
45. Tran, P. A., Hocking, D. M., O'Connor, A. J. **In situ formation of antimicrobial silver nanoparticles and the impregnation of hydrophobic polycaprolactone matrix for antimicrobial medical device applications.** Materials Science and Engineering C, 47, 2015, 63-69.
46. Pêgo, A. P., Poot, A., Grijpma, D. W., Feijen, J. **Copolymers of trimethylene carbonate and epsilon-caprolactone for porous nerve guides: synthesis and properties.** Journal of biomaterials science, Polymer edition, 12, 2001, 35-53.

47. Moraczewski, K.; Stepczyńska, M.; Malinowski, R.; Rytlewski, P.; Jagodziński, B.; Zenkiewicz, M. **Polyacrolein/mesoporous silica nanocomposite: Synthesis, thermal stability and covalent lipase immobilization.** *Materials Chemistry and Physics*, 143, 2013, 76-84.
48. Leong, N. L., Kabir, N., Arshi, A., Nazemi, A., Jiang, J., Wu, B. M., Petrigliano, F. A., McAllister, D. R. **Use of ultra-high molecular weight polycaprolactone scaffolds for ACL reconstruction.** *Journal of Orthopaedic Research*, 34, 2016, 828-835.
49. Mondal, D., Griffith, M., Venkatraman, S. S. **Polycaprolactone-based biomaterials for tissue engineering and drug delivery: Current scenario and challenges.** *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 65, 2016, 255-265.
50. Forster, P. L., Parra, D. F., Lugao, A. B., Kai, J., Brito, H. F. **Highly luminescent polycaprolactone films doped with diaquatrís (thenoyltrifluoroacetate)europium(III) complex.** *Journal of Luminescence*, 167, 2015, 85-90.
51. Labet, M., Thielemans, W. **Synthesis of polycaprolactone: a review.** *Chemical Society Reviews*, 38, 2009, 3484-3504.
52. Rasekh, M.; Ahmad, Z.; Frangos, C. C.; Bozec, L.; Edirisinghe, M.; Day, R. M. **Spatial and temporal evaluation of cell attachment to printed polycaprolactone microfibres.** *Acta Biomaterialia*, 9, 2013, 5052-5062.
53. Schlesinger, E., Ciaccio, N., Desai, T. A. **Polycaprolactone thin-film drug delivery systems: Empirical and predictive models for device design.** *Materials Science & Engineering C*, 57, 2015, 232-239.
54. Yeong, W. Y., Sudarmadji, N., Yu, H. Y.; Chua, C. K., Leong, K. F., Venkatraman, S. S., Boey, Y. C. F., Tan, L. P. **Porous polycaprolactone scaffold for cardiac tissue engineering fabricated by selective laser sintering.** *Acta Biomaterialia*, 6, 2010, 2028-2034.
55. Armani, D. K., Liu, C. L. C. **Microfabrication technology for polycaprolactone, a biodegradable polymer.** *Proceedings IEEE Thirteenth Annual International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, 10, 2000, 80-84.
56. Elen, K., Murariu, M., Peeters, R., Dubois, P., Mullens, J. **Towards high-performance biopackaging : barrier and mechanical properties of dual-action polycaprolactone / zinc oxide nanocomposites.** *Polymers Advanced Technologies*, 23, 2012, 1422-1428.

