

**Universidade Estadual Paulista - UNESP**

**Programa Institucional em Ciência e Tecnologia de Materiais  
POSMAT**

*Rebeca Delatore Simões*

**“FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE  
FILMES DE MATERIAIS POLIMÉRICOS VISANDO A  
APLICAÇÃO COMO BIOMATERIAIS”**

Presidente Prudente

2009

*Rebeca Delatore Simões*

**“FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE FILMES DE MATERIAIS  
POLIMÉRICOS VISANDO A APLICAÇÃO COMO BIOMATERIAIS”**

Tese apresentada ao programa de pós-graduação Institucional em Ciência e Tecnologia de Materiais da UNESP, área de concentração em Engenharia de Materiais e Metalurgia (materiais não-metálicos), como requisito à obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do professor Dr. Carlos José Leopoldo Constantino e co-orientação do professor Dr. Neri Alves.

Presidente Prudente

2009

Simões, Rebeca Delatore.

Fabricação e caracterização estrutural de filmes de materiais poliméricos visando a aplicação como biomateriais / Rebeca Delatore Simões, 2009.  
116 f.

Orientador: Carlos José Leopoldo Constantino

Tese (Doutorado)–Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2009

1. PVDF. 2. P(VDF-TrFE). 3. Amido. 4. Látex. 5. filmes auto-sustentáveis. 6. Biocompatibilidade. 7. espumas de EVA /amido. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

*Dedico este trabalho  
aos meus pais Alfredo e Sueli  
que acreditaram na concretização  
deste sonho.*

## *Agradecimentos*

*Escrever uma tese e atravessar um deserto são coisas muito parecidas. Grandes extensões de terra seca e plana são ocasionalmente marcadas por poços de novas descobertas e inspirações. Este é um pequeno agradecimento aos queridos professores e amigos que fizeram com que esta jornada fosse agradável e produtiva. Obrigada por não reclamar quando estávamos na areia e por celebrar quando estávamos no oásis.*

*À Deus autor da minha vida, agradeço pela porção de sabedoria que me concedeu.*

*Aos meus pais, familiares e amigos pelo amor, paciência e compreensão.*

*Ao Casé por sua dedicação, paciência e orientação.*

*Ao Neri pela acolhida, amizade e orientação.*

*Aos professores De Saja e Miguel Angel da UVA/Espanha pela acolhida, carinho e dedicação na fase mais difícil deste trabalho.*

*Aos professores Ângela Kinoshita da USC/Bauru e Carlos Graeff da UNESP/Bauru pelo empenho e colaboração imprescindível na etapa final deste trabalho.*

*Aos professores Aldo e Celso pela amizade e orientação desde o início da minha vida acadêmica.*

*Aos amigos do grupo Noix do qual tenho prazer em fazer parte, muuuuito obrigada!!*

*Aos professores, funcionários e colegas do DFQB, muito obrigada!!*

*Capes, FAPESP e IMMP/CNPq.*

*"Tudo o que é verdadeiro, tudo o que é honesto, tudo o que é justo, tudo o que é puro, tudo o que é amável, tudo o que é de boa fama, se há alguma virtude, se há algum louvor, nisso pensai"*

*Filipenses 4:8*

## RESUMO

Filmes auto-sustentáveis de polifluoreto de vinilideno (PVDF) e de polifluoreto de vinilideno com trifluoretileno (P(VDF-TrFE)) contendo amido de milho e/ou látex da borracha natural foram produzidos visando à obtenção de blendas biocompatíveis. Estas blendas foram produzidas pela técnica de prensagem a quente a qual não necessita fazer uso de solventes orgânicos para dissolver os polímeros sintéticos (PVDF e P(VDF-TrFE)). Tal processamento, além de não utilizar solventes tóxicos, possibilita a fabricação de filmes auto-sustentáveis com propriedades físicas e químicas apropriadas para aplicações como um material biocompatível. Os filmes de PVDF ou P(VDF-TrFE) com os polímeros naturais (amido e/ou látex de borracha natural) foram caracterizados através das técnicas de espectroscopia vibracional (absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espalhamento Raman), análise termogravimétrica (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise dinâmico-mecânica (DMA), microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X, densidade, índice de fluidez (MFI), dureza e condutividade térmica. Os resultados mostraram que os polímeros naturais estão bem dispersos na matriz de PVDF ou P(VDF-TrFE) em nível micrométrico e não interagem quimicamente com os polímeros sintéticos. As blendas apresentaram elevada estabilidade térmica, cujo módulo de elasticidade está na mesma ordem de grandeza do osso humano. Entretanto, observou-se que a adesão dos polímeros naturais é melhor para as blendas com P(VDF-TrFE). Adicionalmente, as estruturas cristalinas do PVDF- $\alpha$  e do P(VDF-TrFE) ferroelétrico são mantidos em todas as blendas. A densidade, a dureza, o índice de fluidez e os valores de condutividade térmica das blendas seguiram o que deve se esperar de misturas físicas. Os testes de biocompatibilidade realizados na região subcutânea de ratos revelaram que os materiais apresentaram características histológicas favoráveis à compatibilidade *in vivo*. Finalmente, em um trabalho paralelo, visando o aprendizado de um dos processos de fabricação

de materiais porosos e aproveitando as propriedades biocompatíveis e biodegradáveis do amido, estudou-se o processo de fabricação por prensagem a quente de espumas de etileno vinil acetato (EVA) com diferentes proporções em massa de amido de milho. Estas espumas foram caracterizadas através das mesmas técnicas utilizadas para as blendas de PVDF e P(VDF-TrFE).

*Palavras-chave: PVDF, P(VDF-TrFE), amido, látex, filmes auto-sustentáveis, biocompatibilidade, espumas de EVA /amido.*



## ABSTRACT

Films of poly(vinylidene fluoride), PVDF, and poly(vinylidene fluoride – trifluoroethylene), P(VDF-TrFE), containing corn starch and latex of natural rubber were produced via compression molding to obtain biocompatible blends. These blends were produced by compression molding/annealing, which discards the necessity of using organic solvents to dissolve the synthetic polymers (PVDF and P(VDF-TrFE)). This process, besides discarding the use of toxic solvents, allows obtaining self-standing films with suitable physical and chemical properties considering their application as biocompatible materials. The PVDF or P(VDF-TrFE) films with different percentage of the natural polymers (starch and/or latex of natural rubber) were characterized using thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC), and dynamical-mechanical analysis (DMA). Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Raman scattering, optic microscopy, scanning electric microscopy (SEM), X-ray diffraction, density, melt flow index, hardness, and thermal conductivity. The results showed that the natural polymers are well dispersed within the matrix of PVDF or P(VDF-TrFE) at micrometer level and do not interact chemically with the synthetic polymers. The blends present high thermal stability with elasticity modulus at the same order of magnitude of the bone. However, it was observed that the adhesion of the natural polymers is better for the blends of P(VDF-TrFE). Besides, the crystalline structures of the  $\alpha$ -PVDF and ferroelectric P(VDF-TrFE) are kept in the blends. The density, hardness, melt flow index, and thermal conductivity values of the blends followed what should be expected from physical mixtures. The tests of biocompatibility for these materials were carried out implanting the films at the subcutaneous region of rats and the results showed histological characteristics favorable to the compatibility *in vivo*. Finally, in a parallel work, aiming learning one of the processes to produce porous materials and taking advantage of the biocompatible and

biodegradable properties of the starch, it was studied the fabrication of foams of the ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) with different proportions in weight of corn starch. These foams were characterized using the same techniques applied for the blends of PVDF and P(VDF-TrFE).

*Key words: PVDF, P(VDF-TrFE), starch, latex, self-stand films, biocompatibility, foams EVA-starch.*

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b>	<i>estrutura molecular do PVDF. (a) Cadeia helicoidal fase <math>\alpha</math> e (b) cadeia planar fase <math>\beta</math> (similar a fase ferroelétrica do P(VDF-TrFE))...</i>	10
<b>Figura 2:</b>	<i>apresentação das quatro fases cristalinas do PVDF, <math>\alpha</math> (não polar) ou II, fase <math>\beta</math> (polar) ou I, fase <math>\gamma</math> (polar) ou III e a fase <math>\delta</math> (<math>\alpha_p</math> = alfa polar) ou IIp.....</i>	10
<b>Figura 3:</b>	<i>estrutura molecular: (a) PVDF e (b) P(VDF-TrFE).....</i>	11
<b>Figura 4:</b>	<i>estrutura molecular do cis-1,4-isopreno.....</i>	13
<b>Figura 5:</b>	<i>estrutura molecular do amido: (a) amilose e (b) amilopectina.....</i>	14
<b>Figura 6:</b>	<i>estrutura molecular do mero de EVA.....</i>	17
<b>Figura 7:</b>	<i>modos de vibração molecular. Os sinais + e - indicam movimentos para fora e para dentro do plano do desenho, respectivamente.....</i>	21
<b>Figura 8:</b>	<i>diagrama de energia mostrando diferentes transições de uma molécula para um modelo considerando dois estados eletrônicos de energia.....</i>	23
<b>Figura 9:</b>	<i>processo de fabricação, a) mesclagem; b) pré-expansão: esquema do molde para a fabricação do precursor; c) expansão: esquema do molde para a fabricação da espuma.....</i>	34
<b>Figura 10:</b>	<i>espectro de FTIR para o amido em pó e para os filmes prensados de PVDF, P(VDF-TrFE), PVDF/amido e P(VDF-TrFE)/amido.....</i>	39
<b>Figura 11:</b>	<i>espectro de FTIR para os filmes prensados de PVDF, P(VDF-TrFE), BN, PVDF/BN e P(VDF-TrFE)/BN.....</i>	40
<b>Figura 12:</b>	<i>espectro de FTIR para o amido em pó e para os filmes prensados de PVDF, P(VDF-TrFE), BN, PVDF/amido/BN e P(VDF-TrFE)/amido/BN.....</i>	40
<b>Figura 13:</b>	<i>espectros de espalhamento Raman para diferentes polarizações do laser 633nm (circular, paralelo e ortogonal) para o filme prensado</i>	

	<i>de PVDF.....</i>	42
<b>Figura 14:</b>	<i>espectro de espalhamento Raman para o amido em pó e os filmes prensados de PVDF, PVDF/amido e imagem ótica do filme de PVDF/amido.....</i>	43
<b>Figura 15:</b>	<i>espectro de espalhamento Raman para o amido em pó e os filmes prensados de P(VDF-TrFE), P(VDF-TrFE)/amido e imagem ótica do filme de P(VDF-TrFE)/amido.....</i>	43
<b>Figura 16:</b>	<i>espectro de espalhamento Raman para os filmes prensados de PVDF, BN, PVDF/BN e imagem ótica do filme de PVDF/BN.....</i>	44
<b>Figura 17:</b>	<i>espectro de espalhamento Raman para os filmes prensados de P(VDF-TrFE), BN, P(VDF-TrFE)/BN e imagem ótica do filme de P(VDF-TrFE)/BN.....</i>	44
<b>Figura 18:</b>	<i>espectro de espalhamento Raman para o amido em pó e os filmes prensados de PVDF, BN e PVDF/amido/BN e imagem ótica do filme de PVDF/amido/BN.....</i>	45
<b>Figura 19:</b>	<i>espectro de espalhamento Raman para o amido em pó e os filmes prensados de P(VDF-TrFE), BN e P(VDF-TrFE)/amido/BN e imagem ótica do filme de P(VDF-TrFE)/amido/BN.....</i>	45
<b>Figura 20a:</b>	<i>MEV do filme prensado de PVDF (secção transversal).....</i>	49
<b>Figura 20b:</b>	<i>MEV do filme prensado de P(VDF-TrFE) (secção transversal).....</i>	49
<b>Figura 20c:</b>	<i>MEV das partículas de amido.. ..</i>	50
<b>Figura 20d:</b>	<i>MEV do filme prensado de BN (secção transversal).....</i>	50
<b>Figura 21a:</b>	<i>MEV do filme prensado de PVDF/amido (secção transversal).....</i>	50
<b>Figura 21b:</b>	<i>MEV do filme prensado de PVDF/BN (secção transversal).....</i>	51
<b>Figura 21c:</b>	<i>MEV do filme prensado de PVDF/amido/BN (secção transversal).....</i>	51
<b>Figura 22a:</b>	<i>MEV do filme prensado de P(VDF-TrFE)/amido (secção transversal)</i>	51
<b>Figura 22b:</b>	<i>MEV do filme prensado de P(VDF-TrFE)/BN (secção transversal).....</i>	52
<b>Figura 22c:</b>	<i>MEV do filme prensado de P(VDF-TrFE)/amido/BN (secção</i>	

	<i>transversal</i> ).....	52
<b>Figura 23:</b>	<i>difração de raios-x para o amido em pó e para os filmes prensados de PVDF, P(VDF-TrFE), PVDF/amido e P(VDF-TrFE)/amido.....</i>	53
<b>Figura 24:</b>	<i>densidades experimental e teórica para os filmes prensados de PVDF, P(VDF-TrFE), BN, PVDF/amido, P(VDF-TrFE)/amido, PVDF/BN, P(VDF-TrFE)/BN, PVDF/amido/BN e P(VDF-TrFE)/amido/BN (amido pó).....</i>	55
<b>Figura 25:</b>	<i>(a) índice de fluidez para os filmes prensados de PVDF, PVDF/amido, PVDF/BN, PVDF/amido/BN; (b) índice de fluidez para os filmes prensados de P(VDF-TrFE), P(VDF-TrFE)/amido, P(VDF-TrFE)/BN e P(VDF-TrFE)/amido/BN.....</i>	56
<b>Figura 26:</b>	<i>dureza Shore D (ISO 868:2003) dos filmes de PVDF, P(VDF-TrFE), BN, PVDF/amido, P(VDF-TrFE)/amido, PVDF/BN, P(VDF-TrFE)/BN, PVDF/amido/BN e P(VDF-TrFE)/amido/BN.....</i>	57
<b>Figura 27:</b>	<i>condutividade térmica dos filmes de PVDF, P(VDF-TrFE), BN, PVDF/amido, P(VDF-TrFE)/amido, PVDF/BN, P(VDF-TrFE)/BN, PVDF/amido/BN e P(VDF-TrFE)/amido/BN.....</i>	59
<b>Figura 28:</b>	<i>curva de TG e DTG (inset) do amido em pó e dos filmes de PVDF, P(VDF-TrFE), PVDF/amido e P(VDF-TrFE)/amido.....</i>	61
<b>Figura 29:</b>	<i>curva de TG e DTG (inset) dos filmes de PVDF, P(VDF-TrFE), BN, PVDF/BN e P(VDF-TrFE)/BN.....</i>	62
<b>Figura 30:</b>	<i>curvas de TG e DTG (inset) do amido em pó e dos filmes de PVDF, P(VDF-TrFE), BN, PVDF/amido/BN e P(VDF-TrFE)/amido/BN.....</i>	62
<b>Figura 31:</b>	<i>curvas de DSC para o amido em pó e para os filmes de PVDF, P(VDF-TrFE), PVDF/amido e P(VDF-TrFE)/amido.....</i>	66
<b>Figura 32:</b>	<i>curvas de DSC para os filmes de PVDF, P(VDF-TrFE), BN, PVDF/BN e P(VDF-TrFE)/BN.....</i>	66
<b>Figura 33:</b>	<i>curvas de DSC para o amido em pó e para os filmes de PVDF, P(VDF-TrFE), BN, PVDF/amido/BN e P(VDF-TrFE)/amido/BN.....</i>	67
<b>Figura 34a:</b>	<i>E' dos filmes de PVDF, PVDF/amido, PVDF/BN e PVDF/amido/BN (BN inset).....</i>	69

<b>Figura 34b:</b>	<i>E'</i> dos filmes de P(VDF-TrFE), P(VDF-TrFE)/amido, P(VDF-TrFE)/BN e P(VDF-TrFE)/amido/BN.....	70
<b>Figura 35a:</b>	<i>E''</i> dos filmes de PVDF, PVDF/amido, PVDF/BN e PVDF/amido/BN.	71
<b>Figura 35b:</b>	<i>E''</i> dos filmes de P(VDF-TrFE), P(VDF-TrFE)/amido, P(VDF-TrFE)/BN e P(VDF-TrFE)/amido/BN.....	71
<b>Figura 36:</b>	amostras dos filmes destinados ao teste de biocompatibilidade.....	73
<b>Figura 37:</b>	(a) fotografias dos filmes de PVDF/amido/BN, P(VDF-TrFE)/amido e P(VDF-TrFE)/BN (esquerda para direita) 7 dias após implante no subcutâneo. (b) Filme retirado para o estudo pós-implante.....	75
<b>Figura 38:</b>	fotomicrografia da região do implante. Coloração tricômico de masson, aumento 2X.....	76
<b>Figura 39:</b>	fotomicrografia do tecido adjacente do implante P(VDF-TrFE)/amido. Coloração tricômico de masson, aumento 40X.....	77
<b>Figura 40:</b>	espectro de FTIR dos filmes de (a) P(VDF-TrFE), (b) P(VDF-TrFE)/amido (antes do implante). P(VDF-TrFE)/amido após o implante nos períodos de (c) 60 dias, (d) 100 dias e do amido em pó (e).....	78
<b>Figura 41:</b>	espectro de FTIR dos filmes de (a) P(VDF-TrFE), (b) P(VDF-TrFE)/BN (antes do implante). P(VDF-TrFE)/BN após o implante nos períodos de (c) 60 dias, (d) 100 dias e do filme de BN (e).....	79
<b>Figura 42:</b>	espectro de FTIR do amido em pó (a), e dos filmes de, (b) PVDF/amido/BN (antes do implante). PVDF/amido/BN após o implante nos períodos de (c) 60 dias, (d) 100 dias e do filme de BN (e).....	79
<b>Figura 43:</b>	MEV de amostras do filme de P(VDF-TrFE)/amido, não-implantado (a) e pós-implantado com períodos de (b) 60 dias e (c) 100 dias (secção transversal).....	82
<b>Figura 44:</b>	MEV de amostras do filme de P(VDF-TrFE)/BN, não-implantado (a) e pós-implantado com períodos de (b) 60 dias e (c) 100 dias (secção transversal).....	82
<b>Figura 45:</b>	MEV de amostras do filme de PVDF/amido/BN, não-implantado (a) e	

	<i>pós-implantado com períodos de (b) 60 dias e (c) 100 dias (secção transversal).....</i>	82
<b>Figura 46:</b>	<i>FTIR do amido (pó), do EVA (tarugo) e das mesclas EVA/amido (70/30%, 50/50% e 30/70%).....</i>	85
<b>Figura 47:</b>	<i>MFI do EVA (tarugo) e das mesclas EVA/amido (70/30%, 50/50% e 30/70%) sem açodicarbonamida, realizada com peso de 10,0 Kg a 180°C.....</i>	87
<b>Figura 48:</b>	<i>TG do EVA, amido e três amostras (a,b,c) da mescla EVA/amido50%</i>	88
<b>Figura 49:</b>	<i>densidade experimental e teórica dos precursores de EVA, EVA/amido30%, EVA/amido50% e EVA/amido70%.....</i>	89
<b>Figura 50:</b>	<i>DSC do segundo aquecimento dos precursores de EVA, EVA/amido30%, EVA/amido50% e EVA/amido70%.....</i>	90
<b>Figura 51:</b>	<i>dureza Shore D dos precursores de EVA, EVA/amido30%, EVA/amido50% e EVA/amido70% com e sem açodicarbonamida.....</i>	92
<b>Figura 52:</b>	<i>densidade das espumas de EVA, EVA/amido30%, EVA/amido50% e EVA/amido70%.....</i>	93
<b>Figura 53:</b>	<i>dureza Shore A das espumas EVA, EVA/amido30%, EVA/amido50% e EVA/amido70%.....</i>	94
<b>Figura 54:</b>	<i>teste de compressão mecânica das espumas EVA/amido0%, EVA/amido30%, EVA/amido50% e EVA/amido70%.....</i>	95
<b>Figura 55:</b>	<i>MEV das espumas (a) EVA, (b) EVA/amido30%, (c) EVA/amido50%, (d) EVA/amido70% e (e) amido.....</i>	96
<b>Figura 56:</b>	<i>condutividade térmica das espumas de EVA, EVA/amido30%, EVA/amido50% e EVA/amido70%.....</i>	100

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela I -</b>	<i>nomenclatura das blendas de polímeros sintético/natural.....</i>	27
<b>Tabela II -</b>	<i>formulações utilizadas para a fabricação das mesclas de EVA/amido.</i>	31
<b>Tabela III -</b>	<i>principais atribuições das bandas do espectro de FTIR dos filmes de PVDF e de P(VDF-TrFE).....</i>	39
<b>Tabela IV -</b>	<i>principais atribuições das bandas do espectro Raman para os filmes PVDF e P(VDF-TrFE) [KOBAYASHI 1975].....</i>	47
<b>Tabela V -</b>	<i>densidades teórica e experimental em g/cm<sup>3</sup> para os filmes prensados e o desvio padrão em porcentagem (%) para os valores da densidade experimental.....</i>	54
<b>Tabela VI -</b>	<i>descrição dos grupos de animais para avaliação da biocompatibilidade.....</i>	74
<b>Tabela VII -</b>	<i>principais atribuições das bandas do espectro de FTIR para o amido de milho nativo [MANO 2003; PARK 2000].....</i>	80
<b>Tabela VIII-</b>	<i>principais atribuições das bandas do espectro de FTIR para o EVA....</i>	85
<b>Tabela IX-</b>	<i>temperatura de fusão cristalina e grau de cristalinidade para os precursores EVA/amido0%, EVA/amido30%, EVA/amido50% e EVA/amido70%.....</i>	91
<b>Tabela X -</b>	<i>tamanho médio e o tipo dos poros das espumas de EVA/amido0%, EVA/amido30%, EVA/amido50% e EVA/amido70%.....</i>	99



## SIGLAS E ABREVIACOES

<b>AZD</b>	<i>Azodicarbonamida</i>
<b>BN</b>	<i>Borracha Natural</i>
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	<i>Carbonato de clcio</i>
<b>DMA</b>	<i>Análise dinmico-mecanica</i>
<b>DSC</b>	<i>Calorimetria exploratria diferencial</i>
<b>EVA</b>	<i>Etileno vinil acetato</i>
<b>FDA</b>	<i>Food and Drug Administration</i>
<b>FTIR</b>	<i>Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de fourier</i>
<b>MEV</b>	<i>Microscopia eletrnica de varredura</i>
<b>MFI</b>	<i>Medida do índice de fluidez</i>
<b>MO</b>	<i>Microscopia tica</i>
<b>PVDF</b>	<i>Polifluoreto de vinilideno</i>
<b>P(VDF-TrFE)</b>	<i>Polifluoreto de vinilideno com trifluoretileno</i>
<b>Tg</b>	<i>Temperatura de transição vítrea</i>
<b>TG</b>	<i>Termogravimetria</i>
<b>TPS</b>	<i>Transiente plane souce</i>

## SUMÁRIO

<b>APRESENTAÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO I – <i>Introdução</i>.....</b>	<b>4</b>
1.1 <i>Biomateriais</i> .....	4
1.2 <i>Polímeros</i> .....	7
1.3 <i>Polímeros naturais</i> .....	11
a) <i>O látex de borracha natural</i> .....	11
b) <i>O amido de milho nativo</i> .....	13
1.4 <i>Espumas</i> .....	14
1.5 <i>Técnicas de caracterização</i> .....	17
a) <i>Análise térmica (TG, DSC e DMA)</i> .....	17
b) <i>Espectroscopia vibracional (FTIR e espalhamento Raman)</i> .....	20
c) <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	23
<b>CAPÍTULO II – <i>Procedimento experimental</i>.....</b>	<b>25</b>
2.1 <i>Fabricação dos filmes de polímeros sintético/natural</i> .....	25
a) <i>Filmes prensados de polímeros sintético/natural</i> .....	25
b) <i>Amostras cilíndricas de polímeros sintético/natural</i> .....	29
2.2 <i>Fabricação das espumas de EVA/amido</i> .....	30
2.3 <i>Caracterização dos filmes prensado e das espumas de EVA/amido</i> .....	34
<b>CAPÍTULO III – <i>Filmes prensados - caracterização</i>.....</b>	<b>38</b>
3.1 <i>Espectroscopia vibracional</i> .....	38
a) <i>Absorção FTIR</i> .....	38
b) <i>Espalhamento Raman</i> .....	41
3.2 <i>Medidas de MEV</i> .....	48
3.3 <i>Difração de raios-X</i> .....	52

3.4 Densidade.....	53
3.5 Índice de fluidez (MFI).....	55
3.6 Dureza.....	57
3.7 Condutividade térmica.....	58
<b>CAPÍTULO IV – Filmes prensados – análise térmica.....</b>	<b>61</b>
4.1 Termogravimetria (TG).....	61
4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	65
4.3 Análise Dinâmica Mecânica (DMA).....	68
<b>CAPÍTULO V – Teste de biocompatibilidade – filmes prensados.....</b>	<b>72</b>
5.1 Amostras destinadas ao teste biocompatibilidade.....	72
5.2 Animais destinados ao teste biocompatibilidade.....	73
5.3 Procedimento experimental dos implantes.....	74
5.4 Resultados do teste de biocompatibilidade in vivo.....	75
a) Resultado macroscópico.....	75
b) Resultado microscópico.....	75
5.5 Testes da estabilidade química dos materiais em meio biológico.....	77
a) Medidas de FTIR.....	78
b) Medidas de MEV.....	81
5.6 Discussão dos resultados.....	82
<b>CAPÍTULO VI – Espumas de EVA/amido – caracterização.....</b>	<b>84</b>
6.1 - 1ª etapa - Mesclagem.....	84
a) Absorção FTIR.....	84
b) Índice de fluidez (MFI).....	86
c) Termogravimetria (TG).....	87
6.2 - 2ª etapa - Pré-expansão.....	88

<i>a) Densidade.....</i>	<b>88</b>
<i>b) Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....</i>	<b>90</b>
<i>c) Dureza.....</i>	<b>91</b>
<i>6.3 - 3ª etapa - Expansão.....</i>	<b>92</b>
<i>a) Densidade.....</i>	<b>92</b>
<i>b) Dureza.....</i>	<b>93</b>
<i>c) Compressão mecânica.....</i>	<b>94</b>
<i>d) Medidas de MEV.....</i>	<b>95</b>
<i>e) Condutividade térmica.....</i>	<b>99</b>
<b>CAPÍTULO VII – Conclusões e perspectivas futuras.....</b>	<b>101</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>106</b>
<b>ANEXO I.....</b>	<b>117</b>

## APRESENTAÇÃO

O projeto desta tese de doutorado teve origem no meu trabalho de iniciação científica realizado na FCT/UNESP sob a orientação do professor Neri Alves quando investigamos de forma preliminar a aplicação de filmes “*casting*” de PVDF e de compósitos PVDF/CaCO<sub>3</sub> na indução do crescimento de calo ósseo. O trabalho teve seguimento no mestrado sob a orientação do professor Carlo José Leopoldo Constantino quando fabricamos, através da técnica de prensagem a quente, e caracterizamos estruturalmente blendas de PVDF/látex de borracha natural em diferentes proporções o qual contamos com a colaboração do professor Aldo E. Job. A idéia geral do projeto desta tese de doutorado foi a de aproveitar minha experiência em fabricar filmes de PVDF pela técnica de prensagem a quente e em caracterizá-los como um material biocompatível possibilitando que eu avançasse neste sentido tanto trabalhando na otimização do processamento do material em si como agregando novos materiais e técnicas de caracterização. Mais especificamente, o projeto visa melhorar as propriedades físicas dos filmes de polímeros sintéticos agregando a estes polímeros naturais de forma que sejam adequadas para serem aplicadas como materiais biocompatíveis.

Nesta tese para a obtenção do título de doutorado são exibidos os resultados referentes ao período de agosto/2005 a julho/2009. É apresentada a fabricação de blendas na forma de filmes auto-sustentáveis prensados a quente contendo PVDF ou P(VDF-TrFE) como matrizes e contendo amido de milho e/ou látex de borracha natural nela dispersos, além da caracterização estrutural e o estudo da biocompatibilidade a partir do implante destas blendas em cobaias. Inicialmente as blendas foram caracterizadas em termos de suas propriedades termomecânicas (TG, DSC e DMA), estruturais (espalhamento micro-Raman, FTIR, MEV e difração de raios-X), além da densidade, índice de fluidez, dureza e condutividade térmica. Todos os polímeros

utilizados neste trabalho são em princípio materiais biocompatíveis e apresentam propriedades interessantes relacionadas ao crescimento de tecidos. Assim sendo, o processo de prensagem a quente foi realizado para evitar o uso de solventes para a dissolução das matrizes poliméricas, os quais podem ser tóxicos ao organismo. O processo de implante das blendas na forma de filmes foi coordenado pelos professores Ângela Mitie Otta Kinoshita da Universidade do Sagrado Coração de Bauru e Carlos Antonio Graeff da Faculdade de Ciências da UNESP de Bauru. Os implantes foram realizados segundo as normas do comitê de ética da USC/Bauru. Os resultados dos testes de biocompatibilidade compõem o capítulo V e o anexo I deste trabalho.

No período de março/2007 a março/2008 tive a oportunidade de fazer um estágio (sanduíche) no laboratório de Física da Matéria Condensada e Cristalografia da Universidade de Valladolid, Espanha, através do projeto de colaboração CAPES-MECD. Este estágio possibilitou um estudo mais amplo das blendas de PVDF ou P(VDFTrFE) com amido e/ou látex de borracha natural e também a aprendizagem de um processo de fabricação de espumas poliméricas. Como fruto dos trabalhos de caracterização das blendas na forma de filmes prensados a quente, um artigo foi aceito pela revista *Thermal Analysis and Calorimetry* que aborda o comportamento termomecânico das blendas (capítulo III) e outro artigo foi aceito para publicação na revista *Polymer Engineering and Science* que trata da caracterização estrutural destas blendas (capítulo IV). No caso das espumas poliméricas, foram fabricadas e caracterizadas amostras de EVA/amido em diferentes proporções. O amido é um biomaterial que proporciona a fabricação de materiais biocompatíveis porosos devido a sua alta porcentagem de umidade. Aproveitando esta propriedade do amido e minha experiência de fabricação de blendas por prensagem a quente então, neste estágio, foi estudado o processo de fabricação de uma espuma convencional constituída de amido. O EVA foi selecionado para compor as espumas de amido devido sua facilidade em expandir quando associado a um espumante e presença de temperatura. Este

trabalho foi realizado sob a supervisão dos professores José Antonio de Saja e Miguel Angel Rodriguez-Pérez e um terceiro artigo foi submetido à revista *European Polymer Journal* (capítulo VI).

Portanto, considerando os temas contidos neste trabalho, esta tese de doutorado está dividida da seguinte forma: o capítulo I traz uma introdução com a descrição dos materiais e os princípios básicos das principais técnicas de caracterização utilizadas. O capítulo II traz o procedimento experimental realizado no trabalho de fabricação e caracterização dos filmes de PVDF ou P(VDF-TrFE) com polímeros naturais e também das amostras de EVA/amido em diferentes proporções. Os capítulos III e IV contêm, respectivamente, a análise térmica das blendas de polímeros sintético/natural e uma caracterização estrutural detalhada destas blendas. No capítulo V estão os resultados preliminares dos testes de biocompatibilidade dos filmes de polímeros sintético/natural. No capítulo VI está contida a caracterização estrutural das espumas de EVA/amido em diferentes proporções. Por fim, encontram-se no capítulo VII as conclusões e as perspectivas futuras. Vale esclarecer que nesta tese de doutorado o termo blenda se refere a mistura de dois ou mais polímeros miscíveis ou não que quando se unem apresentam propriedades físicas distintas daquelas que apresentavam individualmente [SHONAIKE 1999].

# CAPÍTULO I

## *Introdução*

### *1.1 Biomateriais*

Muitos dos avanços significativos na odontologia e na medicina moderna surgiram em função da interação multidisciplinar envolvendo a engenharia, a medicina, a química, a física e a biologia, dando origem à ciência dos biomateriais. Do ponto de vista médico, um biomaterial pode ser definido como todo material que possui uma interface com os sistemas biológicos para avaliar, tratar, aumentar ou substituir qualquer tecido, órgão ou função do corpo [AMARAL 2003; BOOTH 1989]. Do ponto de vista da ciência dos materiais o conceito de biomaterial está associado a materiais de origem natural, mais conhecidos por biopolímeros, e os materiais biocompatíveis estão associados aos materiais sintéticos [ARAÚJO 2004]. A evolução dos biomateriais é relativamente recente. No entanto, é possível dividi-la em 3 gerações: i) primeira geração: implantes ósseos (primeira articulação artificial do quadril desenvolvido em 1961); ii) segunda geração: dispositivos bioativos (iniciou-se nos anos 70); iii) terceira geração: engenharia de tecidos (até a atualidade) [AMARAL 2003].

As principais características desejáveis para os materiais biocompatíveis são biocompatibilidade, não ser tóxico nem carcinogênico, apresentar estabilidade térmica adequada em meio biológico, propriedades mecânicas adequadas, peso e densidade adequados. Dentre estes, se destaca a biocompatibilidade que é uma propriedade inerente a certos materiais, que expostos continuamente aos fluidos orgânicos do corpo humano, como sangue e líquido sinovial, apresenta aceitação e tolerância dos tecidos envoltórios a sua presença. No entanto, estes materiais não devem causar disfunções no organismo ao longo do tempo. A FDA (*Food and*



*Drug Administration*), por exemplo, exige uma segurança funcional durante um período de 20 anos para que um biomaterial seja liberado para implantes [CALLISTER 2002; HILL 1998].

Com a experiência através dos anos, chegou-se a conclusão que biomateriais modernos não devem ter apenas a função de preenchimento de espaço. Devem estar associados a uma resposta biológica particular, disparada por sinais originados em nível molecular que incluem correntes elétricas, distribuição eletrônica, conformação molecular, estado de agregação ou propriedades físico-químicas [HILL 1998]. A classificação dos biomateriais depende da sua natureza química, dividindo-se em biomateriais naturais que se subdividem em homólogos (quando originados do próprio indivíduo, como é o caso das pontes de safena), autólogos (quando originados de outras pessoas) e heterólogos (quando originados de animais e aproveitados em implantes ou cirurgias) ou biomateriais sintéticos que incluem implantes cirúrgicos, e que se dividem em metálicos (ferrosos e não ferrosos), cerâmicos, polímeros e compósitos, e que venham a substituir parcial ou integralmente a função original dos materiais biológicos [CALLISTER 2002; HILL 1998].

O tecido ósseo tem uma grande capacidade de remodelação, renovando-se constantemente para responder às necessidades metabólicas do corpo e a manutenção da estabilidade dos níveis de cálcio no sangue [DEMPSTER 1999; MARKS 2002]. A remodelação minimiza os prejuízos dos desgastes rotineiros, mas devido a uma ineficiência inerente deste mecanismo, há uma perda óssea normal relacionada ao fator etário [STEVENS 2001]. A formação de tecido ósseo é um processo fortemente relacionado a fenômenos elétricos. As interações eletromecânicas agem regulando a proliferação, diferenciação e função celular [JUNQUEIRA 2004; STEVENS 2001]. O metabolismo das células ósseas é afetado pela energia mecânica e, sob o ponto de vista eletrofisiológico, o tecido biologicamente hiperativo se torna eletronegativo [YASUDA 1958], proporcionando o aparecimento de pequenas correntes elétricas. Essa geração de corrente elétrica

no osso ocorre devido à propriedade piezolétrica observada em diversos componentes extracelulares [TUREG 1991], particularmente no colágeno [FUKADA 1957].

A piezeletricidade é definida como a propriedade que os materiais têm de converter um sinal elétrico em deformação mecânica e vice-versa [TUREG 1991]. Assim, os materiais piezolétricos são aqueles que geram correntes elétricas quando submetidos a vibrações mecânicas. Esta propriedade ocorre em materiais que apresentam uma estrutura cujo centro de cargas positivas não coincide com o centro de cargas negativas, ou seja, em materiais não centrosimétricos. Quando essa estrutura é deformada, a separação nos centros de carga positiva e negativa produz uma polarização real. Esta é uma propriedade presente no colágeno que está imerso na matriz óssea e confere ao osso a capacidade de gerar correntes elétricas quando submetido a tensões mecânicas. A função biológica da piezeletricidade é, portanto, gerar correntes elétricas que regulam a atividade das células osteogênicas [TUREG 1991]. Ossos mecanicamente comprimidos geram um potencial elétrico e o resultado desta deformação mecânica repetida e das contrações musculares é um aumento de correntes elétricas pulsáteis no osso. A redução de forças deformantes produzirá uma diminuição da massa óssea nas regiões de fratura [JUNQUEIRA 2004; TUREG 1991]. A maior dificuldade na recuperação de pacientes com fraturas reside na falta de forças deformantes sobre o osso devido ao repouso e as imobilizações inevitáveis durante o tratamento, que reduzem a atividade eletromecânica e, conseqüentemente, dificultam o processo de reabilitação do paciente. A aceleração na cicatrização de fraturas pode ser promovida terapêuticamente pela aplicação de fontes extrínsecas de energia elétrica, induzindo a osteogênese. Essas correntes podem ser obtidas por ações externas de campos magnéticos, campos elétricos, ultra-som (energia mecânica), entre outras, ou através de implantes que funcionem como pequenas fontes de corrente elétrica [STEVENS 2001; TUREG 1991].

## *1.2 Polímeros*

Polímeros são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares. Possuem unidades químicas ligadas por ligações covalentes, repetidas regularmente ao longo da cadeia, denominadas meros. Quando um polímero tem somente um tipo de mero, usa-se a expressão homopolímero e quando há mais de um tipo de mero, é designado copolímero [MANO 1999]. Há diversas formas de classificação para os polímeros, a mais usual os dividem em três grandes categorias: termoplásticos, termofixos e elastômeros [LUCAS, 2001]. Em termos de materiais para implantes ósseos, os polímeros são uma boa alternativa, visto que possuem propriedades mecânicas adequadas para tal aplicação. Por exemplo, Fukada e colaboradores trabalhando com teflon implantado no fêmur de coelhos constataram a formação de calo ósseo em apenas duas semanas [FUKADA 1975]. Um material ao ser introduzido no organismo produz uma reação inflamatória. Se este material for inerte, a inflamação será pequena e ele será encapsulado por tecido fibroso, como na maioria dos implantes metálicos e cerâmicos. No entanto, se este material apresentar toxicidade, mesmo que apresente qualidades desejáveis para agir como um material biocompatível, o processo inflamatório se mostrará muito acentuado provocando necrose no tecido receptor. A presença de cargas superficiais no polímero é outro fator que influencia na formação do tecido fibroso. Carga superficial positiva, por exemplo, pode atrair eritrócitos, que são células que possuem carga superficial negativa, e o contato destas células com o material potencialmente citotóxico pode destruí-las [MARIOLANI 1993].

O polifluoreto de vinilideno (PVDF) já foi muito estudado devido suas propriedades mecânica, ferroelétrica (capacidade natural de um material isolante exibir uma polarização espontânea, isto é, na ausência de campo elétrico) e propriedades elétricas, as quais são

adequadas para aplicações eletro-ópticas e eletromecânicas [NALWA 1995; ALVES 1992]. O PVDF tem sido usado também para uma nova aplicação tecnológica, em bioengenharia, em que a propriedade eletromecânica é combinada com a biocompatibilidade [HILL 1998] para auxiliar a indução de crescimento ósseo, fabricação de tecidos artificiais e próteses [CALLEGARI 2004]. A chave para tais aplicações se deve à alta atividade piez elétrica do PVDF, a qual depende de sua fase cristalina polar. A cadeia molecular do polímero PVDF é formada pela repetição de unidades  $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$ , conforme ilustra a Figura 1, e tem, em geral, como características básicas massa molar da ordem de  $10^5$  g/mol, correspondendo à cerca de 2.000 unidades monoméricas com um comprimento médio de aproximadamente  $0,5 \mu\text{m}$ . As cadeias se organizam em lamelas formando esferulitos que durante o processo de cristalização crescem radialmente a partir de um ponto comum. O material é constituído em média por 50% de lamelas cristalinas, que são da ordem de  $100 \text{ \AA}$  de espessura e podem atingir até  $10 \mu\text{m}$  de comprimento. Este polímero semicristalino apresenta temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) por volta de  $-50^\circ\text{C}$  e as moléculas podem apresentar várias conformações (arranjo espacial dos átomos de carbono ao longo da cadeia).

O PVDF é um polímero que exhibe diversas fases cristalinas, conhecidas como  $\alpha$  (não polar) ou II, fase  $\beta$  (polar) ou I, fase  $\gamma$  (polar) ou III e a fase  $\delta$  ( $\alpha_p$  = alfa polar) I<sub>p</sub> (nesta pesquisa será usada a notação de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ ). A Figura 2 apresenta de forma simplificada a disposição dos átomos de H e F na cadeia polimérica para cada uma destas fases. A fase  $\alpha$  é a mais comum, visto que o material normalmente se cristaliza nesta fase com conformação helicoidal e sistema cristalino do tipo monoclinico com parâmetros de rede  $a = 4,96 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,64 \text{ \AA}$  e  $c = 4,62 \text{ \AA}$ . A fase  $\beta$  é a mais desejável pela elevada resposta piro e piez elétrica que apresenta [NALWA 1995] e neste caso a cadeia do PVDF adota uma conformação zigue-zague planar com sistema cristalino do tipo ortorrômbico e parâmetros de rede  $a = 8,58 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,91 \text{ \AA}$  e  $c = 2,56 \text{ \AA}$ . Esta

conformação dispõe de altos valores de polarização elétrica para a célula unitária, sendo que o momento de dipolo de uma unidade monomérica é de cerca de  $7 \times 10^{-28}$  C.cm [NALWA 1995], associada à grande diferença de eletronegatividade entre os átomos presentes nas ligações C-F (Figura 1).

O estudo dos copolímeros de fluoreto de vinilideno com trifluoretileno P(VDF-TrFE) tem atraído muito interesse nas últimas décadas, resultando em um grande número de publicações [EZQUERRA, 1994; FARIA 1994; PLOSS 1998]. Esses copolímeros quando em conveniente relação molar de VDF e TrFE, cristalizam a partir da fusão ou por solução, diretamente em uma fase polar e ferroelétrica constituída por cadeias transplanares (TT) semelhante a fase  $\beta$  do PVDF (PVDF- $\beta$ ). A Figura 3 apresenta a estrutura molecular do P(VDF-TrFE). Nessas condições apresentam propriedades piroelétricas e piezelétricas comparáveis às do PVDF- $\beta$  [NALWA 1991; HUANG 2004]. Sob o ponto de vista científico, esses copolímeros são bastante interessantes por apresentarem a transição ferro-paraelétrica (temperatura de Curie) abaixo da sua temperatura de fusão, permitindo o estudo dos principais mecanismos responsáveis pelo seu comportamento ferroelétrico. Além disso, quando na fase polar, esses copolímeros possuem polarizabilidade de 2ª ordem, apresentando propriedades óticas não lineares [ALVES 1992]. Sob o ponto de vista tecnológico, destaca-se a aplicação do P(VDF-TrFE) como isolante ativo em estruturas metal-isolante-semicondutor (MIS) de memórias não voláteis, transdutores de pressão integrados em pastilhas semicondutoras, sensores de temperatura, células solares [CAPITÃO 2000]. Em determinadas condições de cristalização e de relação molar, o P(VDF-TrFE) apresenta duas transições de fase. Na literatura encontram-se controvérsias sobre as possíveis causas dessas transições. Elas poderiam ocorrer devido a uma mudança estrutural de uma fase transplanar para uma helicoidal [LOVINGER 1983], ou apenas devido à existência de duas fases ferroelétricas com diferentes graus de organização [PLOSS 2000; FUKADA 2000]. Em um trabalho mais

recente, foi verificado que na cristalização de copolímeros de P(VDF-TrFE), a partir da solução, a temperatura influi decisivamente nessas transições [GREGÓRIO 1994]. Para o copolímero com razão molar 70/30, temperaturas inferiores a 80°C resultam em uma única transição, e somente acima dessa temperatura tem início o aparecimento da segunda transição. As temperaturas em que ocorrem tais transições também se mostraram fortemente dependentes da temperatura de cristalização do copolímero.

