

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO – UFRJ
INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO – IMA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DE
POLÍMEROS

**Efeito da irradiação gama em misturas de poli(succinato de butileno) e
polietilenoglicol**

Luiza Maria Siqueira Sancier de Oliveira

Rio de Janeiro
2018

LUÍZA MARIA SIQUEIRA SANCIER DE OLIVEIRA

EFEITO DA IRRADIAÇÃO GAMA EM MISTURAS DE POLI(SUCCINATO DE BUTILENO) E POLIETILENOGLICOL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Gomes de Souza Jr.

Coorientadora: Prof^a Dra. Marysilvia Ferreira da Costa

Rio de Janeiro

2018

CIP - Catalogação na Publicação

048e OLIVEIRA, LUÍZA MARIA SIQUEIRA SANCIER DE
EFEITO DA IRRADIAÇÃO GAMA EM MISTURAS DE
POLI(SUCCINATO DE BUTILENO) E POLIETILENOGLICOL /
LUÍZA MARIA SIQUEIRA SANCIER DE OLIVEIRA. -- Rio
de Janeiro, 2018.
88. f.

Orientador: Fernando Gomes de Souza Junior.
Coorientadora: Marysilvia Ferreira da Costa.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do
Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas
Professora Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Tecnologia de Polímeros, 2018.

1. Poli(succinato de butileno) (PBS) . 2.
Misturas poliméricas. 3. Irradiação gama. 4.
Poli(etilenoglicol) (PEG). I. Souza Junior, Fernando
Gomes de , orient. II. Costa, Marysilvia Ferreira
da , coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

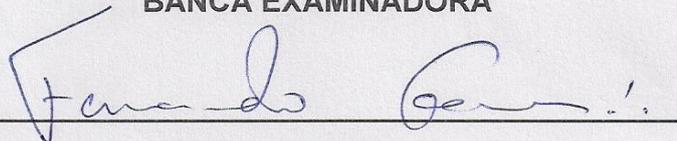
LUIZA MARIA SIQUEIRA SANCIER DE OLIVEIRA

EFEITO DA IRRADIAÇÃO GAMA EM MISTURAS DE POLI(SUCCINATO DE BUTILENO) E POLIETILENOGLICOL

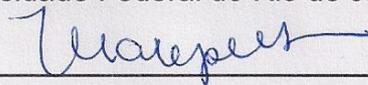
Dissertação, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Aprovada em: 18 de maio de 2018

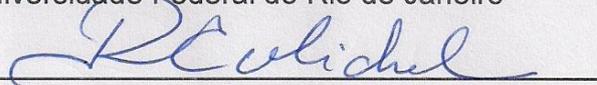
BANCA EXAMINADORA



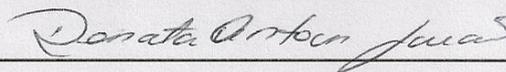
Orientador Prof Dr. Fernando Gomes de Souza Junior
Universidade Federal do Rio de Janeiro



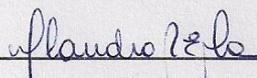
Coorientadora Prof^a Dra. Marysilvia Ferreira da Costa
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof Dr. Ricardo Cunha Michel
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof^a Dra. Renata Antoun Simão
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof^a Dra. Claudia Regina Elias Mansur
Universidade Federal do Rio de Janeiro

*Ao meu pai com todo amor do mundo.
Ao meu padrasto com muita gratidão por sua amizade.
Estejam com Deus!*

Agradecimentos

Ao meu orientador, Fernando. Sempre a postos para ajudar seus alunos. Obrigada pelo encorajamento, disponibilidade e confiança no meu trabalho.

À minha coorientadora, Marysilvia. Grande responsável pelo meu interesse na área polimérica. Obrigada por ter me ajudado em tantos momentos e por ter contribuído enormemente para a minha formação.

À minha mãe, sobretudo uma amiga e melhor conselheira. Obrigada por ter se esforçado uma vida inteira para ver os filhos formados.

Ao meu irmão por aguentar todas as minhas queixas e me entender sempre. Obrigada pela parceria de toda uma vida.

Ao professor Achilles Junqueira, à pesquisadora Iranildes e a todos do LEA, pelo incentivo e compreensão em muitos momentos.

Ao melhor amigo que eu poderia ter, Leonardo Cescon. Obrigada pela fiel amizade e por todas as contribuições sempre.

Às duas queridas companheiras de Fundão, Aline e Ana. Minhas amigas de todos os dias e para todas as horas. Obrigada pelos ouvidos e pelas palavras nos momentos bons e ruins.

Às amigas Juliana, Lívia e Bruna pelo incentivo e amizade de sempre.