57. Ahmed, N., Michelin-Jamois, M., Fessi, H., Elaissari, A. **Modified double emulsion process as a new route to prepare submicron biodegradable magnetic/polycaprolactone particles for in vivo theranostics.** *Soft Matter*, 8, 2012, 2554-2564.
58. Huski, M., Pulko, I. **The synthesis and characterization of multiarm star-shaped graft copolymers of polycaprolactone and hyperbranched polyester.** *European Polymer Journal*, 70, 2015, 384-391.
59. Lee, H., Kim, G. **Enhanced cellular activities of polycaprolactone/alginate-based cell-laden hierarchical scaffolds for hard tissue engineering applications.** *Journal of Colloid and Interface Science*, 430, 2014, 315-325.
60. Choi, E., Kim, C. **Structure – Property Relationship in PCL / Starch Blend Compatibilized with Starch-g-PCL Copolymer.** *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 37, 1999, 2430-2438.
61. Alp, B., Cesur, S. **Isothermal crystallization kinetics and mechanical properties of polycaprolactone composites with zinc oxide, oleic acid, and glycerol monooleate.** *Journal of Applied Polymer Science*, 130, 2013, 1259-1275.
62. 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*, 5, 2011, 742-752.
63. Mattioli-Belmonte, M., Vozzi, G., Whulanza, Y., Seggiani, M., Fantauzzi, V., Orsini, G., Ahluwalia, A. **Tuning polycaprolactone-carbon nanotube composites for bone tissue engineering scaffolds.** *Materials Science and Engineering C*, 32, 2012, 152-159.
64. Pego, A. P., Zhong, Z. Y., Dijkstra, P. J., Grijpma, D. W., Feijen, J. **Influence of catalyst and polymerization conditions on the properties of 1,3-trimethylene carbonate and epsilon-caprolactone copolymers.** *Macromolecular Chemistry and Physics*, 204, 2003, 747-754.
65. Yang, L., Li, J., Jin, Y., Li, M., Gu, Z. **In vitro enzymatic degradation of the cross-linked poly(ϵ -caprolactone) implants.** *Polymer Degradation and Stability*, 112, 2015, 10-19.
66. Castilla-Cortázar, I., Más-Estellés, J., Meseguer-Dueñas, J. M., Escobar Ivirico, J. L., Marí, B., Vidaurre, A. **Hydrolytic and enzymatic degradation of a poly(ϵ -caprolactone) network.** *Polymer Degradation and Stability*, 97, 2012, 1241-1248.

67. Sibony-Chaouat, S., Narkis, M., Siegmann, A., Shkolnik, S. **γ -Radiation effects on chemical degradation of polycaprolactone.** Polymer Engineering and Science, 25, 1985, 318-322.
68. 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 and Physics, 31, 2009, 221-226.
69. Masson, V., Maurin, F., Fessi, H., Devissaguet, J. P. **Influence of sterilization processes on poly(&-caprolactone) nanospheres.** Biomaterials, 18, 1997, 327-335.
70. Pereira-Loch, C., Benavides, R., Lima, M. F. S., Huerta, B. M. J. **Radiation and thermal effects on polymeric immobilization devices used in patients submitted to radiotherapy.** Radiother. Pract. 2011, 11, 101.
71. Loch, C. P., Lima, M.F.S. **Estudo da degradação dos imobilizadores utilizados em pacientes submetidos à radioterapia de cabeça e pescoço.** Revista Matéria, 15, 2010, 461-471.
72. Maniar, K. K. **Polymeric nanocomposites: A review.** Polymer-Plastics Technology and Engineering, 43, 2004, 427-443.
73. Garcés, J. M., Moll, D. J., Bicerano, J., Fibiger, R., McLeod, D. G. **Polymeric nanocomposites for automotive applications.** Advanced Materials, 12, 2000, 1835-1839.
74. Davtyan, S. P.; Berlin, A.; Agabekov, V.; Lekishvili, N. **Synthesis, properties, and applications of polymeric nanocomposites.** Journal of Nanomaterials, 2012.
75. Mallakpour, S.; Behranvand, V. **Nanocomposites based on biosafe nano ZnO and different polymeric matrixes for antibacterial, optical, thermal and mechanical applications.** European Polymer Journal, 84, 2016, 377-403.
76. Salata, O. V. **Applications of nanoparticles in biology and medicine.** Journal of Nanobiotechnology, 2, 2004, 1-6.
77. Bhattacharya, M. **Polymer nanocomposites-A comparison between carbon nanotubes, graphene, and clay as nanofillers.** Materials, 9, 2016, 1-35.
78. Mallakpour, S., Abdolmaleki, A., Moosavi, S. E. **A Green Route for the Synthesis of Alanine-based Poly (amide- imide) Nanocomposites Reinforced with the Modified ZnO by Poly (vinyl alcohol) as a Biocompatible Coupling Agent.** Polymer-Plastics Technology and Engineering, 54, 2015, 1448-