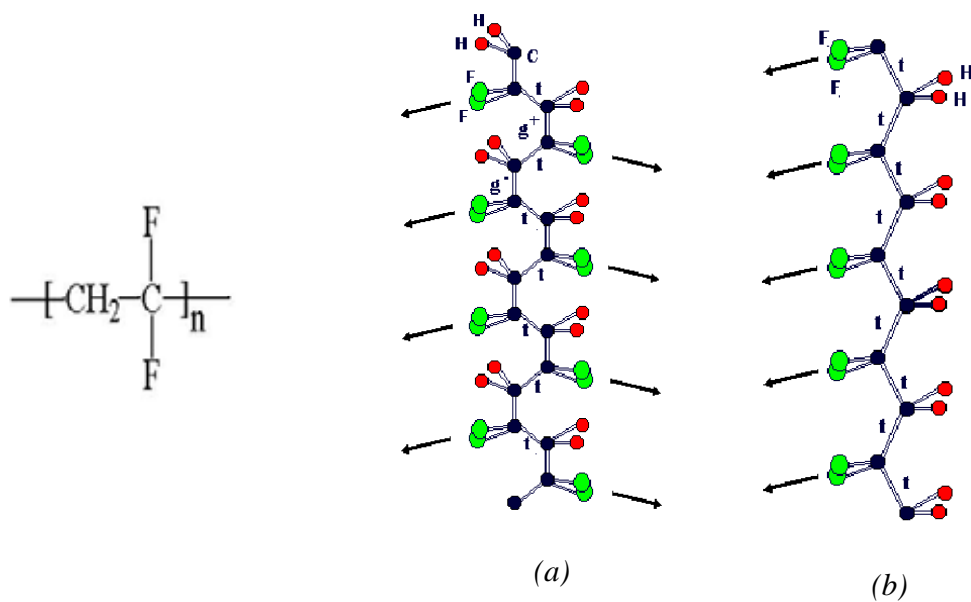


Figura 1: estrutura molecular do mero do PVDF. (a) Cadeia helicoidal fase  $\alpha$  e (b) cadeia planar fase  $\beta$  (similar a fase ferroelétrica do P(VDF-TrFE)).

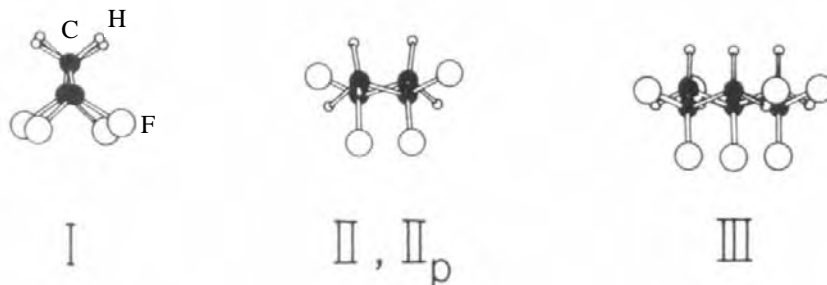


Figura 2: disposição dos átomos de H, F e C para as quatro fases cristalinas do PVDF,  $\alpha$  (não polar) ou II, fase  $\beta$  (polar) ou I, fase  $\gamma$  (polar) ou III e a fase  $\delta$  ( $\alpha_p$  = alfa polar) II<sub>p</sub>.

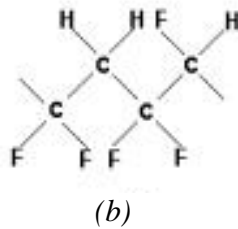


Figura 3: estrutura molecular do P(VDF-TrFE).

### 1.3 Polímeros naturais

#### a) O látex de borracha natural

A borracha natural é obtida pela coagulação do látex, um líquido branco leitoso recolhido da seiva da árvore *Hevea brasiliensis* através do processo conhecido por sangria que se divide em ascendente ou descendente. Ela é essencialmente composta pelo monômero cis-1,4-isopreno, na qual as unidades monoméricas da molécula são arranjadas na combinação cabeça-cauda, como é mostrada na Figura 4. Os principais constituintes do látex, além da borracha, são proteínas, aminoácidos, carboidratos, lipídios e ácidos nucleicos [ALVES 2003]. Os principais componentes ao redor da membrana do látex são os lipídios que apresentam um papel importante no tempo de estabilidade mecânica do látex estabilizado em amônia [ALVES 2003]. Após o tratamento de vulcanização, o látex adquire propriedades de elastômeros, ou seja, redes poliméricas com ligações cruzadas termicamente estáveis, transformando-se na borracha natural [<http://www.iac.br>]. A borracha em geral, além de exibir elasticidade, plasticidade, resistência ao desgaste, propriedades isolantes de eletricidade e impermeabilidade para gases e líquidos, ela também tem uma estrutura química que permite grande deformação sob baixa tensão e, removida a força, retorna quase à condição inicial, sem perda significativa de forma e dimensões [MANO 1999, JOB 2000;].

A borracha natural quando utilizada ou manipulada a baixa temperatura (até por volta de 60°C) conserva suas propriedades cicatrizantes [ALVES 2003]. Muitas pesquisas vêm sendo realizadas utilizando este material como implante em diferentes tecidos. Os resultados têm se mostrado satisfatórios, o que motiva a realização de novos trabalhos nesta área. Próteses desse material foram desenvolvidas na Universidade de São Paulo em que a membrana de látex natural foi utilizada com sucesso na reconstrução do esôfago de cães [MRUÉ 1996]. Tubos flexíveis de borracha natural sendo fabricados para testes como próteses para uso vascular [NEVES-JUNIOR 2006]. Os resultados revelaram que a membrana de látex como novo material de fonte biológica possui características bioquímicas que o tornam capaz de interferir no processo de reparação tecidual, favorecendo a formação rápida e regular de um novo tecido, além de ser de fácil manuseio, dispensando técnicas complexas para sua confecção e utilização [MRUÉ 2000]. No homem, o látex foi utilizado no tratamento de úlceras na perna, sendo considerado um importante agente indutor de tecido de cicatrização e remodelagem tecidual [FRADE 2003]. Em bovinos, ele foi empregado com eficácia em cirurgias de hérnia [RABELO 2005]. Pesquisa com reconstrução do tecido conjuntivo de coelhos demonstrou favorecimento na cicatrização [BALABANIAN 2006]. Em ratos, o uso da membrana de látex permitiu a formação de tecido conjuntivo fibroso de reparação em defeitos na parede abdominal [PAULO 2005]. Além disso, o mesmo procedimento foi utilizado na reparação de falhas no crânio de ratos. Por fim, os pesquisadores acreditam que novas pesquisas apontam para a utilização da membrana de látex em osteoporose, odontologia e na reconstituição de ossos da face [<http://www.conexaomaster.com.br>].



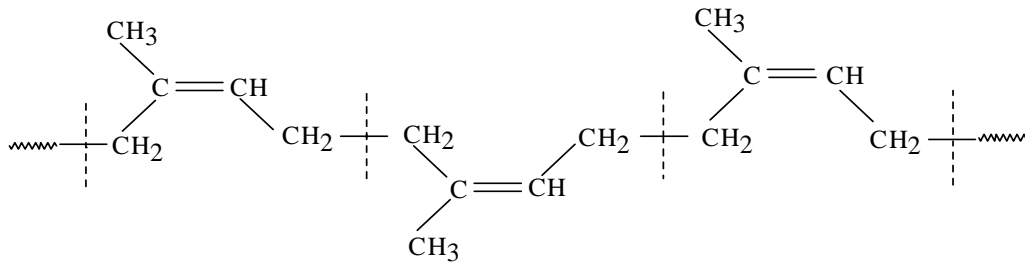


Figura 4: estrutura molecular do *cis*-1,4-isopreno.

*b) O amido de milho nativo*

O amido é um polissacarídeo produzido por muitas plantas como fonte de reserva de energia. Muitos amidos comerciais são isolados de cereais tais como milho, trigo, batata e tapioca. Estes cereais contêm elevadas quantidades de amido, normalmente entre 60 e 90% em peso seco. Em geral, o amido é constituído por uma fração de cerca de 20% solúvel em água, denominada amilose, e por 80% de uma fração insolúvel em água, designada amilopectina [CARVALHO 2003]. A amilose, cuja estrutura molecular é mostrada na Figura 5(a), é um polímero de cadeia linear com massa molar por volta de  $10^6$  g/mol e a amilopectina, cuja estrutura molecular é mostrada na Figura 5(b), é formada por cadeias ramificadas de moléculas com massa molar por volta de  $10^8$  g/mol [YOSHIDA 2003]. Os tamanhos moleculares de amilose, os comprimentos da cadeia ramificada de amilopectina e a proporção de amilose e amilopectina afetam as propriedades funcionais do amido. Por exemplo, quando a quantidade de amilose no amido aumenta, a viscosidade e resistência também aumentam [JANE 1995].

Em termos de aplicações como materiais biocompatíveis, os polímeros à base de amido têm sido propostos como biomateriais alternativos em várias aplicações ortopédicas [GOMES 2002; GOMES 2003; MANO 2004; OLIVEIRA 2003], em placas ósseas [ESPIGARES 2002; REIS 2000], em dispositivos que transportam e liberam controladamente fármacos/agentes

bioativos e hidrogéis [ELVIRA 2002; MALAFAYA 2001] e estruturas de suporte tridimensionais em engenharia de tecidos ósseo e cartilagem [DEMIRGOZ 2000; MANO 2000; MENDES 2003; SALGADO 2002, ALVES 2007]. O objetivo atual é desenvolver sistemas capazes de manter a sua integridade e propriedades mecânicas na presença de meio aquoso nos primeiros estágios de implantação e degradar subsequentemente [DEMIRGOZ 2000]. Em termos de aplicações como materiais biodegradáveis, o amido é um dos principais polímeros naturais estudados atualmente [CARVALHO 2003]. O desenvolvimento de plásticos usando recursos renováveis como o amido que é naturalmente biodegradável, aliado a possibilidade de combinar sua biodegradabilidade com as necessidades do mercado atual como a redução de custos e a responsabilidade ambiental é atualmente o alvo de várias pesquisas acadêmicas [CARVALHO 2003].

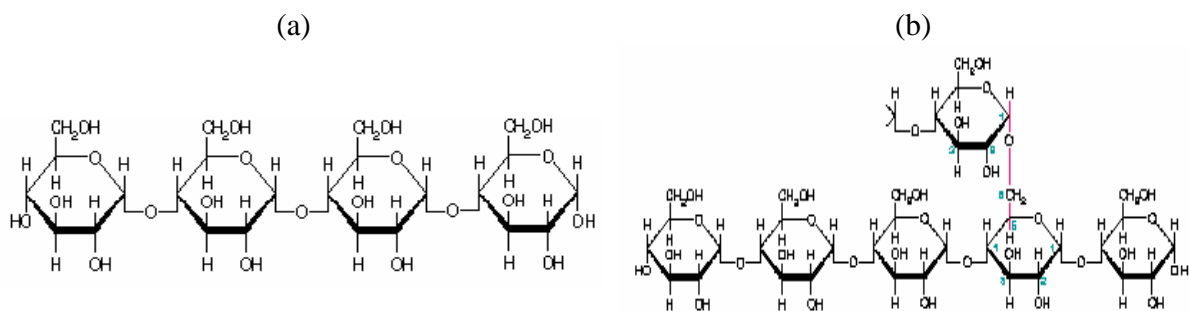


Figura 5: estrutura molecular do amido: (a) amilose e (b) amilopectina

#### 1.4 Espumas

Nos últimos anos, espumas biodegradáveis e espumas de poliolefina vêm sendo amplamente estudadas para serem aplicadas em diversos segmentos da indústria moderna [RODRIGUES-PEREZ 2005]. As espumas biodegradáveis podem ser definidas como aquelas que têm capacidade de serem degradadas pela natureza em um tempo relativamente curto. Elas

têm a vantagem de colaborar com a gestão de resíduos e o impacto ambiental do plástico, sendo um desenvolvimento sustentável [MENESES 2007]. No entanto, são materiais que possuem alta sensibilidade à umidade e, geralmente, requerem muita energia para sua produção [LEE 2006]. As espumas de poliolefinas são definidas como aquelas que possuem o etileno como monômero base e são geralmente produzidas com poros fechados [PARK 1991]. Devido seu caráter termoplástico, as espumas de poliolefinas apresentam uma série de vantagens como boa resistência a impactos, flexibilidade, baixo nível de absorção da umidade e possibilidade de termoconformação [PARK 1991]. Porém, estes materiais possuem a desvantagem de não serem biodegradáveis [RODRIGUES-PEREZ 2005]. Diversas tecnologias têm sido utilizadas para a fabricação de espumas de poliolefinas [PARK 1991; EAVES 2004; PURI 1988a]. Alguns métodos industriais podem produzir espumas com diferentes estruturas celulares e com diferentes propriedades físicas [EAVES 2004]. A técnica de fabricação por prensagem a quente é vantajosa porque permite fabricar amostras de espessura elevada com diferentes densidades e poros pequenos [RODRIGUES-PEREZ 2009]. Uma das desvantagens desta técnica é que geralmente para fabricar espuma de baixa densidade se torna necessário reticular a matriz polimérica o que dificulta a reciclagem do material [RODRIGUES-PEREZ 2005; PARK 1991; EAVES 2004].

Grande atenção também tem sido dada ao desenvolvimento de materiais biocompatíveis porosos, incluindo a produção de membranas, recobrimentos e implantes [APARECIDA 2008]. A presença de poros na superfície de implantes proporciona sua fixação com o tecido vivo por crescimento de tecido através dos poros por todo o implante. Esta ligação tecido/implante poroso é denominada fixação biológica e é capaz de suportar estados complexos de carga [CAO 1996; HENCH 2005]. Em engenharia de tecidos, a utilização de suportes porosos denominados “*scaffolds*” tem como objetivo a reconstrução de novos órgãos e tecidos [HENCH 2005; BARBANTI 2005]. O tamanho e a interconectividade dos poros, bem como permeabilidade e

química da superfície dos biomateriais têm crucial influência na formação óssea. Um tamanho mínimo de poro de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  foi estabelecido como o critério para o crescimento ósseo dentro das estruturas porosas de cerâmicas, com a presença de poros interconectados para permitir o crescimento interno das células, a vascularização e a difusão de nutrientes [SAIZ 2007].

O copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA), cuja estrutura molecular do mero é apresentada na Figura 6, é um composto formado pela união dos monômeros de etileno e acetato de vinila (VA), os quais podem ser copolimerizados com variações nas porcentagens de ambos componentes. As propriedades dos copolímeros de EVA dependem fortemente da quantidade de acetato de vinila dentro de sua estrutura, o qual gera uma redução da cristalinidade e conseqüentemente uma diminuição no ponto de fusão e na rigidez do material. Valores superiores a 40% de VA convertem o material em amorfo, com módulos de elasticidade de 3 a 4 vezes menores que o dos polietilenos convencionais [LÁINEZ 2007]. Misturar amido com polímeros sintéticos como o EVA é um conceito que já tem sido explorado por outros autores [ZUCHOWSKA 2007; ROSA 2007; ERMOLOVICH 2006; MORANCHO 2006]. Entretanto, no que diz respeito a espumas, existem poucos trabalhos que exploram a fabricação de espumas partindo de mesclas de amido com polímeros sintéticos [SENNA 2007; SHYU 2001]. Espumas de polietileno com amido termoplástico em diferentes proporções têm sido estudadas por Senna e colaboradores [SENNA 2007], cujos resultados mostram que as espumas após dois meses recobertas por terra, apresentam alta atividade de microorganismos em sua superfície. A patente [SHYU 2001] descreve a fabricação de espumas biodegradáveis de EVA com amido reticulado com o objetivo de ser utilizado na produção de plásticos biodegradáveis.

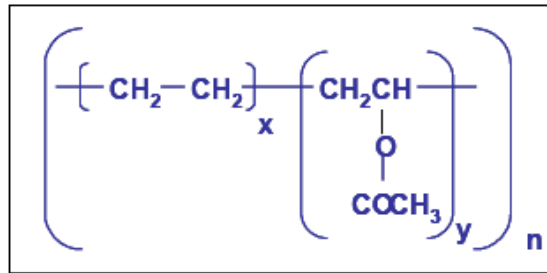


Figura 6: estrutura molecular do mero de EVA, sendo  $x$ : etileno e  $y$ : acetato de vinila.

### 1.5 Técnicas de caracterização

Atualmente existem várias técnicas de caracterização de polímeros. Neste trabalho os materiais foram caracterizados em termos de suas propriedades termomecânicas (TG, DSC e DMA), estruturais (espalhamento micro-Raman, FTIR, MEV e difração de raios-X), além da densidade, índice de fluidez, dureza e condutividade térmica. Dentre estas, as técnicas de caracterização mais relevantes usadas neste trabalho foram:

#### a) Análise térmica (TG, DSC e DMA)

##### *Termogravimetria (TG)*

Nesta técnica a massa de uma substância é medida em função da temperatura [IOSANOSHIRO 1980]. Em polímeros a curva TG apresenta informações sobre a estabilidade térmica do material, o efeito de aditivos na estabilidade térmica, a estabilidade térmica oxidativa, o perfil térmico, a cinética de degradação, o estudo da decomposição térmica do polímero entre outros. A técnica TG é classificada como uma técnica quantitativa e não permite identificar qual substância foi evaporada. Para tais identificações se faz necessário o uso de técnicas

complementares através de acoplamentos no equipamento de TG ou testes qualitativos de bancada.

#### *Calorimetria exploratória diferencial (DSC)*

Na técnica de DSC mede-se a diferença de energia (entalpia) fornecida à substância e a um material de referência enquanto a substância e o material são submetidos a uma variação programada de temperatura [IOSANOSHIRO 1980]. Isto permite investigar alterações na cristalinidade do material em função da temperatura. As transições de fase são acompanhadas por alterações de entalpia da substância, visto que alterações na estrutura do material liberam ou absorvem energia pela quebra e formação de novas ligações ou simplesmente por rearranjos na estrutura cristalina. Para polímeros semicristalinos, em particular, a técnica de DSC fornece a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) isto é, a transformação reversível da região amorfa de um polímero que muda de uma condição rígida para uma condição viscosa menos rígida, na qual a entalpia não sofre variação, mas o calor específico sofre uma mudança repentina. Fornece também a temperatura de cristalização em que os primeiros cristais são formados, a temperatura máxima de cristalização e a temperatura de fusão.

#### *Análise dinâmico-mecânica (DMA)*

A análise de DMA é capaz de fornecer informações a respeito do comportamento viscoelástico do sistema, desmembrando em duas componentes: a contribuição elástica e a contribuição viscosa. A viscoelasticidade em um material pode ser definida como um comportamento intermediário entre sólido e líquido de forma que parte da energia é armazenada e parte é dissipada sob forma de calor. Em geral, os polímeros podem apresentar diferentes

“estados mecânicos” em função da temperatura e/ou tempo, por exemplo, um plástico que apresenta certa rigidez à temperatura ambiente, pode tornar-se um material mais flexível se submetido a uma temperatura mais elevada. Neste tipo de experimento a tensão ou a deformação é uma função oscilatória, senoidal com uma determinada frequência angular. O princípio da medida envolve a aplicação em um material de uma deformação senoidal conhecida, sendo a tensão resposta apresentada em função da variação da temperatura ou da frequência. Essa tensão resposta irá depender do comportamento do material. Matematicamente, é possível acompanhar como as informações a respeito das contribuições elástica e viscosa do material podem ser obtidas [LUCAS 2001]. Quando a deformação senoidal coincide em fase com a tensão resposta, isto é, a amplitude da tensão resposta é máxima, então o material possui um comportamento elástico ideal. Porém, se deformação senoidal se encontra fora de fase com a tensão resposta, também senoidal, então o material possui um comportamento viscoelástico. O módulo oriundo da componente da tensão resposta em fase com a deformação é denominado módulo de armazenamento ( $E'$ ) e o módulo oriundo da componente de tensão resposta fora de fase com a deformação é denominado módulo de perda ( $E''$ ) [LUCAS 2001]. A razão entre os valores do módulo de perda,  $E''$ , e o módulo de armazenamento,  $E'$ , define uma grandeza denominada tangente de perda,  $\tan \delta$ , isto é, a razão entre a energia dissipada por ciclo e a energia potencial máxima armazenada durante o ciclo. Em termos de propriedades de interesse para implante biológico, as medidas de DMA são importantes, pois não devem existir grandes diferenças entre o módulo de elasticidade do tecido vivo e dos materiais implantáveis para que as estruturas não deformem de maneira diferente. O osso, por exemplo, tem módulo de elasticidade entre 8.000 e 24.000MPa [TUREG 1991; MANO 2002].

*b) Espectroscopia vibracional (FTIR e espalhamento Raman)*

*Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)*

A partir do espectro da radiação eletromagnética pode-se inferir o mecanismo envolvido em cada técnica espectroscópica a partir da energia (que é proporcional à frequência) da radiação eletromagnética absorvida, espalhada ou emitida pelas moléculas que interagem com a radiação incidente. As formas das moléculas estocarem energia cinética envolvem não só a translação da molécula em si, mas também a movimentação de seus elétrons, a vibração de seus átomos e sua rotação [NUSSENZVEIG 2002]. Conseqüentemente, além das transições entre níveis eletrônicos deve-se levar em consideração também às transições oriundas de vibrações e rotações, cujas energias envolvidas decrescem nesta seqüência. Tipicamente energias de transições eletrônicas são da ordem de 1 eV, de vibrações moleculares da ordem de  $10^{-2}$  eV e de rotação algo em torno de  $10^{-5}$  eV [ATKINS 1999; SKOOG 2002].

Quando as vibrações moleculares resultam em alterações do momento de dipolo da molécula, em conseqüência da variação da distribuição eletrônica ao redor das ligações, podem-se induzir transições entre os níveis vibracionais. Isto é feito com a incidência de radiação eletromagnética com energia adequada, ou seja, energia da ordem daquela das vibrações moleculares. Neste caso, as energias associadas aos níveis vibracionais se encontram na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Quando a energia da radiação incidente está em ressonância com a energia de vibração de uma determinada ligação química da molécula, a radiação incidente é absorvida por esta ligação, ou, em outras palavras, quando o dipolo oscilante referente a uma determinada ligação química se encontra em fase com o campo elétrico da radiação incidente ocorre à transferência de energia da radiação para a molécula resultando em uma transição vibracional [ATKINS 1999; SKOOG 2002]



Basicamente, as vibrações moleculares são classificadas em dois tipos: vibrações de deformação axial (*stretching*) e de deformação angular (*bending*), conforme mostrado na Figura 7. As deformações de estiramento são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos enquanto as deformações angulares envolvem mudanças dos ângulos entre as ligações ou, como no modo de deformação assimétrica fora do plano, alterações do ângulo entre o plano que contém as ligações e um plano de referência. As deformações angulares podem ser divididas ainda em *scissoring*, *rocking*, *wagging* e *twisting* (Figura 7), cujas traduções são geralmente omitidas.

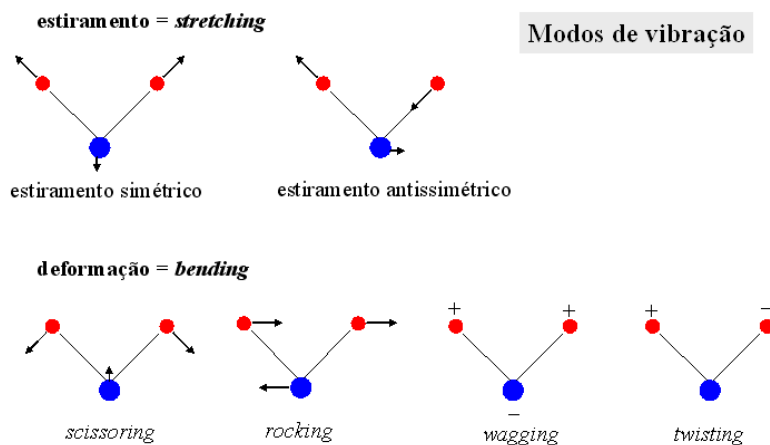


Figura 7: modos de vibração molecular. Os sinais + e - indicam movimentos para fora e para dentro do plano do desenho, respectivamente.

### *Espectroscopia de espalhamento Raman*

O espalhamento Raman é uma técnica complementar à espectroscopia de absorção no infravermelho na medida em que também se refere aos modos de vibração molecular, de forma que modos de vibração que podem ser observados via absorção no infravermelho podem não ser via espalhamento Raman e vice-versa, o que é determinado pelas regras de seleção [ATKINS 1999; SKOOG 2002]. Porém, ambas as técnicas espectroscópicas envolvem mecanismos físicos diferentes. Como diz o próprio nome, uma se refere ao espalhamento da luz e a outra se refere à absorção desta radiação. No espalhamento Raman, a radiação incidente, geralmente no visível ou

no ultravioleta, é espalhada pela molécula com uma energia ligeiramente diferente da energia da radiação incidente, daí o espalhamento Raman ser conhecido também como espalhamento inelástico da luz, devendo induzir este processo uma variação na polarizabilidade da molécula a partir da radiação incidente [ATKINS 1999; SKOOG 2002]. A diferença entre a radiação incidente e a radiação espalhada está na região do espectro infravermelho e esta diferença é registrada. Ainda no caso Raman, uma outra abordagem é que a incidência da radiação eletromagnética produz uma perturbação dependente do tempo, a qual se manifesta por um estado virtual de energia. Quando os estados estacionários final e inicial são os mesmos, diz-se que o efeito da perturbação é o espalhamento Rayleigh, para o qual as frequências das radiações incidente e espalhada são as mesmas. Quando a frequência da radiação espalhada é maior que a da radiação incidente, tem-se o espalhamento Raman anti-Stokes como resultado da transição da molécula para um estado de menor energia. No caso contrário, ou seja, quando a frequência da radiação espalhada é menor que a da radiação incidente tem-se o espalhamento Raman Stokes [SKOOG 2002].

O espalhamento Raman Stokes é mais intenso que o Raman anti-Stokes à temperatura ambiente, pois sua probabilidade de ocorrer é maior, uma vez que ele se dá para as moléculas situadas no estado fundamental de energia. No caso Raman anti-Stokes, o espalhamento ocorre para moléculas situadas em um estado vibracional excitado cuja população é menor que no estado fundamental a temperatura ambiente, daí sua probabilidade de ocorrer ser menor. Quando a energia da radiação incidente coincide com uma transição eletrônica da molécula que espalha a luz tem-se o espalhamento Raman ressonante, o qual aumenta fortemente a probabilidade de uma transição que resultará em um espalhamento Raman (aumenta a seção de choque do espalhamento Raman por um fator em torno de  $10^6$ ) [MCCREERY 2000; CONSTANTINO 2001; SKOOG 2002]. A Figura 8 apresenta um diagrama de energia resumindo as transições

relacionadas com absorções eletrônicas e vibracionais e espalhamento Raman e Raman ressonante.

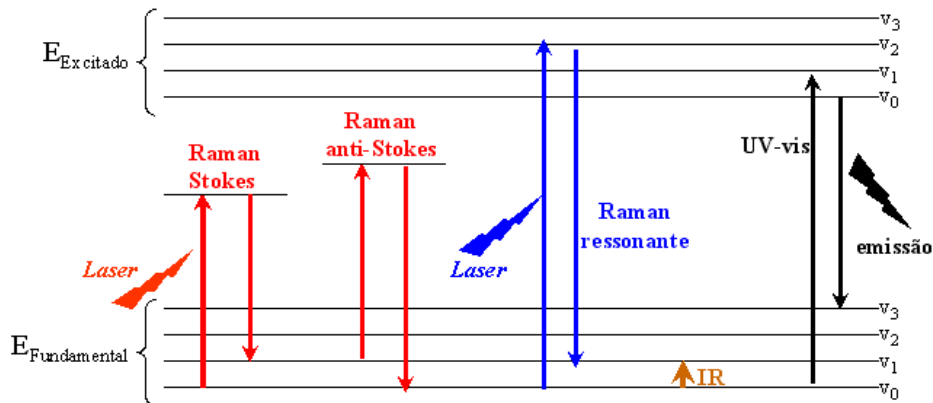


Figura 8: diagrama de energia mostrando diferentes transições de uma molécula para um modelo considerando dois estados eletrônicos de energia.

### c) Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O uso desta técnica tem sido cada vez mais freqüente por fornecer informações detalhadas de uma amostra, com confiabilidade, com aumentos de até 300.000 vezes. A imagem é formada através da incidência de um feixe de elétrons gerado em um canhão focalizado sobre a amostra, que varre uma pequena região da mesma, sob condição de vácuo. Como consequência, uma série de sinais é emitida, dos quais destacamos os elétrons secundários que fornecem a imagem da superfície ionizada do material em tons de cinza, sendo que os tons mais claros representam as faces do material orientadas para o detector. Os elétrons secundários oferecem melhor resolução espacial e também melhor visualização da morfologia superficial da amostra. A resolução obtida corresponde ao diâmetro do feixe de elétrons incidente, que pode variar de acordo com o equipamento utilizado na análise. Um fator relevante é a condição de calibração do equipamento, tal como a intensidade da corrente e condições de vácuo. As possibilidades de utilização são muito maiores do que a simples aquisição e exibição destes sinais. As grandes oportunidades introduzidas pela microscopia de varredura (em todas as suas formas) são a disponibilidade de

um sinal e de uma imagem eletrônica aos quais podem ser aplicados todos os recursos modernamente disponíveis para processamento de sinais e de imagens [DUARTE 2003].

## CAPÍTULO II

### *Procedimento Experimental*

#### *2.1 Fabricação dos filmes de polímeros sintético/natural*

O PVDF utilizado na fabricação dos filmes prensados foi o FLORAFON F4000 HD adquirido da Atochem na forma de pequenos tarugos com massa molecular de 64,03 g/mol. Este PVDF foi então moído em dimensões de aproximadamente 0,03 mm de diâmetro em um moinho criogênico no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). O copolímero P(VDF-TrFE) 72/28 (em massa) foi obtido da Piezotech na forma de pó. Já o látex foi coletado em abril de 2002 a partir de seringueiras do clone RRIM 600 da fazenda experimental da EMBRAPA, localizada na cidade de Indiana, região de Presidente Prudente, SP. O látex, fornecido pelo professor Aldo E. Job do próprio DFQB foi extraído de diferentes árvores, armazenado em vidros escuros previamente limpos e então estabilizado a partir da adição de amônia 2% em massa. Esta estabilização é necessária para evitar que num curto período de tempo o látex coagule e perca suas propriedades. O amido de milho nativo foi fornecido pelo professor Antonio J. F. de Carvalho da UFSCar/Sorocaba com 28% de amilose e tamanho médio de partícula de 25  $\mu\text{m}$  cujo nome comercial é Amidex 3001 (corn products). A vidraria utilizada em cada experimento foi lavada com água e detergente neutro, enxaguada em água corrente, depois água destilada e, por fim, em acetona e seca em estufa.

#### *a) Filmes prensados de polímeros sintético/natural*

Os filmes de PVDF e de P(VDF-TrFE) foram fabricados através da fusão destes materiais na forma de pó em uma prensa com aquecimento controlado. Os materiais para a fabricação dos

filmes de PVDF/amido e P(VDF-TrFE)/amido foram misturados manualmente e em seguida peneirados em uma peneira especial com abertura de 0,210 mm e levados a prensa. Os filmes de PVDF/látex, P(VDF-TrFE)/látex, PVDF/amido/látex e P(VDF-TrFE)/amido/látex foram fabricados a partir de uma “pasta” dos polímeros (PVDF ou P(VDF-TrFE)) com os polímeros naturais (látex e/ou amido) através da mistura em um almofariz do látex adicionado ao pó de PVDF ou PVDF/amido ou P(VDF-TrFE) ou P(VDF-TrFE)/amido. Após a mistura manual, a pasta foi levada à prensa obtendo-se um filme.

Este processo foi otimizado por meio de modificações nos parâmetros de temperatura da prensa, pressão exercida sobre o filme e tempo de prensagem, os quais podem influir na espessura e homogeneidade da amostra. Foi fabricado um molde constituído por uma placa retangular de alumínio com 0,4 mm de espessura; 8,5 cm de comprimento e 9,5 cm de largura, com uma área vazada de 5,0 cm de comprimento por 4,0 cm de largura. Estas dimensões foram escolhidas por propiciarem filmes mais homogêneos à medida que minimizam os gradientes de temperatura e pressão ao longo do volume do filme e facilitam o corte destes filmes nos tamanhos adequados requeridos para o implante. O molde onde se deposita o material permanece entre duas placas de alumínio de 3,0 mm de espessura e 12,0 x 12,0 cm que proporciona uma maior regularidade da superfície do filme. Para facilitar a retirada do filme após a prensagem e proporcionar superfície mais homogênea colocou-se uma folha de Kapton de 10,0 x 10,0 cm de área de cada lado do molde isolando-o das placas externas de alumínio. Utilizou-se para a fabricação dos filmes uma prensa hidráulica de até 15 toneladas da Prensa Forte Charlot monitorada por um controlador de temperatura modelo PXV marca Contempcom.

Foram fabricados vários filmes até que o procedimento de fabricação fosse otimizado e, após esta etapa, fabricou-se o lote com os filmes estudados neste trabalho. As proporções de polímeros sintético/natural foram adotadas baseando-se nos estudos anteriores realizados no

trabalho de mestrado. Foram fabricados filmes de: PVDF 100%; P(VDF-TrFE) 100%; látex 100%; 2,0 g de PVDF para 1,0 mL de látex; 2,0 g de P(VDF-TrFE) para 1,0 mL de látex; 2,0 g de PVDF para 1,0 g de amido; 2,0 g de P(VDF-TrFE) para 1,0 g de amido; 3,0 g de PVDF para 1,0 g de amido para 1,0 mL de látex; 3,0 g de P(VDF-TrFE) para 1,0 g de amido para 1,0 mL de látex. Para padronizar a descrição dos filmes utilizou-se a nomenclatura dada na Tabela I, a qual também apresenta a porcentagem (%) em massa de borracha seca no látex (40% [JOB 2000]) em relação à massa total dos polímeros no filme (massa total dos polímeros + 0,40 x massa correspondente ao volume de látex no filme).

*Tabela I - nomenclatura dos filmes de polímeros sintético/natural.*

<b>Composição dos filmes</b>	<b>% em massa de cada material em relação à massa total do filme</b>	<b>Nomenclatura dos filmes</b>
PVDF		PVDF
P(VDF-TrFE)		P(VDF-TrFE)
Látex de borracha natural		BN
2,0 g PVDF / 1,0 g amido	66,6% PVDF / 33,3% amido	PVDF/amido
2,0 g P(VDF-TrFE) / 1,0 g amido	66,6% P(VDF-TrFE) / 33,3% amido	P(VDF-TrFE)/amido
2,0 g PVDF / 1,0 mL látex	83,7% PVDF / 16,3% BN	PVDF/BN
2,0 g P(VDF-TrFE) / 1,0 mL látex	83,7% P(VDF-TrFE) / 16,3% BN	P(VDF-TrFE)/BN
3,0 g PVDF / 1,0 g amido / 1,0 mL látex	61,2% PVDF / 29,2% amido / 9,6% BN	PVDF/amido/BN
3,0 g P(VDF-TrFE) / 1,0 g amido / 1,0 mL látex	61,2% P(VDF-TrFE) / 29,2% amido / 9,6% BN	P(VDF-TrFE)/amido/BN

Abaixo são descritos os parâmetros utilizados em cada etapa da prensagem dos filmes:

Para os filmes de PVDF, PVDF/amido, PVDF/BN e PVDF/amido/BN:

- Temperatura da prensa: ~ 180°C
- Primeira prensagem: 2 minutos, 6 toneladas
- Segunda prensagem: 1 minuto, 4 toneladas

- Terceira prensagem: 3 minutos, 6 toneladas

Para os filmes de P(VDF-TrFE), P(VDF-TrFE)/amido, P(VDF-TrFE)/BN e P(VDF-TrFE)/amido/BN:

- Temperatura da prensa: ~ 165°C
- Primeira prensagem: 2 minutos, 6 toneladas
- Segunda prensagem: 1 minuto, 4 toneladas
- Terceira prensagem: 3 minutos, 6 toneladas

Para o filme de látex de borracha natural → BN, o parâmetro utilizado na prensagem foi modificado para que o filme não sofresse degradação térmica:

- Temperatura da prensa: ~ 130°C
- Primeira prensagem: 1 minuto, 2 toneladas
- Segunda prensagem: 2 minutos, 3 toneladas

Abaixo é descrita a fabricação de todos os filmes, sendo que no processo de prensagem fez-se um alívio de aproximadamente 5 segundos entre cada prensagem para liberação das bolhas de ar presentes no filme quando prensado.

✓ PVDF: pesou-se 3,0 g do PVDF em pó que foi colocado diretamente sobre a folha de Kapton no centro do molde, entre as placas de alumínio e prensado de acordo com os parâmetros de prensagem descritos anteriormente.

✓ BN: aqueceu-se num agitador magnético 5,0 mL do látex a temperatura de aproximadamente 50°C mexendo levemente até atingir-se uma consistência viscosa. Este



processo leva cerca de 15 minutos, após o qual deposita-se este material no centro do molde a ser prensado com os parâmetros de prensagem para BN descritos anteriormente.

✓ PVDF/BN e P(VDF-TrFE)/BN: adicionou-se 2,0 g do PVDF na forma de pó a 1,0 mL de látex em um almofariz e misturou-se manualmente por aproximadamente 10 minutos para homogeneizar e obter uma mistura com aspecto pastoso, a qual foi depositada sobre a folha de Kapton no molde de alumínio e prensada segundo os parâmetros descritos anteriormente.

✓ PVDF/amido e P(VDF-TrFE)/amido: foi misturado manualmente em uma placa de pétri 2,0 g do PVDF e 1,0 g do amido e em seguida todo este conteúdo foi peneirado e colocado sobre a folha de Kapton no centro do molde e prensado de acordo com os parâmetros de prensagem descritos anteriormente.

✓ PVDF/amido/BN e P(VDF-TrFE)/amido/BN: foi misturado manualmente em uma placa de pétri 3,0 g do PVDF e 1,0 g do amido e em seguida todo este conteúdo foi peneirado e adicionado a 1,0 mL de látex em um almofariz. Misturou-se manualmente por aproximadamente 10 minutos até formar uma pasta aparentemente homogênea. Colocou-se este conteúdo sobre a folha de Kapton que foi prensado de acordo com os parâmetros de prensagem descritos anteriormente.

#### *b) Amostras cilíndricas de polímeros sintético/natural*

As medidas de dureza e condutividade térmica não puderam ser realizadas com a geometria em que os filmes foram fabricados inicialmente. Preparou-se então um novo lote de amostras cilíndricas com 2,0 cm de diâmetro e 1,5 cm de altura em um molde especialmente fabricado para produção de amostras cilíndricas. A prensa utilizada na fabricação destas amostras também possui um sistema de aquecimento diferenciado onde os aquecedores se localizam ao

longo do volume do molde. Utilizou-se para a fabricação destas amostras uma prensa hidráulica de até 30 toneladas da marca Mega com temperatura e pressão controladas por um sistema da marca Pico Technology Limited e modelo ADC-11. Conservaram-se neste processo as mesmas temperaturas e procedimentos de prensagem utilizados para os filmes do primeiro lote.

## *2.2 Fabricação das espumas de EVA/amido*

O EVA utilizado na fabricação das amostras foi o PA-440 concedido pela REPSOL YPF na forma “*pelletes*” com 28% de VA presente no material e índice de fluidez de 7g/10min (190°C/2,16 kg). O amido de milho nativo, na forma de pó, foi concedido pela companhia Syral (Zaragoza, Espanha), com tamanho médio de partícula de 10 µm. O amido foi usado como recebido, isto é, não foi aplicado nenhum tratamento para produzir um amido termoplástico. O agente espumante utilizado foi o azodicarbonamida (AZD) em pó fornecido pela Urquina comercialmente conhecido por UQUIFOAM L com tamanho médio de partícula de 5,9 µm.

O processo de fabricação de espumas foi otimizado por meio de modificações nos parâmetros de mesclagem (reômetro) e fabricação do precursor (processo de pré-expansão): quantidade de agente espumante, quantidade de óxido de zinco, temperatura, pressão e tempo de prensagem, os quais influem na espessura e homogeneidade da espuma. Foram fabricadas várias espumas até que o procedimento de fabricação fosse sistematizado. Após esta etapa fabricou-se o lote estudado neste trabalho. Além da mescla de EVA puro, foram preparadas três diferentes proporções em massa de EVA/amido (70/30%, 50/50%, 30/70%) a uma quantidade fixa de 5% de azodicarbonamida (Tabela II). O processo de fabricação é dividido em três etapas:

### 1ª etapa – Mesclagem

Para garantir melhor homogeneidade da espuma a ser fabricada é necessário que os polímeros bem como o agente espumante estejam muito bem misturados. Inicialmente em um recipiente foram adicionados nas porcentagens descritas na Tabela II o EVA, o amido, o azodicarbonamida, o ácido esteárico e o óxido de zinco e em seguida levados ao reômetro. O ácido esteárico facilita a mistura dos polímeros durante o processo de mesclagem (1ª etapa) e o óxido de zinco atua como um catalisador diminuindo a temperatura de evaporação do azodicarbonamida de 200°C para 180°C [PARK 1991]. Baixar a temperatura de evaporação do azodicarbonamida é importante porque espumar a alta temperatura pode acelerar a degradação do amido antes do processo final de formação da espuma e também, no que diz respeito à aplicação industrial, é mais rentável trabalhar com temperaturas mais baixas.

Utilizou-se um reômetro modelo RHEODRIVE 5000 da marca HAAKE Fisions previamente aquecido a 80°C isto é, acima da temperatura de fusão do EVA (67°C) e abaixo da temperatura de evaporação do agente espumante (180°C), e com rotação entre 6 e 7 revoluções por minuto durante 10 minutos. A mescla ainda quente foi retirada do reômetro e após alguns minutos ao ar livre atingiu a temperatura ambiente. Em seguida foi cortada em pedaços de aproximadamente 5 mm.

*Tabela II - formulações utilizadas para a fabricação das mesclas de EVA/amido.*

Nomenclatura	EVA/amido0%	EVA/amido30%	EVA/amido50%	EVA/amido70%
EVA	94,8%	66,3%	47,4%	28,4%
amido	0%	28,4%	47,4%	66,3%
azodicarbonamida	5%	5%	5%	5%
óxido de zinco	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%
ácido esteárico	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%

### 2ª etapa – Pré-expansão

A etapa de pré-expansão é caracterizada pela fabricação de um precursor que será o suporte para a produção da espuma (terceira etapa). Foram depositados em um molde 6,0 g da mescla cortada em pedaços (esta quantidade é devida ao volume interno máximo do molde). Antecipadamente, o molde foi untado com talco (marca Luzenac) para facilitar a retirada do precursor após sua fabricação. Em seguida o conjunto (molde untado + mescla) foi levado à prensa à temperatura ambiente e sem pressão. Esta prensa possui um controlador de temperatura que foi programado para aquecer gradativamente a taxa de  $0,4^{\circ}\text{C}/\text{seg}$  desde a temperatura ambiente até  $80^{\circ}\text{C}$ . Quando o controlador atingiu a temperatura de  $70^{\circ}\text{C}$  aplicou-se aproximadamente 160 bar de pressão e, após atingir  $80^{\circ}\text{C}$ , aplicaram-se três sucessivos alívios ( $160 \rightarrow 0$  bar) a cada 100 segundos até que todo o processo atingisse 550 segundos. Neste instante aplicou-se pela última vez 160 bar e com esta pressão sobre o molde desligou-se o controlador de temperatura e o conjunto (molde untado + precursor) foi resfriado com ar comprimido até  $40^{\circ}\text{C}$ . Retirou-se o precursor do molde e suas dimensões, massa e altura, foram anotadas para realizar os cálculos do volume e da densidade.