A todo o corpo docente e técnico do IMA e da COPPE. Em especial à Mariana, Juliana, Léa, Márcia e Neco pela ajuda na execução das análises.

Agradeço também aos colegas do LPCM e do LaBioS pelas dicas e colaborações. Especialmente à Thuanny e à Letícia Pedretti, sempre muito prestativas.

Às minhas novas amigas (porém não menos importantes), Renata Cerruti e Priscilla Bedor. Obrigada por terem dividido comigo todo o conhecimento e experiências de LaBioS. Além do apoio incondicional, suas contribuições foram fundamentais para conclusão desse trabalho.

Agradeço aos professores, funcionários e colegas das duas instituições públicas responsáveis pela minha formação. Instituto Federal do Rio de Janeiro e Universidade Federal do Rio de Janeiro. Meu desejo é que num futuro breve sejam realmente de todos e para todos.

*“Se você tem metas para 1 ano, plante arroz.
Se você tem metas para 10 anos, plante uma árvore.
Se você tem metas para 100 anos, então eduque uma criança.
Se você tem metas para 1000 anos, então preserve o meio ambiente”.*
(Provérbio chinês atribuído a Confúcio)

RESUMO

O poli(succinato de butileno) (PBS) é um poliéster alifático que se destaca por suas características de biodegradabilidade e biocompatibilidade. Devido a essas características o PBS é amplamente empregado em aplicações biomédicas e embalagens de alimentos. Contudo, algumas propriedades desse material são limitadas e se faz necessário um ajuste de sua estrutura química permitindo um melhor desempenho. Para promover mudanças estruturais do PBS alguns recursos são utilizados como a fabricação de materiais compósitos, misturas poliméricas e copolímeros. Outra maneira de promover uma adaptação das propriedades do PBS consiste em submetê-lo à radiação ionizante, como a radiação gama. A alta energia emitida por fontes radioativas acarreta na formação de radicais livres que podem se recombinar, levando a um rearranjo das cadeias poliméricas. Esse processo pode resultar em reticulação ou degradação do material irradiado. O presente trabalho avaliou os efeitos da irradiação gama em misturas de PBS e Polietilenoglicol (PEG). As propriedades das misturas irradiadas foram caracterizadas por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de *Fourier*, Análise térmica, Ensaio mecânico de tração, Variação de massa e Microscopia Eletrônica de Varredura. Também foram feitos testes de crescimento microbiano. Os resultados sugerem que as misturas irradiadas sofreram, majoritariamente, cisão das cadeias poliméricas, o que resultou em drástica redução de suas propriedades mecânicas em tração. Contudo, a estabilidade térmica das amostras foi preservada após a irradiação, de acordo com os resultados obtidos pela Calorimetria Diferencial de Varredura. O PEG contribui para um aumento da flexibilidade e hidrofiliabilidade do PBS, tornando-o mais suscetível à degradação hidrolítica.

Palavras-chave: poli(succinato de butileno) (PBS), polietilenoglicol (PEG), irradiação gama, misturas poliméricas.

ABSTRACT

Poly(butylene succinate) (PBS) is a biodegradable and biocompatible aliphatic polyester widely used in biomedical applications and food packaging. However, some properties of this material are limited and adjustments of its chemical structure are required aiming better performance. To promote improved properties, some strategies are used, as the preparation of composite materials, polymer blends and copolymers. Besides that, the PBS properties can be changed using ionizing radiation, such as gamma radiation. The high energy emitted by radioactive sources causes the formation of free radicals that can recombine, leading to a rearrangement of the polymer chains. This process may result in crosslinking or degradation of the irradiated material. The present work evaluated the effects of gamma irradiation in mixtures of PBS and Polyethyleneglycol (PEG). The properties of the irradiated mixtures were characterized by Infrared Spectroscopy with Fourier Transform, Thermal Analysis, Mechanical Traction Test, Mass Variation and Scanning Electron Microscopy. Microbial growth tests have also performed. The results suggest that the irradiated mixtures suffered polymer chain breakdown, resulting in a drastic reduction of their mechanical properties under traction. However, the thermal stability of the samples was preserved after irradiation. PEG increased the flexibility and hydrophilicity of PBS, making it more susceptible to hydrolytic degradation. The micrographs obtained by Scanning Electron Microscopy showed that the morphology of the samples changed significantly after immersion in alkaline solution. After immersion in water, pores were observed, indicating a superficial removal of the PEG. The microbial growth test revealed that the presence of PEG contributed to an increase in the replication capacity of the microorganisms, which produced a biofilm on the materials, improving the capacity of biodegradation of these samples.

