

Capítulo 1

Introdução

Os polímeros em geral possuem a vantagem de permitirem manipulações química e física para adquirirem diversas formas e propriedades. Porém, a limitação no uso desses materiais encontra-se relacionada ao seu descarte. Os pesos moleculares elevados e sua estrutura química são, em geral, responsáveis pela resistência dos plásticos à biodegradação, os quais permanecem no solo por longo tempo [1].

O crescimento exponencial da população mundial levou ao acúmulo de uma enorme quantidade de lixo não biodegradável de tal maneira que o potencial de sobrevivência de várias espécies foi afetado. Por esse motivo, somado ao fato de que a matéria prima utilizada para a produção dos plásticos convencionais se constitui de um recurso não renovável, vários países têm promovido programas especiais direcionados ao descobrimento e estudo de novos materiais que possam ser absorvidos pela biosfera.

Além da substituição dos plásticos derivados do petróleo para os mais diversos usos, há uma outra grande vantagem no estudo e desenvolvimento dos biomateriais: sua aplicação em medicina e nas indústrias de alimentos. Encapsulamento de remédios para uso oral ou injetável e embalagens para alimentos estão entre as possíveis aplicações devido a biocompatibilidade de vários bioplásticos.

Diversos materiais que reúnem características de termoplasticidade e biodegradabilidade têm sido estudados e produzidos comercialmente, como polilático (PLA), poliglicólico (PGA), poli-caprolactona (PCL), álcool polivinílico (PVOH) e polihidroxialcanoatos (PHAs), cada qual com suas vantagens e desvantagens. Os PHAs têm se apresentado com um dos mais promissores, devido à biodegradabilidade e relativa resistência à umidade adequadas para sua utilização em como embalagem de líquidos, alimentos e

revestimentos de papel na forma de filmes [2]. Sua resistência à tensão e dureza pode variar em larga escala com alteração de sua composição monomérica [3].

As aplicações tecnológicas de polímeros biodegradáveis normalmente requerem melhorias nas suas propriedades mecânicas. Neste contexto, novas misturas poliméricas vêm sendo obtidas para aplicações inovadoras e economicamente viáveis.

Objetivando o melhoramento das propriedades mecânicas de filmes de acetato de celulose (termoplástico) através da incorporação de polihidroxiálcanoato de cadeia média (elastômero), nesta dissertação, um estudo preliminar das propriedades de filmes poliméricos densos de acetato de celulose e polihidroxiálcanoato de cadeia média através de técnicas de análise química e mecânica da superfície e de miscibilidade dos polímeros foi realizado.

O acetato de celulose, por ser um 'ecoplástico', i.e., biodegradável, tem despertado um grande interesse pelo mercado de polímeros convencionais através de sua incorporação em misturas poliméricas [4,5] (Bagley et al., 1977; Gogolewski, 1993) aumentando, dessa forma, a taxa de biodegradabilidade dos plásticos derivados do petróleo.

O acetato de celulose pode ser preparado como flocos, filmes ou membranas, sendo que estes últimos apresentam, entre outras propriedades, baixa elasticidade, propriedades de absorção seletiva, remoção de baixos níveis de certos químicos orgânicos, porosidade e hidrofóbico, qualidades justificam seu amplo uso na área biotecnológica como membranda de seleção [6,7]

Nos últimos anos, algumas blendas poliméricas contendo acetato de celulose foram processadas. Shashidhara e colaboradores [8] observaram que acetato de celulose e nylon 6 são miscíveis em uma janela que começa em 36% w/v de acetato. Varadajulu e seu grupo reportaram estudos de miscibilidade de acetato de celulose com polimetilmetacrilato (PMMA) e com policloreto de vinila (PVC) [9-12]. Blendas de acetato de celulose e polisulfone e poliuretano mostraram ter aplicações em infiltrações como membranas [13]. Processibilidade e propriedades de blendas de amido termoplástico e acetato de celulose foram estudados por Katarina e colaboradores [14].

PHA's são biomateriais que vêm despertando grande interesse industrial. São considerados como uma alternativa viável aos polímeros usuais, tais como polipropileno, polietileno e borracha sintética, por possuírem características

similares às destes plásticos. Além disso, o PHA é completamente degradado por microrganismos em solos, mares, lagos e esgotos, fornecendo água e dióxido de carbono, e metano em condições anaeróbicas.