### 3ª etapas – Expansão

Nesta etapa o precursor retorna ao mesmo molde untado com talco e todo este conjunto foi novamente levado à prensa. O controlador de temperatura foi outra vez programado para aquecer gradativamente com taxa de  $0,4^{\circ}\text{C}/\text{seg}$  desde a temperatura ambiente até  $80^{\circ}\text{C}$ . No instante que o sistema atingiu  $80^{\circ}\text{C}$  esperou-se 300 segundos nesta temperatura e aplicou-se 160 bar de pressão, a seguir programou-se o controlador de temperatura para aquecer de  $80^{\circ}\text{C}$  a  $200^{\circ}\text{C}$ . No intervalo de aquecimento entre  $170^{\circ}\text{C}$  e  $200^{\circ}\text{C}$ , observou-se um aumento significativo da pressão (80 bar) provocado por gases (principalmente  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2$ ) aprisionados no molde

oriundo da evaporação do azodicarbonamida. Quando esta pressão atingiu o limite suportado pelo molde então parte do gás e do material começou a sair pelas frestas inferiores do molde. Neste momento esperou-se que a pressão baixasse 13 bar e então se desligou o controlador de temperatura e aliviou-se vagarosamente a pressão de forma que a tampa superior do molde se elevasse o suficiente para se conseguir um grau de expansão da espuma de aproximadamente 1,7 em relação ao tamanho inicial. Finalmente, a espuma foi resfriada desde a temperatura de 200°C até 40°C com uma pistola de ar comprimido e em seguida retirada do molde. O resultado obtido foi uma espuma com formato cilíndrico e aparentemente com poros bem distribuídos.

O molde utilizado na fabricação dos precursores e das espumas é mostrado na Figura 9, a qual ilustra também todo o processo de fabricação da espuma. O molde é constituído por um cilindro de aço inoxidável com 1,62 cm de espessura; 3,2 cm de comprimento e 3,9 cm de diâmetro externo e 2,28 cm de diâmetro interno, uma base removível de 8,0 mm de espessura e 3,9 cm de diâmetro e está acoplada ao cilindro por meio de 4 parafusos que se encaixam perfeitamente e tampas móveis na parte superior, que se diferenciam para a fabricação do precursor e da espuma. Para o precursor a tampa é dupla. Ambas são metálicas e com diâmetro de 2,20 cm. A primeira que está em contato direto com o precursor e possui 2,43 mm de espessura e a segunda que está em contato com a primeira tem 4,93 mm de espessura. Assim, para fabricar o precursor o interior do molde está da seguinte forma: o precursor, a primeira tampa e a segunda tampa. Já para fabricar a espuma utilizam-se as mesmas duas tampas metálicas usadas para fabricar o precursor, porém com uma terceira tampa de silicone de 2,24 cm de diâmetro e espessura de 6,0 mm entre elas. A inclusão da tampa de silicone colabora para aprisionar maior quantidade do gás liberado na evaporação do azodicarbonamida durante o processo de aquecimento para a formação da espuma. Utilizou-se para a fabricação dos precursores e das

espumas uma prensa hidráulica de até 30 toneladas da marca Mega com temperatura e pressão controladas por um sistema da marca Pico Technology Limited e modelo ADC-11

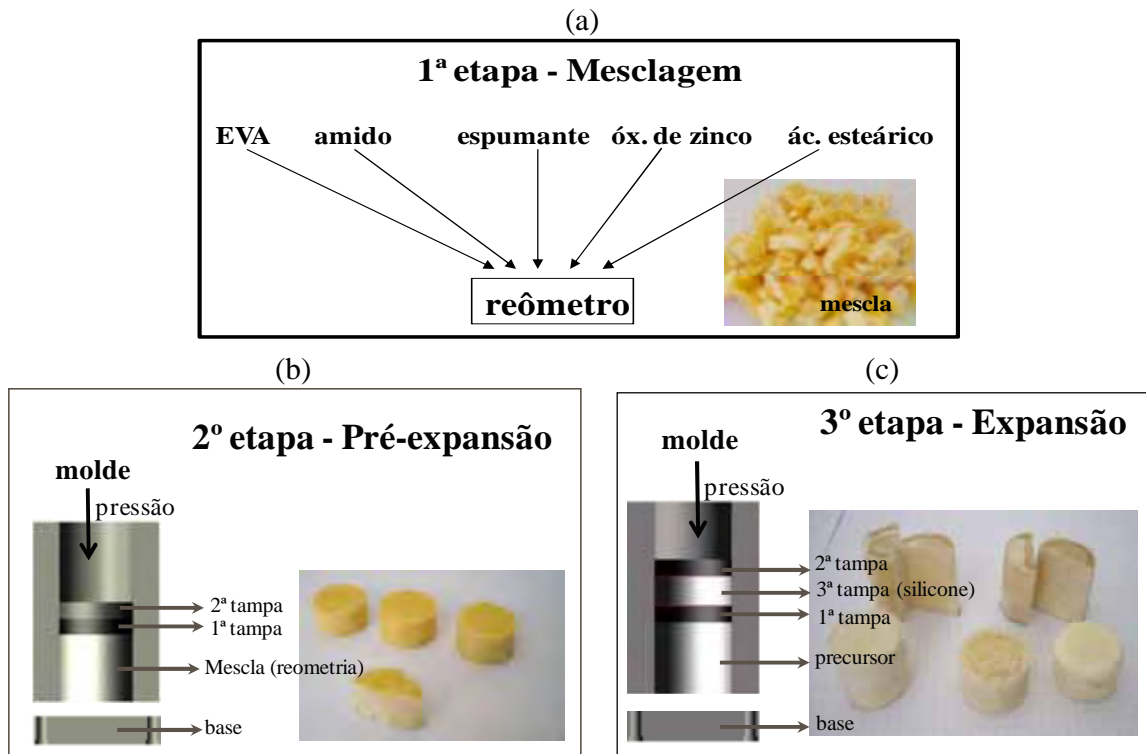


Figura 9: processo de fabricação, a) mesclagem; b) pré-expansão: esquema do molde para a fabricação da precursor; c) expansão: esquema do molde para a fabricação da espuma.

### 2.3 Caracterização dos filmes prensados e das espumas de EVA/amido

Com exceção das medidas de espalhamento Raman e microscopia ótica que foram realizadas no departamento de Física, Química e Biologia da UNESP de Presidente Prudente, todas as outras medidas foram realizadas no laboratório de Física da Matéria Condensada, Cristalografia e mineralogia da Universidade de Valladolid, na Espanha.

- ✓ Espalhamento Raman (Stokes) foi obtido usando o laser com comprimento de onda de 633 nm em um espectrógrafo micro-Raman modelo In-Via da marca Renishaw.

A potência do laser na amostra é da ordem de microwatt ( $\mu\text{W}$ ) e foi utilizado o laser do equipamento Raman polarizado linearmente, no entanto, para se obter resultados consistentes, os filmes foram marcados e sempre colocados na mesma posição paralela ao campo elétrico do laser.

✓ Microscopia ótica (acoplado ao Raman) foi obtida através de um microscópio ótico da marca Leica (série DMLM), cuja objetiva 50x utilizada permite uma resolução espacial da ordem  $1,0 \mu\text{m}^2$ , detector CCD Peltier (resfriado a  $-70^\circ\text{C}$ ), plataforma motorizada XYZ (motor de passo –  $0,1 \mu\text{m}$ ) onde são posicionadas as amostras.

✓ Medidas de FTIR foram realizadas em um espectrômetro Bruker modelo Tensor 27 usando modo ATR (não polarizada), 64 varreduras e  $4 \text{ cm}^{-1}$  de resolução espectral.

✓ Termogravimetria (TG) foi realizada usando um equipamento Mettler TGA/SDTA 851° para amostras com 12,0 mg, razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  com atmosferas:  $\text{N}_2$  de 50 a  $850^\circ\text{C}$ .

✓ Calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada usando um equipamento de Mettler DSC30 com razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , amostras com 5,0 mg e atmosfera de  $\text{N}_2$  na faixa de temperatura de  $-120$  a  $200^\circ\text{C}$  para as blendas de PVDF ou P(VDF-TrFE) com polímeros naturais e  $-40$  a  $200^\circ\text{C}$  para as amostras de EVA/amido. A cristalinidade das amostras de EVA/amido foi calculada através da área do pico que a amostra apresentou no segundo aquecimento, dividido pela quantidade de calor necessária para fundir um material 100% cristalino ( $288\text{J/g}$  para 100% de cristalinidade do polietileno) [MARK 1999].

✓ Análise dinâmico-mecânica (DMA) foi realizada usando um equipamento Perkin Elmer DMA7 de  $-40$  a  $150^\circ\text{C}$ , razão de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , frequência de 1Hz e

resfriamento com  $N_2$ . Estas medidas foram realizadas apenas para amostras das blendas de PVDF ou P(VDF-TrFE) com polímeros naturais.

✓ Compressão mecânica com 5 ciclos de carga-descarga de acordo com a norma ISO 604: 2002 em um equipamento INSTRON modelo 5500-6025 com velocidade de compressão de  $0,1s^{-1}$  e deformação até 75%. Estas medidas foram realizadas apenas para as espumas de EVA/amido.

✓ Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em um equipamento JEOL modelo JSM-820 (3kV e 20kV). As amostras foram previamente quebradas na secção transversal por fratura criogênica imediatamente após serem imersas em nitrogênio líquido e metalizadas com 20 nm de ouro em um equipamento Balzers Union modelo SCD 004.

✓ A difração de raios-X foi realizada com um difratômetro Philips PW 1050/71 usando radiação  $CuK\alpha$ , com  $2\theta$  variando de 5 a  $65^\circ$ .

✓ As medidas de densidade foram realizadas baseando-se no princípio de Arquimedes utilizando um kit de determinação de densidade AT261 para uma balança Mettler modelo AT261.

✓ O índice de fluidez (MFI) foi realizado segundo a norma ISO 1133: 2006, com um equipamento ATS-FAAR modelo TWELVINDEX e uma balança Mettler modelo AE260. As amostras foram previamente depositadas, durante duas horas, em uma estufa com atmosfera controlada ( $23 \pm 2^\circ C$ ) e 50% de umidade relativa do ar. O equipamento ATS-FAAR foi previamente aquecido a  $20^\circ C$  acima da temperatura de fusão do polímero matriz (PVDF ou P(VDF-TrFE) ou EVA) e as medidas foram realizadas usando pesos de 2,16 kg, 5,0 kg e 10 kg.



✓ As medidas de dureza foram obtidas com base na norma ISO 868: 2003, com um equipamento BAREISS U 72 e escala Shore D ( $\pm 0.76$  de incerteza) previamente calibrado com vidro.

✓ A condutividade térmica foi medida usando um sistema Thermal Constants Analyser tipo Hot Disk baseado na técnica de Transient Plane Source (TPS). Esta técnica vem sendo usada recentemente para caracterizar diferentes tipos de materiais [SILAS 1991].

## CAPÍTULO III

### *Filmes prensados - caracterização*

#### *3.1 Espectroscopia vibracional*

##### *a) Absorção FTIR*

A técnica de FTIR foi utilizada com dois objetivos principais: determinar a fase cristalina dos polímeros nos filmes e investigar a natureza da interação entre os polímeros sintético/natural. O FTIR é uma técnica adequada para a caracterização do PVDF e seus copolímeros, pois a absorção de energia das configurações *cis* e *trans* das moléculas do PVDF e dos seus copolímeros ocorrem em diferentes comprimentos de onda [NALWA 1995]. As diferentes fases cristalinas do PVDF e seus copolímeros, ou o predomínio de alguma delas, também podem ser identificadas com relativa facilidade pela técnica de FTIR, pois apresentam bandas com intensidades relativas características [KOBAYASHI 1975]. As Figuras 10, 11 e 12 apresentam os espectros de FTIR obtidos no modo ATR para o amido em pó e para os filmes prensados de PVDF, P(VDF-TrFE), BN, PVDF/BN, PVDF/amido, PVDF/amido/BN, P(VDF-TrFE)/BN, P(VDF-TrFE)/amido e P(VDF-TrFE)/amido/BN. As principais atribuições das bandas de FTIR para os filmes de PVDF e P(VDF-TrFE) estão dispostas na Tabela III [KOBAYASHI 1975; GREGORIO 1994].

Os espectros de FTIR dos filmes mostram que o PVDF está na fase  $\alpha$  e o P(VDF-TrFE) está na fase ferroelétrica, em acordo com o que é reportado na literatura [CEBE 2004]. Além disso, os espectros das blendas são totalmente dominados pelo espectro do polímero matriz, o qual não apresenta mudanças significativas tais como o aparecimento de bandas novas, deslocamento na frequência e/ou variação na intensidade relativa das bandas. Isto indica que não

há nenhuma forte interação química nas blendas com polímeros sintético/natural [PIZA 2003]. Entretanto, as propriedades das blendas podem depender da adesão ou da compatibilidade interfacial entre fases. Isto foi analisado usando MEV na seção 3.2.

Tabela III - principais atribuições das bandas do espectro de FTIR dos filmes de PVDF e de P(VDF-TrFE) [KOBAYASHI 1975]

PVDF		P(VDF-TrFE)	
banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	atribuições	banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	atribuições
612	$\text{CF}_2 \delta$ ; $\text{CCC} \delta$	840	$\text{CF}_2 \nu_s$ ; $\text{CC} \nu_s$
762	$\text{CF}_2 \delta$ ; $\text{CCC} \delta$	878	$\text{CH}_2 r$ ; $\text{CF}_2 \nu_a$ ; $\text{CF}_2 r$
870	$\text{CC} \nu_s$ ; $\text{CCC} \delta$	1168	$\text{CF}_2 \nu_a$ ; $\text{CF}_2 r$ ; $\text{CH}_2 r$
1179	$\text{CF}_2 \nu_a$ ; $\text{CH}_2 t$	1285	$\text{CH}_2 \nu_s$ ; $\text{CC} \nu_s$ ; $\text{CCC} \delta$
1381	$\text{CH}_2 \delta$ ; $\text{CH}_2 w$	1399	$\text{CH}_2 w$ ; $\text{CC} \nu_s$

$\nu_s$ : estiramento simétrico;  $\nu_a$ : estiramento anti-simétrico;  $\delta$ : scissoring (deformação angular simétrica no plano);  $r$ : rocking (deformação angular anti-simétrica no plano);  $t$ : twisting (torção);  $w$ : wagging (deformação angular simétrica fora do plano).

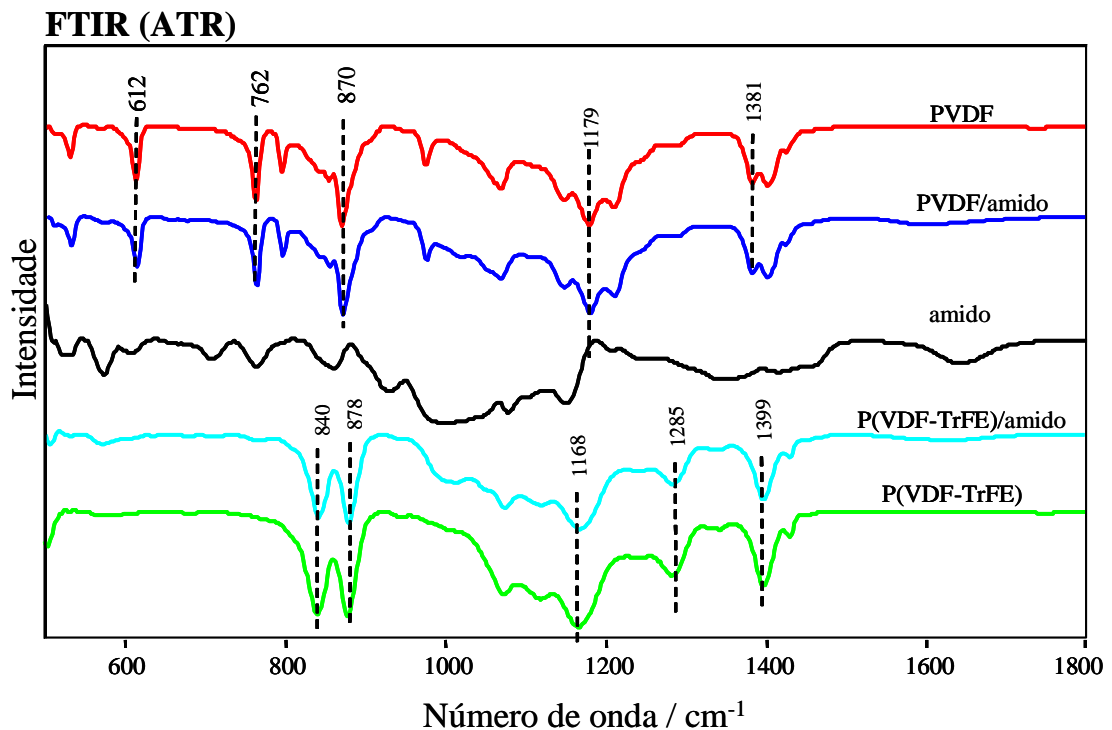


Figura 10: espectro de FTIR para o amido em pó e para os filmes prensados de PVDF, P(VDF-TrFE), PVDF/amido e P(VDF-TrFE)/amido.

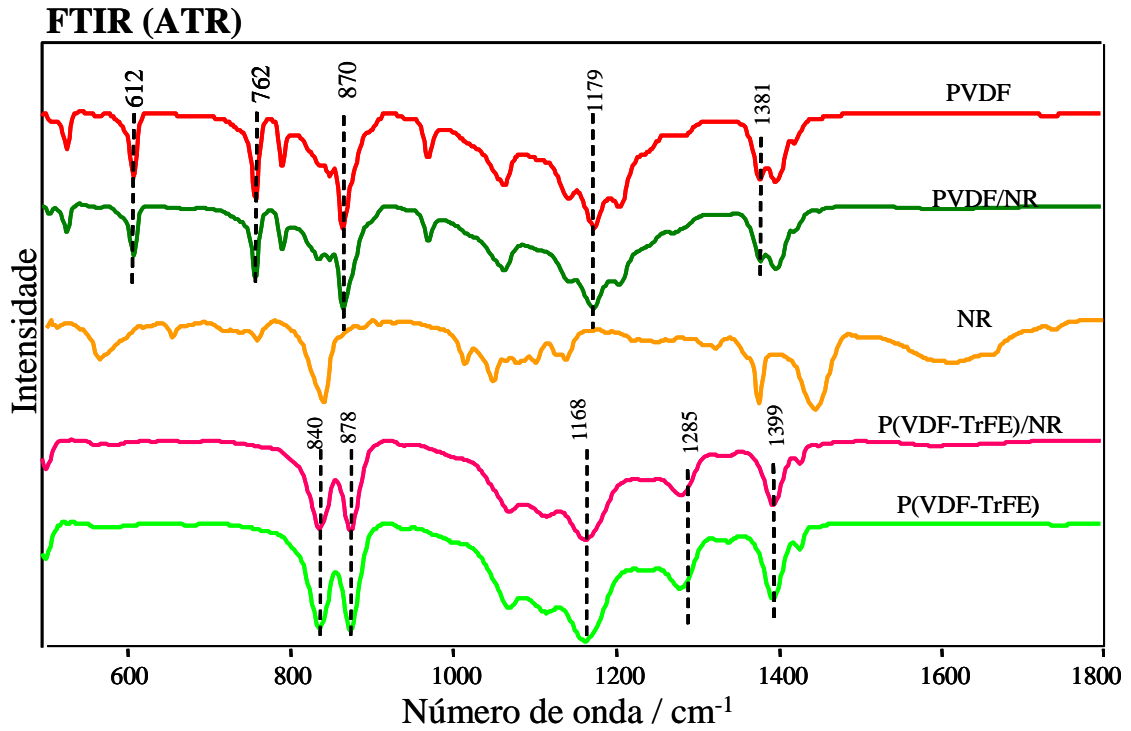


Figura 11: espectro de FTIR para os filmes prensados de PVDF, P(VDF-TrFE), BN, PVDF/BN e P(VDF-TrFE)/BN.

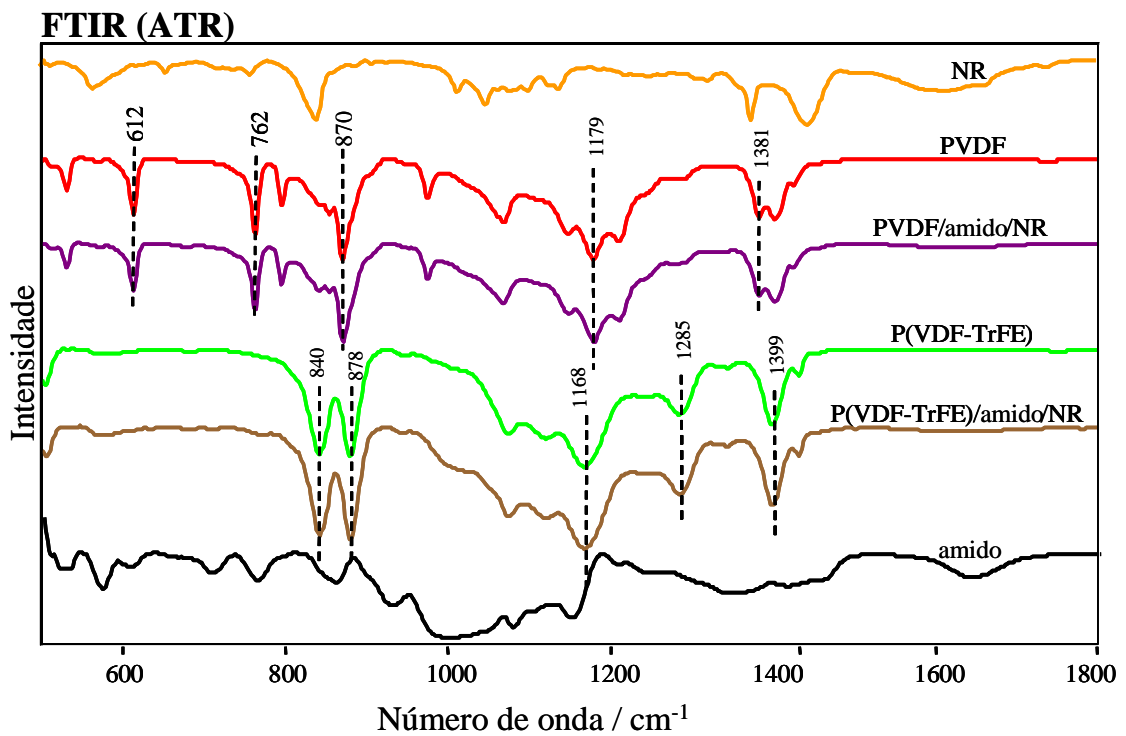


Figura 12: espectro de FTIR para o amido em pó e para os filmes prensados de PVDF, P(VDF-TrFE), BN, PVDF/amido/BN e P(VDF-TrFE)/amido/BN.

*b) Espalhamento Raman*

A técnica de espectroscopia via espalhamento Raman foi utilizada neste trabalho com dois objetivos principais: i) investigar possíveis interações químicas entre os polímeros sintético/natural que constituem o filme e ii) obter informações quanto à homogeneidade dos filmes em nível microscópico pelo uso do microscópio ótico acoplado ao espectrógrafo. Além da imagem ótica, o microscópio permite focalizar o laser em uma área de cerca de  $1 \mu\text{m}^2$ , proporcionando assim a obtenção de espectros dentro deste nível de resolução espacial. A Figura 13 apresenta espectros do filme prensado de PVDF obtidos para diferentes polarizações do laser (633 nm) incidente (paralelo, ortogonal e circular) com o objetivo de verificar uma possível anisotropia na orientação das cadeias poliméricas induzida pelo processo de prensagem. Estas direções da polarização do laser são em relação a uma marca feita na amostra para que todos os espectros fossem coletados com o filme sempre na mesma posição, uma vez que o processo de prensagem não envolve, em princípio, nenhuma direção preferencial nos planos paralelos à superfície do filme. Não se observou diferença significativa entre os espectros, o que era esperado pelo exposto acima em relação ao processo de prensagem devido aos resultados apresentados no trabalho de mestrado.

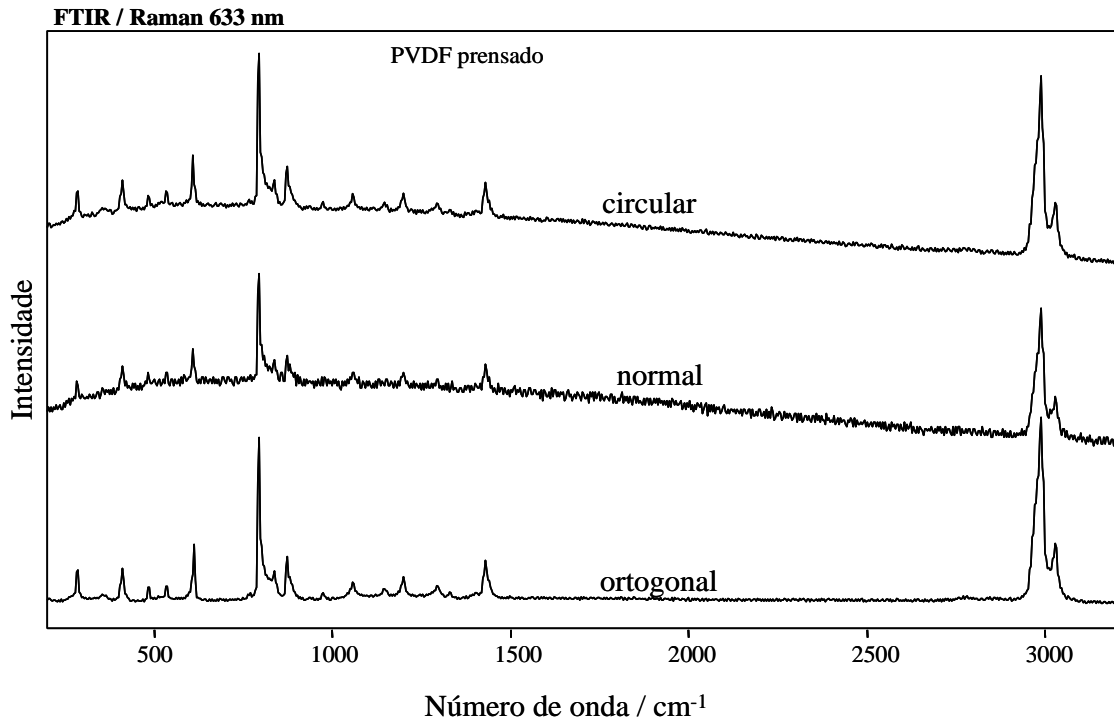


Figura 13: espectros de espalhamento Raman para diferentes polarizações do laser 633 nm (circular, paralelo e ortogonal) para o filme prensado de PVDF.

As Figuras 14 a 19 trazem os espectros Raman dos filmes PVDF/amido, P(VDF-TrFE)/amido, PVDF/BN, P(VDF-TrFE)/BN, PVDF/amido/BN e P(VDF-TrFE)/amido/BN, respectivamente, as imagens ópticas de cada um deles obtidas com objetiva de 50x, além dos espectros do amido em pó e dos filmes de PVDF, P(VDF-TrFE) e BN utilizados como referência. Para uma melhor análise comparativa dos resultados fez-se linha de base em todos os espectros. É destacada na superfície da amostra a região na qual o laser incide para que se possa ter uma melhor compreensão no que se refere à obtenção de espectros com resolução espacial em escala micrométrica.

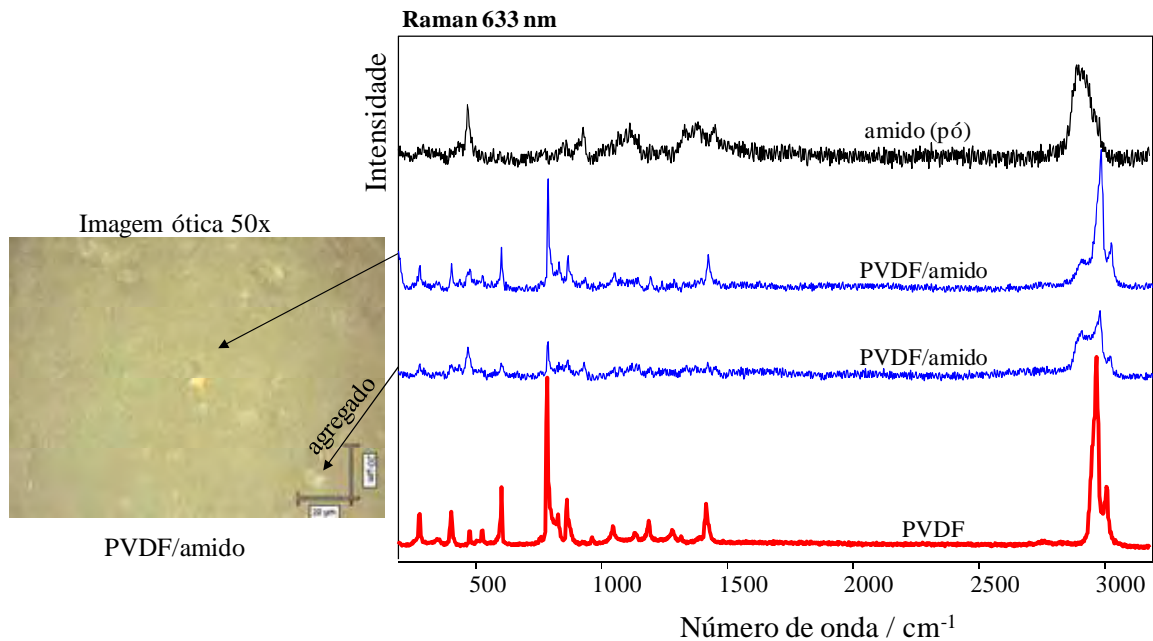


Figura 14: espectro de espalhamento Raman para o amido em pó e os filmes prensados de PVDF, PVDF/amido e imagem ótica do filme de PVDF/amido.

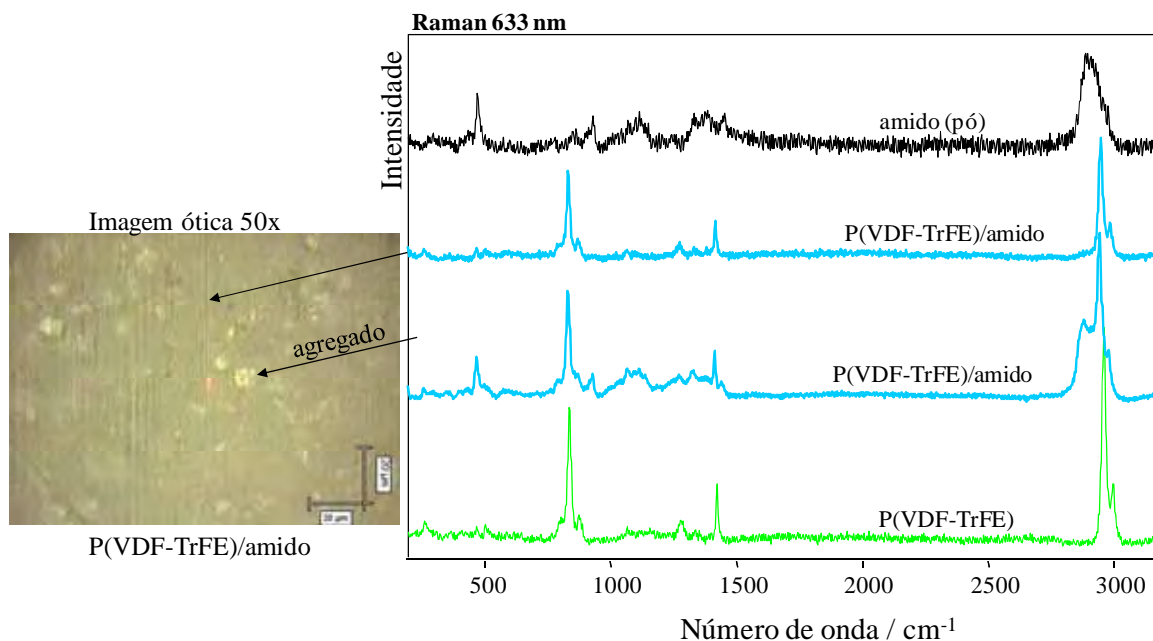


Figura 15: espectro de espalhamento Raman para o amido em pó e os filmes prensados de P(VDF-TrFE), P(VDF-TrFE)/amido e imagem ótica do filme de P(VDF-TrFE)/amido.

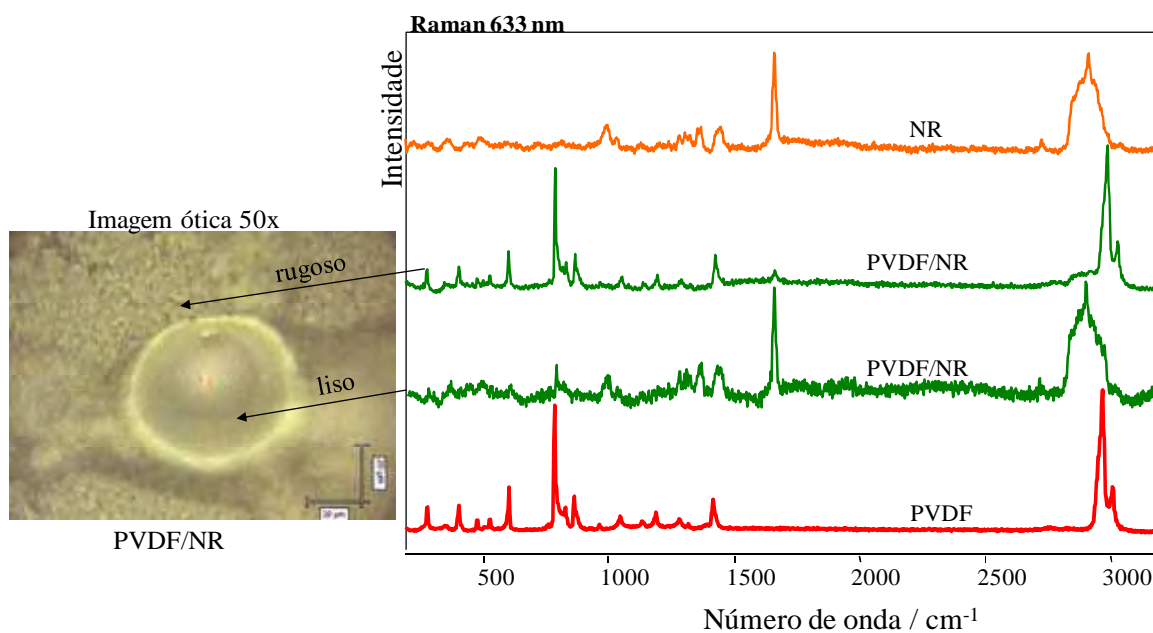


Figura 16: espectro de espalhamento Raman para os filmes prensados de PVDF, BN, PVDF/BN e imagem ótica do filme de PVDF/BN.

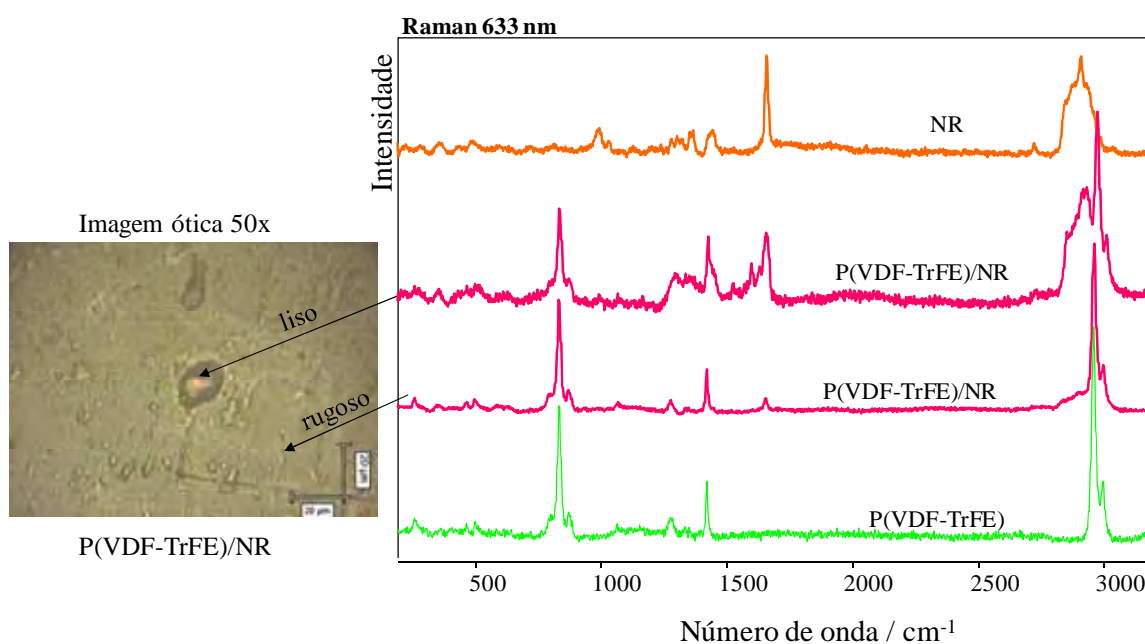


Figura 17: espectro de espalhamento Raman para os filmes prensados de P(VDF-TrFE), BN, P(VDF-TrFE)/BN e imagem ótica do filme de P(VDF-TrFE)/BN.



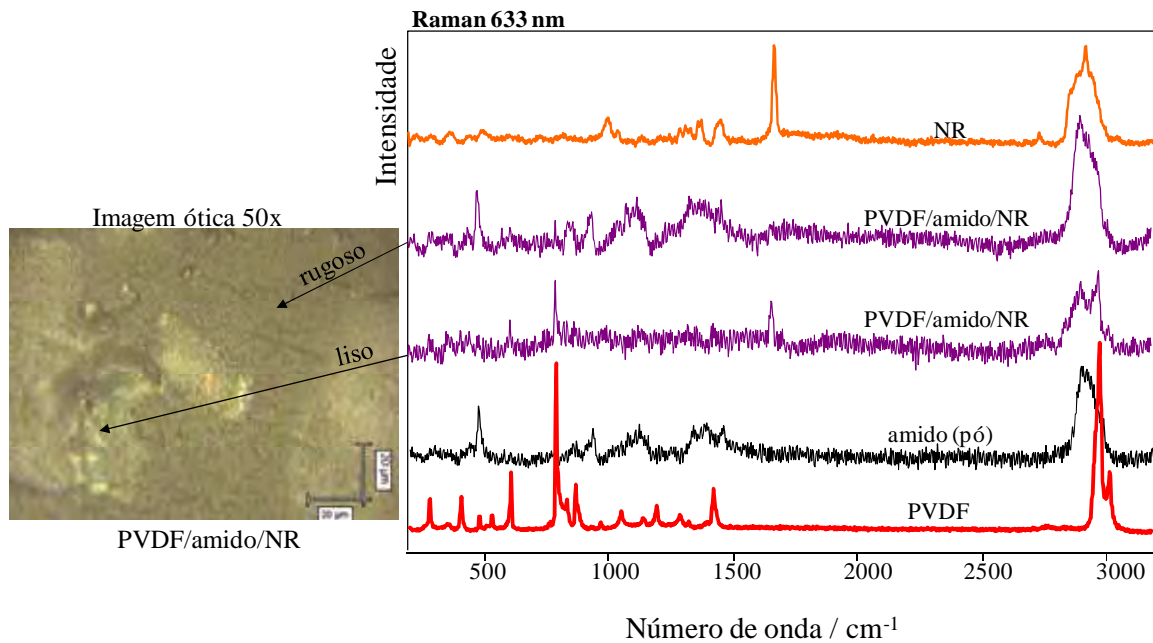


Figura 18: espectro de espalhamento Raman para o amido em pó e os filmes prensados de PVDF, BN e PVDF/amido/BN e imagem ótica do filme de PVDF/amido/BN.

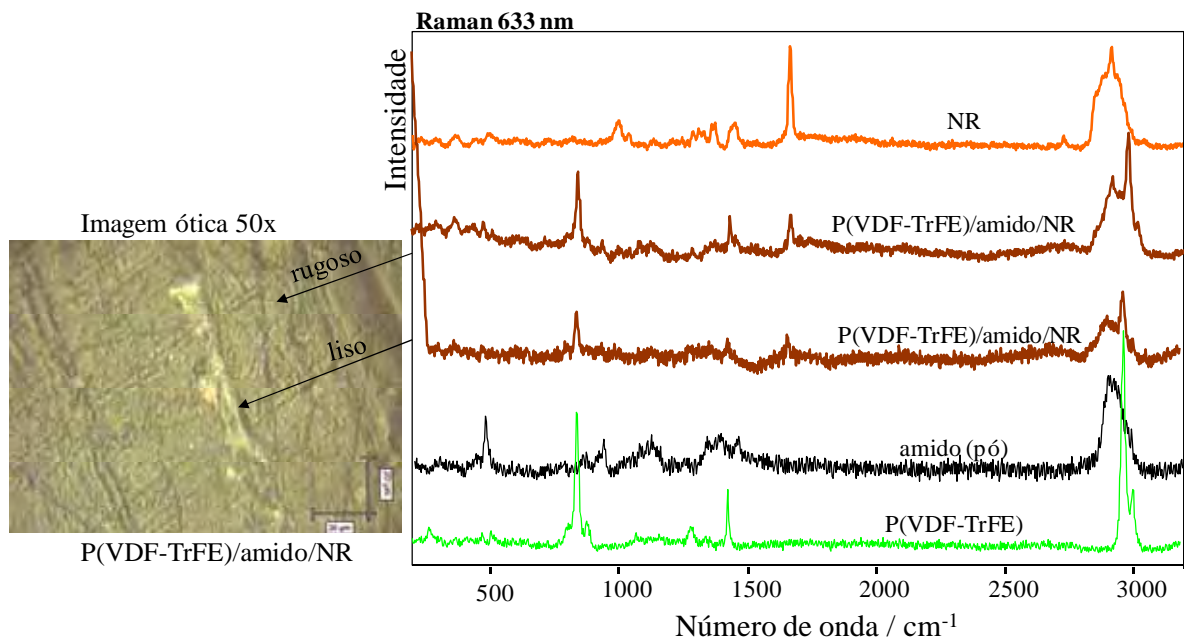


Figura 19: espectro de espalhamento Raman para o amido em pó e os filmes prensados de P(VDF-TrFE), BN e P(VDF-TrFE)/amido/BN e imagem ótica do filme de P(VDF-TrFE)/amido/BN.

De modo geral, na imagem ótica da superfície dos filmes que contêm PVDF/amido e P(VDF-TrFE)/amido (Figuras 14 e 15) é possível observar a matriz polimérica (PVDF ou P(VDF-TrFE)) com os agregados de amido dispersos nela. Foram coletados espectros da matriz onde não se observam agregados e também das regiões onde é possível observá-los. Em ambos os pontos coletados, com e sem agregados, além das bandas relativas ao PVDF, foram observadas bandas relacionadas ao amido, com destaque para as bandas em  $476\text{ cm}^{-1}$  atribuída a vibração do esqueleto contendo deformações endocíclicas da cadeia de amilose e amilopectina [FERREIRA 2008] e  $2910\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento de ligações C-H [FERREIRA 2008], isto sugere a presença de amido mesmo onde não se observa a presença dos agregados.

Já os filmes de PVDF/BN e P(VDF-TrFE)/BN apresentam duas regiões distintas, uma mais lisa e outra mais rugosa. As imagens óticas nas Figuras 16 e 17 mostram as áreas com as regiões lisas e rugosas de onde foram coletados espectros Raman. No caso dos espectros coletados na região lisa, além das bandas relativas ao polímero matriz (PVDF ou P(VDF-TrFE)), foram observadas bandas relacionadas à BN, com destaque para as bandas em  $1680\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento C=C da cadeia de *cis* poli(isopreno) [SAMRAN 2004] e em torno de  $2900\text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento C-H dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  [LAMBERT 1998]. Já para os espectros coletados na região rugosa, também se observam as bandas relacionadas a ambos os materiais, porém as da BN com menor intensidade relativa. Vale destacar que no caso do filme de PVDF/BN a quantidade de regiões lisas é maior em comparação com o filme P(VDF-TrFE)/BN, o que concorda com os resultados de melhor adesão das blendas de P(VDF-TrFE) apresentados pelos resultados de MEV (seção 3.2 deste capítulo).

As Figuras 18 e 19 apresentam, respectivamente, os resultados do espalhamento Raman e imagem ótica das blendas PVDF/amido/BN e P(VDF-TrFE)/amido/BN. As imagens óticas destas blendas também apresentam regiões lisas e rugosas, porém com menos frequência de regiões

lisas quando comparadas com as imagens das blendas de PVDF/BN e P(VDF-TrFE)/BN. Outro fato é que não se observou nas imagens a presença dos agregados de amido sugerindo que estes possam estar recobertos pela BN. Os espectros destas blendas mostraram que em qualquer região (lisa ou rugosa) em que foram coletados apresentam bandas referentes aos três materiais (matriz/amido/BN), porém com diferentes concentrações dos polímeros naturais de região para região em escala micrométrica.