Keywords: poly(butylene succinate) (PBS), polyethylene glycol (PEG), gamma irradiation, polymer blends.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Reação de polimerização do PBS.....	22
Figura 2: (a) Prensa Hidráulica Carver (b) Corpos de prova	35
Figura 3: Irradiador Gama pertencente ao Laboratório de Instrumentação Nuclear da COPPE/UFRJ, (Gammacell 220 Excel– MDS Nordion).	37
Figura 4: Espectro de FTIR das amostras.....	41
Figura 5: Análise estatística dos espectros de FTIR tendo o PBS como referência..	42
Figura 6: Análise estatística dos espectros de FTIR tendo o PEG como referência.	44
Figura 7: Termogramas da perda de massa das amostras.....	45
Figura 8: Curvas de DSC das amostras.....	46
Figura 9: Curvas de DSC	48
Figura 10: Difrátogramas das amostras	49
Figura 11: Curvas de tensão versus deformação.....	50
Figura 12: Superfície de resposta: Tm	55
Figura 13: Superfície de resposta: Tg	56
Figura 14: Superfície de resposta: RMSE PBS	57
Figura 15: Superfície de resposta: RMSE PEG.....	58
Figura 16: Superfície de resposta: Módulo elástico.....	59
Figura 17: Superfície de resposta: Tensão máxima	60
Figura 18: Superfície de resposta: Deformação na tensão máxima.....	61
Figura 19: Superfície de resposta: Tensão na ruptura	62
Figura 20: Superfície de resposta: Deformação na ruptura.....	63
Figura 21: Superfície de resposta: Variação de massa em H ₂ O (%).....	64
Figura 22: Superfície de resposta: Variação de massa em NaOH (%)	65
Figura 23: Micrografia para o PBS puro com aumento de 25x.....	66
Figura 24: Micrografias para o PBS puro com aumento de 10000x: (a) antes da imersão, (b) após imersão em H ₂ O, (c) após imersão em NaOH.....	66
Figura 25: Micrografias para o PBS 150 KGy com aumento de 10000x: (a) antes da imersão, (b) após imersão em H ₂ O, (c) após imersão em NaOH.....	67
Figura 26: Micrografia do PBS + 20% PEG: antes da imersão com aumento de 200x	68

Figura 27: Micrografia do PBS + 20% PEG: antes da imersão com aumento de 10000x (a) e após imersão em H ₂ O (b).....	68
Figura 28: Micrografias da amostra PBS + 20% PEG 150 KGy após imersão em água (a) aumento de 200x e (b) aumento de 10000x	69
Figura 29: Micrografias da amostra PBS + 10% PEG 75 KGy após imersão em H ₂ O (a) aumento de 25x e (b) aumento de 10000x.	70
Figura 30: Micrografias da amostra PBS + 10% PEG 75 KGy após imersão em NaOH (a) aumento de 25x e (b) aumento de 10000x.	70
Figura 31: Teste de crescimento microbiano: (a) início do teste; (b) após 48 horas .	71
Figura 32: Micrografias do PBS puro após teste de crescimento microbiano: (a) 5000x e (b) 10000x	72
Figura 33: Micrografias do PBS puro 150 KGy após teste de crescimento microbiano: (a) 5000x e (b) 10000x	72
Figura 34: Figura: Micrografias do PBS + 20% PEG após teste de crescimento microbiano: (a) 5000x e (b) 10000x.....	73
Figura 35: Micrografias do PBS +10% PEG 75 KGy após teste de crescimento microbiano: (a) 5000x e (b) 10000x.....	73
Figura 36: Micrografias do PBS + 20% PEG 150 KGy após teste de crescimento microbiano: (a) 5000x e (b) 10000x.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Planejamento experimental.	35
Tabela 2: Conjunto de experimentos.	36
Tabela 3: Valores de R^2 e RMSE considerando o PBS como referência.	43
Tabela 4: Valores de R^2 e RMSE considerando o PEG como referência.	44
Tabela 5: Resultados das propriedades térmicas extraídos da curva de <i>TG</i>	45
Tabela 6: Resultados das propriedades térmicas extraídos da curva de <i>DSC</i>	47
Tabela 7: Valores de T_g obtidos pelo DSC.	48
Tabela 8: Propriedades mecânicas obtidas a partir da curva tensão <i>versus</i> deformação.	51
Tabela 9: Variação de massa percentual após imersão.....	52
Tabela 10: Parâmetros de entrada para correlação estatística.	53
Tabela 11: Efeito dos parâmetros: T_m	54
Tabela 12: Efeito dos parâmetros: T_g	55
Tabela 13: Efeito dos parâmetros: RMSE PBS	56
Tabela 14: Efeito dos parâmetros: RMSE PEG.....	57
Tabela 15: Efeito dos parâmetros: Módulo elástico.....	58
Tabela 16: Efeito dos parâmetros: Tensão máxima	59
Tabela 17: Efeito dos parâmetros: Deformação correspondente a tensão máxima ..	60
Tabela 18: Efeito dos parâmetros: Tensão na ruptura	61
Tabela 19: Efeito dos parâmetros: Deformação na ruptura.....	62
Tabela 20: Efeito dos parâmetros: Variação de massa em H_2O (%).....	63
Tabela 21: Efeito dos parâmetros: Variação de massa em solução de NaOH (%) ...	64