Com um processo de separação e purificação do PHAmcl pode-se obter facilmente esses materiais na forma de látex, que é utilizado para a produção de coberturas de papel ou papelão [15] para formar uma camada impermeável à água e produzir um material completamente biodegradável. Dessa forma ele se apresenta como uma alternativa para substituição de materiais não biodegradáveis, como por exemplo, o polietileno ou mesmo a folha de alumínio.

A aplicação desses materiais também tem sido direcionada à área médica devido a sua biocompatibilidade. Um exemplo são materiais osteossintéticos, para implantes ósseos e suturas cirúrgicas [16]. Seu uso como matriz para liberação controlada de agentes ativos como hormônios também vem sendo investigado, mas ainda é necessária a modificação de algumas propriedades para que um melhor desempenho seja alcançado.

Podem ser usados em curativos para feridas ou até em curativos cirúrgicos. Como curativo do tipo PADS, são atóxicos e compatíveis com tecidos vivos, degradam com o tempo, são reabsorvíveis pelo corpo e são permeáveis à água mas impermeáveis ao oxigênio. Alguns PHA's permitem seu uso como gel ou solução que quando espalhado no corpo, após a evaporação do solvente (clorofórmio), fica aderido à pele e à lesão [17] formando um filme.

Nesta dissertação, o capítulo 2 é dedicado aos polímeros. A seção 2.1 contém a classificação dos polímeros segundo suas características tecnológicas e comportamento mecânico. A seção 2.2 apresenta das propriedades térmicas dos polímeros introduzindo conceitos de temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão cristalina (T_m). A seção 2.3, fala da modificação física dos polímeros a partir da formação de misturas poliméricas. Na seção 2.4, o acetato de celulose é apresentado enquanto a seção 2.5 apresenta e descreve o PHAmcl.

O capítulo 3 descreve o processo de fabricação dos filmes poliméricos, as técnicas experimentais utilizadas para a caracterização dos filmes e os procedimentos experimentais realizados. A primeira seção é dedicada à fabricação dos filmes. A Seção 3.2 descreve a técnica de espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X (XPS). As medidas foram realizadas em uma câmara mantida a ultra-alto vácuo equipada com um canhão de raios-X e um analisador

de elétrons com resolução de 1 eV na linha $3d_{5/2}$ da prata. A seção 3.3 é dedicada à técnica de ângulo de contato apresentando a técnica e descrevendo o equipamento: um goniômetro construído no próprio laboratório equipado com uma câmera CCD que filma a gota. Os ângulos de contato foram medidos com o auxílio de um programa específico. A seção 3.4 fala da microscopia de força atômica (AFM), utilizada para a caracterização morfológica e mecânica dos filmes. O AFM, equipado com o controlador NanoscopeIIIa, foi operado no modo contato intermitente para a obtenção das medidas de topografia. Testes de desgaste dos filmes poliméricos foram realizados também com o AFM. Para tal, o AFM foi equipado com um cantilever especial de aço inox contendo uma ponta de diamante. Micro indentações foram também realizadas nos filmes com o objetivo de se medir sua dureza. Esta análise foi realizada com o auxílio de um microdurômetro e as indentações realizadas foram utilizadas em uma análise comparativa com os resultados fornecidos pelo teste de resistência ao desgaste dos filmes poliméricos. Análises de miscibilidade por calorimetria diferencial exploratória (DSC) e das propriedades viscoelétricas dos filmes por análise mecânica dinâmica (DMA) são descritas nas seções 3.5 e 3.6 respectivamente.

Os resultados foram apresentados e discutidos no capítulo 4. A primeira é dedicada à miscibilidade dos polímeros. A seção 4.1.1 apresenta os resultados obtidos através da técnica de calorimetria diferencial exploratória (DSC). Na seção 4.1.2 estão os resultados fornecidos por análise mecânica dinâmica (DMA). A seção 4.2 contém os resultados obtidos por espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X (XPS) incluindo a análise qualitativa (4.2.1) e semi-quantitativa (4.2.2). As medidas de ângulo de contato podem ser vistas na seção 4.3. Os resultados fornecidos por microscopia de força atômica (AFM) são apresentados na seção 4.4 que engloba duas subseções, a primeira 4.4.1 contém a análise morfológica dos filmes e a seção 4.4.2 que apresenta os resultados de medidas de dureza relativa dos filmes. As medidas de dureza dos filmes por microindentações se encontram na seção 4.4.3 desse capítulo.

O capítulo 5 é dedicado às conclusões desta dissertação.