Como destaque final, um aspecto importante a ser observado nas blendas contendo BN está relacionado com as quantidades de BN nas regiões lisas dos filmes. Averiguou-se que existe certa irregularidade com respeito à concentração de BN mesmo nas regiões lisas. Isto foi comprovado em diversas medidas em que se observa que existem regiões lisas onde as bandas Raman da BN são mais intensas e outras onde são menos intensas. Isto não foi observado para as regiões rugosas, onde os espectros de PVDF ou P(VDF-TrFE) dominam e as bandas de BN se mostram bastante semelhantes em intensidade. Daí serem mostrados dois espectros de cada filme os quais são os mais distintos encontrados entre todos os obtidos. As atribuições do espectro das bandas Raman para o PVDF e o P(VDF-TrFE) estão na Tabela IV.

*Tabela IV - principais atribuições das bandas do espectro Raman para os filmes PVDF e P(VDF-TrFE) [KOBAYASHI 1975].*

PVDF		P(VDF-TrFE)	
banda (cm <sup>-1</sup> )	atribuições	banda (cm <sup>-1</sup> )	atribuições
286	CF <sub>2</sub> <i>t</i> ; CF <sub>2</sub> <i>w</i>	262	CF <sub>2</sub> <i>t</i>
412	CF <sub>2</sub> <i>r</i> ; CH <sub>2</sub> <i>r</i>		
487	CF <sub>2</sub> $\delta$ ; CF <sub>2</sub> <i>w</i>	473	CF <sub>2</sub> <i>w</i>
537	CF <sub>2</sub> $\delta$	507	CF <sub>2</sub> $\delta$
613	CF <sub>2</sub> $\delta$ ; CCC $\delta$		
795	CH <sub>2</sub> <i>r</i>		
838	CH <sub>2</sub> <i>r</i> ; CF <sub>2</sub> $\nu_a$	844	CF <sub>2</sub> <i>r</i> ; CH <sub>2</sub> <i>r</i>
874	CC $\nu_s$ ; CCC $\delta$	881	CF <sub>2</sub> $\nu_s$ ; CC $\nu_s$
975	CH <sub>2</sub> <i>t</i>		

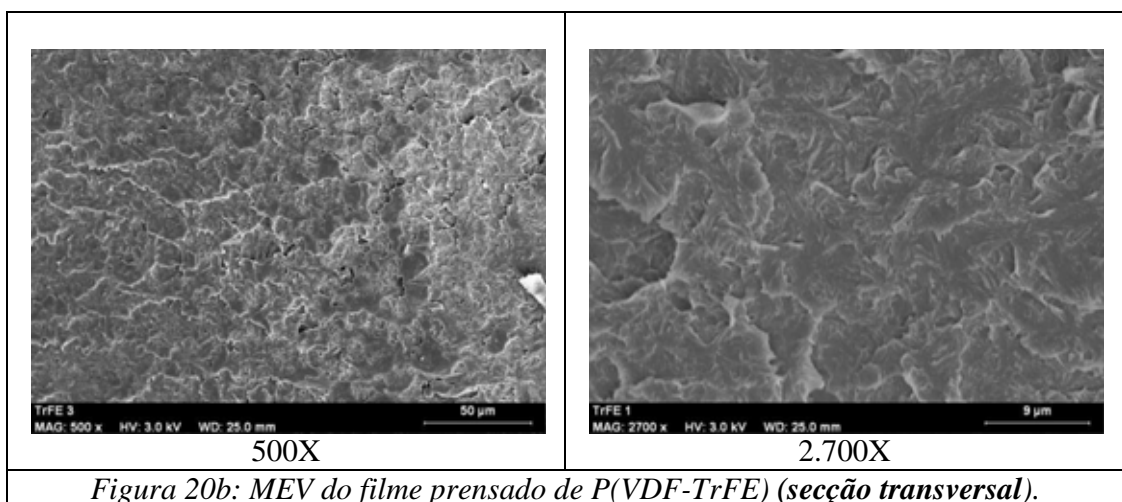
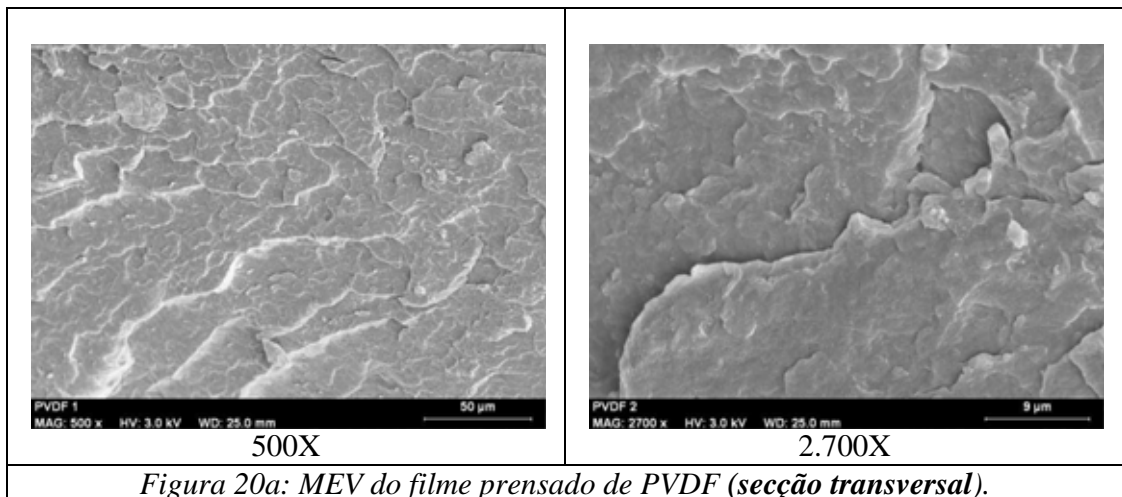
PVDF		P(VDF-TrFE)	
banda (cm <sup>-1</sup> )	atribuições	banda (cm <sup>-1</sup> )	atribuições
1057	CF <sub>2</sub> $\nu_s$ ; CH <sub>2</sub> $w$	1073	CC $\nu_a$ ; CF <sub>2</sub> $w$ ; CH <sub>2</sub> $w$
1147	CC $\nu_a$ ; CF <sub>2</sub> $\nu_s$		
1200	CF <sub>2</sub> $\nu_a$ ; CH <sub>2</sub> $w$		
1297	CF <sub>2</sub> $\nu_a$ ; CF <sub>2</sub> $r$	1285	CF <sub>2</sub> $\nu_s$ ; CC $\nu_s$ ; CCC $\delta$
1430	CH <sub>2</sub> $\delta$ ; CH <sub>2</sub> $w$	1429	CH <sub>2</sub> $\delta$
2989	CH <sub>2</sub> $\nu_s$	2974	CH <sub>2</sub> $\nu_s$
3033	CH <sub>2</sub> $\nu_a$	3011	CH <sub>2</sub> $\nu_a$

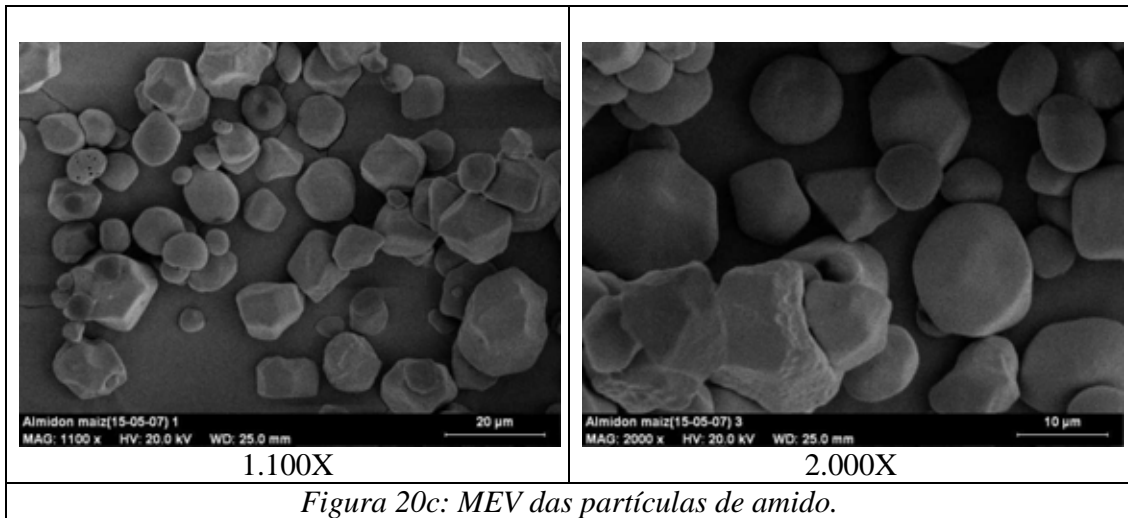
$\nu_s$ : estiramento simétrico;  $\nu_a$ : estiramento antissimétrico;  $\delta$ : scissoring (deformação angular simétrica no plano);  $r$ : rocking (deformação angular antissimétrica no plano);  $w$ : wagging (deformação angular simétrica fora do plano).

### 3.2 Medidas de MEV

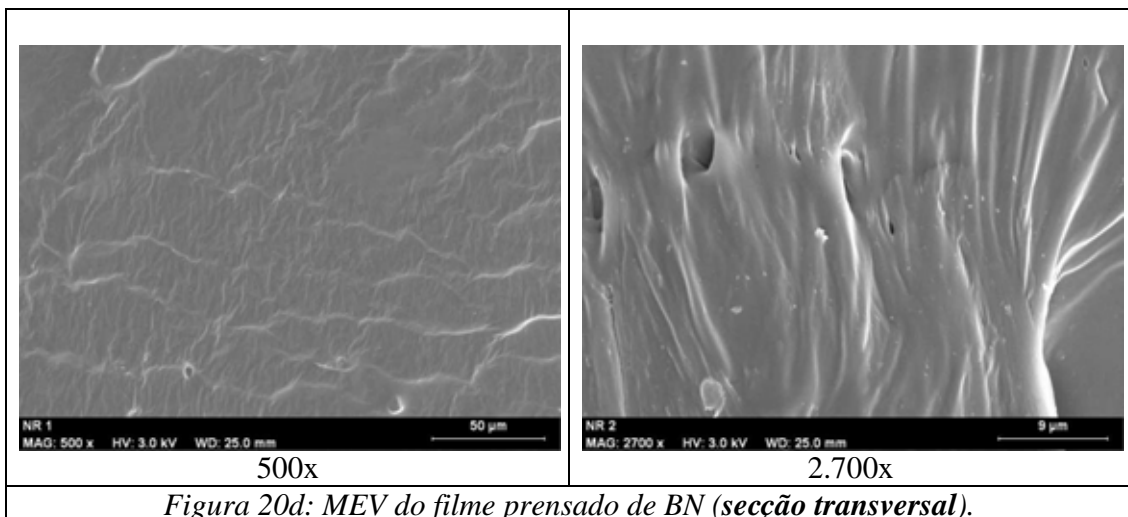
Medidas de MEV foram realizadas com o objetivo de comparar a morfologia das blendas ao longo do seu volume (seção transversal) obtidas após fratura criogênica. As Figuras 20 (a, b, c, d), 21 (a, b, c) e 22 (a, b, c), as quais se referem ao PVDF (20a), P(VDF-TrFE) (20b), amido (20c), BN (20d) PVDF/amido (21a), PVDF/BN (21b), PVDF/amido/BN (21c), P(VDF-TrFE)/amido (22a), P(VDF-TrFE)/BN (22b) e P(VDF-TrFE)/amido/BN (22c) mostram imagens com diferentes aumentos. De maneira geral, pode-se observar que os filmes prensados das blendas apresentam uma morfologia de misturas tipicamente física onde cada material pode ser identificado na blenda. Entretanto, em escala micrométrica os polímeros naturais estão bem dispersos na matriz polimérica. Comparando a morfologia das blendas PVDF/amido e P(VDF-TrFE)/amido, Figuras 21a e 22a, pode-se observar que ocorre uma melhor adesão física para o filme P(VDF-TrFE)/amido, que deve estar relacionada à polaridade introduzida pelos grupos do trifluoretileno. Comparando a morfologia das blendas PVDF/BN e P(VDF-TrFE)/BN, Figuras 21b e 22b, observa-se que estes filmes também não são uniformemente homogêneos ao longo do volume, podendo-se observar depressões em diferentes regiões, às quais referem-se à maior

concentração de BN. Nas Figuras 21c e 22c são apresentados as imagens de MEV das blendas PVDF/amido/BN e P(VDF-TrFE)/amido/BN. Em ambos os filmes ainda se podem observar claramente as diferentes fases correspondentes à BN e ao polímero matriz. Porém, curiosamente as partículas de amido, que são bem definidas nas blendas com PVDF e P(VDF-TrFE), mal podem ser observadas quando se inclui a BN. A Figura 21c apresenta um dos raros pontos onde a partícula do amido pode ser encontrada. Sabe-se que o amido não é solúvel em água à temperatura ambiente, porém ele é solúvel em água quente e sabe-se que o látex contém cerca de 8% de água na faixa de temperatura ambiente até 200°C. Portanto, nestas circunstâncias a dissolução de partículas de amido no látex é uma possibilidade.

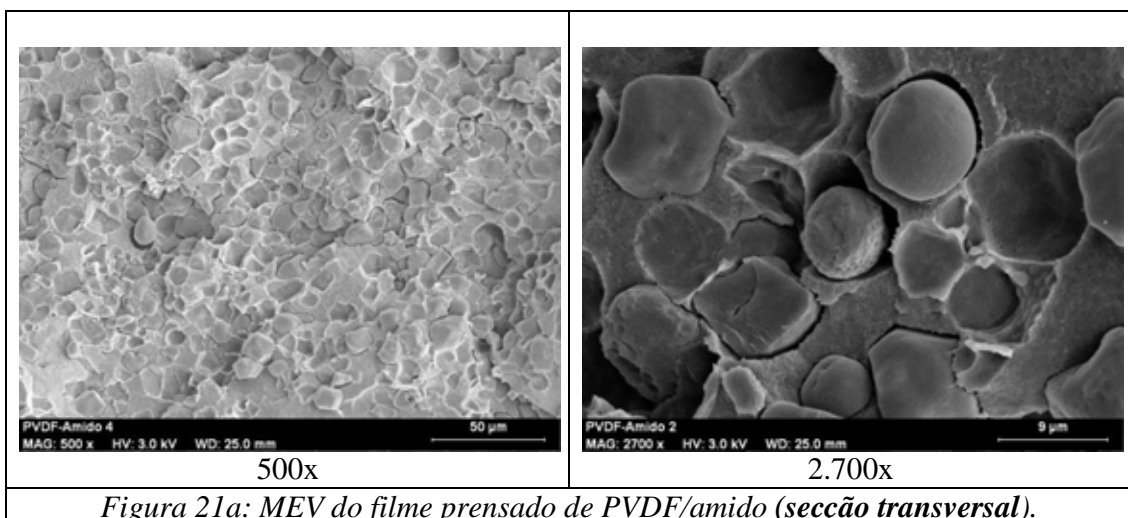




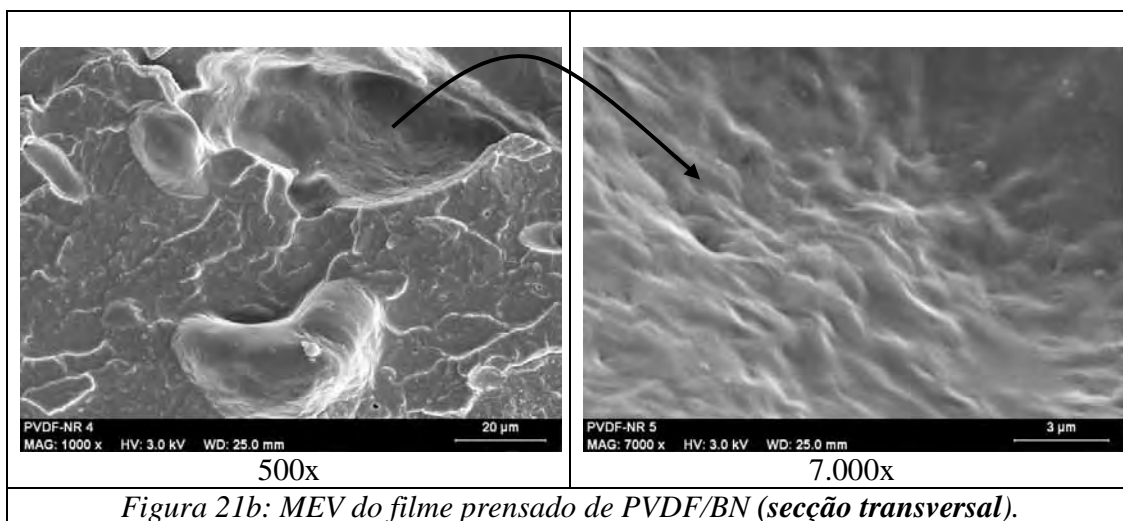
*Figura 20c: MEV das partículas de amido.*



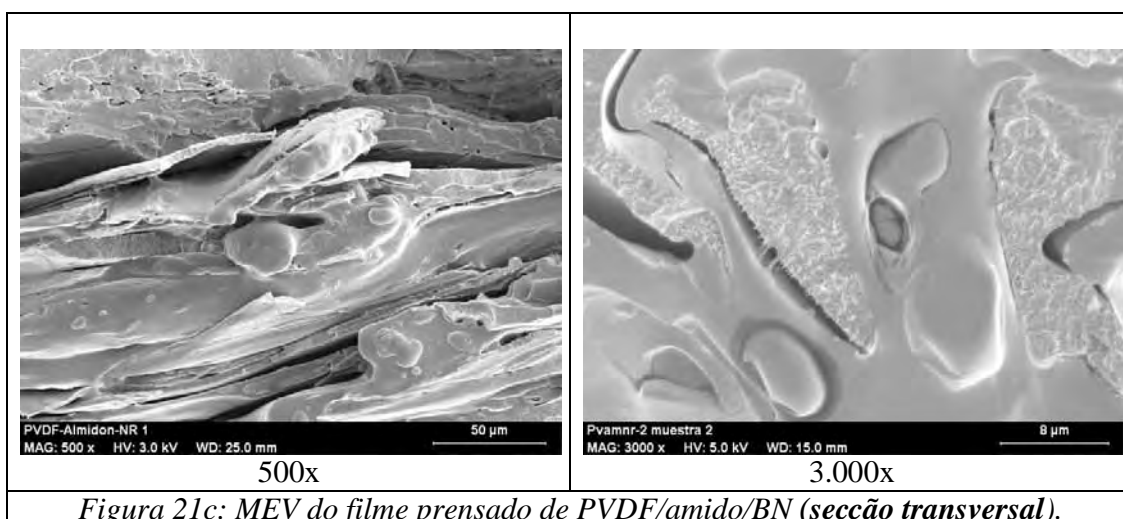
*Figura 20d: MEV do filme prensado de BN (secção transversal).*



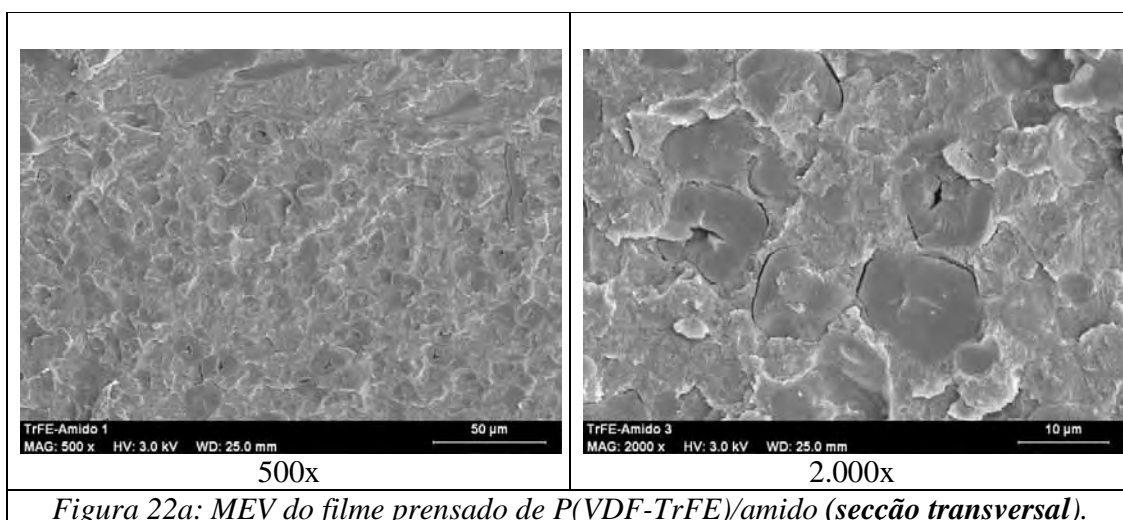
*Figura 21a: MEV do filme prensado de PVDF/amido (secção transversal).*



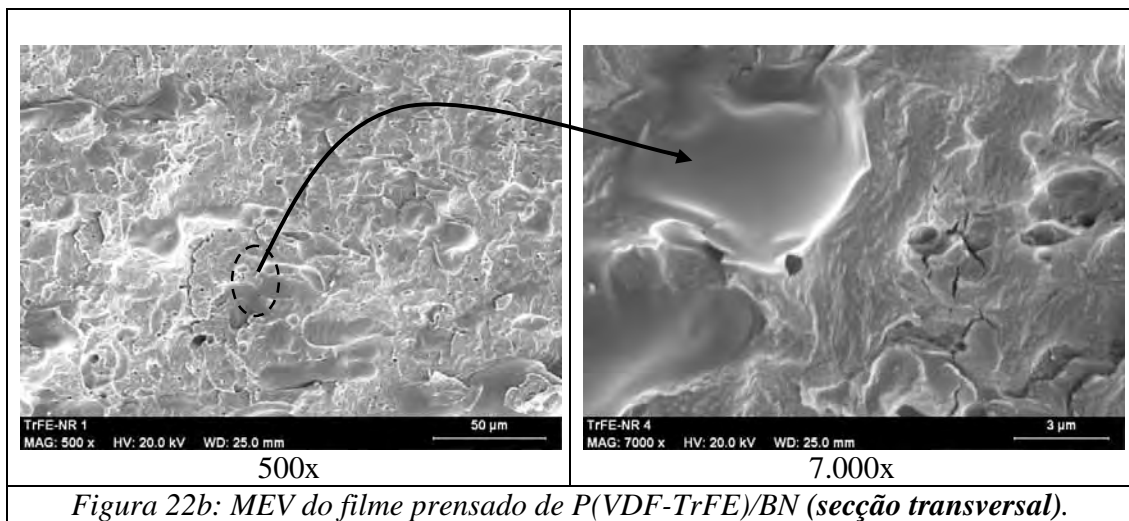
*Figura 21b: MEV do filme prensado de PVDF/BN (secção transversal).*



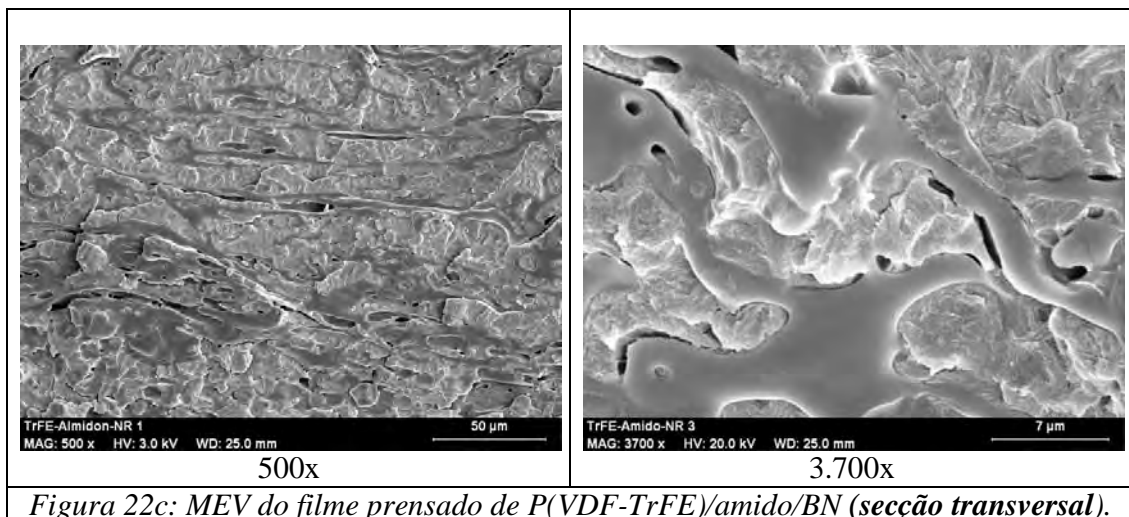
*Figura 21c: MEV do filme prensado de PVDF/amido/BN (secção transversal).*



*Figura 22a: MEV do filme prensado de P(VDF-TrFE)/amido (secção transversal).*



*Figura 22b: MEV do filme prensado de P(VDF-TrFE)/BN (secção transversal).*



*Figura 22c: MEV do filme prensado de P(VDF-TrFE)/amido/BN (secção transversal).*

### 3.3 Difração de raios-X

A identificação das fases cristalinas do PVDF e do P(VDF-TrFE) nas blendas foi complementada por difração de raios-X. A Figura 23 apresenta os difratogramas para os polímeros usados como matriz e as blendas que contêm polímero/amido, além do próprio amido em pó. Pode-se verificar que o PVDF está na fase  $\alpha$  e o P(VDF-TrFE) na fase ferroelétrica [SIMOES 2005; CEBE 2004], o que corrobora com resultados apresentados por FTIR. Já o



difratograma do amido concorda com os resultados apresentados na literatura [IMBERTY 1998]. Em termos das blendas, pode-se observar que os difratogramas são quase idênticos àqueles apresentados pelos polímeros puros indicando que a fase cristalina para ambos os polímeros não é modificada como esperado considerando uma mistura física. Este resultado concorda com os resultados obtidos por FTIR e MEV.

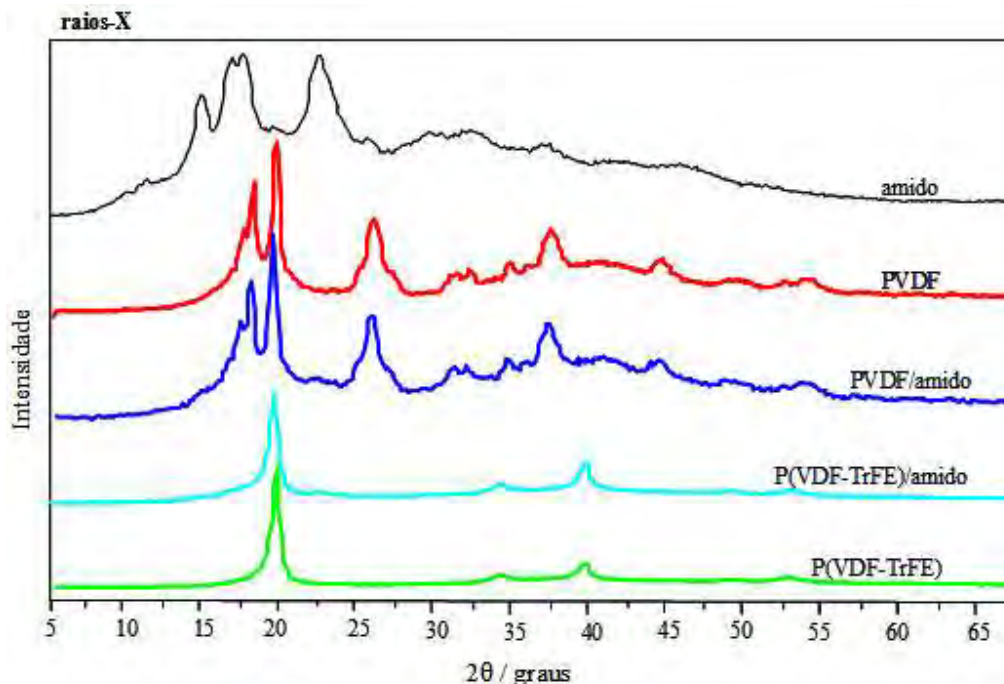


Figura 23: difração de raios-X para o amido em pó e para os filmes prensados de PVDF, P(VDF-TrFE), PVDF/amido e P(VDF-TrFE)/amido.

### 3.4 Densidade

A compactação dos filmes durante o processo de fabricação foi estudada através de medidas de densidade. A Figura 24 e a Tabela V apresentam as densidades teóricas e experimentais em  $\text{g/cm}^3$  para todos os filmes prensados (PVDF, P(VDF-TrFE), BN, PVDF/amido, P(VDF-TrFE)/amido, PVDF/BN, P(VDF-TrFE)/BN, PVDF/amido/BN e P(VDF-TrFE)/amido/BN). Para o amido é dado somente o valor teórico, pois não foi possível fabricar um filme prensado a partir do amido em pó puro. A densidade teórica é o cálculo da média

ponderada considerando a porcentagem (%) de cada material na blenda e os seguintes valores de densidade para cada material [BAULKWILL 1989; MARK 1999; WANG 1988]:  $\rho_{PVDF} = 1,76$  g/cm<sup>3</sup>,  $\rho_{P(VDF-TrFE)} = 1,9$  g/cm<sup>3</sup>,  $\rho_{amido} = 1,60$  g/cm<sup>3</sup> e  $\rho_{NR} = 0,96$  g/cm<sup>3</sup> conforme apresenta a Equação (1). A densidade teórica considera que os materiais nas blendas são completamente compactados.

$$\text{Equação (1)} \quad \rho_{blenda} = \frac{(\%)pm}{100} \cdot (\rho_{pm}) + \frac{(\%)aditivo}{100} \cdot (\rho_{aditivo}) \quad pm = \text{polímero matriz.}$$

Tabela V - densidades teórica e experimental em g/cm<sup>3</sup> para os filmes prensados e o desvio padrão em porcentagem (%) para os valores da densidade experimental.

Materiais	Resultados Experimentais		Densidade Teórica (g/cm <sup>3</sup> )
	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Desvio padrão (%)	
PVDF	1,74	1,3	1,76
P(VDF-TrFE)	1,9	3,9	1,9
BN	0,92	3,1	0,96
Amido			1,6
PVDF/amido	1,64	0,65	1,71
P(VDF-TrFE)/amido	1,73	1,4	1,78
PVDF/BN	1,57	1,1	1,55
P(VDF-TrFE)/BN	1,61	2,5	1,64
PVDF/amido/BN	1,42	1,2	1,58
P(VDF-TrFE)/amido/BN	1,63	4,7	1,65

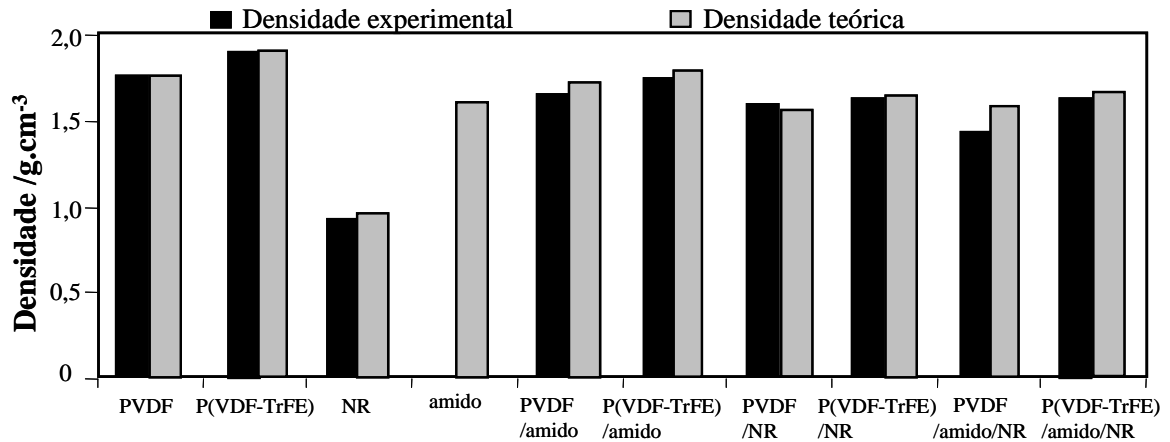


Figura 24: densidades experimental e teórica para os filmes prensados de PVDF, P(VDF-TrFE), BN, PVDF/amido, P(VDF-TrFE)/amido, PVDF/BN, P(VDF-TrFE)/BN, PVDF/amido/BN e P(VDF-TrFE)/amido/BN (amido pó).

Pode-se observar que os valores teóricos são mais altos do que os valores experimentais (Tabela V). Entretanto, os valores para ambas as densidades, teórica e experimental, revelam que os materiais estão bem compactados, isto é, a porosidade é muito pequena nos filmes fabricados via prensagem a quente. A diferença entre as densidades teórica e experimental fica entre 0 % (filme P(VDF-TrFE)) e 10,1 % (filme PVDF/amido/BN). Além disso, é importante destacar que a diferença entre as densidades teórica e experimental para a blenda PVDF/amido é mais elevada do que aquela encontrada para o P(VDF-TrFE)/amido, o que está de acordo com a melhor adesão encontrada nas medidas de MEV para os filmes de P(VDF-TrFE)/amido em relação ao filme de PVDF/amido.

### 3.5 Índice de fluidez (MFI)

As medidas do índice de fluidez (em g/10min) foram realizadas com o objetivo de investigar a uniformidade do fluxo e a processabilidade das blendas. A Figura 25a apresenta os resultados obtidos para os filmes prensados de PVDF, PVDF/amido, PVDF/BN e

PVDF/amido/BN realizadas com peso 5,0 kg e a Figura 25b apresenta os resultados para os filmes P(VDF-TrFE), P(VDF-TrFE)/amido, P(VDF-TrFE)/BN e P(VDF-TrFE)/amido/BN realizadas com peso 2,16 kg.

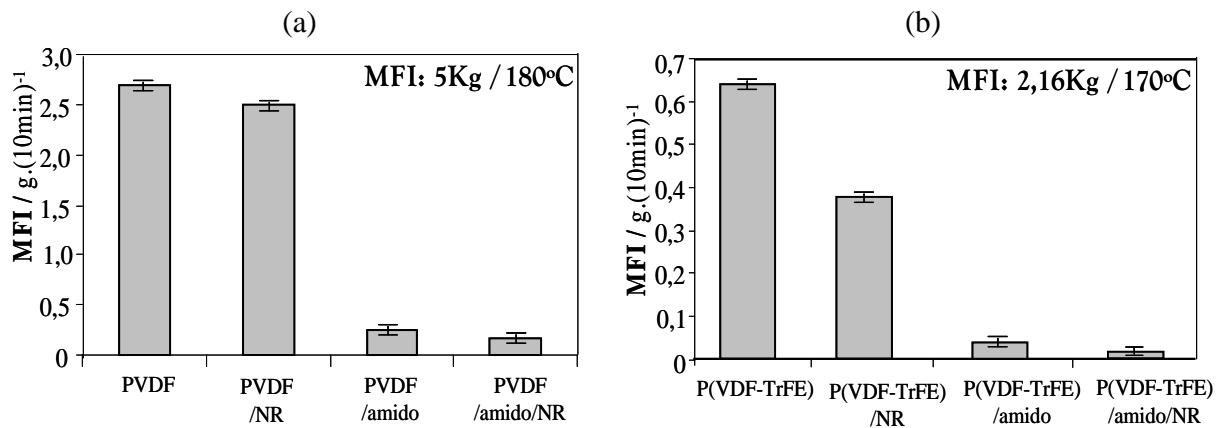


Figura 25: índice de fluidez para os filmes prensados de: (a) PVDF, PVDF/amido, PVDF/BN, PVDF/amido/BN; (b) P(VDF-TrFE), P(VDF-TrFE)/amido, P(VDF-TrFE)/BN e P(VDF-TrFE)/amido/BN.

Pode-se observar que para o PVDF e o P(VDF-TrFE) a introdução dos polímeros naturais reduz o índice de fluidez. Para o P(VDF-TrFE) a introdução da BN reduziu os valores de 0,63 para 0,38 isto é, 40%, a introdução do amido reduziu de 0,63 para 0,04, isto é 93%, e a combinação da BN e do amido reduziu para 0,02, o que corresponde a 96%. Para o PVDF a introdução da BN reduziu o valor de 2,70 para 2,5 isto é, 7,4%, a introdução do amido reduziu de 2,7 para 0,26 isto é 90%, e a combinação da BN e do amido reduziu de 2,7 para 0,16 isto é 94%. Visto que o amido usado não é um termoplástico, conseqüentemente age como uma carga de enchimento, aumentando de maneira significativa a viscosidade do material fundido. Já a BN reduz o índice de fluidez de forma menos significativa, provavelmente devido a uma maior compatibilidade com o PVDF e o P(VDF-TrFE).

### 3.6 Dureza

As medidas de dureza Shore D foram realizadas com o objetivo de verificar o efeito dos polímeros naturais na dureza dos polímeros matriz de acordo com a norma padrão ISO 868:2003. A Figura 26 apresenta os resultados obtidos para os materiais puros (PVDF, P(VDF-TrFE) e BN) e para as blendas (PVDF/amido, P(VDF-TrFE)/amido, PVDF/BN, P(VDF-TrFE)/BN, PVDF/amido/BN e P(VDF-TrFE)/amido/BN).

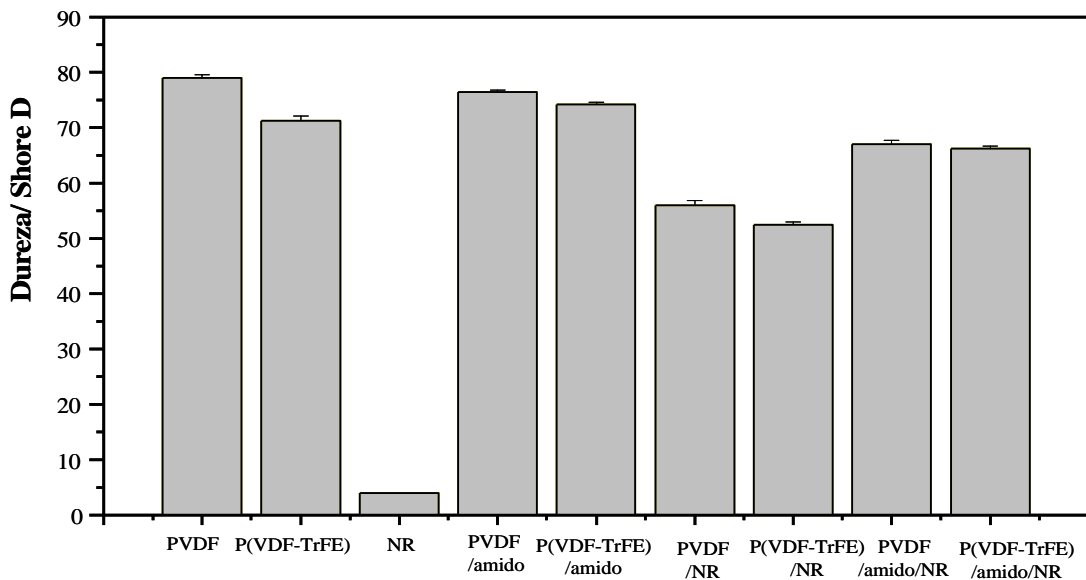


Figura 26: dureza Shore D (ISO 868:2003) dos filmes de PVDF, P(VDF-TrFE), BN, PVDF/amido, P(VDF-TrFE)/amido, PVDF/BN, P(VDF-TrFE)/BN, PVDF/amido/BN e P(VDF-TrFE)/amido/BN.

De modo geral, comparando os resultados apresentados pelo PVDF e o P(VDF-TrFE) com os apresentados pelas blendas PVDF/amido e P(VDF-TrFE)/amido, observa-se que a presença do amido interfere discretamente na dureza das blendas na proporção usada neste trabalho. O mesmo não ocorre com a adição da BN, cuja presença diminui a dureza das blendas, o que é de se esperar devido a suas propriedades elastoméricas. Comparando os valores da dureza das blendas PVDF/amido/BN, PVDF/amido e PVDF/BN, pode-se verificar que o valor

encontrado para a blenda que contém três materiais é intermediário em relação às blendas que contêm dois materiais. A mesma tendência é observada para o P(VDF-TrFE)/amido/BN quando comparado às blendas P(VDF-TrFE)/amido e P(VDF-TrFE)/BN. Este resultado é consequência da mistura física entre os materiais quando compõem as blendas, como já abordado nas medidas de FTIR, MEV, MFI e por difração de raios-x. Adicionalmente, a boa dispersão dos polímeros naturais na matriz polimérica observada em escala microscópica através das imagens de MEV é também refletida em escala macroscópica.

Finalmente, em uma análise mais detalhada pode-se observar que a inclusão do amido provocou um efeito oposto na dureza das blendas de PVDF e de P(VDF-TrFE). O amido tende a diminuir discretamente a dureza da blenda PVDF/amido em relação ao PVDF puro e aumentar da blenda P(VDF-TrFE)/amido em relação ao P(VDF-TrFE). As mesmas tendências foram encontradas de maneira mais significativa no módulo de elasticidade ( $E'$ ) destes filmes através das medidas de DMA, conforme será discutido no capítulo IV. Este resultado pode estar relacionado à presença, em maior quantidade, dos grupos polares no copolímero como discutido para os resultados de MEV.

### *3.7 Condutividade térmica*

A Figura 27 apresenta os resultados da condutividade térmica dos materiais puros (PVDF, P(VDF-TrFE) e BN) e das blendas (PVDF/amido, P(VDF-TrFE)/amido, PVDF/BN, P(VDF-TrFE)/BN, PVDF/amido/BN e P(VDF-TrFE)/amido/BN).

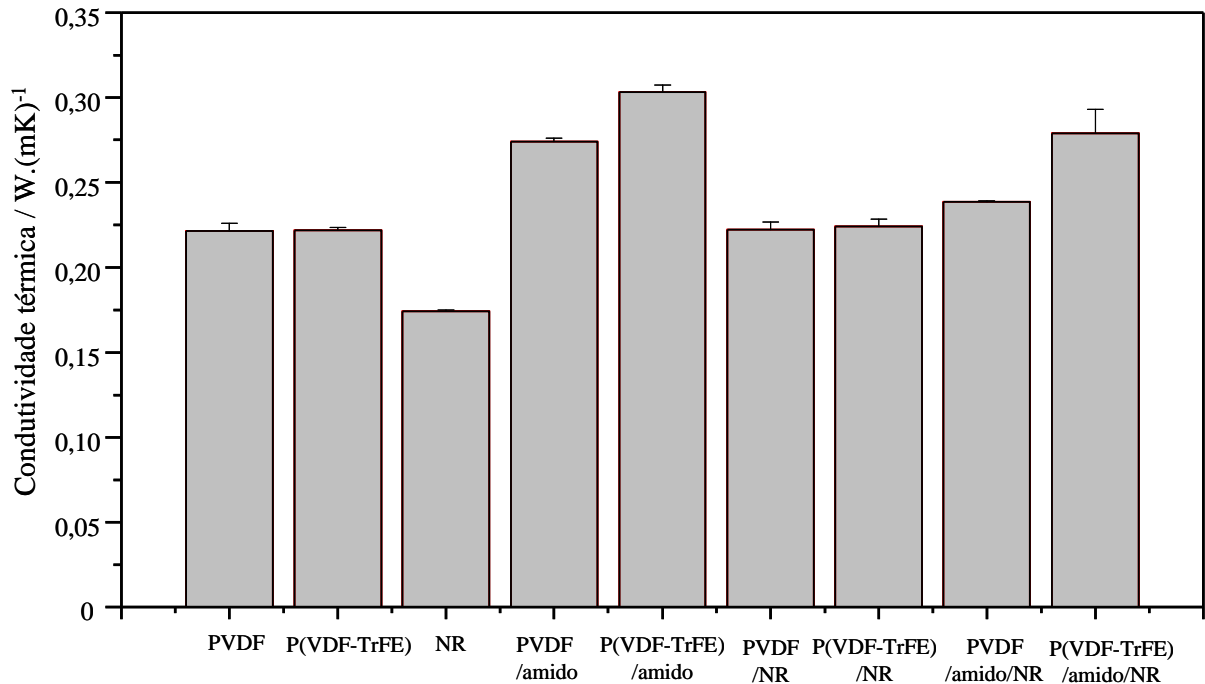


Figura 27: condutividade térmica dos filmes de PVDF, P(VDF-TrFE), BN, PVDF/amido, P(VDF-TrFE)/amido, PVDF/BN, P(VDF-TrFE)/BN, PVDF/amido/BN e P(VDF-TrFE)/amido/BN.