79. Mallakpour, S., Madani, M. **Use of silane coupling agent for surface modification of zinc oxide as inorganic filler and preparation of poly(amide-imide)/zinc oxide nanocomposite containing phenylalanine moieties.** Bulletin of Materials Science, 35, 2012, 333-339.
80. Mallakpour, S., Madani, M. **A review of current coupling agents for modification of metal oxide nanoparticles.** Progress in Organic Coatings, 86, 2015, 194-207.
81. Rabello, M. **Aditivação de Polímeros.** Artliber, 2000.
82. Murariu, M., Doumbia, A., Bonnaud, L., Dechief, A. L., Paint, Y., Ferreira, M., Campagne, C., Devaux, E., Dubois, P. **High-performance polylactide/ZnO nanocomposites designed for films and fibers with special end-use properties.** Biomacromolecules, 12, 2011, 1762-1771.
83. Mirzaei, H., Darroudi, M. **Zinc oxide nanoparticles: Biological synthesis and biomedical applications.** Ceramics International, 43, 2017, 907-914.
84. Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S. J., Morkoç, H. **A comprehensive review of ZnO materials and devices.** Journal of Applied Physics, 98, 2005, 1-103.
85. Mallakpour, S., Behranvand, V. **Surface treatment of nano ZnO using 3,4,5,6-tetrabromo-N-(4-hydroxy-phenyl)-phthalamic acid as novel coupling agent for the preparation of poly(amide-imide)/ZnO nanocomposites.** Colloid and Polymer Science, 292, 2014, 2275-2283.
86. Liufu, S. C., Xiao, H. N., Li, Y. P. **Thermal analysis and degradation mechanism of polyacrylate/ZnO nanocomposites.** Polymer Degradation and Stability, 87, 2005, 103-110.
87. Augustine, R., Malik, H. N., Singhal, D. K., Mukherjee, A., Malakar, D., Kalarikkal, N., Thomas, S. **Electrospun polycaprolactone/ZnO nanocomposite membranes as biomaterials with antibacterial and cell adhesion properties.** Journal of Polymer Research, 21, 2014, 1-17.
88. Lepot, N.; Bael, M. K. Van; Rul, H. Van Den; Haen, J. D.; Peeters, R.; Franco, D.; Mullens, J. **Influence of Incorporation of ZnO Nanoparticles and Biaxial Orientation on Mechanical and Oxygen Barrier Properties of Polypropylene Films for Food Packaging Applications.** Journal of Applied Polymer Science, 120, 2011, 1616-1623.

89. Fernandes, D. M., Hechenleitner, A. A. W., Lima, S. M., Andrade, L. H. C., Caires, A. R. L., Pineda, E. A. G. **Preparation, characterization, and photoluminescence study of PVA/ZnO nanocomposite films.** *Materials Chemistry and Physics*, 128, 2011, 371-376.
90. Ureña, Y. R. C., Bettini, S. H. P., Muñoz, P. R., Wittig, L., Rischka, K., Lisboa-Filho, P. N. **In situ sonochemical synthesis of ZnO particles embedded in a thermoplastic matrix for biomedical applications.** *Materials Science and Engineering C*, 49, 2015, 58-65.
91. Silvestre, C., Cimmino, S., Pezzuto, M., Marra, A., Ambroggi, V., Dexpert-Ghys, J., Verelst, M., Augier, S., Romano, I., Duraccio, D. **Preparation and characterization of isotactic polypropylene/zinc oxide microcomposites with antibacterial activity.** *Polymer Journal*, 45, 2013, 938-945.
92. Meulenkaamp, E. A. **Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles.** *The Journal of Physical Chemistry B*, 102, 1998, 5566-5572.
93. Mallakpour, S., Nouruzi, N. **Evaluation of ZnO-Vitamin B 1 Nanoparticles on Bioactivity and Physiochemical Properties of the Polycaprolactone-Based Nanocomposites.** *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 57, 2018, 46-58.
94. Mallakpour, S., Nouruzi, N. **Effects of citric acid-functionalized ZnO nanoparticles on the structural, mechanical, thermal and optical properties of polycaprolactone nanocomposite films.** *Materials Chemistry and Physics*, 197, 2017, 129-137.
95. Mallakpour, S., Nouruzi, N. **Effect of modified ZnO nanoparticles with biosafe molecule on the morphology and physiochemical properties of novel polycaprolactone nanocomposites.** *Polymer*, 89, 2016, 94-101.
96. Hu, M., Li, C., Li, X., Zhou, M., Sun, J., Sheng, F., Shi, S., Lu, L. **Zinc oxide/silver bimetallic nanoencapsulated in PVP/PCL nanofibres for improved antibacterial activity.** *Artificial Cells, Nanomedicine and Biotechnology*, 2017, 1-10.
97. Slowing, I. I., Vivero-Escoto, J. L., Trewyn, B. G., Lin, V. S. **Mesoporous silica nanoparticles: structural design and applications.** *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 7924-7397.
98. Lopez-Figueras, L., Navascues, N., Irusta, S. **Polycaprolactone/mesoporous silica MCM-41 composites prepared by in situ polymerization.** *Particuology*, 2016.