Pode-se observar que os valores apresentados estão na mesma escala de outros materiais isolantes térmicos [MARK 1999]. Na literatura o valor de condutividade térmica para o PVDF varia entre 0,17 e 0,19 W/mK [MARK 1999] e para o P(VDF-TrFE) 70/30 é de 0,18 W/mK [IGUCHI 2007]. Adicionalmente, verificou-se que a BN, apesar de ter uma menor condutividade térmica que os polímeros usados como matriz, não afeta a condutividade térmica das blendas de polímero/BN. Isto pode estar relacionado à baixa quantidade (%) da BN nas blendas (Tabela I) e em sua boa dispersão, o que permite a condução do calor preferencialmente através dos polímeros. Nas blendas de polímero/amido, a presença do amido melhora a condutividade térmica. Isto sugere que o amido puro possui uma condutividade térmica mais elevada do que os polímeros nestas condições experimentais. Mesmo em baixas porcentagens, estes resultados com amido são consequência da boa dispersão do amido nas blendas, uma vez que o fluxo do calor é

mais elevado onde a resistência térmica é mais baixa. Finalmente, considerando as blendas com três materiais, mais uma vez observa-se o efeito da boa dispersão dos polímeros naturais na matriz polimérica, pois as blendas com três materiais apresentaram resultados intermediários aos apresentados pelas blendas com dois materiais.



## CAPÍTULO IV

### *Filmes prensados - análise térmica*

#### 4.1 Termogravimetria (TG)

As medidas de TG foram realizadas com o objetivo de verificar a estabilidade térmica dos filmes, pois para serem aplicados como um material biocompatível além da necessidade de serem altamente estáveis não só no intervalo de temperatura do corpo humano, mas principalmente em intervalos de temperatura mais elevados que envolvem os processos de esterilização também é importante conhecer até os limites de temperatura em que a blenda poderá ser utilizada. As Figuras 28, 29 e 30 mostram as curvas de TG obtidas a uma razão de aquecimento de 10°C/min para o amido em pó e os filmes prensados de PVDF, P(VDF-TrFE), BN, PVDF/amido, P(VDF-TrFE)/amido, PVDF/BN, P(VDF-TrFE)/BN, P(VDF-TrFE)/amido/BN, P(VDF-TrFE)/amido/BN. As curvas da DTG são dadas nos *insets* das Figuras 28, 29 e 30.

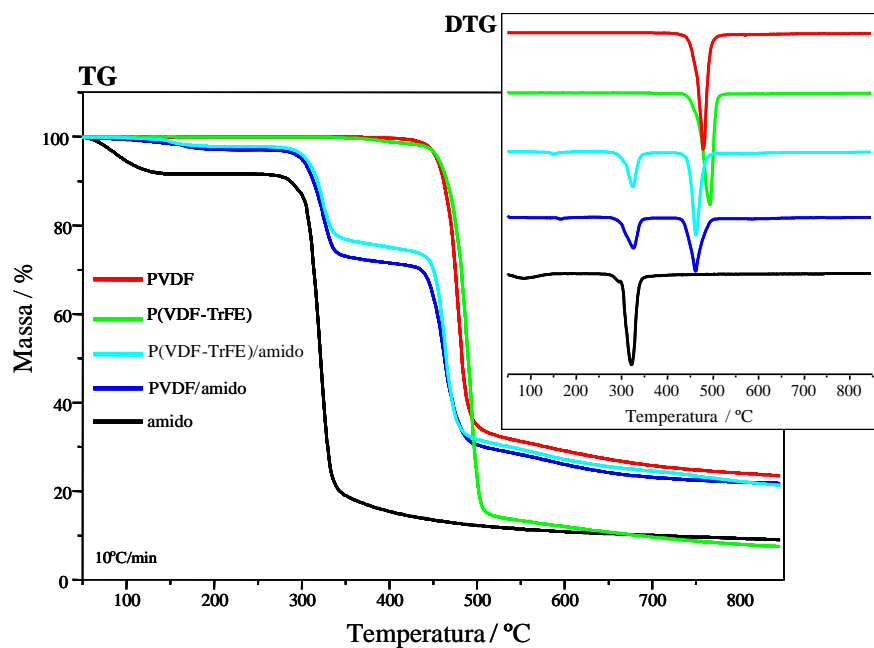


Figura 28: curva de TG e DTG (inset) do amido em pó e dos filmes de PVDF, P(VDF-TrFE), PVDF/amido e P(VDF-TrFE)/amido.

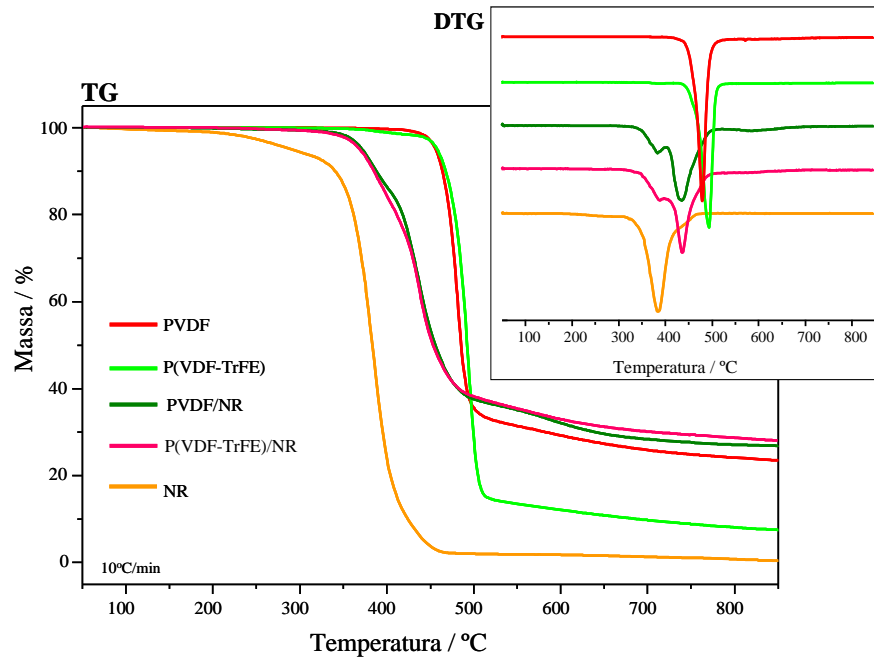
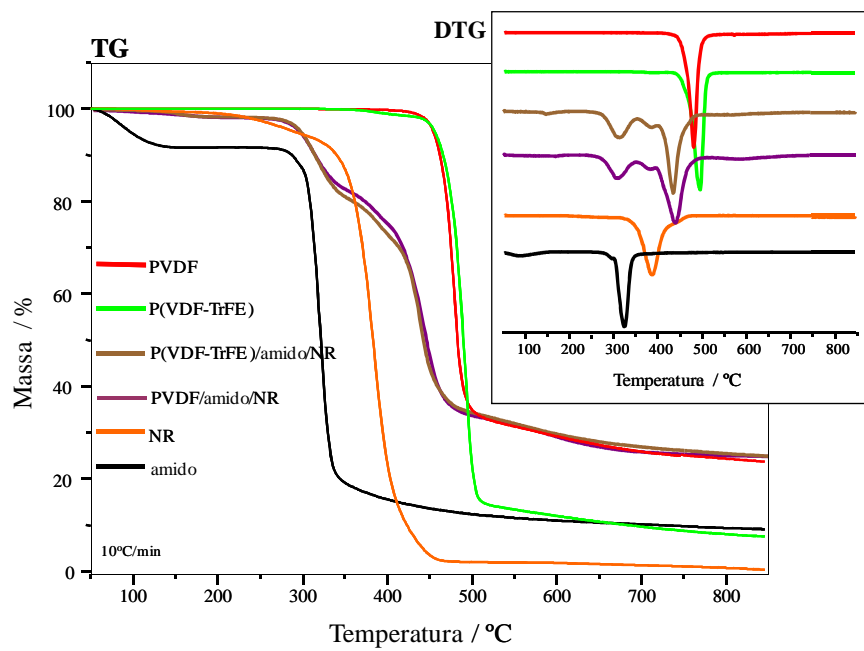


Figura 29: curva de TG e DTG (inset) dos filmes de PVDF, P(VDF-TrFE), BN, PVDF/BN e P(VDF-TrFE)/BN.



*Figura 30: curvas de TG e DTG (inset) do amido em pó e dos filmes de PVDF, P(VDF-TrFE), BN, PVDF/amido/BN e P(VDF-TrFE)/amido/BN.*

Pode ser observada uma boa estabilidade térmica do PVDF, P(VDF-TrFE), amido e da BN bem como das blendas considerando as aplicações desejadas para estes filmes. A degradação térmica em atmosfera ambiente somente se inicia por volta de 450°C para o PVDF e P(VDF-TrFE), 300°C para o amido e 200°C para BN. Já para as blendas PVDF/amido, P(VDF-TrFE)/amido, PVDF/amido/BN e P(VDF-TrFE)/amido/BN a degradação se inicia em 300°C e em torno de 360°C para as blendas PVDF/BN e P(VDF-TrFE)/BN. Estes resultados indicam que todas as blendas podem constituir corpos de prova adequados em termos da aplicação desejada no que se refere à estabilidade térmica. De modo geral, com exceção das perdas de umidade, cerca de 9% para o amido e 5% para a BN, as medidas de TG dos materiais puros (amido, PVDF, P(VDF-TrFE) e BN) apresentaram em suas respectivas curvas uma única inflexão relacionada à perda de massa: 74% para o amido, 67% para o PVDF, 91% para o P(VDF-TrFE) e 95% para a BN e uma massa residual em torno de 17% para o amido, 33% para o PVDF e 9% para o P(VDF-TrFE).

A curva de TG para o filme de PVDF/amido na Figura 28 apresentou uma massa residual por volta de 23% correspondendo 20% ao PVDF e 3% ao amido e três inflexões relacionadas à perda de massa. A primeira a 150°C e de aproximadamente 2% é atribuída à umidade presente no amido; a segunda a 300°C e por volta de 21% corresponde à degradação do amido e a terceira inflexão em torno de 400°C com uma perda de massa de cerca de 44% é atribuída ao PVDF. A curva de TG do P(VDF-TrFE)/amido apresentou resultado similar ao da blenda de PVDF/amido com exceções em 300°C onde apresentou uma perda de massa por volta de 25% que corresponde à degradação do amido e em 400°C uma perda de massa de aproximadamente 42%

correspondente ao P(VDF-TrFE) [de OLIVEIRA 2006; SECANDAS 2006; SIMOES 2005; GREGÓRIO 1994].

As curvas de TG para os filmes de PVDF/BN e P(VDF-TrFE)/BN mostrados na Figura 29 apresentaram comportamentos similares entre si. Possuem massa residual de aproximadamente 33% e exibem duas pequenas inflexões relacionadas à perda de massa dos polímeros. A primeira de 15% por volta de 380°C é relacionada à degradação da BN e a segunda de 50% por volta de 440°C corresponde à degradação térmica do polímero matriz, ou seja, o PVDF ou o P(VDF-TrFE) [de OLIVEIRA 2006; SECANDAS 2006; SIMOES 2005]. As curvas de TG para os filmes de PVDF/amido/BN e P(VDF-TrFE)/amido/BN (Figura 30), além de apresentarem massa residual de aproximadamente 25%, são observadas quatro inflexões relacionadas à perda de massa. A primeira em 150°C de aproximadamente 6% é atribuída à umidade do amido, a segunda a 300°C de aproximadamente 13% corresponde à degradação térmica do amido, a terceira por volta 350°C e 7% de perda está relacionada à queima da BN e a quarta em torno de 400°C corresponde a uma perda de massa de 44% do polímero matriz (PVDF ou P(VDF-TrFE)) [AGOSTINI 2008; de OLIVEIRA 2006; SECANDAS 2006; SIMOES 2005].

Foram observadas para todas as blendas porcentagens significativas de massa residual mesmo em altas temperaturas (850°C). Em geral, a massa residual do PVDF é muito dependente dos métodos de processamento. A presença de aditivos introduzidos durante o processamento de polímeros comerciais, tais como lubrificantes, ou a presença de moléculas e/ou radicais restantes de solventes nas amostras preparadas em laboratórios ou também as reações das macromoléculas com moléculas e/ou pequenos radicais que existem no polímero podem ser responsáveis pelos valores elevados da massa residual [BOTELHO 2008]. Particularmente, o PVDF usado neste trabalho apresenta uma elevada porcentagem de massa residual independentemente de como as amostras foram preparadas no laboratório. Por exemplo, o TG do PVDF na forma de pequenos

tarugos comprado da Atochem usado neste trabalho apresenta 30% da massa residual, o que também é relatado por Campos e colaboradores [CAMPOS 2007] para o mesmo PVDF. Já no caso do P(VDF-TrFE) e do amido, ambos apresentam uma massa residual em torno de 10% enquanto a massa residual das blendas do P(VDF-TrFE) está ao redor de 25%, inclusive com a BN, o que é um aumento inesperado. Porém, considerando a temperatura de 600°C, já não se pode garantir a inexistência de interações químicas entre estes materiais conforme discutido no capítulo III. Este aumento na estabilidade térmica pode estar relacionado com uma melhor adesão entre o P(VDF-TrFE) e seus polímeros naturais, o que é consistente com os resultados de MEV.

#### *4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)*

As fases cristalinas e, principalmente suas possíveis transições, além da identificação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e da temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) do PVDF e do P(VDF-TrFE), foram investigadas via DSC. Nas Figuras 31, 32 e 33 são apresentadas as medidas para o amido em pó e para os filmes prensados de PVDF, P(VDF-TrFE), BN, PVDF/amido, P(VDF-TrFE)/amido, PVDF/BN, P(VDF-TrFE)/BN, P(VDF-TrFE)/amido/BN e P(VDF-TrFE)/amido/BN em um intervalo de temperatura de -120 a 200°C e razão de aquecimento de 10°C/min.

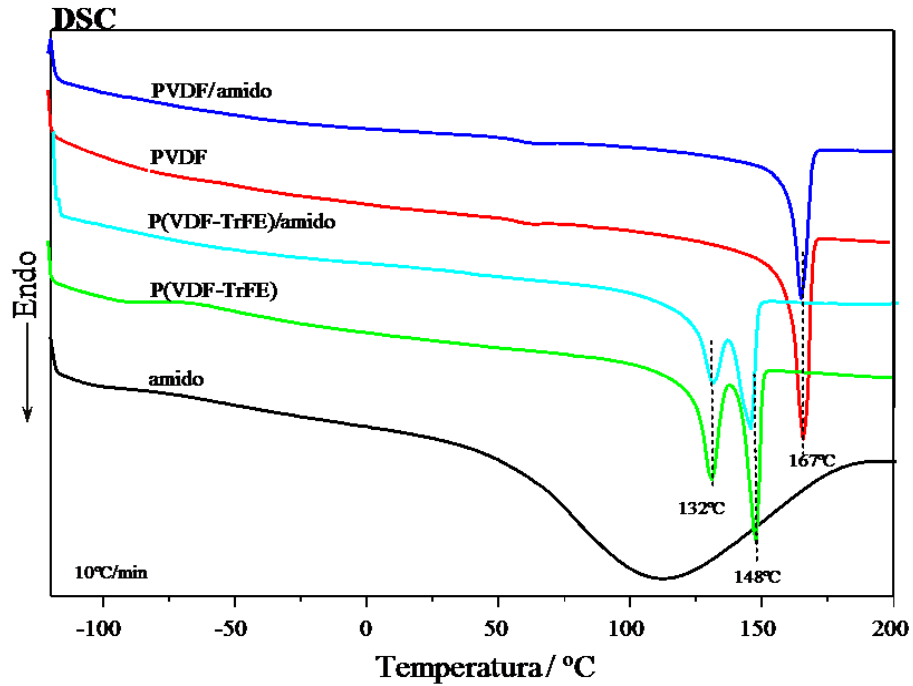


Figura 31: curvas de DSC para o amido em pó e para os filmes de PVDF, P(VDF-TrFE), PVDF/amido e P(VDF-TrFE)/amido.

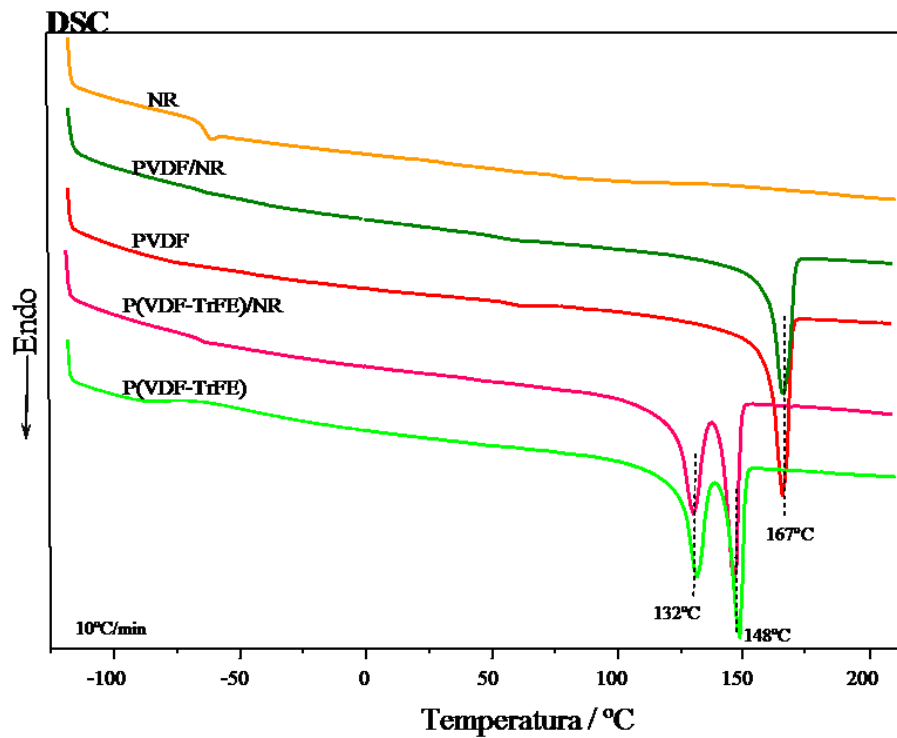


Figura 32: curvas de DSC para os filmes de PVDF, P(VDF-TrFE), BN, PVDF/BN e P(VDF-TrFE)/BN.

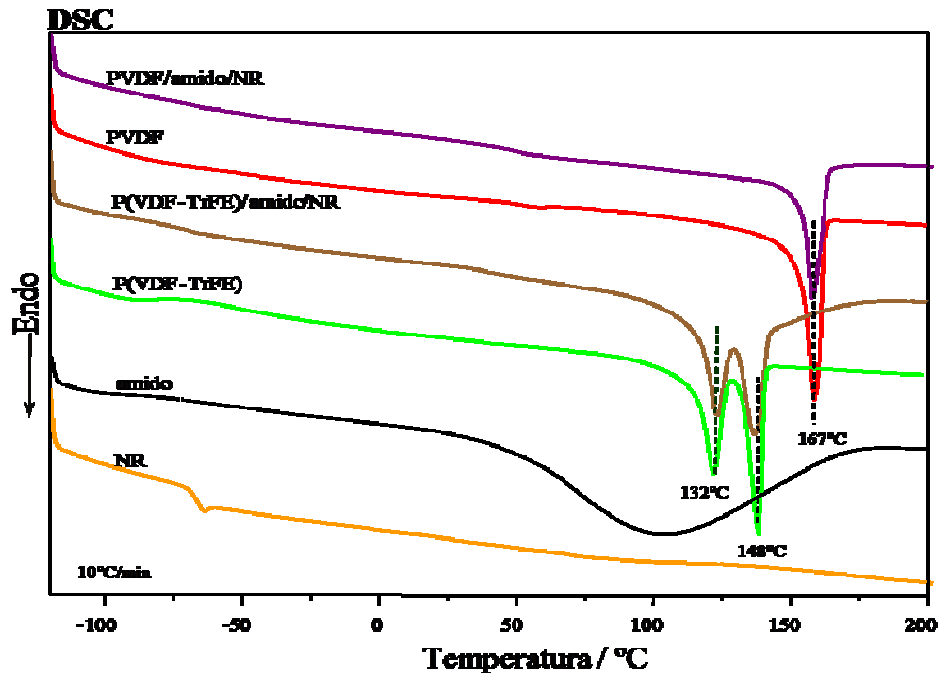


Figura 33: curvas de DSC para o amido em pó e para os filmes de PVDF, P(VDF-TrFE), BN, PVDF/amido/BN e P(VDF-TrFE)/amido/BN.

De modo geral, no caso das blendas a curva de DSC reproduz o comportamento do polímero usado como matriz (PVDF ou P(VDF-TrFE)) para o intervalo de temperatura considerado, o que corrobora a ausência de interação química entre os materiais a estas temperaturas. As curvas de DSC do PVDF e das blendas que o contém apresentaram um pico endotérmico ( $\downarrow$ ) de fusão cristalina em torno de 167°C atribuída à fase  $\alpha$  do PVDF [GREGORIO 1994]. A certeza de que tal fusão refere-se à fase  $\alpha$  vem das medidas de FTIR e espalhamento Raman, uma vez que as temperaturas de fusão das fases  $\alpha$  e  $\beta$  do PVDF são muito próximas e podem ser fortemente influenciadas pelo processo de fabricação da amostra e sua história térmica [GREGORIO 1994]. O mesmo ocorre nas curvas de DSC do P(VDF-TrFE) e das blendas que o contém, para as quais se observaram dois picos endotérmicos ( $\downarrow$ ). O primeiro em 132°C relacionado a transição ferroelétrica-paraelétrica (transição de Curie) [ALVES 1992] e o segundo

em 148°C relacionado a fusão cristalina da fase paraelétrica [SECANDAS 2006]. Já para a medida de DSC da amostra de BN observou-se um “ombro” próximo a -70°C que corresponde a sua Tg [AGOSTINI 2008; de OLIVEIRA 2006].

Curiosamente, quando foram realizadas as primeiras medidas de DSC apareceu um pico em 171°C para os filmes PVDF/amido e PVDF/amido/BN e em 150°C para os filmes de P(VDF-TrFE)/amido e P(VDF-TrFE)/amido/BN. Para os quais não existem qualquer citação na literatura. Como este resultado era reproduzível, então, inicialmente atribuiu-se tal pico a uma possível transição de fase dos polímeros da matriz devido ao processo de fabricação. Porém, em uma terceira medida optou-se por não furar a tampa do porta-amostra e o resultado obtido, também reproduzível, foi compatível com aqueles encontrados na literatura, isto é, sem a presença dos tais picos. Isto leva a crer que a evaporação da água presente no amido poderia estar proporcionando uma alta variação na entalpia quando o vapor de água passava pelo orifício da tampa do porta amostra.

#### 4.3 Análise dinâmico mecânica (DMA)

As medidas de DMA foram realizadas com o objetivo de investigar o módulo de elasticidade ou de armazenamento ( $E'$ ) das blendas em diferentes temperaturas e sua temperatura de transição vítrea (Tg) através da curva do módulo de perda  $E''$ . A Figura 34a apresenta os valores de  $E'$  para os filmes de PVDF, PVDF/amido, PVDF/BN e PVDF/amido/BN e a Figura 34b apresentam os valores de  $E'$  para os filmes de P(VDF-TrFE), P(VDF-TrFE)/amido, P(VDF-TrFE)/BN e P(VDF-TrFE)/amido/BN. O *inset* na Figura 34a mostra valores do  $E'$  para o filme de BN. Em termos do  $E'$ , pode-se verificar que o amido e a BN proporcionam às blendas com PVDF um caráter mais flexível (menores valores de  $E'$ ) quando comparadas ao  $E'$  do filme de PVDF



puro. Tal comportamento, como esperado, é ainda mais efetivo no caso da BN. Por outro lado, na Figura 34b, as blendas de P(VDF-TrFE) contendo BN (P(VDF-TrFE)/BN e P(VDF-TrFE)/amido/BN) apresentam valores de  $E'$  muito próximos aos valores apresentados pelo P(VDF-TrFE) puro. Além disso, a presença do amido na blenda P(VDF-TrFE)/amido faz com que o filme seja mais rígido (maiores valores de  $E'$ ) em relação ao filme de P(VDF-TrFE) puro. Este comportamento pode ser explicado pela melhor adesão entre o amido e o P(VDF-TrFE) baseados nas imagens de MEV. Adicionalmente, é importante observar que todas as blendas podem alcançar valores de  $E'$  na ordem de valor do osso [BASSET 1971].

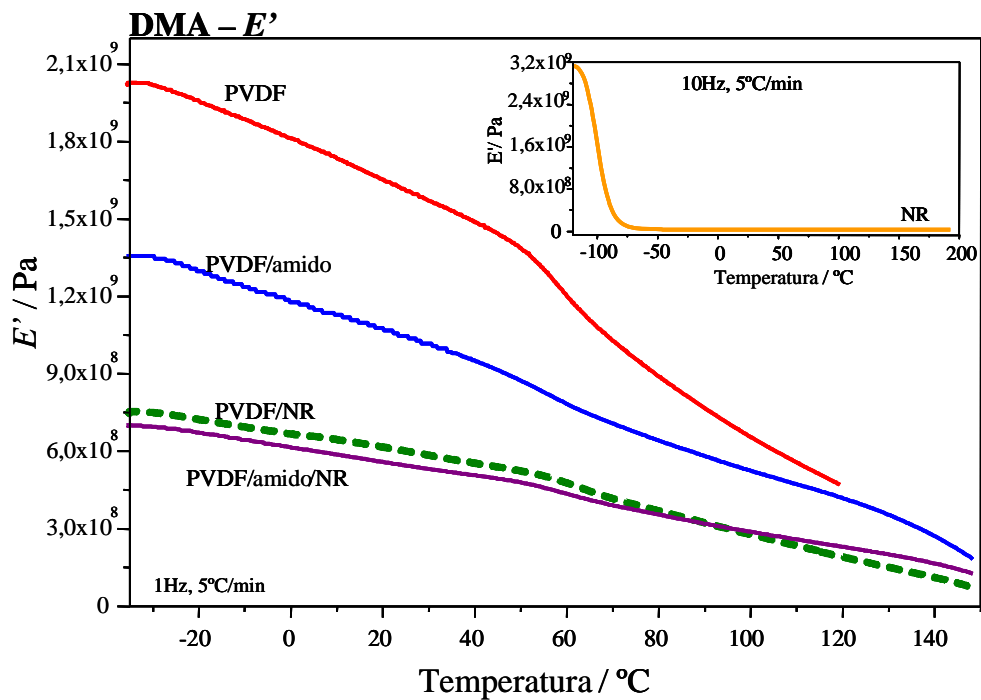


Figura 34a:  $E'$  dos filmes de PVDF, PVDF/amido, PVDF/BN e PVDF/amido/BN (BN inset).

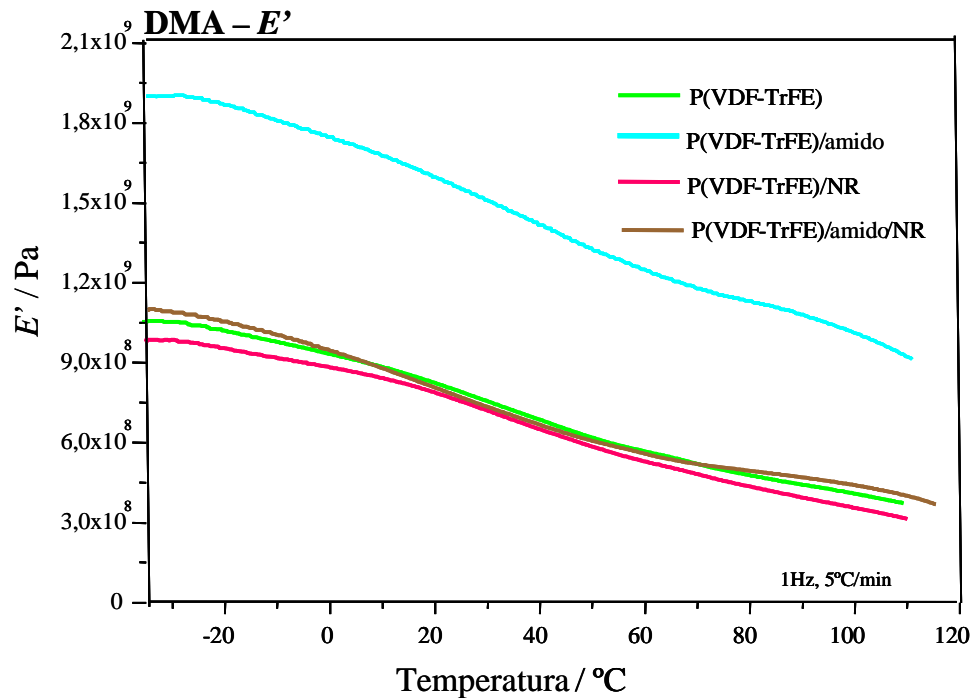


Figura 34b:  $E'$  dos filmes de P(VDF-TrFE), P(VDF-TrFE)/amido, P(VDF-TrFE)/BN e P(VDF-TrFE)/amido/BN.

As Figuras 35a e 35b apresentam as curvas de  $E''$  com razão de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e frequência de 1 Hz para os filmes de PVDF, P(VDF-TrFE) e suas blendas. Segundo Linares e colaboradores [LINARES 1997], a curva de  $E''$  para o PVDF pode apresentar até quatro relaxações:  $\gamma$  ( $-70^{\circ}\text{C}$ ) atribuída à fase amorfa (movimentos de rotação das cadeias),  $\beta$  ( $-40^{\circ}\text{C}$ ) que correspondem à transição vítrea,  $\gamma'$  ( $50^{\circ}\text{C}$ ) atribuída à fase amorfa (enovelamento da cadeia) e  $\alpha$  ( $100^{\circ}\text{C}$ ) que é ainda uma questão aberta na literatura, sendo atribuída a movimentos da cadeia na fase amorfa ou na fase cristalina. Na Figura 35a foram observadas duas relaxações nas curvas de  $E''$  para o PVDF e suas blendas. A primeira (um ombro) em aproximadamente  $20^{\circ}\text{C}$  e a segunda (um pico) em aproximadamente  $70^{\circ}\text{C}$ , conseqüência da ausência de interação química entre os materiais nas blendas. No caso do P(VDF-TrFE), Secandas e colaboradores [SECANDAS 2006] relata duas relaxações ( $\tan \delta$ ), a primeira em  $-25^{\circ}\text{C}$  atribuída aos

movimentos da cadeia na região amorfa e a segunda em 30°C a movimentos da cadeia na fração cristalina. Ambas as relaxações foram observados nas curvas de  $E''$  para os filmes de P(VDF-TrFE) e suas blendas (Figura 35b).

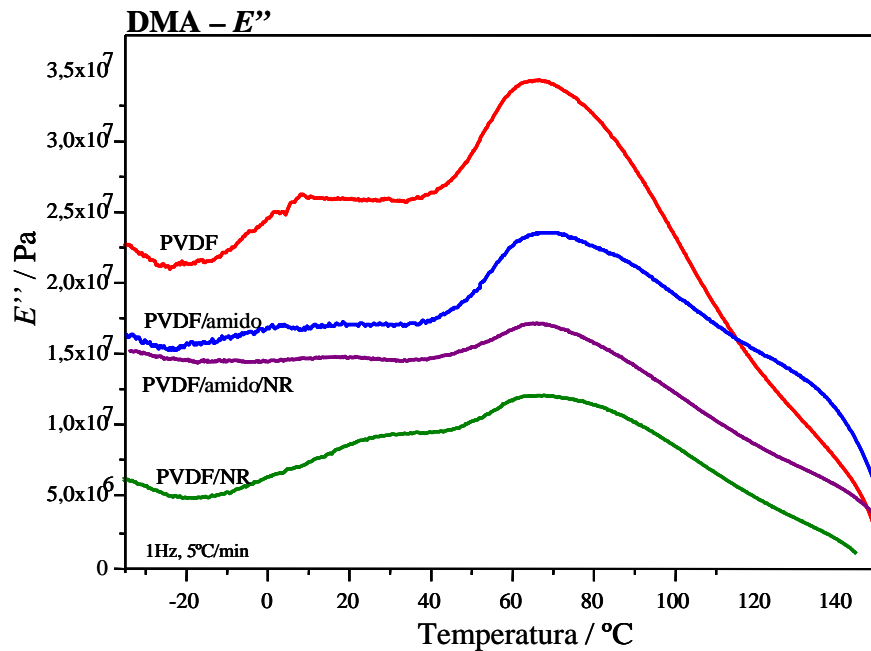


Figura 35a:  $E''$  dos filmes de PVDF, PVDF/amido, PVDF/BN e PVDF/amido/BN.

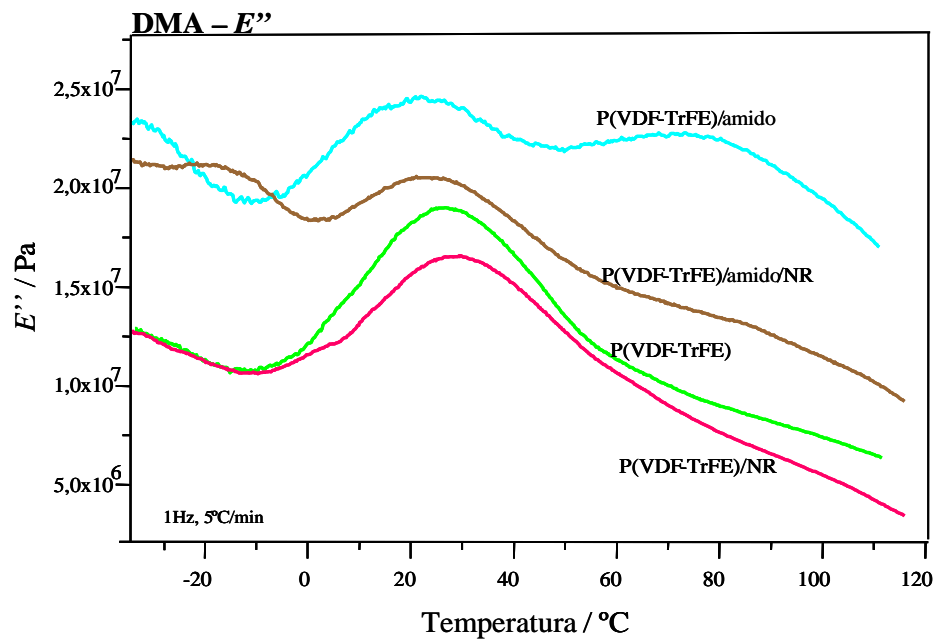


Figura 35b:  $E''$  dos filmes de P(VDF-TrFE), P(VDF-TrFE)/amido, P(VDF-TrFE)/BN e P(VDF-TrFE)/amido/BN.

## CAPÍTULO V

### *Biocompatibilidade – filmes prensados*

#### *5.1 Amostras destinadas ao teste biocompatibilidade*

Durante o desenvolvimento do mestrado, foram estudados vários procedimentos usuais para a fabricação de material polimérico para teste de biocompatibilidade em cobaias. O melhor método encontrado naquele momento foi à fabricação de bastões por prensagem à quente onde se fabricava o filme com espessura de 4,0 mm, posteriormente cortava-se em tiras de 2,0 mm e com auxílio de lixas especiais moldava-se manualmente os bastões. Porém, este processo se mostrou ineficiente devido ao comprometimento da homogeneidade da blenda ao longo do volume do bastão e ao tempo gasto na confecção manual de cada bastão. A saída encontrada para este problema e aplicada neste projeto de doutorado foi modificar a região do teste *in vivo*, conservar os filmes na espessura em que foram fabricados para a caracterização e cortá-los em círculos de 6,0 mm de diâmetro conforme apresenta a Figura 36.

Não foram implantados amostras com todas as proporções de polímeros sintético/natural porque isto pode requerer uma quantidade muito grande de animais em virtude da abordagem estatística necessária para validar os resultados. Utilizaram-se os filmes PVDF/amido/BN, P(VDF-TrFE)/amido e P(VDF-TrFE)/BN por apresentarem combinações de polímeros sintético/natural ainda não reportados na literatura como blendas biocompatíveis. As amostras foram previamente esterilizadas em óxido de etileno no Hospital das Clínicas da Faculdade de Medicina da USP, Ribeirão Preto.



*Figura 36: amostras dos filmes destinados ao teste de biocompatibilidade.*

### *5.2 Animais destinados ao teste biocompatibilidade*

O projeto para o estudo da biocompatibilidade dos filmes prensados de blendas de P(VDF-TrFE)/amido, P(VDF-TrFE)/BN e PVDF/amido/BN foi aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisa da Universidade do Sagrado Coração – USC em Bauru/SP, sob o protocolo 112/08. As cirurgias de implante do material biocompatível foram realizadas no biotério da USC, pelo aluno de iniciação científica do curso de odontologia Leonardo Marques e pela professora Ângela Kinoshita da USC. O modelo de experimentação adotado foi o teste “*in vivo*”, tendo como cobaias 15 ratos da espécie *Rattus norvegicus albinus* da variedade Wistar, machos, cedidos pelo biotério da USC.

Os animais, com massa de aproximadamente 300 g, foram divididos em 5 grupos (A, B, C, D e E), conforme descrito na Tabela VI. Em cada animal foram implantadas 6 amostras, sendo duas amostras de cada filme (PVDF/amido/BN, P(VDF-TrFE)/amido e P(VDF-TrFE)/BN) na região subcutânea do dorso. Através deste procedimento foram geradas 6 amostras ( $n = 6$ ) para cada material implantado por período de observação de forma que o sacrifício destes animais foi de 3 animais a cada 7, 14, 21, 28 e 35 dias.

*Tabela VI: descrição dos grupos de animais para avaliação da biocompatibilidade*

<b>Grupo</b>	<b>Número de Animais</b>	<b>Período de Preservação</b>
A	3	7 dias
B	3	14 dias
C	3	21 dias
D	3	28 dias
E	3	35 dias

### *5.3 Procedimento experimental dos implantes*

Os animais foram submetidos à medicação pré-anestésica com atropina numa dose de 0,1 mL por animal, intraperitonal e, em seguida, anestesia geral através da injeção de cloridrato de cetamina e xilasina, associados numa relação de 1:1, com dose de 0,1 mL/100 g de peso corpóreo. Em seguida foi realizada a tricotomia na região dorsal e a assepsia com polivinilpiloridona (PVPI) tópico. Após a montagem dos campos estéreis, em cada animal foram realizadas 6 incisões de aproximadamente 0,5 cm no dorso seguida de divulsão com tesoura cirúrgica reta. Com auxílio de uma pinça clínica, em cada animal foram implantadas as duas amostras de cada filme tomando-se o cuidado de não repetir a localização dentro mesmo grupo para descartar assim a possível influência da localização do implante nos resultados. A seguir, foi realizada a sutura do tecido, com fio de sutura de seda 4,0. Após o processo cirúrgico dos implantes os animais permaneceram no biotério da universidade, recebendo dieta balanceada e água *ad libitum*, mantidos nos períodos de preservação pré-determinados. Após os períodos de preservação, descritos na Tabela VI, os animais foram eutanasiados com superdosagem de anestésico geral (Ketamin®). Para a coleta das peças, primeiramente foi realizada a tricotomia da

região do dorso e, em seguida, remoção da peça com tesoura cirúrgica reta. Os dados mais detalhados sobre a fabricação e análise das peças estão no anexo I.

#### 5.4 Resultados do teste de biocompatibilidade *in vivo*

##### a) Resultado macroscópico

Os resultados obtidos na avaliação macroscópica das peças colhidas após o sacrifício dos animais não demonstraram sinais aparentes de inflamação ou necrose tecidual, vistas a olho nu. Todos os filmes foram retirados e nenhum apresentou anormalidade pós-implante. Podemos observar nas imagens da Figura 37, que o material permaneceu intacto, sem sinais visíveis macroscopicamente de degradação. Não foram observados sinais de agressão aos tecidos subjacentes ao implante, em todos os períodos estudados, ou seja, 7, 14, 21, 28 e 35 dias. Os detalhes da avaliação macroscópica estão dispostos no anexo I.

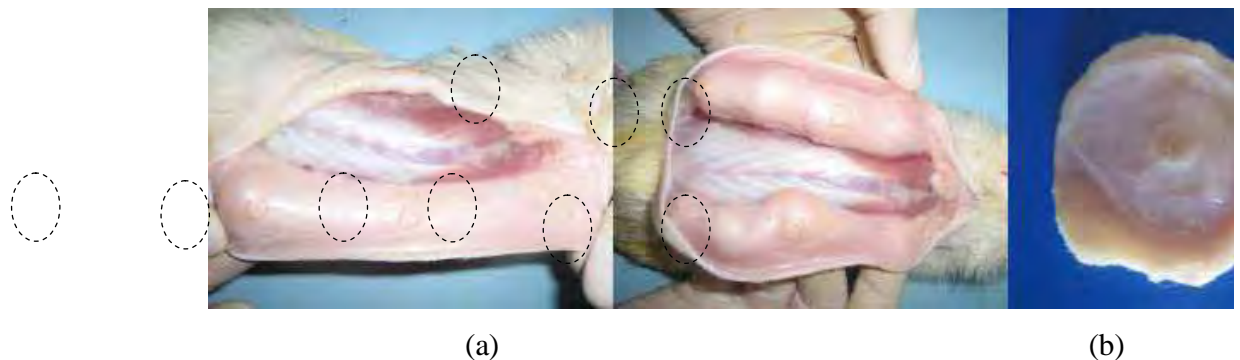
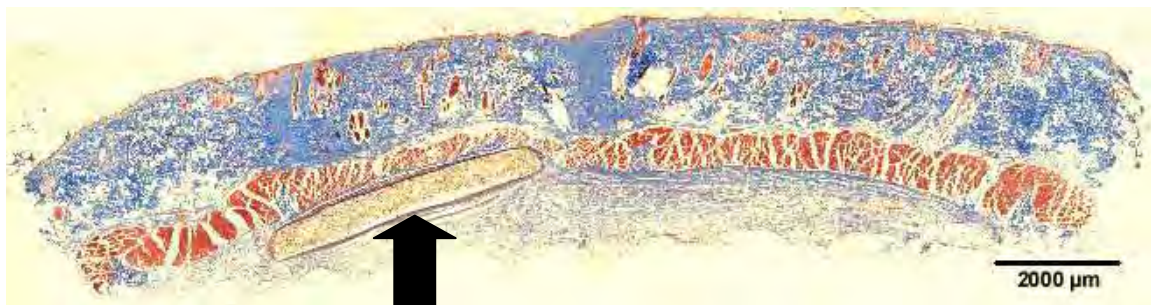


Figura 37 (a) fotografias dos filmes de PVDF/amido/BN, P(VDF-TrFE)/amido e P(VDF-TrFE)/BN (esquerda para direita) 7 dias após implante no subcutâneo. (b) Filme retirado para o estudo pós-implante.

##### b) Resultado microscópico

A análise microscópica revelou a presença da seqüência celular esperada para a biocompatibilidade de implantes de biomateriais em tecidos moles, sendo caracterizada em linhas

gerais pela formação do coágulo e reação inflamatória aguda nos primeiros períodos, e nos períodos subseqüentes, o acometimento de reação inflamatória crônica, tecido de granulação e fibrose cicatricial. A reação de corpo estranho pode ser vista pela presença de células gigantes tipo corpo estranho, em alguns períodos de preservação. O padrão capsular com ausência de necrose tecidual observado em todos os materiais atesta a biocompatibilidade do material [ESTRELA 2001]. Para exemplificar o processo adotado, a Figura 38 mostra uma fotomicrografia da região do implante, contendo o material biocompatível implantado P(VDF-TrFE)/amido (indicado pela seta) e os tecidos adjacentes, cujos componentes celulares foram analisados pela professora patologista Mariza Matsumoto.

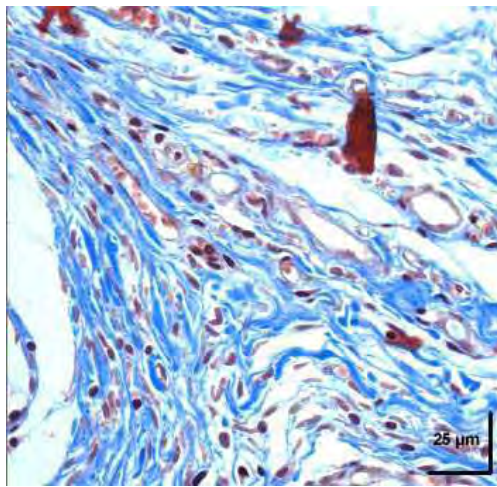


*Figura 38: fotomicrografia da região do implante. Coloração tricômica de masson, aumento 2X.*

Ainda para exemplificar a metodologia de obtenção dos resultados, a Figura 39 ilustra uma imagem ampliada da região do tecido adjacente ao implante (P(VDF-TrFE)/amido) utilizado para análise dos componentes celulares 35 dias após a cirurgia. A contagem de células inflamatórias características e subseqüente análise estatística revelaram a presença de um processo inflamatório normal, ou seja, redução de células polimorfonucleares e aumento de células mononucleares e células gigantes no decorrer do tempo. A análise estatística foi realizada utilizando o programa Biostat segundo teste Kruskal-Wallis para comparação entre as medianas [LAMBERT 2007]. Para este teste bioestatístico levou-se em conta a hipótese de que a



quantidade de determinada célula é diferente de um período de tempo para outro. As correlações entre os resultados obtidos da contagem de determinada célula nos diferentes períodos de tempo (7, 14, 21, 28 e 35 dias) fornecem um valor conhecido por *p-value* (*p*), neste trabalho  $p < 0,05$ . Quando *p* tem o valor abaixo do nível de significância do teste (5% neste caso) a hipótese é válida com chance de erro menor que 5% ( $p < 0,05$ ) [XU 2008]. Os detalhes da avaliação microscópica estão dispostos no anexo I.



*Figura 39: fotomicrografia do tecido adjacente do implante P(VDF-TrFE)/amido. Coloração tricômica de Masson, aumento 40X.*

#### *5.5 Testes da estabilidade química dos materiais em meio biológico*

Após a apresentação dos resultados favoráveis dos testes de biocompatibilidade das blendas P(VDF-TrFE)/amido, P(VDF-TrFE)/BN e PVDF/amido/BN iniciou-se então uma nova fase deste trabalho que destinou-se a estudar a estabilidade química destes materiais em meio biológico. Nesta fase formaram-se mais dois grupos: o sexto (F) e o sétimo (G) com três animais em cada grupo e em cada animal foram inseridos seis implantes. Os períodos de sacrifício foram estendidos para 60 no sexto grupo e 100 no sétimo grupo e utilizou-se o mesmo procedimento experimental (cirúrgico) realizado nos testes de biocompatibilidade. As lâminas para análise

microscópica dos tecidos adjacentes e dos componentes celulares ainda estão em fase de preparação. Porém, foram também separadas 6 amostras de cada um dos três filmes implantados (P(VDF-TrFE)/amido, P(VDF-TrFE)/BN e PVDF/amido/BN) para comparar as diferenças dos materiais antes e após o implante através das técnicas de FTIR e MEV.

#### a) Medidas de FTIR

As Figuras 40, 41 e 42 apresentam, respectivamente, as medidas de FTIR dos filmes P(VDF-TrFE)/amido, P(VDF-TrFE)/BN e PVDF/amido/BN para amostras que foram retiradas dos animais sacrificados nos períodos de 60 e 100 dias e também amostras não implantadas. As principais atribuições das bandas de FTIR para os filmes de PVDF e P(VDF-TrFE) estão dispostas na Tabela III [KOBAYASHI 1975; GREGORIO 1994] e as para o amido de milho nativo estão na Tabela VII [MANO 2003; PARK 2000].

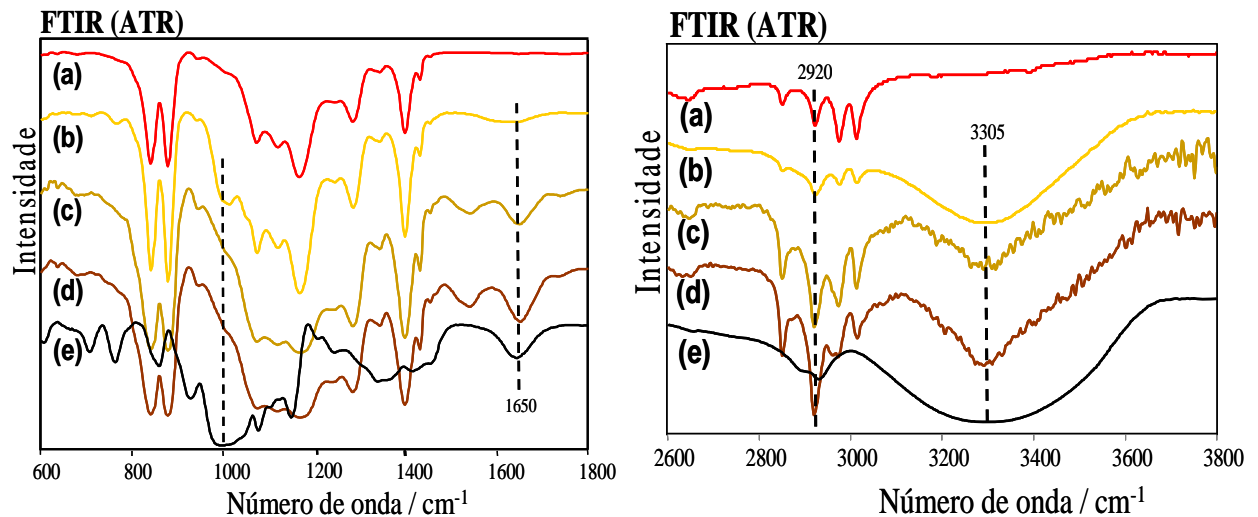


Figura 40: espectro de FTIR dos filmes de (a) P(VDF-TrFE), (b) P(VDF-TrFE)/amido (antes do implante), P(VDF-TrFE)/amido após o implante nos períodos de (c) 60 dias, (d) 100 dias e do amido em pó (e).

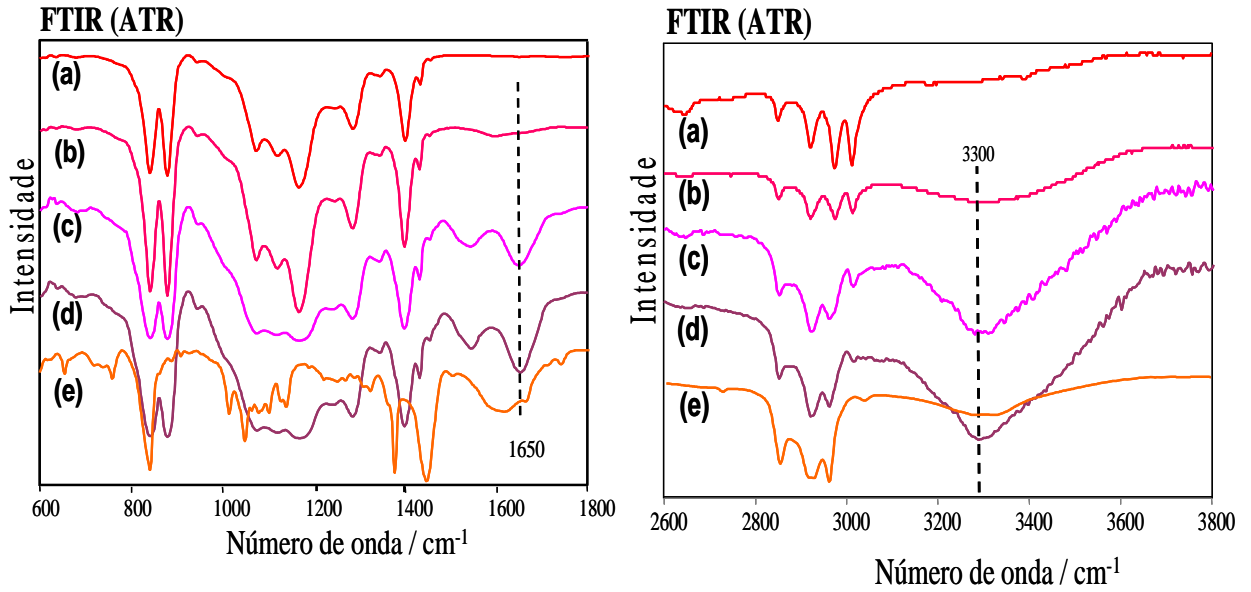


Figura 41: espectro de FTIR dos filmes de (a)  $P(\text{VDF-TrFE})$ , (b)  $P(\text{VDF-TrFE})/\text{BN}$  (antes do implante).  $P(\text{VDF-TrFE})/\text{BN}$  após o implante nos períodos de (c) 60 dias, (d) 100 dias e do filme de BN (e).

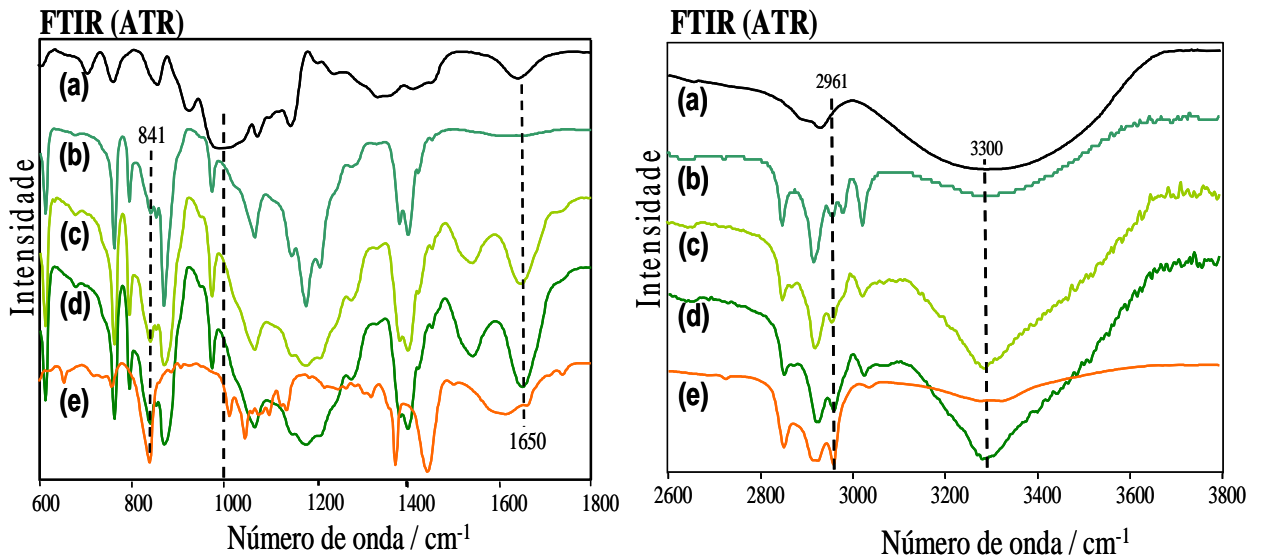


Figura 42: espectro de FTIR do amido em pó (a), e dos filmes de, (b)  $\text{PVDF}/\text{amido}/\text{BN}$  (antes do implante).  $\text{PVDF}/\text{amido}/\text{BN}$  após o implante nos períodos de (c) 60 dias, (d) 100 dias e do filme de BN (e).

Tabela VII - principais atribuições das bandas do espectro de FTIR para o amido de milho nativo [MANO 2003; PARK 2000].

Amido	
banda (cm <sup>-1</sup> )	atribuições
900-1250	C-O <i>estiramento</i>
1243	O-H <i>deformação</i>
1325-1445	C-H <i>deformação; w</i>
1462	CH <sub>2</sub>
1650	$\delta$ (O-H) <i>deformação da água</i>
2920	C-H <i>estiramento</i>
3300-3900	O-H <i>estiramento</i>

$\delta$ : *scissoring (deformação angular simétrica no plano)*,  
*w: wagging (deformação angular simétrica fora do plano)*.

Os espectros apresentados por cada um dos filmes dos materiais pós-implantados são parecidos àqueles das amostras não-implantadas, o que indica que os polímeros (matriz) não sofrem alterações químicas significativas em suas estruturas moleculares devido à ação do organismo sobre o implante até o período de 100 dias. As diferenças encontradas ficam por conta da ação do organismo sobre o amido presente nas blendas. A banda em 1000 cm<sup>-1</sup>, que é dominante no espectro do amido (puro) (Figuras 40 (a) e 42 (a)) e está presente nas amostras antes do implante Figuras 40 (b) e 42 (b), quase não aparece nas amostras pós-implantadas (Figuras 40 (c,d) e 42 (c,d)). Este mesmo comportamento foi observado para a banda em 3305 cm<sup>-1</sup> a qual é dominante nos espectros do amido (puro) e nas amostras das blendas antes do implante, porém diminui sua intensidade relativa em relação à banda em 2920 cm<sup>-1</sup> para as amostras pós-implantadas. Tais resultados sugerem uma possível absorção do amido pelo organismo.

Por outro lado, a banda atribuída à água em 1650 cm<sup>-1</sup> tem um comportamento diferente das anteriores, ou seja, aparece no amido puro (Figuras 40 (a) e 42 (a)), porém sua intensidade relativa diminui nas amostras das blendas pré-implantadas e aumenta nas amostras das blendas pós-implantadas. Tal resultado pode ser justificado devido à blenda pré-implantada ser fabricada

a 180°C, portanto possui menos umidade (resultado confirmado por TG no capítulo IV, Figuras 28 e 30). A amostra ao ser implantada permanece em contato com líquidos no organismo onde o amido pode ter sido absorvido (medidas de MEV deste capítulo, Figuras 43 e 45). Porém, a água pode ter ficado na amostra com um todo. O aumento de umidade nas amostras pós-implantadas também foi observado nos espectros de P(VDF-TrFE)/BN da Figura 41, sendo esta a única diferença entre os espectros das amostras pré e pós-implantadas. Em relação à BN, nenhuma alteração foi identificada.

#### *b) Medidas de MEV*

Foram realizadas medidas de MEV da secção transversal (por fratura criogênica) das amostras de P(VDF-TrFE)/amido, P(VDF-TrFE)/BN e PVDF/amido/BN pós-implantados. As Figuras 43(a,b,c), 44(a,b,c) e 45(a,b,c) apresentam as medidas de MEV da secção transversal dos filmes (a) de amostras não-implantadas, (b) de amostras pós-implantadas com período de 60 dias (c) de amostras pós-implantadas com período de 100 dias. As imagens da secção transversal das amostras dos filmes pós-implantados além de parecerem ser mais porosas que as imagens obtidas para os filmes originais, principalmente as que possuem amido em sua composição, sugerindo uma absorção do amido pelo organismo também parecem que estes poros são intercomunicantes. Após 100 dias parece que a quantidade de poros aumenta em relação ao período de 60 dias, tal resultado pode indicar que a ação do tempo seja um fator relevante no que diz respeito à absorção do amido pelo organismo. Nas Figuras 44 e 45 observou-se uma morfologia diferenciada em relação à da Figura 43. Nestas Figuras os materiais se apresentaram como se estivessem em camadas. Tal resultado pode ser devido à fratura criogênica, pois nestas amostras não se conseguiu uma fratura 100% criogênica.

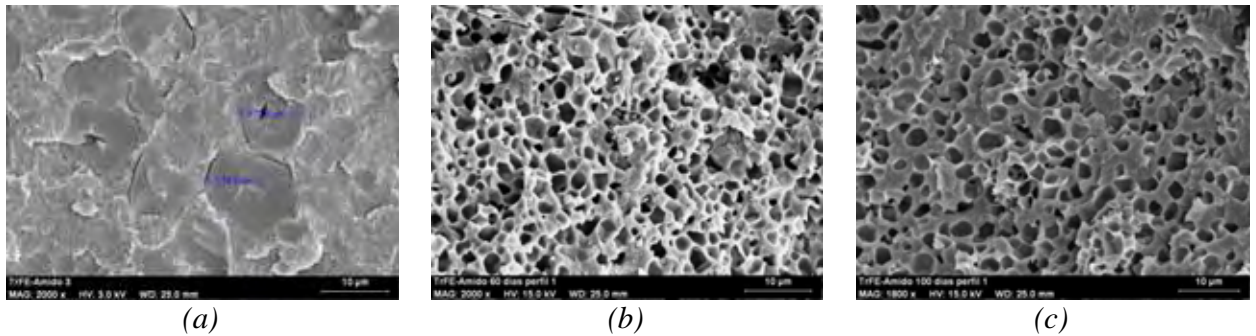


Figura 43: MEV de amostras do filme de  $P(\text{VDF-TrFE})/\text{amido}$ , não-implantado (a) e pós-implantado com períodos de (b) 60 dias e (c) 100 dias (secção transversal).

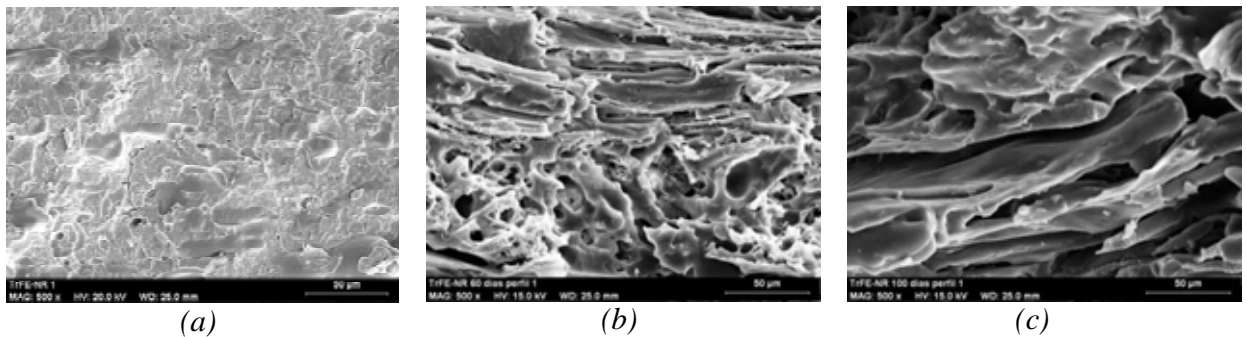


Figura 44: MEV de amostras do filme de  $P(\text{VDF-TrFE})/\text{BN}$ , não-implantado (a) e pós-implantado com períodos de (b) 60 dias e (c) 100 dias (secção transversal).

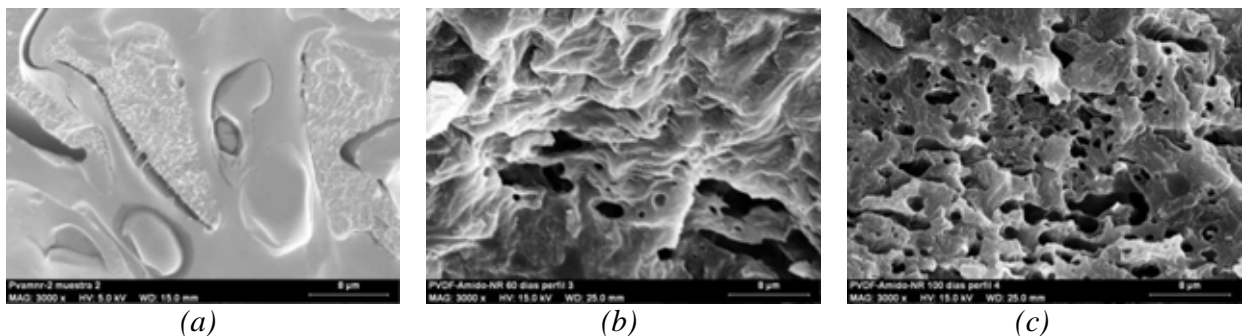


Figura 45: MEV de amostras do filme de  $\text{PVDF}/\text{amido}/\text{BN}$ , não-implantado (a) e pós-implantado com períodos de (b) 60 dias e (c) 100 dias (secção transversal).

### 5.6 Discussão dos resultados

A biocompatibilidade dos polímeros (PVDF e  $P(\text{VDF-TrFE})$ ) que foram testados neste trabalho em tecidos moles já foi estudada na região óssea por Callegari [CALLEGARI 2004] que implantou bastões de PVDF não piezelétrico e piezelétrico (PVDF-TrFE) no fêmur de ratos com

o objetivo de analisar a interface formada entre o PVDF (piezelétrico e não piezelétrico) e o tecido ósseo do rato. Em ambos os tipos de bastão (piezelétrico e não piezelétrico) foram constatados a cicatrização da pele e tecidos moles sem formação de cápsula fibrosa ao redor dos implantes. Nos bastões de PVDF não piezelétricos não foi observado crescimento de tecido ósseo. Já nos bastões de PVDF piezelétrico pode-se observar a formação de tecido ósseo na superfície interna do bastão. Isto foi atribuído à deposição de cargas negativas apenas na parede interna do material e cargas positivas na parede externa [CALLEGARI 2004]. Os resultados obtidos dos testes de biocompatibilidade realizados neste projeto de doutorado na região subcutânea de ratos da raça Wistar apresentaram características histológicas favoráveis à compatibilidade *in vivo*, no modelo animal cujo experimento foi realizado. Os filmes de P(VDF-TrFE)/amido, P(VDF-TrFE)/BN e de PVDF/amido/BN são materiais biocompatíveis, que norteiam novas possibilidades de aplicações na Engenharia Tecidual Óssea, em forma de membrana oclusiva ou material de arcabouço. Os resultados preliminares das amostras pós-implantadas, destinadas aos testes de estabilidade química dos materiais em meio biológico, sugerem uma absorção do amido pelo organismo devido ao aumento da quantidade de poros, em relação às amostras não implantadas.

## CAPÍTULO VI

### *Espumas de EVA/amido - caracterização*

A fabricação da espuma de EVA/amido pelo método de prensagem a quente envolve três etapas, 1ª mesclagem, 2ª pré-expansão e 3ª expansão, e, ao longo destas etapas, foi realizada a caracterização estrutural dos materiais produzidos. Nas duas primeiras etapas (mesclagem e pré-expansão) foi realizada a caracterização quanto à estrutura física. Já na terceira etapa (expansão), foram analisados diversos aspectos da morfologia das espumas, tais como estrutura celular e as propriedades físicas das espumas em termos da estrutura dos materiais.

#### *6.1 – 1ª etapa - Mesclagem*

##### *a) Absorção FTIR*

A técnica de FTIR foi utilizada com o objetivo principal de investigar a natureza da interação EVA/amido. A Figura 46 apresenta os espectros de FTIR obtidos no modo ATR para o amido em pó, o EVA na forma de tarugo e para as mesclas que saem do reômetro nas proporções EVA/amido30%, EVA/amido50% e EVA/amido70%. Os espectros das mesclas que contêm EVA e amido demonstram não haver nenhuma forte interação química entre estes materiais [PIZA 2003], pois não apresentaram qualquer banda nova, assim como nenhum deslocamento em frequência ou qualquer variação significativa na intensidade relativa entre as bandas. O espectro das mesclas contendo EVA/amido é uma sobreposição de bandas relacionadas ao EVA e ao amido. Destaca-se a banda do amido em  $3297\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento da ligação O-H [FERREIRA 2008; MANO 2003] na qual a intensidade relativa desta banda aumenta na medida em que aumenta a porcentagem de amido na composição da mescla. As atribuições das principais



bandas de FTIR para o EVA [ZHOU 2007] são apresentadas na Tabela VIII e para o amido são apresentadas na Tabela VII (capítulo V).

Tabela VIII - principais atribuições das bandas do espectro de FTIR para o EVA [ZHOU 2007].

EVA			
banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	atribuições	banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	atribuições
1016	C=O, C-O estiramento	1462	$\text{CH}_2 \nu_s, \text{CH}_2 \nu_{as}$
1235		1734	C=O, C-O estiramento
		2850	$\text{CH}_2 \delta_s, \text{CH}_2 \delta_{as}$
1369	$\text{CH}_2 \delta_s, \text{CH}_2 \delta_{as}$	2915	

$\nu_s$ : estiramento simétrico;  $\nu_{as}$ : estiramento anti-simétrico;

$\delta_s$ : deformação angular simétrica no plano;

$\delta_{as}$ : deformação angular anti-simétrica no plano.

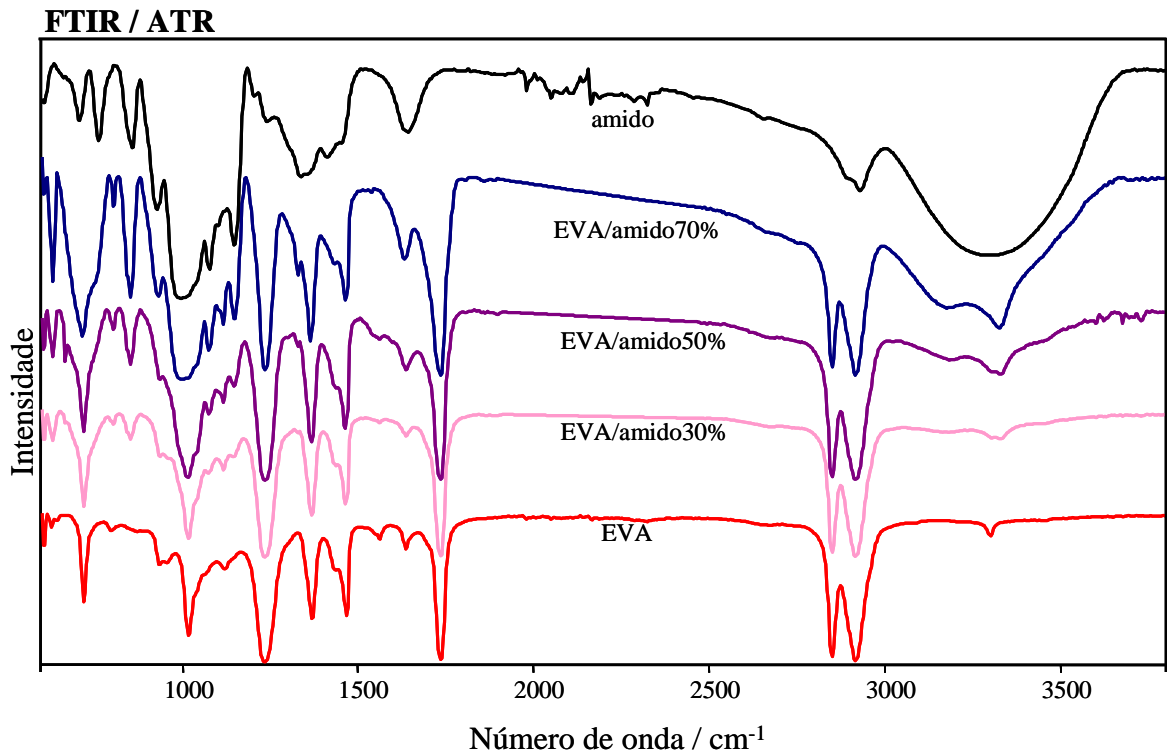


Figura 46: FTIR do amido (pó), do EVA (tarugo) e das mesclas EVA/amido (70/30%, 50/50% e 30/70%).

*b) Índice de fluidez (MFI)*

As medidas do índice de fluidez (em g/10min) foram realizadas com o objetivo de investigar a uniformidade do fluxo e a processabilidade das mesclas. Para esta medida foram preparadas inicialmente, no reômetro, mesclas das três proporções de EVA/amido (70/30%, 50/50% e 30/70%), de acordo com as formulações descritas na Tabela II (capítulo II). Nestas mesclas, a presença do agente espumante (azodicarbonamida) e a alta umidade presente no amido influenciavam na medida de MFI de forma que não era possível obter um padrão de fluência durante a medida. As mesclas começavam a formar pequenos poros antes de passar pelo orifício do equipamento de MFI e, conseqüentemente, não fluíam de forma satisfatória. Para sanar este problema foram preparadas novas mesclas das três proporções de EVA/amido (70/30%, 50/50% e 30/70%), porém sem o agente espumante (azodicarbonamida). Antes de medir o MFI, tais mesclas foram secas em uma estufa a 50°C durante duas horas para que fosse retirada a umidade do amido. A Figura 47 apresenta os resultados obtidos para as mesclas realizadas com peso 10,0 Kg a 90°C. Sabe-se que a fluidez de um material influencia muito no processo de fabricação da espuma [RODRIGUES-PEREZ 2005; THRONE 2004; PARK 1991]. No nosso caso observou-se que a fluidez das mesclas diminui linearmente com a adição de amido. Isto indica que o amido utilizado está atuando nas mesclas mais como uma carga do que como um polímero termoplástico.

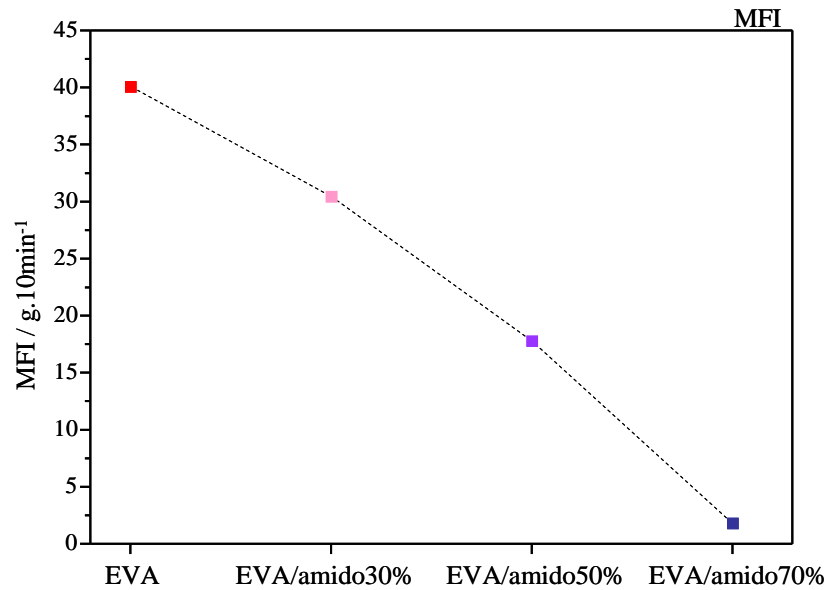


Figura 47: MFI do EVA (tarugo) e das mesclas EVA/amido (70/30%, 50/50% e 30/70%) sem azodicarbonamida, realizada com peso de 10,0 Kg a 180°C.

*c) Termogravimetria (TG)*

As medidas de TG foram realizadas com o objetivo de averiguar a reprodutibilidade do processo (mistura via reômetro) e a estabilidade térmica das mesclas de EVA/amido. Para tanto, elegeu-se a mescla EVA/amido50% para apresentar tais resultados. A Figura 48 apresenta as curvas de TG obtidas para três amostras distintas (a, b e c) da mesma mescla (EVA/amido50%) e também EVA e amido puros. Além da excelente reprodutibilidade dada pela superposição dos termogramas, as curvas também mostraram que as mesclas possuem uma considerável estabilidade térmica desde a temperatura ambiente até 200°C. De modo geral as medidas apresentaram 5 quedas relacionadas à perda de massa em função do aumento da temperatura, as quais estão numeradas de 1 a 5 na Figura 48. A queda número 1 por volta de 150°C, corresponde a 3,5% de umidade presente no amido, a 2 em torno de 220°C, apresenta uma perda de massa de 3,7% e é devido a decomposição da maior parte do azodicarbonamida presente na mescla. A queda número 3, por volta de 310°C, possui 1,3% que corresponde à decomposição do

azodicarbonamida, 32,6% de amido e 3,5% de ácido acético presente no EVA. Já a queda 4, em torno de 380°C, corresponde a 1,5% de amido e 4,8% de ácido acético. Por fim, a queda 5, por volta de 490°C, corresponde a 39,2% de etileno presente no EVA e 2,5% de amido [LÁINEZ 2007; ZATTERA 2005; MANO 2003]. O número 6 indicado na Figura 48 corresponde a 7,3% de massa residual proveniente do amido [MANO 2003]. A perda de massa encontrada para o azodicarbonamida é de 5% o que confirma que não ocorreu decomposição do agente espumante durante a 1ª etapa do processo de fabricação da espuma.

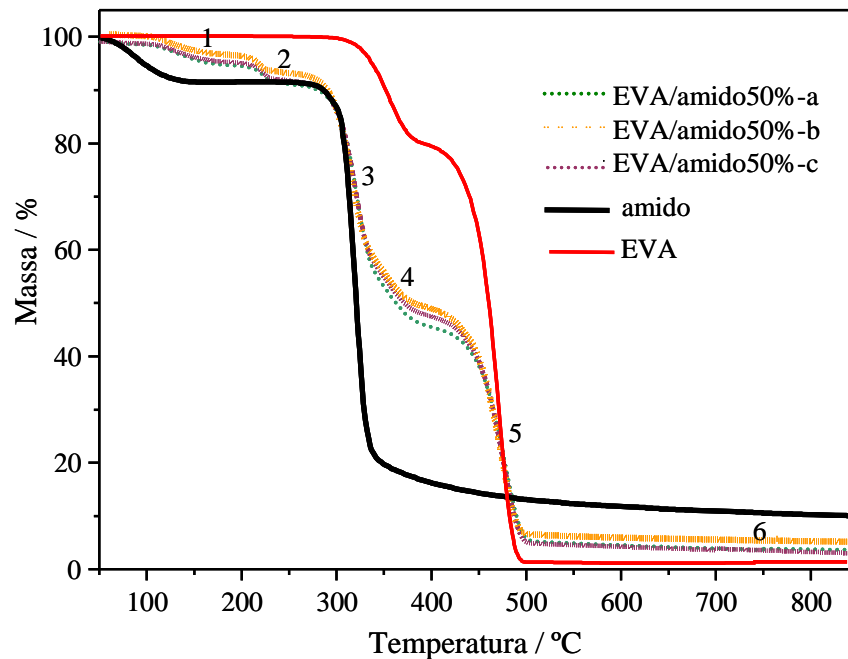


Figura 48: TG do EVA, amido e três amostras (a, b, c) da mescla EVA/amido50%.

## 6.2 - 2ª etapa - Pré-expansão

### a) Densidade

Para um precursor (pré-espuma) ser considerado satisfatório é necessário que em seu interior contenha o mínimo de porosidade possível. Isto garante que todo o gás envolvido no

processo de expansão (3ª etapa) seja um resultado somente da decomposição do agente espumante. Conseqüentemente colabora para uma futura espuma com poros mais homogêneos e bem distribuídos ao longo do volume do material a ser espumado. Com esta preocupação estudou-se a qualidade da compactação dos precursores de EVA, EVA/amido30%, EVA/amido50% e EVA/amido70% através de medidas de densidade. A Figura 49 apresenta a densidade teórica e experimental em  $\text{g/cm}^3$  para cada um dos precursores. A densidade teórica é o cálculo da média ponderada considerando a porcentagem (%) de cada material na mescla e os seguintes valores de densidade para cada material [MARK 1999]:  $\rho_{\text{EVA}} = 0,95\text{g/cm}^3$  e  $\rho_{\text{amido}} = 1,60\text{g/cm}^3$ . Pode-se observar que os valores teóricos, os quais consideram que os materiais nos precursores são completamente compactados, são mais altos do que os valores experimentais. Porém, esta diferença não ultrapassa 7% revelando que os materiais estão bem compactados. Tal diferença pode ser atribuída à presença inevitável de uma pequena quantidade de poros formados nas amostras durante o processo de mesclagem.

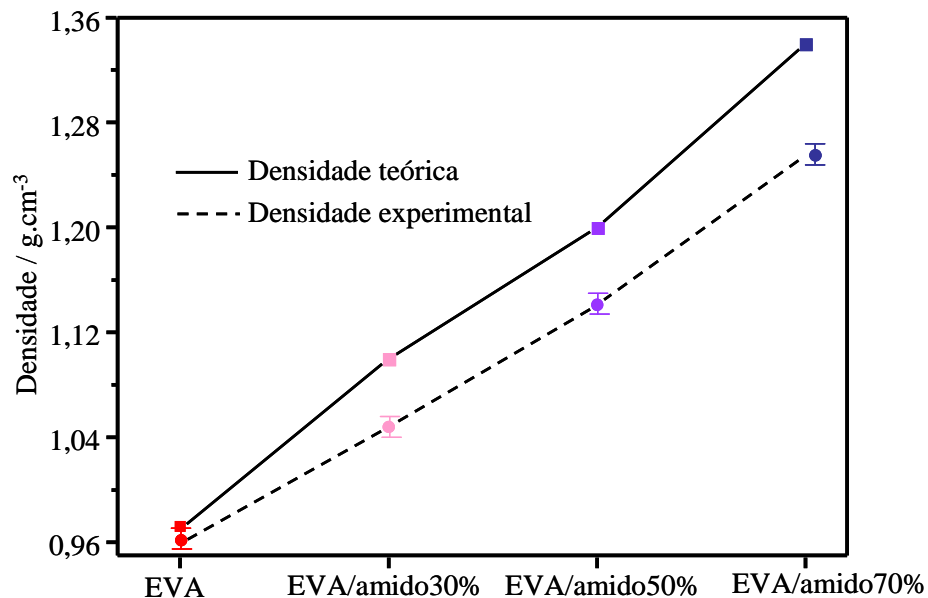


Figura 49: densidade experimental e teórica dos precursores de EVA, EVA/amido30%, EVA/amido50% e EVA/amido70%.

*b) Calorimetria exploratória diferencial (DSC)*

As medidas de DSC para os precursores de EVA, EVA/amido30%, EVA/amido50% e EVA/amido70% foram realizadas com o objetivo de estudar a cristalinidade e a temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), pois o processo de fabricação da amostra e sua história térmica podem influenciar fortemente a temperatura de fusão cristalina de um polímero [CANEVAROLO 2006]. A Figura 50 apresenta os resultados do segundo aquecimento, realizado na seqüência do primeiro aquecimento, o qual visa eliminar a influência do agente espumante. Observou-se que a temperatura de fusão cristalina e a cristalinidade da fase de EVA não mudaram quando o amido foi incluído na formulação. O elevado índice de VA no EVA (28%) resultou em materiais com baixa temperatura de fusão cristalina. Todos os precursores apresentaram um pico endotérmico de fusão cristalina com máximo em torno de 72°C conforme apresenta a Tabela IX. De modo geral, os resultados da porcentagem de cristalinidade do EVA entre 5,5 e 6,1% sugerem uma estrutura bastante amorfa.

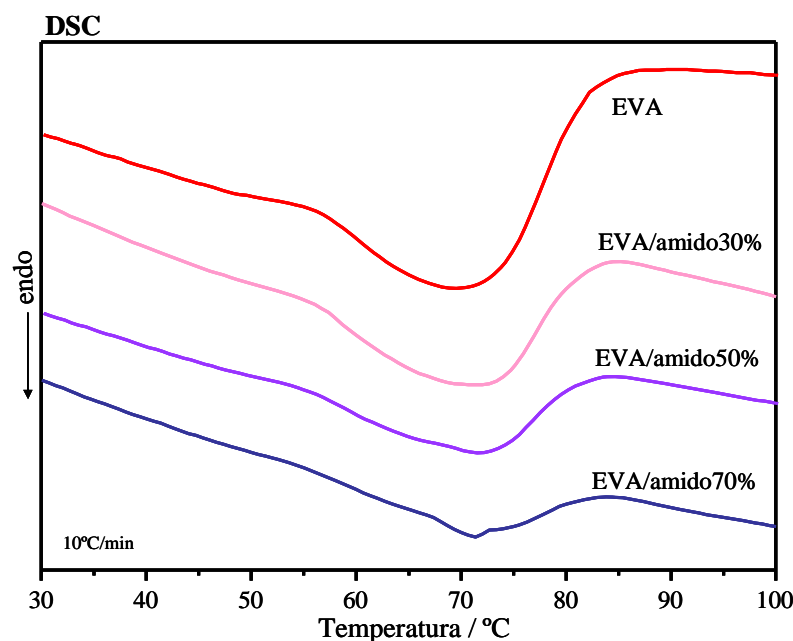


Figura 50: DSC do segundo aquecimento dos precursores de EVA, EVA/amido30%, EVA/amido50% e EVA/amido70%.

*Tabela IX - temperatura de fusão cristalina e grau de cristalinidade para os precursores EVA, EVA/amido30%, EVA/amido50% e EVA/amido70%.*

<b>Proporções</b>	<b>Temperatura de fusão (°C)</b>	<b>Grau de cristalinidade (%)</b>
EVA	71,13	5,79
EVA/amido30%	72,62	6,05
EVA/amido50%	72,12	5,52
EVA/amido70%	72,14	6,1

*c) Dureza*

As propriedades mecânicas da espuma final dependem das propriedades da matriz polimérica e da estrutura celular produzida. Com o objetivo de obter informações sobre o efeito do amido e do azodicarbonamida nas propriedades mecânicas da matriz polimérica, foram realizadas medidas de dureza Shore D seguindo a norma ISO 868:2003 para os precursores de EVA, EVA/amido30%, EVA/amido50% e EVA/amido70% com e sem o azodicarbonamida. Estas comparações são importantes para conhecer melhor as blendas de EVA/amido e verificar a influência do agente espumante na dureza de um precursor. Na fabricação das espumas pode acontecer do agente espumante não ser totalmente evaporado, e seus resíduos podem influenciar nos resultados de dureza das espumas. Conforme apresenta a Figura 51, a presença do agente espumante proporciona em todas as composições de EVA/amido um aumento na dureza dos seus precursores principalmente para o precursor EVA/amido70%. Também se observou que em ambos os casos, com e sem o agente espumante, a adição de amido nos precursores proporcionou um aumento significativo na dureza. Isto indica que o amido agiu como um reforço para o polímero de EVA e, conseqüentemente, aumentando a dureza do precursor. Este comportamento na dureza é esperado por um precursor fabricado a partir de uma mistura física.

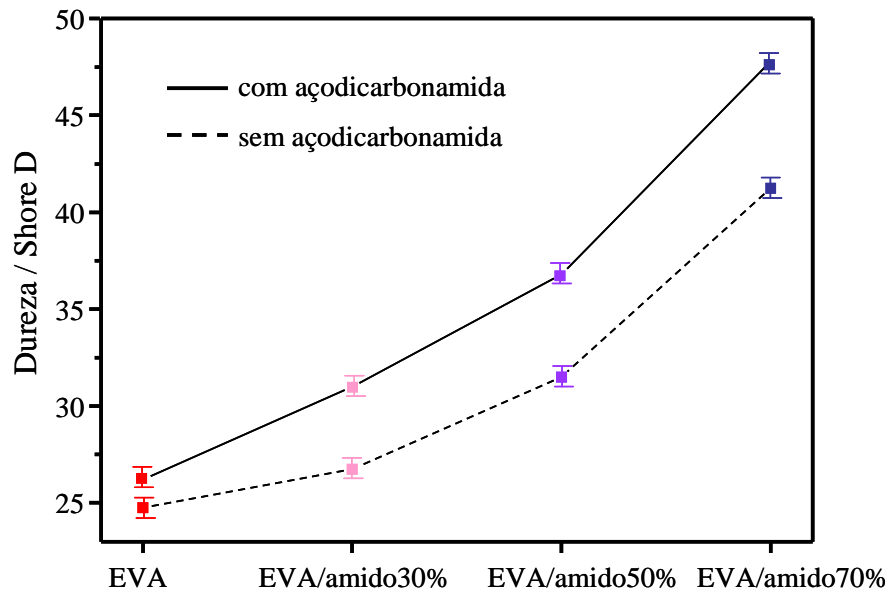


Figura 51: dureza Shore D dos precursores de EVA, EVA/amido30%, EVA/amido50% e EVA/amido70% com e sem azodicarbonamida.