99. Schumacher, K., Grun, M., Unger, K. K. **Novel synthesis of spherical MCM-48.** Microporous and Mesoporous Materials, 27, 1999, 201-206.
100. Schumacher, K., Ravikovitch, P. I., Chesne, A. Du., Neimark, A. V., Unger, K. K. **Characterization of MCM-48 Materials.** Langmuir, 16, 2000, 4648-4654.
101. Kim, T. W., Chung, P. W., Lin, V. S. Y. Facile Synthesis of Monodisperse Spherical MCM-48 Mesoporous Silica Nanoparticles with Controlled Particle Size. Chemistry of Materials, 22, 2010, 5093-5104.
102. Nawrocki, J. **The silanol group and its role in liquid chromatography.** Journal of Chromatography A, 779, 1997, 29-71.
103. Kruk, M., Jaroniec, M., Sakamoto, Y., Terasaki, O., Ryoo, R., Ko, C. H. **Determination of Pore Size and Pore Wall Structure of MCM-41 by Using Nitrogen Adsorption, Transmission Electron Microscopy, and X-ray Diffraction.** The Journal of Physical Chemistry B, 104, 2000, 292-301.
104. Aghaei, H., Nourbakhsh, A. A., Karbasi, S., Javadkalbasi, R., Rafienia, M., Nourbakhsh, N., Bonakdar, S., MacKenzie, K. J. D. **Investigation on bioactivity and cytotoxicity of mesoporous nano-composite MCM-48/hydroxyapatite for ibuprofen drug delivery.** Ceramics International, 40, 2014, 7355-7362.
105. Matos, M. B. C., Piedade, A. P., Alvarez-Lorenzo, C., Concheiro, A., Braga, M. E. M., De Sousa, H. C. **Dexamethasone-loaded poly(caprolactone)/silica nanoparticles composites prepared by supercritical CO₂ foaming/mixing and deposition.** International Journal of Pharmaceutics, 456, 2013, 269-281.
106. Vallet-Regí, M., García, M. M., Colilla, M. **Biomedical Applications of Mesoporous Ceramics: Drug Delivery, Smart Materials and Bone Tissue Engineering.** CRC, 2013.
107. Shi, J.; Hua, Z., Zhang, L. **Nanocomposites from ordered mesoporous materials.** Journal of Materials Chemistry, 14, 2004, 795-806.
108. Azevedo, L. A. **De biomateriais a supramoléculas teranósticas: a inovação terapêutica destinada a proteger, transportar e entregar moléculas bioativas de forma planejada.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, 2015.

109. Zhang, F. A., Lee, D.K., Pinnavaia, T. J. **PMMA/mesoporous silica nanocomposites: effect of framework structure and pore size on thermomechanical properties.** *Polymer Chemistry*, 1, 2010, 107-113.