### 6.3 – 3ª etapa - Expansão

#### a) Densidade

As medidas de densidade para as espumas de EVA, EVA/amido30%, EVA/amido50% e EVA/amido70% foram realizadas para determinar o grau de expansão em relação aos precursores. O grau de expansão é calculado através da razão direta entre as densidades do precursor e da espuma. As espumas foram produzidas com grau de expansão entre 1,6 e 1,7; o que corresponde a uma pressão de gás entre 37 e 41% em relação à massa total da espuma a ser produzida. A Figura 52 apresenta os resultados da densidade experimental em função das quatro proporções estudadas. Estas medidas de densidade estão em concordância com as medidas de densidade dos precursores destas respectivas espumas visto que em ambos os casos as densidades dos precursores e das espumas apresentaram crescimento com a porcentagem de amido em sua composição. Como esperado para os materiais produzidos pela evaporação de produtos químicos



como agente espumante [EAVES 2004] observou-se que a redução da densidade em relação ao material precursor está ligada a um aumento significativo no tamanho dos poros.

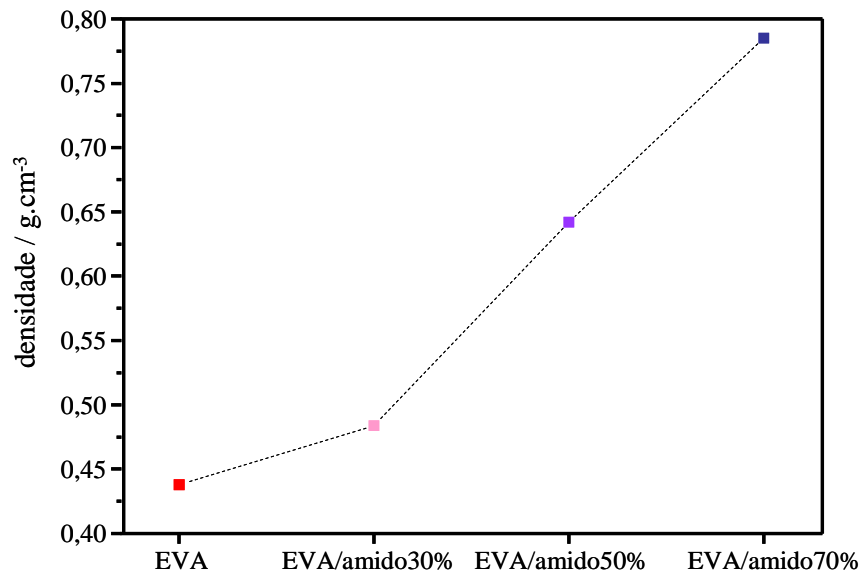


Figura 52: densidade das espumas de EVA, EVA/amido30%, EVA/amido50% e EVA/amido70%.

#### b) Dureza

As medidas de dureza para as espumas foram realizadas no modo Shore A seguindo a norma ISO 868:2003, a qual é adequada para materiais mais macios, com o objetivo de comparar o efeito do amido na dureza das espumas. A Figura 53 apresenta os resultados de dureza para as espumas de EVA, EVA/amido30%, EVA/amido50% e EVA/amido70% e também uma estimativa teórica da dureza para estas espumas. A dureza teórica (H) foi calculada baseando-se na “regra das misturas” (direta e inversa) [ASKELAND 1994] através das equações (1) limite superior (direta) e (2) limite inferior (inversa) onde:  $H_{es}$  = dureza estimada,  $H_{EVA} = 49$  dureza do EVA e  $H_{amido} = 94$  [BERTOLINO 2005],  $V_{EVA}$  = volume do EVA na espuma,  $V_{amido}$  = volume do amido na espuma,  $V_T$  = volume total da espuma.

$$(1) \quad H_{es} = H_{EVA} \left( \frac{V_{EVA}}{V_T} \right) + H_{amido} \left( \frac{V_{amido}}{V_T} \right) \quad (2) \quad \frac{1}{H_{es}} = \frac{\left( \frac{V_{EVA}}{V_T} \right)}{H_{EVA}} + \frac{\left( \frac{V_{amido}}{V_T} \right)}{H_{amido}}$$

Como esperado, de forma similar ao que foi observado para os precursores ocorreu um aumento significativo da dureza à medida que o amido foi adicionado. Os resultados experimentais de dureza das espumas de EVA/amido mostraram que as espumas com 30 e 50% de amido apresentam um comportamento parecido ao comportamento teórico do limite inferior e a com 70% de amido apresenta valores que se aproximam do limite superior da dureza teórica. Este comportamento deve estar relacionado a pouca adesão entre os polímeros EVA/amido para as espumas com 30 e 50% conforme revelado pelas medidas de MEV (item (d) desta seção).

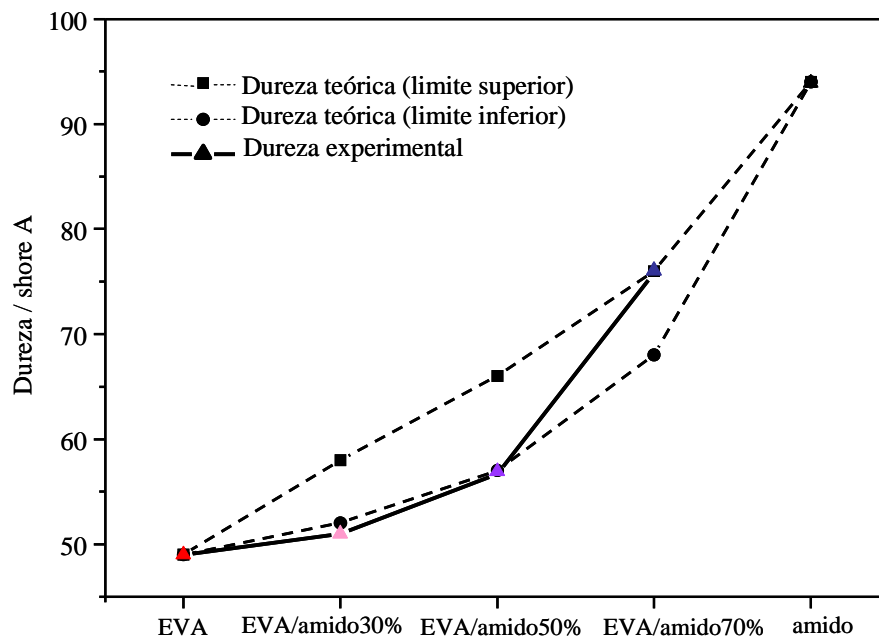


Figura 53: dureza Shore A das espumas de EVA, EVA/amido30%, EVA/amido50% e EVA/amido70%.

### c) Compressão mecânica

Medidas de compressão mecânica foram realizadas para as espumas de EVA, EVA/amido30%, EVA/amido50% e EVA/amido70%. A Figura 54 apresenta a resposta mecânica

para a tensão em três diferentes da tensão (10%, 25% e 50%). Os polímeros de EVA com índice elevado do VA têm propriedades mecânicas elastoméricas e, por esta razão, foram selecionados níveis diferentes da tensão para caracterizar a resposta mecânica. Os resultados são muito similares àquele observado nas medidas da dureza, ou seja, observou-se um aumento significativo da tensão (por compressão) devido ao aumento da quantidade de amido. Este resultado está de acordo com trabalhos que tratam de polímeros não espumados de EVA/amido [MANI 1998; RAMKUMAR 1996]. Em termos gerais, pode-se concluir que o amido aumentou a rigidez da espuma de EVA/amido.

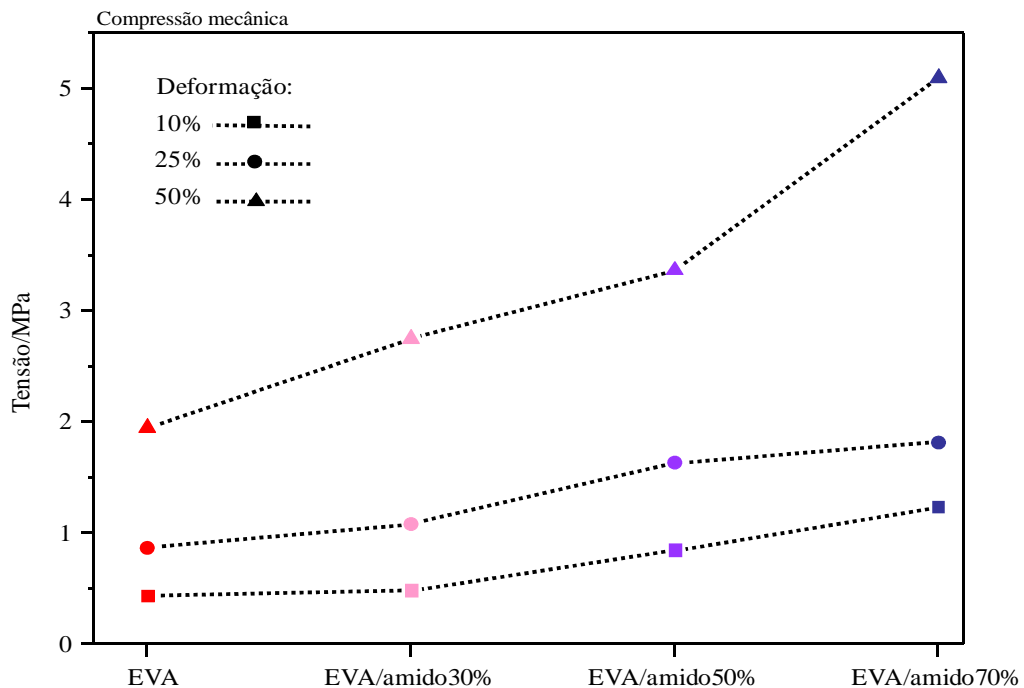
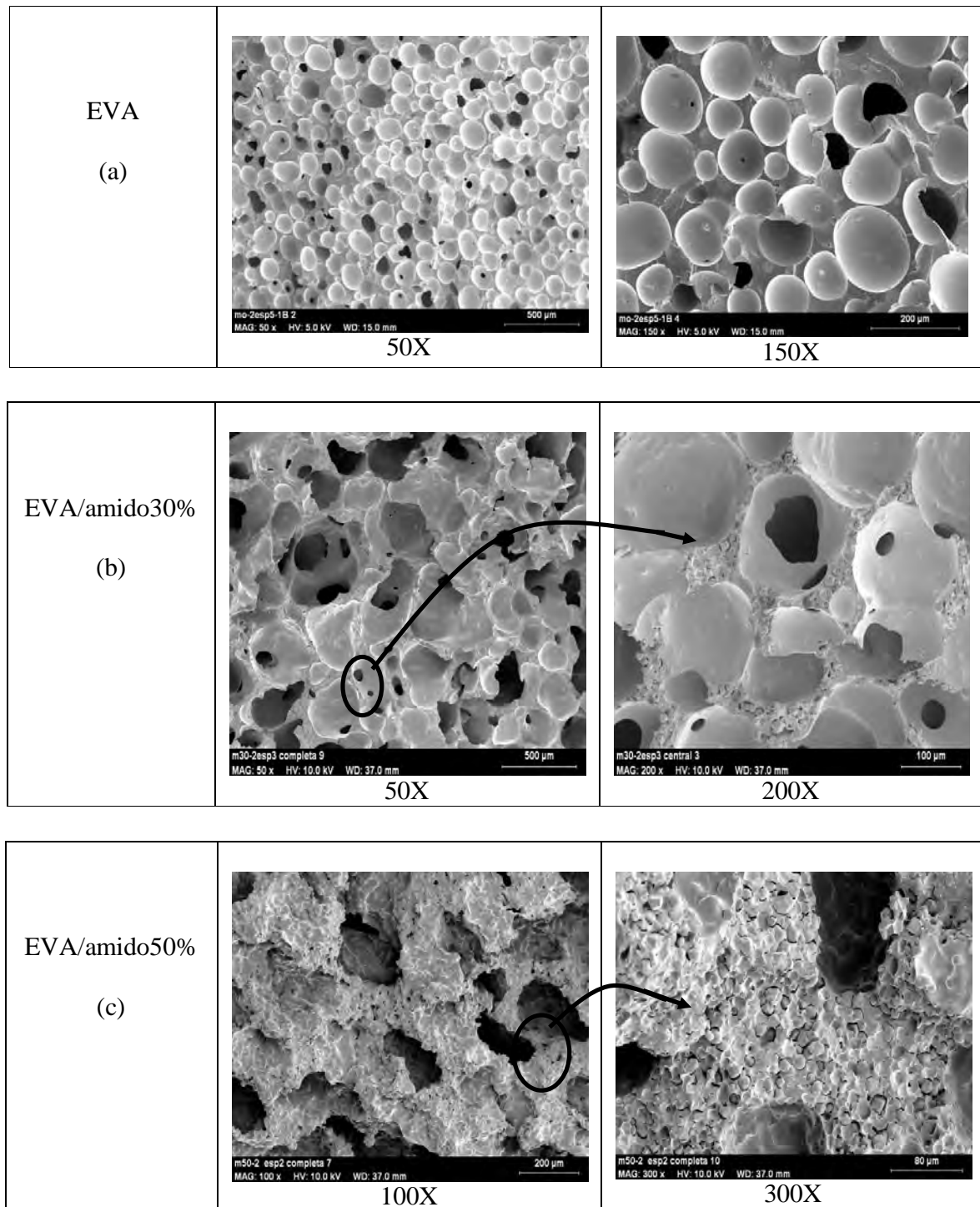


Figura 54: teste de compressão mecânica das espumas de EVA, EVA/amido30%, EVA/amido50% e EVA/amido70%.

#### d) Medidas de MEV

As medidas de MEV foram realizadas com o objetivo principal de comparar a morfologia das espumas ao longo do volume (seção transversal) para as diferentes proporções de amido. A

Figura 55 (a-e) mostra as imagens com diferentes aumentos da secção transversal (obtidas após fratura frágil) do centro das amostras das espumas de EVA, EVA/amido30%, EVA/amido50%, EVA/amido70% e amido em pó.



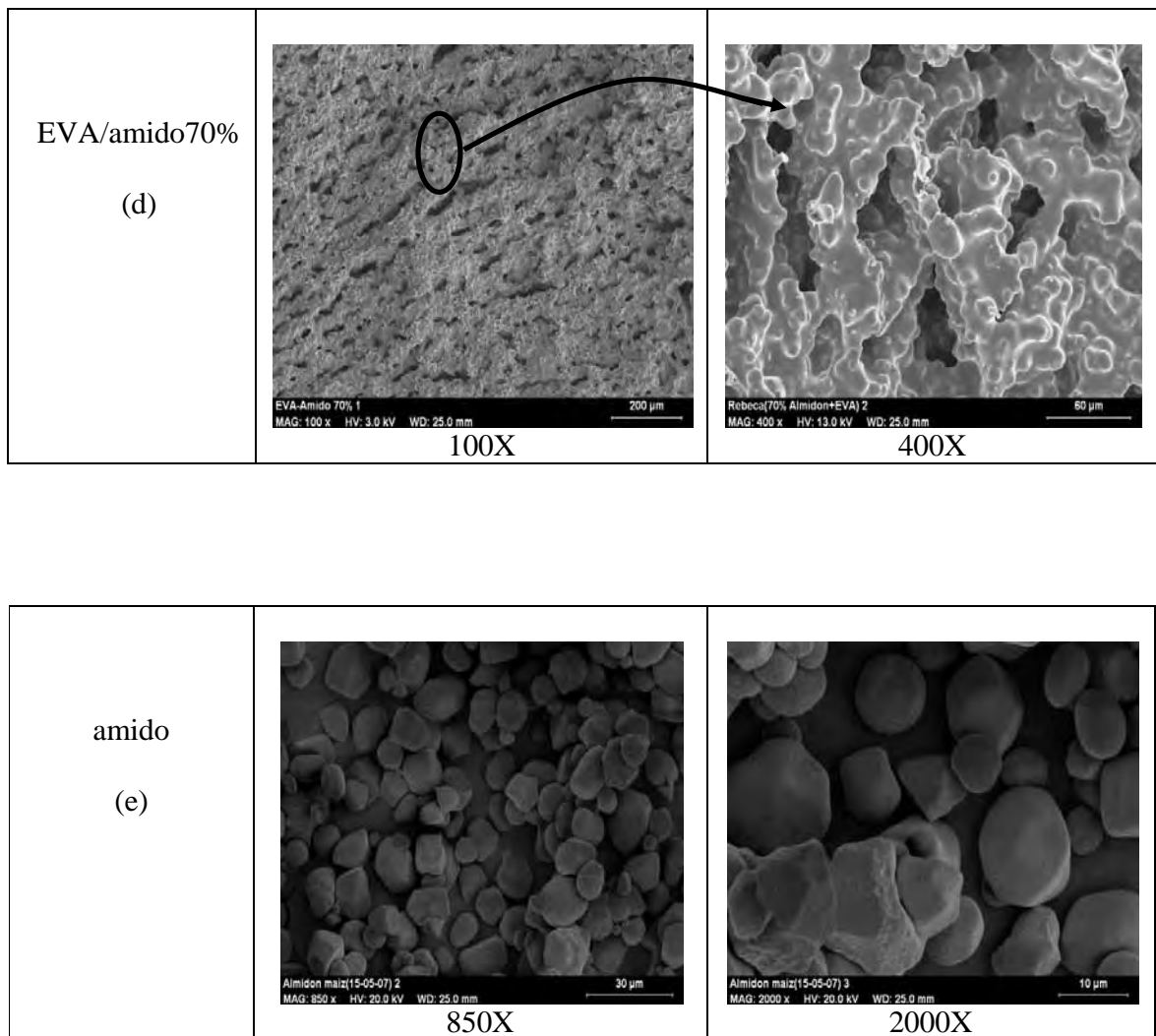


Figura 55: MEV das espumas de (a) EVA, (b) EVA/amido30%, (c) EVA/amido50% (d) EVA/amido70% e (e) amido.

Comparando-se as imagens com aumento de 50x para as espumas de EVA e EVA/amido30% com as de 100x para as espumas de EVA/amido50% e EVA/amido70% pode-se observar que a morfologia se altera com o aumento da quantidade de amido na composição de cada espuma. Nestas imagens observou-se que os poros formados pela espuma de EVA são fechados e com diâmetros de cerca de 150  $\mu\text{m}$  e os poros formados pela espuma EVA/amido30% são classificados como semi-abertos com diâmetro por volta de 330  $\mu\text{m}$ . Os da espuma

EVA/amido50% também são classificados como semi-abertos, porém possuem diâmetro em torno de 150  $\mu\text{m}$  parcialmente intercomunicantes. Finalmente, os poros produzidos pela espuma EVA/amido70% são classificados como inteiramente interconectados com diâmetros em torno de 80  $\mu\text{m}$ .

De modo geral, a adição de amido na fabricação da espuma proporciona uma abertura dos poros e para maiores quantidades de amido parece haver um direcionamento na orientação dos poros e uma redução do seu tamanho. Para compreender este comportamento das diferentes morfologias de acordo com a adição de amido na fabricação das espumas deve-se considerar que o amido está agindo como uma carga de preenchimento (*filler*). Conseqüentemente, a expansão ocorre na fase de EVA e se espera que as propriedades desta fase na temperatura de expansão (180°C) possam mudar consideravelmente a medida que ocorre a adição do amido. Além da modificação na morfologia dos poros pelo fato de se incluir o amido ao EVA (Tabela X), foi observada uma ligeira redução do tamanho dos poros à medida que se adiciona o amido ao EVA. Este comportamento parece estar ligado a um efeito das partículas do amido estarem agindo como agentes nucleantes. Sabe-se [PARK 1991; EAVES 2004] que a adição das partículas a um sistema do polímero/gás permite geralmente uma redução do tamanho dos poros devido a um efeito de nucleação.

Os aumentos de 150x para EVA, 200x para EVA/amido30%, 300x para EVA/amido50%, 400x para EVA/amido70% e 2000x para o amido em pó são imagens ampliadas de suas respectivas imagens anteriores de menor aumento conforme indicado na Figura 55. Um aspecto importante que pode ter uma influência nas propriedades físicas destes materiais é a compatibilidade entre o polímero e o amido [MANI 1998; RAMKUMAR 1996]. Observou-se uma pouca adesão entre os polímeros EVA/amido para as espumas EVA/amido30% e EVA/amido50%, pois as partículas de amido não estão recobertas pelo EVA. Foi possível

observar as partículas de amido nas imagens das espumas de EVA/amido, logo, estas partículas não foram gelatinizadas durante o processo de mesclagem e de pré-expansão, fruto do baixo índice de água durante o processo de fabricação. Daí as partículas de amido estarem agindo como uma carga de enchimento para a matriz polimérica, conforme considerado anteriormente. No entanto, na espuma EVA/amido70% observou-se uma excelente adesão entre o EVA e o amido, sendo todas as partículas recobertas pelo EVA. A razão para esta excelente adesão pode estar relacionada com a elevada quantidade de VA (28%) no copolímero de EVA que aumentou a polaridade das macromoléculas do polímero da matriz. A Tabela X apresenta o tamanho médio e o tipo dos poros das espumas estudadas.

*Tabela X - tamanho médio e o tipo dos poros das espumas de EVA, EVA/amido30%, EVA/amido50% e EVA/amido70%.*

Proporções	Tipo	Tamanho ( $\mu\text{m}$ )
EVA	fechado	150
EVA/amido30%	semi-aberto	330
EVA/amido50%	semi-aberto	200
EVA/amido70%	aberto	80

#### *e) Condutividade térmica*

O estudo da condutividade térmica em espumas, além de levar em conta a estrutura do material, também está relacionado às fases sólida e gasosa que compõem o material [ALMANZA 2000]. Portanto, para estudar a condutividade térmica de espumas é necessário considerar quatro diferentes mecanismos envolvidos: condução térmica através da fase gasosa, condução térmica através da fase sólida do polímero, radiação térmica e quando os poros possuem diâmetros maiores que 4 mm considera-se também a condutividade por convecção dentro dos poros. A

transferência total de calor é dada pela soma dos quatro mecanismos considerados separadamente [ALMANZA 2000; WILLIAM 1983; RODRÍGUEZ-PÉREZ 2002]. Foram realizadas medidas de condutividade térmica para os precursores (com azodicarbonamida) e as espumas de EVA, EVA/amido30%, EVA/amido50% e EVA/amido70% conforme apresenta a Figura 56. De modo geral, a condutividade térmica dos precursores é praticamente o dobro da condutividade térmica apresentada pelas espumas. Nos precursores observou-se que a condutividade cresce de acordo com o aumento da porcentagem de amido, revelando que a condutividade térmica do amido é maior que a do EVA. Porém, no caso das espumas, apesar do amido aumentar a condutividade térmica, não se observa um aumento desta para maiores proporções de amido. Isto pode ser devido à variação na forma, no tamanho e na concentração dos poros em função do aumento da quantidade de amido, revelando que o poro em si seja um parâmetro mais determinante para a condutividade das espumas do que a quantidade de amido.

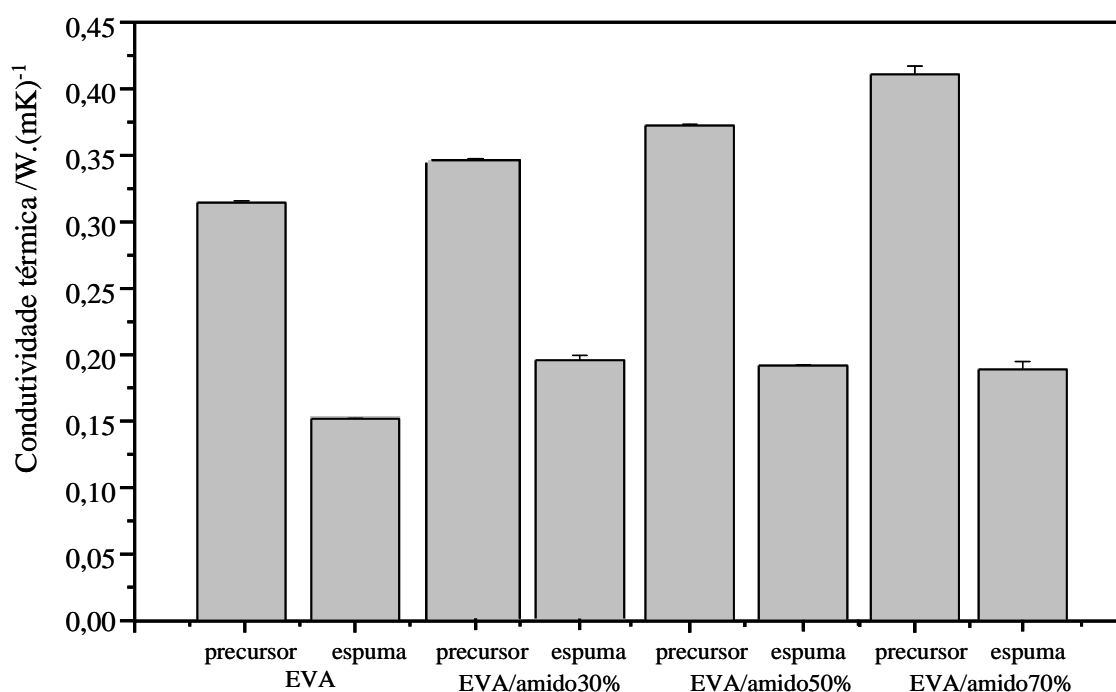


Figura 56: condutividade térmica das espumas de EVA, EVA/amido30%, EVA/amido50% e EVA/amido70%.



## CAPÍTULO VII

### *Conclusões e perspectivas futuras*

Blendas contendo PVDF/amido, P(VDF-TrFE)/amido, PVDF/BN, P(VDF-TrFE)/BN, PVDF/amido/BN, P(VDF-TrFE)/amido/BN foram fabricadas sem a necessidade de solventes tóxicos. Isto foi possível a partir do processamento dos materiais através de prensagem a temperaturas próximas à fusão cristalina do polímero matriz (PVDF ou (PVDF-TrFE)), gerando assim blendas na forma de filmes, estando os polímeros naturais (amido e BN) dispersos na matriz polimérica. A otimização do processo em termos de quantidade de polímero natural a ser incorporada aos polímero sintético, pressão, temperatura e tempo de prensagem foi realizada considerando-se a homogeneidade macroscópica da blenda e suas propriedades mecânicas. Tais filmes foram caracterizados via espectroscopia vibracional (FTIR e Raman), técnicas termomecânicas (TG, DSC e DMA), microscopia (óptica e eletrônica), difração de raios-X, densidade, índice de fluidez, dureza e condutividade térmica.

Os resultados da microscopia eletrônica de varredura (MEV) das blendas revelaram que as blendas com P(VDF-TrFE) apresentam uma melhor adesão física quando comparadas com as blendas com PVDF. Os filmes apresentaram uma morfologia de misturas tipicamente física onde não são morfologicamente homogêneos. As blendas PVDF/amido e P(VDF-TrFE)/amido apresentaram uma matriz com agregados de amido dispersos irregularmente. Já as blendas PVDF/BN, P(VDF-TrFE)/BN, PVDF/amido/BN e P(VDF-TrFE)/amido/BN apresentaram diferenças que convencionou-se como regiões lisas e rugosas. Estes resultados concordam com os da microscopia óptica. A espectroscopia vibracional (FTIR e Raman) destas diferentes regiões (matriz, agregados, lisa e rugosa) revelou que não há interação química entre o polímero matriz (PVDF ou P(VDF-TrFE)) e os polímeros naturais (amido e/ou BN) nos filmes que contêm estes

materiais. As medidas de espectroscopia via espalhamento Raman mostraram que os espectros coletados das blendas PVDF/amido e P(VDF-TrFE)/amido em ambas as regiões (matriz e agregados) apresentam bandas referentes ao polímero matriz e ao amido. Os espectros coletados da região rugosa das blendas contendo BN, apresentaram, muitas bandas relativas ao polímero matriz (PVDF ou P(VDF-TrFE)) e algumas com baixa intensidade relativa atribuídas a BN. Já os espectros coletados nas regiões lisas, além de apresentarem bandas referentes ao polímero matriz, também apresentaram bandas com considerável intensidade relativa atribuídas à BN para as blendas PVDF/BN, P(VDF-TrFE)/BN, e para o caso das blendas PVDF/amido/BN e P(VDF-TrFE)/amido/BN bandas atribuídas à BN e ao amido. O que ocorre é que nas regiões lisas existe uma pior dispersão da BN na matriz polimérica do que na região rugosa, de forma que a quantidade de polímeros naturais (BN e BN/amido) nas regiões lisas é maior, proporcionando o aparecimento das bandas dos polímeros naturais com considerável intensidade relativa.

Os resultados de DMA mostraram que pode ser possível conseguir filmes auto-sustentáveis a partir de polímeros sintético/natural com módulo de elasticidade ( $E'$ ) da ordem de grandeza do osso humano. A variação do valor de  $E'$  em função dos polímeros naturais (BN e/ou amido) no polímero matriz (PVDF ou P(VDF-TrFE)) é consideravelmente grande. Na temperatura de aplicação das blendas como um material biocompatível ( $37^\circ\text{C}$ ) a variação de  $E'$  entre o PVDF e suas blendas é em média de 55% e entre o P(VDF-TrFE) e suas blendas é em média de 40%. O gráfico do módulo de perda ( $E''$ ) do filme de PVDF e suas blendas revelou duas relaxações atribuídas a matriz de PVDF. Isto também foi observado no módulo de perda ( $E''$ ) do filmes de P(VDF-TrFE) e suas blendas, ambas são relatadas na literatura. As medidas de DSC mostraram que mesmo com a presença dos polímeros naturais o comportamento térmico das blendas segue o dos polímeros usados como matriz (PVDF ou P(VDF-TrFE)). A estabilidade

química das blendas estudadas via TG é satisfatória, passando a degradar-se para temperaturas acima de 300°C.

O índice de fluidez revelou que a introdução dos polímeros naturais reduz consideravelmente a fluidez do PVDF e do P(VDF-TrFE). Na dureza das blendas PVDF/amido e P(VDF-TrFE)/amido, observou-se que, na proporção usada neste trabalho a presença do amido interfere discretamente na dureza do PVDF e do P(VDF-TrFE). O mesmo não ocorre com a adição da BN, cuja presença diminui a dureza das blendas. Já para as blendas polímero/amido/BN apresentaram valores intermediários ao das blendas com polímero/BN e polímero/amido. A condutividade térmica dos filmes de polímeros sintético/natural apresentou valores que estão na mesma escala de outros materiais isolantes térmicos. Verificou-se que a BN, apesar de ter uma menor condutividade térmica que os polímeros usados como matriz, não afeta a condutividade térmica das blendas de polímero/BN. Já nas blendas de polímero/amido, a presença do amido melhora a condutividade térmica. Isto sugere que o amido puro possui uma condutividade térmica mais elevada do que os polímeros nestas condições experimentais.

Os resultados dos testes de biocompatibilidade das blendas PVDF/amido/BN, P(VDF-TrFE)/amido e P(VDF-TrFE)/BN realizados implantando-se tais filmes na região subcutânea do dorso de ratos da raça Wistar por períodos de 7, 14, 21, 28, 35, 60 e 100 dias revelaram que estes materiais são biocompatíveis. Tais resultados norteiam novas possibilidades de aplicações na Engenharia Tecidual Óssea, em forma de membrana oclusiva ou material de arcabouço. Os resultados de FTIR e MEV das amostras pós-implantadas (60 e 100 dias de implante) sugerem uma absorção do amido pelo organismo, conforme indicado pelo aumento da quantidade de poros nas amostras implantadas e a diminuição da intensidade relativas das bandas referentes ao amido nos espectros destas amostras. Além disso, os resultados de FTIR mostraram que os polímeros

(matriz) não sofrem alterações químicas significativas em suas estruturas moleculares devido ao implante.

Espumas de EVA/amido em diferentes porcentagens em massa (70/30%, 50/50% e 30/70%) foram fabricadas por prensagem a quente através de três etapas: 1ª reometria (mescla) – 2ª precursor – 3ª espuma. Os resultados da primeira etapa revelaram através dos espectros de FTIR das mesclas que contêm EVA/amido que as mesclas demonstram não haver nenhuma forte interação química entre estes materiais. O índice de fluidez destas mesclas mostrou que o amido utilizado está atuando nas mesclas mais como uma carga do que como um polímero termoplástico, pois a fluidez diminui linearmente com a adição de amido. As curvas de TG da mescla EVA/amido50%, que além de apresentar uma boa estabilidade térmica (a degradação se inicia somente a partir de 300°C) também mostrou que o EVA e o amido estão misturados de forma homogênea. Os resultados da segunda etapa mostraram através das medidas de densidade que os precursores estão bem compactados, pois os resultados experimentais são muito próximos dos experimentais. Os resultados das medidas de DSC revelaram que a cristalinidade do EVA permanece constante mesmo após os processos de reometria e fabricação do precursor. As medidas de dureza mostraram que o amido e o agente espumante proporcionam em todas as composições de EVA/amido um aumento significativo na dureza.

Os resultados da terceira etapa mostraram através das medidas de densidade que as espumas correspondem aos resultados de expansão esperados. A dureza das espumas de EVA/amido mostrou que as espumas com 30 e 50% de amido apresentam um comportamento parecido ao comportamento teórico do limite inferior e a com 70% de amido apresenta valores que se aproximam do limite superior da dureza teórica. Isto pode ser devido a pouca adesão entre os polímeros EVA/amido para as espumas com 30 e 50% conforme revelado pelas medidas de MEV que também revelou que a adição de amido na fabricação da espuma proporciona uma

abertura dos poros e para maiores quantidades de amido parece haver um direcionamento na orientação dos poros e uma redução do seu tamanho. Os resultados de compressão mecânica destas espumas mostraram que a adição de amido ao EVA proporciona um aumento na resistência mecânica quando comparado à do EVA puro.

Finalmente, gostaria de destacar nestes quatro anos de trabalho o aprendizado e/ou aperfeiçoamento do processo de preparação de filmes, do manuseio dos equipamentos, dos princípios e potencialidades de cada técnica. É importante ressaltar também a vivência no laboratório, se deparando com o ambiente da pesquisa acadêmica, aprendendo a trabalhar em grupo, a manusear objetos delicados, produtos químicos, equipamentos de alto custo usados para caracterização dos filmes e interpretação dos resultados. Tal experiência é uma condição fundamental para o bom andamento dos trabalhos que se seguirão. Em continuidade a este trabalho, pretende-se concluir a análise dos testes de estabilidade química em meio biológico das amostras pós-implantadas das blendas PVDF/amido/BN, P(VDF-TrFE)/amido e P(VDF-TrFE)/BN através da análise de laminais histológicas e acompanhar via espalhamento Raman a integridade do material pós-implantado após os períodos de sacrifício de 60 e 100 dias.

## REFERÊNCIAS

APARECIDA, A.H.; GUASTALD, A.C.; FOOK, M.V.L. Desenvolvimento e caracterização de suportes porosos de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) para utilização como biomaterial para reposição e regeneração óssea. **Polímeros ciência e Tecnologia**, São Carlos, v.18, n.4, p.277-280, 2008.

AGOSTINI, D. L. S.; CONSTANTINO, C. J. L.; JOB, A. E. Thermal degradation of both latex and latex cast films forming membranes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.91, p.703-707, 2008.

ALVES, C.M. et al. Modulating Bone Cells Response onto Starch-based Biomaterials by Surface Plasma Treatment and Protein Adsorption, **Biomaterials**, v.28, p.307-315, 2007.

ALVES, M.C.O. **Tese da Angiogênese Estimulada por Membranas de Látex Natural**. 2003. 68f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Pós-Graduação em Física Aplicada a Medicina e a Biologia, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2003.

ALVES, N. **Estudo da Polarização Ferroelétrica no Copolímero de P(VDF-TrFE)**. 1992. 111f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.

AMARAL, I.F. et al. Biomateriais. In: Lima, N.; Mota, M. (Org) **Biotecnologia: Fundamentos e Aplicações**. Lisboa: Lidel – Edições Técnicas; 2003. p. 377-397.

ARAÚJO, M.A.; CUNHA, A.M.; MOTTA, M. Changes in morphology of starch-based prosthetic thermoplastic material during enzymatic degradation. **Journal of biomaterials science : polymer edition**, v.15, n.10, p. 1263-1280, 2004.

ATKINS, P.W. **Físico-Química**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1999. v.2.

BALABANIAN, C.A.C.A. et al. Biocompatibility of natural latex implanted into dental alveolus of rats. **Journal of Oral Science**, v.48, n.4, p.201-205, 2006.

BARBANTI, S. H.; ZAVAGLIA, C. A. C.; DUEK, E. A. R. Polímeros Bioreabsorvíveis na Engenharia de Tecidos (Artigo de revisão). **Polímeros ciência e Tecnologia**, São Carlos, v.15, n.1, p.13-21, 2005.

BASSET, C.A.L. **Biochemistry and Physiology of Bone**, Academic Press, New York 1971.

BAULKWILL, W.J. **Rubber**; Longman: London, 1989.

BOOTH, C.; PRICE, C. **Polymers as Material**; Pergamon press 1989.

BOTELHO, G. et al. Relationship between processing conditions, defects and thermal degradation of poly(vinylidene fluoride) in the  $\beta$ -phase. **Journal of Non Crystalline Solids**, v.354, p. 72-78, 2008.

CALLEGARI, B.; BELANGERO, W.D. Análise da interface formada entre o polifluoreto de vinilideno (piezelétrico e não piezelétrico) e o tecido ósseo de ratos. **Acta Ortopédica Brasileira**, São Paulo, v. 12, n. 3, p. 160-166, jul/set. 2004.

CALLISTER, W.D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002. p. 589.

CAMPOS, J.S.C.; RIBEIRO, A.A.; CARDOSO, C.X. Preparation and characterization of PVDF/ $\text{CaCO}_3$  composites. **Materials Science and Engineering B**, v.136, p.123-128, 2007.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros: Um curso básico para tecnólogos e engenheiros**. 2.ed. São Paulo: Artliber, 2006.

CAO, W.; HENCH, L. L. Bioactive Materials. **Ceramics International**, v.22, p.493-507, 1996.

CAPITÃO, R.C.; GREGÓRIO, R. Jr. Morphology and Phase Transition of High Melt Temperature Crystallized Poly(Vinylidene Fluoride). **Journal of Materials Science**, Norwell, MA - USA, v.35, p.299-306, 2000.

CARVALHO, A.J.F. et al. Thermoplastic starch/natural rubber blends. **Carbohydrate Polymers**. **Carbohydrate Polymers**, v.53, p.95-99, 2003.

CEBE, P.; RUNT, J. P(VDF-TrFE)-layered silicate nanocomposites. Part 1. X-ray scattering and thermal analysis studies. **Polymer**, v.45, n.6, p.1923-1932, 2004.

CONSTANTINO, C.J.L.; DUFF, J.; AROCA, R. Surface enhanced resonance Raman scattering imaging of Langmuir–Blodgett monolayers of bis (benzimidazo) thioperylene. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.57, n.6, p.1249-1259, 2001.

de OLIVEIRA, L.C.S. et al. Evaluation of thermal behavior of latex membranes from genetically improved rubber tree (*Hevea brasiliensis*). **Thermochimica Acta**, v. 445, n.1, p.27-31, 2006.

DEMIRGOZ, D. et al. Chemical modification of starch based biodegradable polymeric blends : effects on water uptake, degradation behaviour and mechanical properties. **Polymer degradation and stability**, v.70, n.2, p.161-170, 2000.

DEMPSTER, D.W. **New concepts in bone remodeling**. San Diego, Academic Press; 1999.

Disponível em <<http://www.conexaomaster.com.br/index.php?pag=noticias&lang=p2517>>  
Acesso em 26 de julho de 2008.

Disponível em: <<http://www.iac.br>>. Acesso em 18 fev. 2008.

DUARTE, L.C. et al. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: Exemplos Brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, Porto Alegre, v.30, n.2, p.3-15, 2003.

FUKADA, E. History and Recent Progress in Piezoelectric Polymers. **IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control**, v.47, n.6 p.1277-1290, 2000.

EAVES, D.E. **Polyolefin foams**. Handbook of polymer foams. Editora: Rapra Technology Limited; 2004.

ELVIRA, C. et al. Starch-based biodegradable hydrogels with potential biomedical applications as drug delivery systems. **Biomaterials**, v.23, n.9, p. 1955-1966, 2002.

ERMOLOVICH, O.A. et al. Biodegradable, oriented, flat starch-filled polypropylene fibres. **Fibre chemistry**, v.38, n.5, p.377-382, 2006.



ESPIGARES, I. et al. New partially degradable and bioactive acrylic bone cements based on starch blends and ceramic fillers. **Biomaterials**, v.23, p.1883-1895, 2002.

EZQUERRA, T.A. et al. Double ferroelectric-to-paraelectric transition in 70/30 vinylidene fluoride-trifluoro ethylene copolymer as revealed by dielectric spectroscopy. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v.32, n.8, p.1449-1455, 1994.

FARIA, R.M.; GUIMARÃES NETO, J.M.; OLIVEIRA Jr., O.N. Thermal studies VDF/TRFE copolymers. **Journal of Physics: D: Applied Physics**, v.27, p.611-615, 1994.

FERRERA, A.L. **Propriedades Vibracionais de Polissacarídeos Naturais**. 2008. 78f. Dissertação (Mestrado em Física) – Ciências exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba 2008.

FRADE, C.A.M. **Úlcera de perna: caracterização clínica e perfil imunohistopatológico da cicatrização na presença da biomembrana de látex natural da seringueira**. 2003. 164f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto. 2003.

FUKADA, E.; TAKAMATSU, T.; YASUDA, I. Callus formation by electret. **Journal Applied Physics Japanese**, Japão, v. 14, n. 12, p. 2079-2080, mai. 1975.

FUKADA, E.; YASUDA, I. On the piezoelectric effect of bone. **Journal Applied Physics Japanese**, Japão, v. 12, n. 10, p. 1158-1162, fev. 1957.

GOMES, M.E.; SALGADO, A.J.; REIS, R.L. **Bone tissue engineering using starch based scaffolds obtained by different methods** Kluwer academic publishers 2002.

GOMES, M.E. et al. Effect of flow perfusion on the osteogenic differentiation of bone marrow stromal cells cultured on starch-based three-dimensional scaffolds. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 67A, n.1, p. 87-95, 2003.

GREGORIO JR, R.; CESTARI, M. Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene Fluoride). **Journal of Polymer Science**, New York, v. 32, p. 859-570, 1994.

HENCH, L.L. **Biomaterials, artificial organs and tissue engineering**, CRC Press, 284p. 2005.

HILL, D. **Design engineering of biomaterials for medical devices**. New York: John Wiley & Sons, 1998.

HUANG, X.; TYAN, L.; TANG, X.Z. Study on morphology behavior of PVDF-based electrolytes. **Journal of Applied Polymer Science**, v.92, n.6, p.3839-3842, 2004.

IGUCHI, C.Y.; dos SANTOS, W.N.; GREGORIO Jr, R. Determination of thermal properties of pyroelectric polymers, copolymers and blends by the laser flash technique. **Polymer Testing**, v.26, n.6, p. 788-792, 2007.

IMBERTY, A. et al. The double-helical nature of the crystalline part of A-starch. **Journal of Molecular Biology**, v.201, p.365–378, 1988.

IOSANOSHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, Padrões e Apresentação dos Resultados em Análise Térmica. **Cerâmica**, São Paulo, v. 26, n. 17, p. 65-74, ago. 1980.

JANE, J. Starch properties, modifications, and applications. **Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry**, v.A32, p.751-757, 1995.

JOB, A.E. **Avaliação da Qualidade do Látex e da Borracha Seca de Seringueira e Preparação de Blenda Condutora com Polianilina**. 2000. 88f. Relatório de Pós-Doutorado Fapesp - Proc. 97/14460-9 - Departamento de Física, Química e Biologia, Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente.

JUNQUEIRA, L.C.; CARNEIRO, J. **Histologia básica**. 10. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2004. p. 488.

KOBAYASHI, M.; TASHIRO, K.; TADOKORO, H. Molecular vibrations of three crystal forms of Poly(vinylidene Fluoride). **Macromolecules**, Germany, v. 8, n. 2, p. 158-171, mar/abr. 1975.

LÁINEZ, M.L.A. **Propiedades térmicas, mecánicas y acústicas de espumas de poliolefinas de celda abierta**. 2007. 187f. Tese (Doutorado em Engenharia de materiais) – Facultad de ciencias, Universidad de Valladolid, Espanha, 2007.

LAMBERT, J.B. et al. **Organic structural spectroscopy**. Toronto: Prentice-Hall, 1998.

LAMBERT, R.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H. S. **Biomateriais - fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2005.

LEE, S.T.; PARK, C.B.; RAMESH, N.S. **Polymeric foams**. Florida: CRC Press Book, 2006.

LINARES, A.; COSTA, J.L. Tensile and dynamic mechanical behaviour of polymer blends based on PVDF. **European Polymer Journal**, Great Britain, v.33, n.4, p. 467-473, fev. 1997.

LOVINGER, A.J. **Developments in crystalline polymers**. London: Applied Science Publisher, 1982.

LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros**: determinação de peso molecular e análise térmica. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2001. p.366.

MALAFAYA, P.B. et al. Porous starch-based drug delivery systems processed by a microwave route. **Journal Biomaterials Science-polymers**, v.12, n.11, p. 1227-1241, 2001.

MANI, R.; BHATTACHARYA, M. Properties of injection moulded starch/synthetic polymer blends—III. Effect of amylopectin to amylose ratio in starch. **European Polymer Journal**, v.34, n.10, p.1467-1475, 1998.

MANO, J.F.; KONIAROVA, D.; REIS, R.L. Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v.14,n.2, p.127-135, 2003.

MANO, J.F.; REIS, R.L.; CUNHA, A.M. **Dynamic mechanical analysis in polymers for medical applications**. Kluwer academic publishers 2002.

MANO, J.F.; REIS, R.L.; CUNHA, A.M. Effects of moisture and degradation time over the mechanical dynamical performance of starch-based biomaterials. **Journal of Applied Polymer Science**, v.78, n.13, p.2345-2357, 2000.

MANO, E.B.; MENDES, L.C. **Introdução a polímeros**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.

MANO, J.F.; REIS, R.L. Viscoelastic monitoring of starch-based biomaterials in simulated physiological conditions. **Materials Science and Engineering A**, v.370(1-2), p.321-325 2004.

MARIOLANI, J.R.L.; BELANGERO W.D.; ARRUDA, A.C.F. Proposta Interfacial Provocada pelas Interações Biológicas e Mecânicas entre Materiais de Implante e Tecido Receptor. **Acta Ortopédica Brasileira**, São Paulo, v.1, n. 2, p. 48 - 53, jul. 1993.

MARK, E.J. **Polymer data handbook**. Cincinnati: Oxford University Press, 1999.

MARKS, Jr. S.C.; ODGREN, P.R. **Principles of bone biology**. San Diego: Academic Press, 2002.

MCCREERY, R.L. **Raman spectroscopy for chemical analysis**. Toronto: Wiley-Interscience, 2000.

MENDES, S.C. et al. Evaluation of two biodegradable polymeric systems as substrates for bone tissue engineering. **Tissue Engineering**, v.9, n.1, p.S91-101, 2003.

MENESES, J.; CORRALES, C.M.; VALENCIA, M. Síntesis y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. *Revista EIA* v.8, p.57-67, 2007.

MORANCHO, J.M. et al. Calorimetric and thermogravimetric studies of UV-irradiated polypropilene/starch-based materials aged in soil. **Polymer degradation and stability**, v.91, n.1, p.44-51, 2006.

MRUÉ, F. **Neoformação tecidual induzida por biomembrana de látex natural com polilisina. aplicabilidade na neoformação esofágica e da parede abdominal. Estudo experimental em cães**. 2000. Tese (Doutorado) - Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto. 2000.

MRUÉ, F. **Substituição do esôfago cervical por prótese biossintética de látex - estudo experimental em cães**. 1996. Dissertação (mestrado) - Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto. 1996.

NALWA, H.S. Recent Developments in Ferroelectric Polymers. **Journal of Macromolecular Science –Part C: Reviews in Macromolecular. Chemistry and Physics**, v.31, n.4, p.341–432, 1991.

NALWA, H.S. **Ferroelectric polymers: chemistry, physics and applications**. New York: Marcel Dekker, 1995. p. 895.

NEVES JUNIOR, W.P. et al. Influence of fabrication process on the final properties of natural-rubber latex tubes for vascular prosthesis. **Brazilian Journal of Physics**, v.36 n.2B, p.586-591, 2006.

NUSSENZVEIG, H.M. **Curso de física básica**. Rio de Janeiro: Edgard Blücher, 2002. v. 4.

OLIVEIRA, A.L. et al. Tailoring the Bioactivity of Natural Origin Inorganic – Polymeric Based Systems., The 15th International Symposium on Ceramics in Medicine – Bioceramics 15, Sydney, Australia, December, 2002. Eds., Besim Ben-Nissan, Doron Sher, William Walsh, in Bioceramics 15, Key-Engineering Materials, Vol. 240-242, Trans Tec. Publications, Zurique, (2003), 111-142.

PARK, C.P. **Handbook of polyolefin foams and foams technology**. Munich. Editora Hanser 1991.

PARK, J.W. et al. Biodegradable polymer blends of Poly(L-lactic acid) and gelatinized starch. **Polymer Engineering Science**, v.40, n.12, p. 2539-2550, 2000.

PAULO, N.M. et al. Membrana de látex da seringueira (hevea brasiliensis), com e sem polilisina a 0,1% e tela de marlex na reconstrução de defeitos iatrogênicos da parede abdominal de ratos. **Acta Cirúrgica Brasileira**, São Paulo, v. 20, n. 4, p. 305-310, 2005.

PIZA, M.A. et al. Interaction Mechanism of Poly(o-ethoxyaniline) and Collagen Blends. **Polymer** (Guildford), v.44, p.5663-5670, 2003.

PLOSS, B. Influence of poling and annealing on the nonlinear dielectricpermittivity of PVDF-TRFE copolymers. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v.5, n.1, p.91-95, 1998.

PLOSS, B.; PLOSS, B. Dielectric nonlinearity of PVDF–TrFE copolymer. **Polymer**, v.41, p.6087-6093, 2000.

PURI, R.R.; COLLINGTON, K.T. The Production of Cellular Crosslinked Polyolefins. II. The Injection Moulding and Press Moulding Techniques. **Cellular Polymers** v.7, n.3, p.219-231. 1988a.

RABELO, E.R. et al. Emprego do compósito látex, polimida e polilisina a 01% na correção cirúrgica de hérnias umbilicais recidivantes em bovinos leiteiros. **Acta Scientiae**, v.33, n.2, p.169–175, 2005.

RAMKUMAR, D. et al. Properties of injection moulded starch/synthetic polymer blends - I. Effect of processing parameters on physical properties. **European Polymer Journal**, v.32, n.8, p.999-1010, 1996.

REIS, R.L.; CUNHA, A.M. New degradable load-bearing biomaterials based on reinforced thermoplastic starch incorporating blends. **Journal of applied medical polymers**, v.4, n.1, p.1-5, 2000.

RODRIGUES-PEREZ, M.A. Polyolefin Foams: Production, Structure, Properties, and Applications. **Advances in Polymer Science**, v.184, p.97-126, 2005.

RODRIGUEZ-PEREZ, M.A.; ÁLVAREZ-LAINEZ, M.; de SAJA, J.A. Microstructure and physical properties of open-cell polyolefin foams. **Journal of Applied Polymer Science**, v.114, n.2, p.1176 – 1186, 2009.

ROSA, D.S.; GUEDES, C.G.F.; CARVALHO, C.L. Processing and thermal, mechanical and morphological characterization of post-consumer polyolefins/thermoplastic starch blends **Journal of Materials Science** v.42, n.2, p.551-557, 2007.

SAIZ, E. et al. Preparation of porous hydroxyapatite scaffolds. **Materials Science & Engineering C**, v.27, p.546-550, 2007.

SALGADO, A. J. et al. Preliminary study on the adhesion and proliferation of human osteoblasts on starch-based scaffolds. **Materials Science & Engineering C**, v.20, p.27-33, 2002.

SAMRAN, J. et al. Spectroscopic study of di-Imide hydrogenation of natural rubber. **Macromolecular Symposia**, v.216, n.1, p. 131-144, 2004.

SECANDAS, V.; LANCEROS-MÉNDEZ, S.; MANO, J.F. Thermal characterization of a vinylidene fluoride-trifluorethylene (75–25) (%mol) copolymer film. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.352, p.5376-5381, 2006.

SENNA, M.M. et al. Biodegradation of low-density polyethylene/thermoplastic starch foams before and after electron beam irradiation. **Journal of Applied Polymer Science** v.106, n.5, p.3273-3281, 2007.

SHYU, H.; SHYU, Y. **EVA-based foamable composition and process for making biodegradable EVA foam**. Patent n° US006201032B1 (2001).

SHONAIKE, G.O.; SIMON, G.P. **Introduction a compatibilization of polymer blends**. Massachusetts: Lowell, Lowell, University of Massachusetts, 1999.

SILAS, E.G. Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials. **Review of Scientific Instruments**, v.62, p.797-804, 1991.

SIMÕES, R.D. et al. Phase transition in poly(fluoride vinylidene) investigated with micro-raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy** v. 36, p.1118-1123, 2005.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. p. 836.

STEVENS, A.; LOWE, J. **Histologia humana**. 2. ed. Barcelona: Manole, 2001. p. 408.

TUREG, S.L. **Ortopedia: princípios e sua aplicação**. Flórida: Manole, 1991. v.1.

WANG, T.T.; HERBERT, J.M.; GLASS, A.M. **The application ferroelectric polymers**. London: Blackie e Son Ltd. 1988.

YASUDA, I. Study of bone dynamics. **Journal of Bone and Joint Surgery-American**, New York, v. 40, n. 1, p. 227, set. 1958.

YOSHIDA, H. et al. Structure and physicochemical properties of straches from kidney bean seeds at immature, premature and mature stages of development. **Carbohydrate Research**, v.338, p.463-469, 2003.

XU, C. et al. Biocompatibility evaluation of N,O-hexanoyl chitosan as a biodegradable hydrophobic polycation for controlled drug release. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v.19, n.6, p.2525-2532, 2008.

ZATTERA, A.J. et al. Caracterização de Resíduos de Copolímeros de Etileno-Acetato de Vinila – EVA. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.15, n.1, p.73-78, 2005.

ZHOU, X. Et al. Miscibility behavior of ethylene/vinyl acetate and C5 petroleum resin by FTIR imaging. **Analytical Sciences**, v.23, p.877-880, 2007.

ZUCHOWSKA, D.; STELLER, R.; MEISSNER, W. Polymer composites susceptible to biodegradation. **Polimery**, v.52, p.524-531, 2007.



# **Anexo I**

O estudo da Biocompatibilidade de membranas dos compostos de Polifluoreto de Vinilideno (PVDF) e Trifluoroetileno (TrFE), agregados ao Látex Natural e ao Amido foi realizado por alunos e docente da Universidade Sagrado Coração – USC em Bauru/ SP. O modelo de experimentação adotado foi o teste “*in vivo*”, tendo como cobaia os ratos da raça Wistar, cedidos pelo Biotério da USC. O projeto foi submetido à avaliação pelo Comitê de Ética em Pesquisa da Universidade do Sagrado Coração, sob o protocolo 112/08, e foi considerado aprovado.

Os biomateriais que foram testados seguem a descrição abaixo:

Membrana 1: constituído de PVDF, amido e látex natural

Membrana 2: constituído de P(VDF-TrFE) e látex natural

Membrana 3: constituído de P(VDF-TrFE) e amido.

Foram utilizados 15 ratos, machos, da raça Wistar, com peso de aproximadamente 300g, divididos em 5 grupos: Grupo A, B, C, D e E, descritos na tabela 1, a seguir.

**Tabela 1:** Descrição dos Grupos de animais

<b>Grupo</b>	<b>Número de Animais</b>	<b>Período de Preservação</b>
A	3	7 dias
B	3	14 dias
C	3	21 dias
D	3	28 dias
E	3	35 dias

As cirurgias de implante do biomaterial foram realizadas no biotério da Universidade do Sagrado Coração, com a ajuda de pessoal especializado. Os animais foram submetidos à medicação pré-anestésica com Atropina numa dose de 0,1ml por animal, intraperitoneal e, em seguida, anestesia geral através da injeção de cloridrato de Cetamina e Xilasina, associados numa relação de 1:1, com dose de 0,1 ml/100g de peso corpóreo. Em seguida, foi realizada a tricotomia na região dorsal e a assepsia com PVPI (polivinilpiloridona) tópico.

Assim, após a montagem dos campos estéreis, em cada animal, foram realizada 6 incisões de aproximadamente 0,5cm, seguida de divulsão com tesoura cirúrgica reta, subcutâneas no dorso do animal. Em cada animal foram implantadas duas frações de cada biomaterial, ao qual tomamos o cuidado de não repetir a localização dentro mesmo grupo, e assim descartamos a possível influência da localização do implante nos resultados. Os animais receberam os materiais a serem testadas no subcutâneo do dorso com auxílio de uma pinça clínica. A seguir, foi realizada a sutura do tecido, com fio de sutura seda 4.0. Através deste procedimento são geradas 6 amostras (n=6) para cada material implantado por período de observação.

Após o implante os animais permaneceram no Biotério da universidade, recebendo dieta balanceada, padrão do Biotério e água *ad libitum*, mantidos nos períodos de preservação pré-determinados. Após os períodos de preservação, descritos na tabela 1, os animais foram eutanasiados com superdosagem de anestésico geral (Ketamin®). Para a coleta das peças, primeiramente foi realizada a tricotomia da região do dorso e, em seguida, remoção da peça com tesoura cirúrgica reta. Subseqüentemente as peças fixadas em formol a 10% e, nessa ocasião, foi realizada a análise macroscópica das peças colhidas. A seguir, procederam-se os preparos histológicos convencionais, seguido de procedimentos de histotécnica e inclusão em parafina. Os cortes microscópicos foram obtidos no sentido longitudinal com seis micrômetros de espessura e corados pelos métodos da hematoxilina/eosina (HE) e Tricômico Masson.

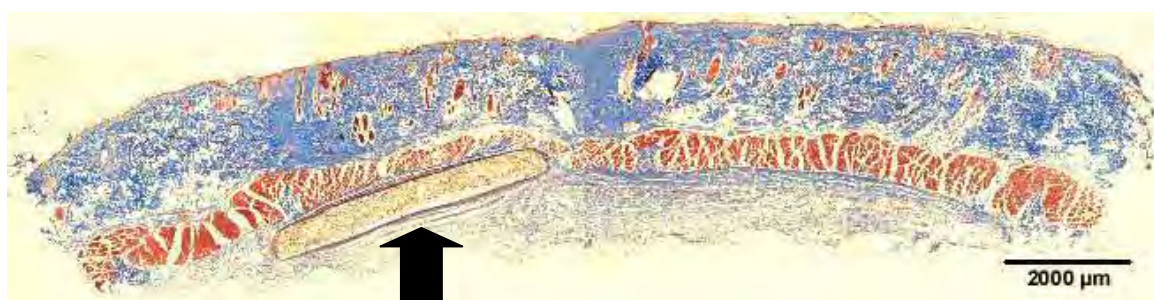
A análise microscópica foi realizada no Laboratório de Análises Clínicas da Universidade do Sagrado Coração, com a utilização de Fotomicroscópio Nikon e utilização do Software Image Pro-Plus, do Laboratório de Biologia Molecular, para a análise qualitativa e quantitativa do padrão de resposta tecidual frente ao implante. Nesta análise avaliou-se o padrão inflamatório(VAN MINNEN et al, 2005), a partir da quantificação de células inflamatórias, utilizando-se o software Image Pró Plus. Para cada lâmina do material implantado, foram selecionadas 6 regiões na interface entre os tecidos e o material, totalizando em 36 imagens para cada material implantado por período, totalizando em 180 imagens para cada material. Na contagem, as células inflamatórias foram agrupadas em:

- POLIMORFONUCLEARES

- MONONUCLEARES

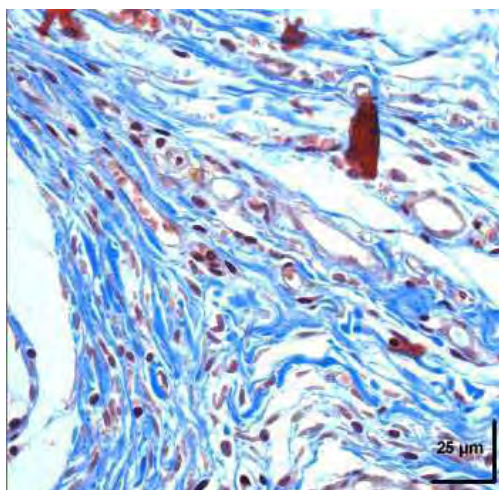
- CÉLULAS GIGANTES

Para exemplificação do processo adotado, a figura 1 mostra uma fotomicrografia da região do implante, contendo o material e os tecidos adjacentes, cujos componentes celulares foram analisados.

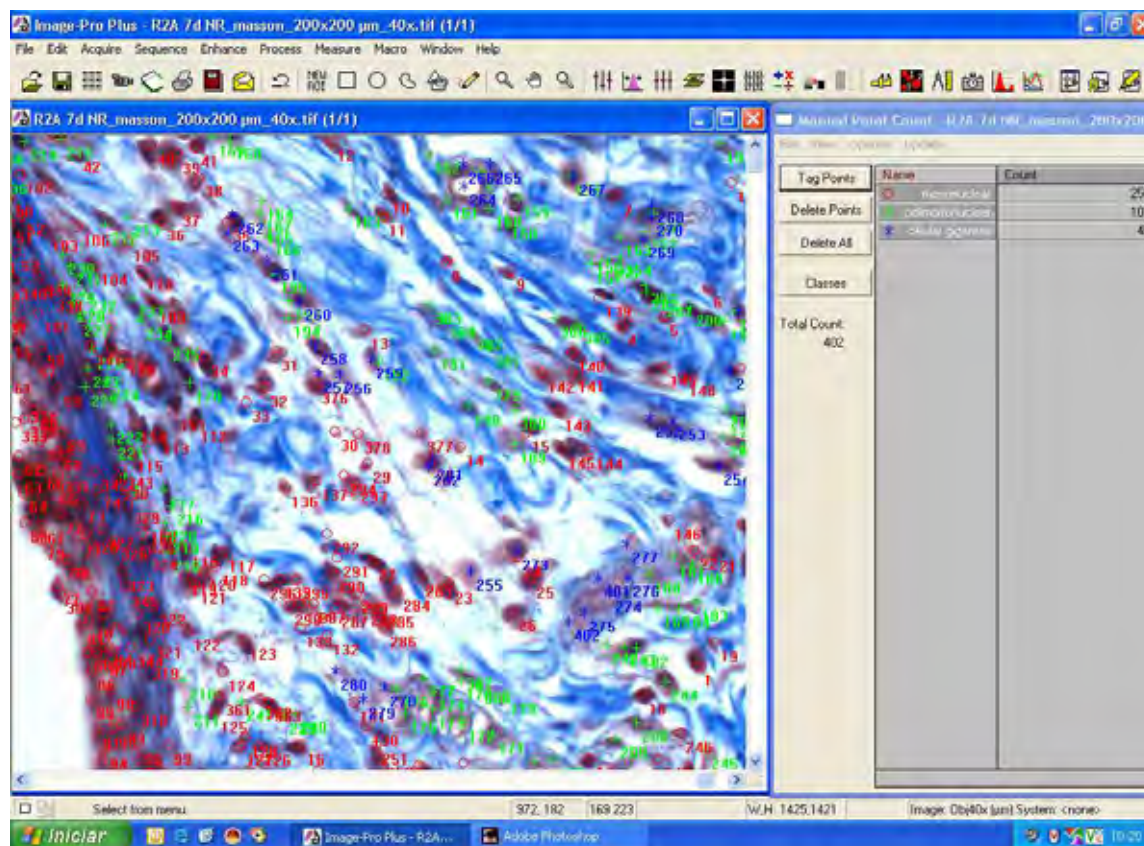


**Figura 1**- Fotomicrografia da região do implante, demonstrando o biomaterial implantado P(VDF-TrFE) (indicado pela seta) e tecidos adjacentes. Coloração tricômico de masson, aumento 2X.

Ainda a cargo de exemplificação da metodologia para obtenção dos resultados, a Figura 2, a seguir, demonstra uma imagem ampliada da região de tecido adjacente ao implante e a Figura 3, um dos recursos do Software Image Pró-Plus que está sendo empregado para contagem de células por unidade de área em uma imagem com magnificação de 40X.



**Figura 2** – Fotomicrografia da região do implante do biomaterial P(VDF-TrFE)/Amido 35 dias após cirurgia. Coloração Tricômico de masson, aumento 40X.



**Figura 3-** Recurso do Software Image Pró-Plus utilizado para contagem das células mononucleares, polimorfonucleares e células gigantes.

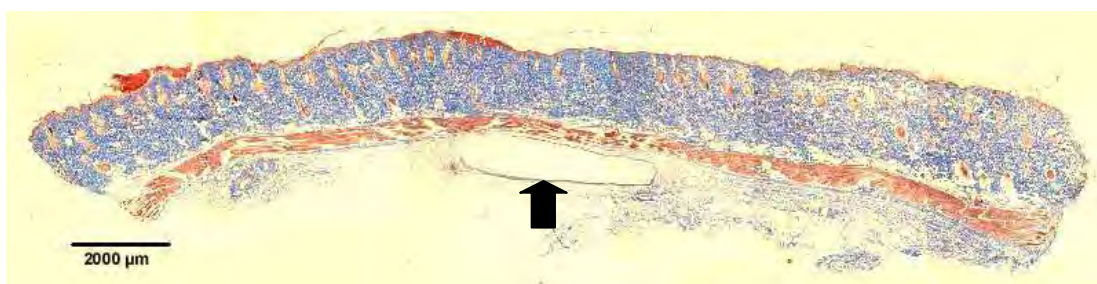
Após esta análise, os dados obtidos foram submetidos à análise estatística, utilizando-se o teste Kruskal Wallis para a comparação entre as medianas.

## Resultados e Discussão

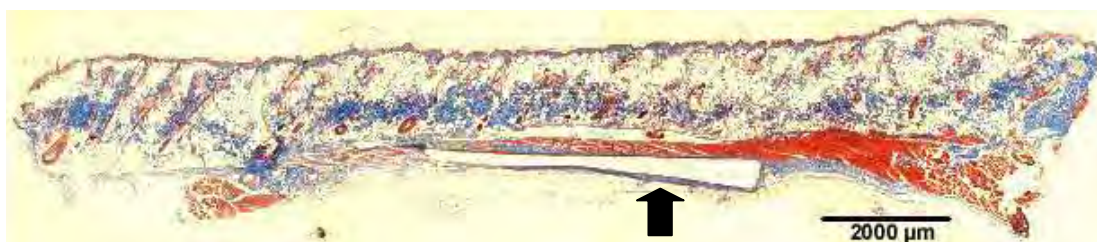
### **P(VDF –TrFE)/Amido**

No grupo de 7 dias (Figura 4), observam-se feixes paralelos de fibras colágenas circundando a membrana, apresentando moderado infiltrado inflamatório mononuclear. Nas áreas mais distantes, nota-se tecido conjuntivo frouxo e tecido muscular esquelético. Aos 14 dias (Figura 5) nota-se tecido conjuntivo fibroso organizado, em contato com o material, apresentando discreto infiltrado inflamatório mononuclear difuso. Padrão similar foi observado aos 21 dias (Figura 6), com diminuição do infiltrado inflamatório, destacando-se a presença de eventuais

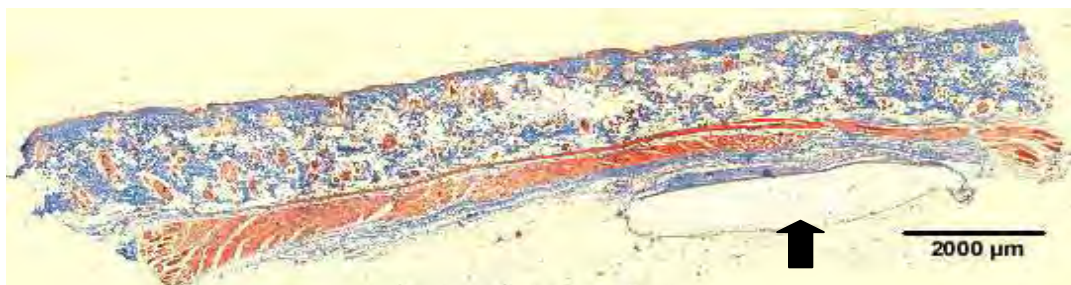
células gigantes multinucleadas em associação à membrana. Aos 28 dias (Figura 7), o tecido conjuntivo apresenta maior vascularização próxima ao material. No período de 35 dias (Figura 8), a membrana apresenta-se circundada por tecido conjuntivo fibroso maduro apresentando fibras colágenas paralelas entre si, configurando padrão capsular.



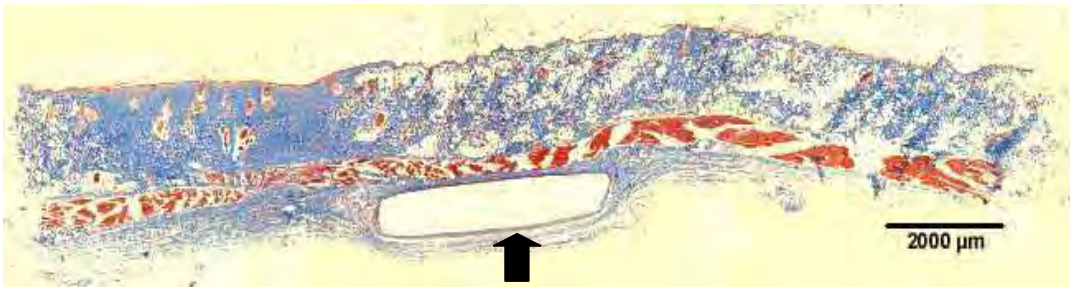
**Figura 4** - Fotomicrografia da região do implante – Período 7 dias, demonstrando o biomaterial implantado P(VDF-TrFE)/Amido (indicado pela seta) e tecidos adjacentes. Coloração tricômico de masson, aumento 2X.



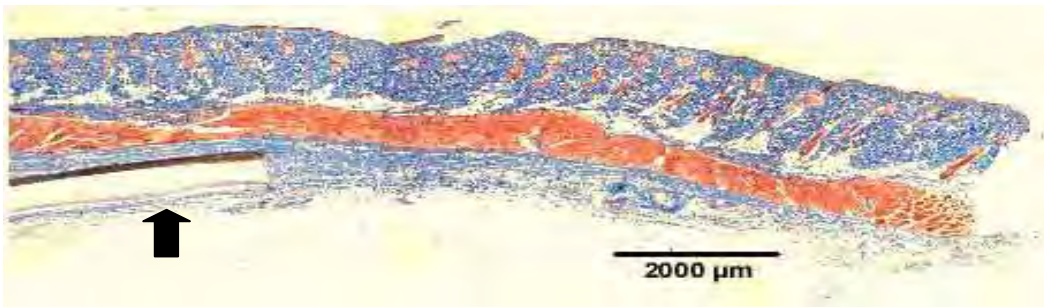
**Figura 5** - Fotomicrografia da região do implante – Período 14 dias, demonstrando o biomaterial implantado P(VDF-TrFE)/Amido (indicado pela seta) e tecidos adjacentes. Coloração tricômico de masson, aumento 2X.



**Figura 6** - Fotomicrografia da região do implante – Período 21 dias, demonstrando o biomaterial implantado P(VDF-TrFE)/Amido (indicado pela seta) e tecidos adjacentes. Coloração tricômico de masson, aumento 2X.



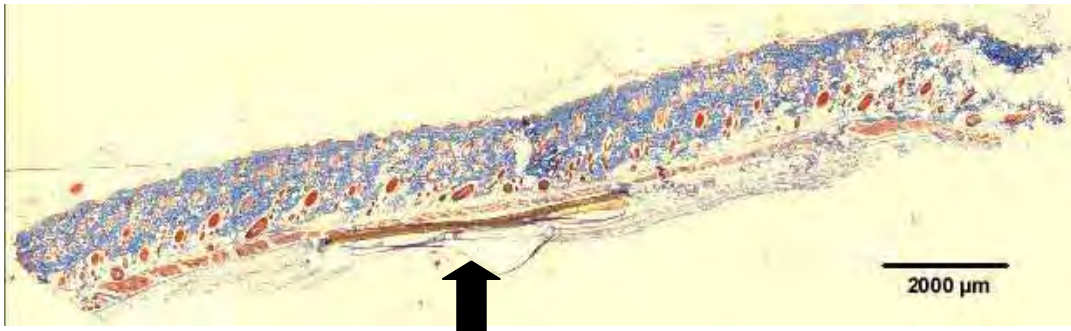
**Figura 7** - Fotomicrografia da região do implante – Período 28 dias, demonstrando o biomaterial implantado P(VDF-TrFE)/Amido (indicado pela seta) e tecidos adjacentes. Coloração tricômica de masson, aumento 2X.



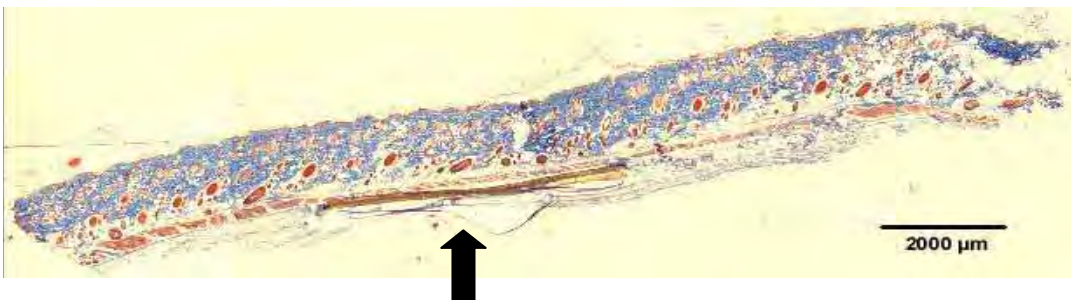
**Figura 8** - Fotomicrografia da região do implante – Período 35 dias, demonstrando o biomaterial implantado P(VDF-TrFE)/Amido (indicado pela seta) e tecidos adjacentes. Coloração tricômica de masson, aumento 2X.

#### **P(VDF- TrFE)/ NR (Látex Natural)**

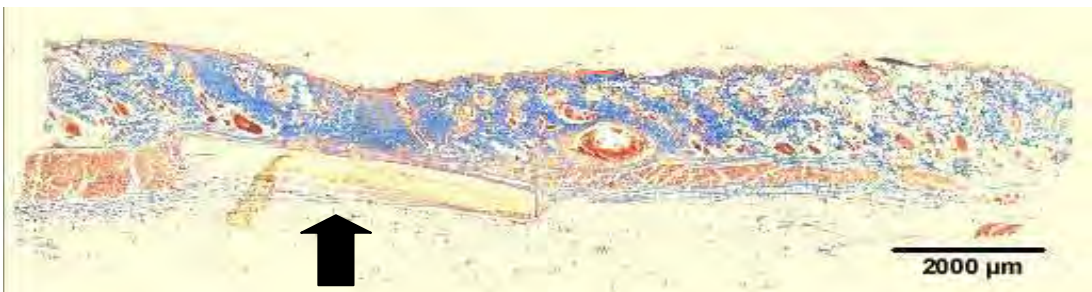
Aos 7 dias (Figura 9), observa-se a membrana circundada por tecido de granulação, apresentando moderado infiltrado inflamatório mononuclear. Discreta reação tipo corpo estranho é visualizada, pela presença de células gigante multinucleadas. Aos 14 dias (Figura 10), já nota-se organização do tecido conjuntivo, apresentando fibras colágenas dispostas paralelamente entre si e eventuais leucócitos mononucleares. Os grupos de 21 e 28 dias (Figuras 11 e 12 respectivamente) apresentam padrão similar ao período de 14 dias, com presença mais evidente de células gigantes multinucleadas tipo corpo estranho em contato com a membrana. Após 35 dias (Figura 13), observa-se encapsulamento da membrana por tecido conjuntivo fibroso apresentando moderado infiltrado mononuclear.



**Figura 9** - Fotomicrografia da região do implante – Período 7 dias, demonstrando o biomaterial implantado P(VDF-TrFE)/ NR (Látex Natural) (indicado pela seta) e tecidos adjacentes. Coloração tricômico de masson, aumento 2X.

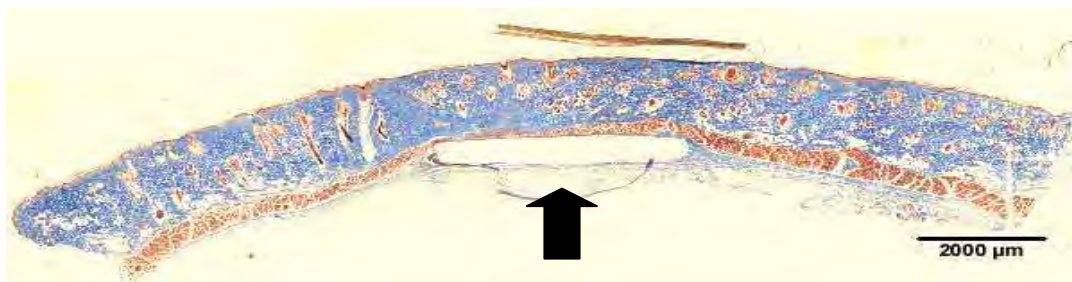


**Figura 10** - Fotomicrografia da região do implante – Período 14 dias, demonstrando o biomaterial implantado P(VDF-TrFE)/ NR (Látex Natural) (indicado pela seta) e tecidos adjacentes. Coloração tricômico de masson, aumento 2X.

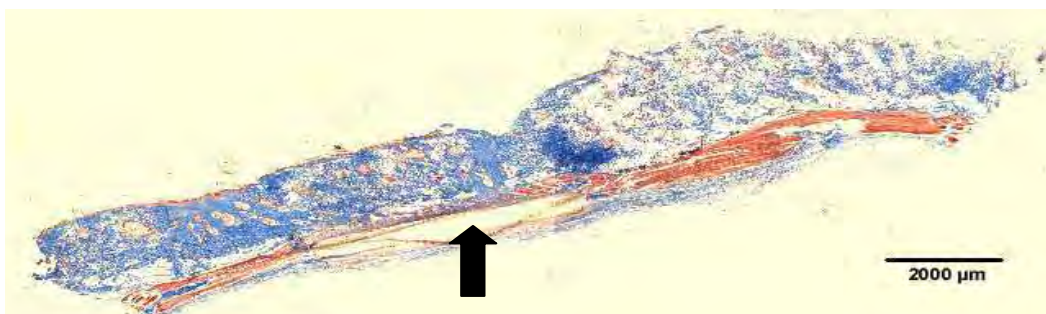


**Figura 11** - Fotomicrografia da região do implante – Período 21 dias, demonstrando o biomaterial implantado P(VDF-TrFE)/ NR (Látex Natural) (indicado pela seta) e tecidos adjacentes. Coloração tricômico de masson, aumento 2X.





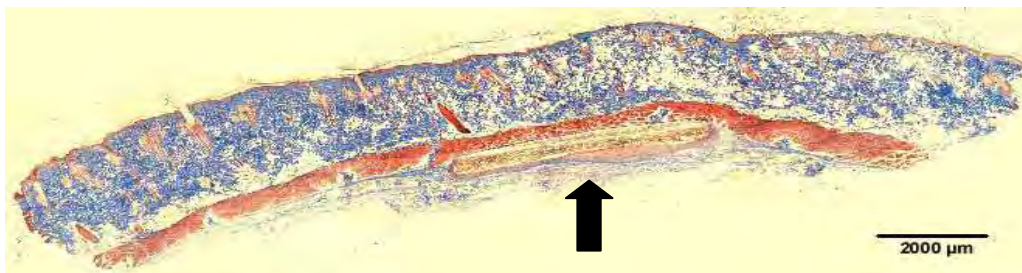
**Figura 12** - Fotomicrografia da região do implante – Período 28 dias, demonstrando o biomaterial implantado P(VDF-TrFE)/ NR (Látex Natural) (indicado pela seta) e tecidos adjacentes. Coloração tricômico de masson, aumento 2X.



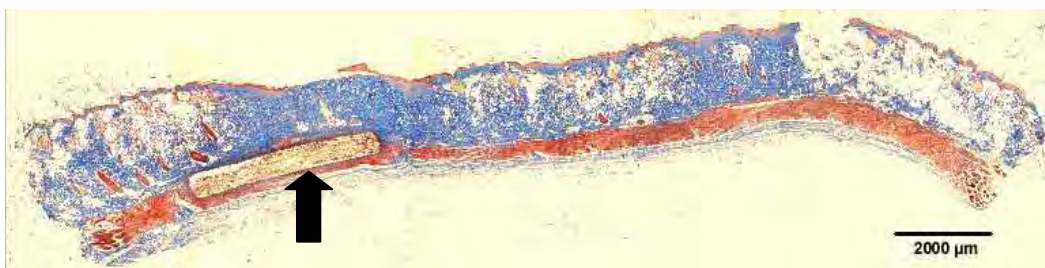
**Figura 13** - Fotomicrografia da região do implante – Período 35 dias, demonstrando o biomaterial implantado P(VDF-TrFE)/ NR (Látex Natural) (indicado pela seta) e tecidos adjacentes. Coloração tricômico de masson, aumento 2X.

### PVDF/Amido/NR

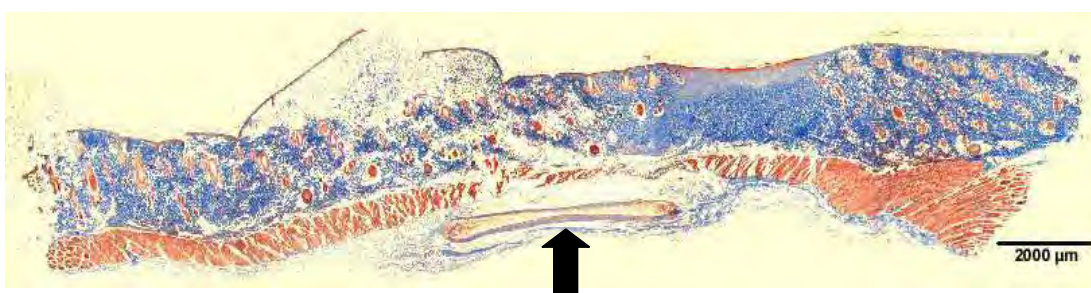
Observa-se tecido de granulação moderadamente infiltrado por leucócitos mononucleares circundando a membrana, após 7 dias (Figura 14) da implantação, persistindo ainda aos 14 dias (Figura 15), com maior deposição de fibras colágenas. Aos 21 dias (Figura 16), o padrão microscópico é similar ao período anterior, com uma diminuição do tecido de granulação com persistência do infiltrado inflamatório mononuclear e presença de células gigantes tipo corpo estranho associadas ao material. Após 28 dias (Figura 17), há organização das fibras colágenas, apresentando áreas focais de leucócitos mononucleares. No período de 35 dias (Figura 18), nota-se o encapsulamento do material, porém, há intensa reação tipo corpo estranho com numerosas células gigantes multinucleadas, causando focos de inflamação moderada no tecido.



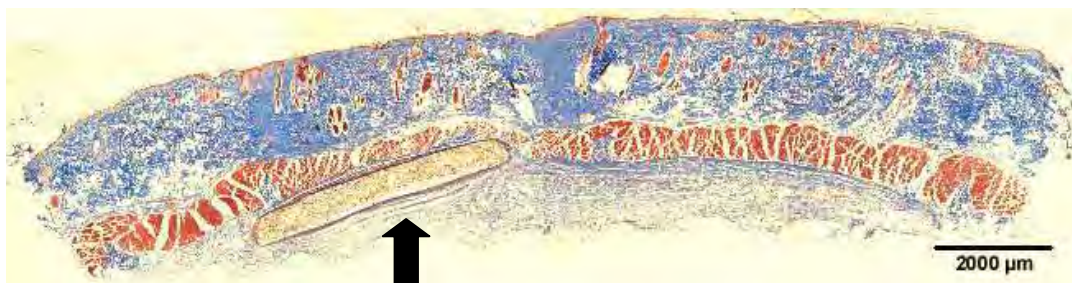
**Figura 14** - Fotomicrografia da região do implante – Período 7 dias, demonstrando o biomaterial implantado PVDF/amido/ NR (indicado pela seta) e tecidos adjacentes. Coloração tricômico de masson, aumento 2X.



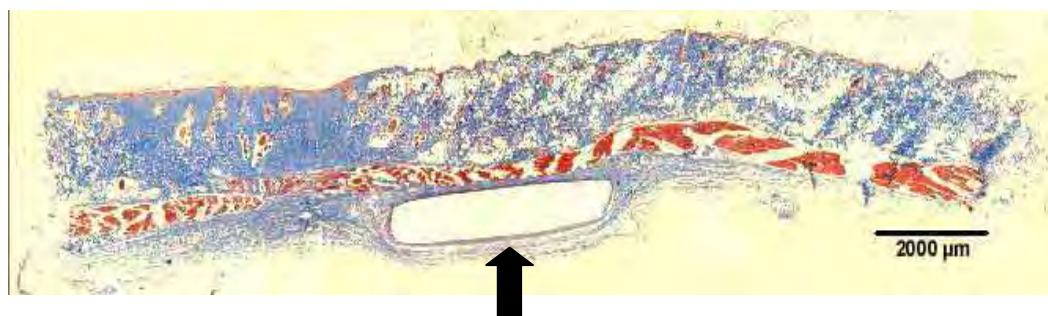
**Figura 15** - Fotomicrografia da região do implante – Período 14 dias, demonstrando o biomaterial implantado PVDF/amido/ NR (indicado pela seta) e tecidos adjacentes. Coloração tricômico de masson, aumento 2X.



**Figura 16** - Fotomicrografia da região do implante – Período 21 dias, demonstrando o biomaterial implantado PVDF/amido/ NR (indicado pela seta) e tecidos adjacentes. Coloração tricômico de masson, aumento 2X.



**Figura 17** - Fotomicrografia da região do implante – Período 28 dias, demonstrando o biomaterial implantado PVDF/amido/ NR (indicado pela seta) e tecidos adjacentes. Coloração tricômico de masson, aumento 2X.



**Figura 18** - Fotomicrografia da região do implante – Período 35 dias, demonstrando o biomaterial implantado PVDF/amido/ NR (indicado pela seta) e tecidos adjacentes. Coloração tricômico de masson, aumento 2X.

A Análise histológica foi realizada pela Prof Dra. Mariza Akemi Matsumoto, na Universidade do Sagrado Coração, observando um exemplo de cada material analisado.

## DISCUSSÃO –

O presente estudo realizado na Universidade do Sagrado Coração –USC – Bauru, como projeto de Iniciação Científica de Leonardo Marques, sob a orientação da Prof. Dra. Ângela Otta

Mitie Kinoshita, teve por finalidade avaliar a biocompatibilidade de blendas Polifluoreto de Vinilideno e trifluoretileno agregados ao Látex Natural e Amido. Os teste foi realizado em subcutâneo de ratos da raça Wistar, com os quais apresentou características histológicas favoráveis a compatibilidade *in vivo*, no modelo animal cujo experimento foi realizado.

A análise microscópica revelou a presença da seqüência celular esperada para a biocompatibilidade de implantes de biomateriais em tecidos moles, sendo caracterizada em linhas gerais pela formação do coágulo e reação inflamatória aguda nos primeiros períodos, e nos períodos subseqüentes, o acometimento de reação inflamatório crônica, tecido de granulação e fibrose cicatricial. A reação de corpo estranho pode ser vista pela presença de células gigantes tipo corpo estranho, em alguns períodos de preservação.

Os resultados da histomorfometria foram obtidos através da utilização do Software Image Pro-Plus 5.1, com aquisição de imagens no microscópio NIKON -Laboratório de Biologia molecular da Universidade do Sagrado Coração. A contagem de células inflamatórias características (polimorfonucleares, mononucleares e células gigantes) revelou a presença de um processo inflamatório normal, seguindo os parâmetros descritos academicamente na literatura.

Para constatar o que já foi observado nos resultados preliminares que encontramos, o qual indica a biocompatibilidade em meio biológico, constatado em teste “in vivo”. Vale relatar que os testes de biocompatibilidade são de importância fundamental para a produção de novos biomateriais a serem utilizados em meios biológicos, e ao que tudo indica, os resultados obtidos mostram que o PVDF e o P(VDF-TrFE) nas associações estudadas são materiais biocompatíveis, que norteiam novas possibilidades de aplicações na Engenharia Tecidual Óssea, em forma de membrana oclusiva ou material de arcabouço.