110. Sibeko, M. A., Luyt, A. S., Saladino, M. L., Caponetti, E. **Morphology, interfacial interaction, and thermal degradation of polycarbonate/MCM-41 (nano)composites.** *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 22, 2017, 424-434.

111. Mallakpour, S., Barati, A. **Efficient preparation of hybrid nanocomposite coatings based on poly(vinyl alcohol) and silane coupling agent modified TiO₂ nanoparticles.** *Progress in Organic Coatings*, 71, 2011, 391-398.

112. Motevalizadeh, S. F., Khoobi, M., Shabanian, M., Asadgol, Z., Faramarzi, M. A., Shafiee, A. **Polyacrolein/mesoporous silica nanocomposite: Synthesis, thermal stability and covalent lipase immobilization.** *Materials Chemistry and Physics*, 143, 2013, 76-84.

113. Mallakpour, S., Khani, Z. **Surface modified SiO₂nanoparticles by thiamine and ultrasonication synthesis of PCL/SiO₂-VB1NCs: Morphology, thermal, mechanical and bioactivity investigations.** *Ultrasonics Sonochemistry*, 41, 2018, 527-537.

114. Bahrami, Z., Badiei, A., Atyabi, F. **Surface functionalization of SBA-15 nanorods for anticancer drug delivery.** *Chemical Engineering Research and Design*, 92, 2014, 1296-1303.

115. Koenig, M. F., Huang, S. J. **Biodegradable blends and composites of polycaprolactone and starch derivatives.** *Polymer*, 36, 1995, 1877-1882.

116. Souza, G., Santos, A., Vinhas, G. **Avaliação das propriedades da blenda de poli (3-hidroxibutirato)/ quitosana após esterilização térmica ou radiolítica.** *Polímeros*, 26, 2016, 352-359.

117. Kashanian, S., Harding, F., Irani, Y., Klebe, S., Marshall, K., Loni, A., Canham, L., Fan, D., Williams, K. A., Voelcker, N. H., Coffey, J. L. **Evaluation of mesoporous silicon/polycaprolactone composites as ophthalmic implants.** *Acta Biomaterialia*, 6, 2010, 3566-3572.

118. Minata, M. K., Motta, A. C., Barbo, M. L. P., Rincom, M. C. A., Duek, E. A. R. **Estudo da biocompatibilidade da blenda de Poli(L-ácido láctico)/Policaprolactona triol.** *Polímeros*, 23, 2013, 242-247.

119. Hu, W. W., Wu, Y. C., Hu, Z. C. **The development of an alginate/polycaprolactone composite scaffold for in situ transfection application.** Carbohydrate Polymers, 183, 2018, 29-36.
120. Augustine, R., Kalarikkal, N., Thomas, S. **Effect of zinc oxide nanoparticles on the in vitro degradation of electrospun polycaprolactone membranes in simulated body fluid.** International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 65, 2016, 28-37.
121. Hong, R. Y., Qian, J. Z., Cao, J. X. **Synthesis and characterization of PMMA grafted ZnO nanoparticles.** Powder Technology, 163, 2006, 160-168.
122. La Mantia, F. P., Morreale, M. **Bio-Based Polymers for Technical Applications: A Review — Part 2. Green Composites: A Brief Review.** Composites: Part A, 42, 2011, 579-588.
123. Mallakpour, S., Dinari, M. **Nanocomposites of Poly(vinyl alcohol) Reinforced with Chemically Modified AL₂O₃: Synthesis and Characterization.** Journal of Macromolecular Science Part B, 52, 2013, 1651-1661.
124. Belian, M. F. Éteres Coroa Com Íons Lantanídeos: De Compostos De Coordenação a Novos Materiais Nanoestruturados De Sílica. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, 2008.
125. Debiagi, F., Mali, Suzana., Grossman, M. V. E., Yamashita, F. **Efeito de fibras vegetais nas propriedades de compósitos biodegradáveis de amido de mandioca produzidos via extrusão.** Ciência e Agrotecnologia, 34, 2010, 1522-1529.
126. Victória, M., Grossmann, E., Yamashita, F. **Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização.** Semina: Ciências Agrárias, 31, 2010, 137-156.