LISTA DE ABREVIATURAS

PBS - Poli(succinato de butileno)
PEG - Polietilenoglicol
PE - Polietileno
PP - Polipropileno
PET - Poli(tereftalato de etileno)
TDGS - Tiodietilenoglicol
PLA - Poli(ácido láctico)
PHB - Polihidroxibutirato
PES - Poli(succinato de etileno)
PBAT - Poli(butileno-adipato-co-tereftalato)
PCL - Poli(ϵ -caprolactona)
NA - Ácido nalidíxico
OG - Óxido de Grafeno
OMMT - Argila montmorillonita organicamente modificada
AC - Acetato de celulose
TAIC - Triálquil isocianurato
FTIR-ATR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de *Fourier* com refletância total atenuada
DSC - Calorimetria diferencial de varredura
DRX - Difração de raios-X
SEM - Microscopia Eletrônica de Varredura
STA - Análise Térmica Simultânea
TGA - Análise Termogravimétrica
WCA - Ângulo de contato
LaBioS - Laboratório de Biopolímeros e Sensores
LPCM - Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais
LAPIN 1- Laboratório de Apoio Instrumental 1
LMCM - Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais
LIN - Laboratório de Instrumentação Nuclear
LAMIND - Laboratório de Microbiologia Industrial
LMPC - Laboratório de Mistura Poliméricas e Compósitos Condutores
LAHBIO - Laboratório de Polímeros Hidrossolúveis e Biomateriais
IMA - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano

COPPE - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia

UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro

EQ - Escola de Química

INCQS – Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde

FIOCRUZ – Fundação Oswaldo Cruz

LISTA DE SÍMBOLOS

KN - Kilo Newton

KGy - Kilogray

KV - Kilovolts

min - Minutos

mL - Mililitro

mg - Miligrama

mA - Miliampère

Å - ångström

λ - Comprimento de onda

θ - Ângulo teta

kV - Kilovolts

F - Força

L - Comprimento

E - Módulo elástico

σ - Tensão

ε - Deformação

MPa – MegaPascal

% - Porcentagem

R^2 - Coeficiente de correlação

RMSE - Erro médio quadrático

T_m - Temperatura de fusão cristalina

ΔH_f - Variação da entalpia de fusão

ΔH_d - Variação da entalpia de degradação

Δm - Variação de massa

T_d - Temperatura de degradação

X_c - Grau de cristalinidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	19
2.1	OBJETIVO GERAL.....	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	POLIÉSTERES	19
3.2	POLIÉSTERES ALIFÁTICOS.....	20
3.3	POLI(SUCCINATO DE BUTILENO) (PBS)	21
3.4	APERFEIÇOAMENTO DAS PROPRIEDADES DO PBS	23
3.4.1	Compósitos	23
3.4.2	Copolímeros	24
3.4.3	Misturas poliméricas	26
3.5	POLIETILENOGLICOL (PEG).....	28
3.5.1	Misturas poliméricas com PEG	28
3.6	RADIÇÃO IONIZANTE	30
3.6.2	Modificação estrutural de polímeros por radiação ionizante	31
4	MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1	MISTURA POLIMÉRICA DE PBS E PEG E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	33
4.2	LISTA DE EQUIPAMENTOS.....	33
4.2	METODOLOGIAS	34
4.2.1	Mistura de PBS e PEG	34
4.2.2	Prensagem dos corpos de prova	34
4.2.3	Irradiação das amostras	35
4.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	37
4.3.1	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de <i>Fourier</i> com refletância total atenuada (<i>FTIR-ATR</i>)	37
4.3.2	Análise Térmica Simultânea (<i>STA</i>) - Análise Termogravimétrica (<i>TG</i>) e Calorimetria Diferencial de Varredura (<i>DSC</i>)	38
4.3.3	Calorimetria diferencial de varredura (<i>DSC</i>)	38
4.3.4	Difração de raios-X (<i>XRD</i>)	39
4.3.5	Propriedades mecânicas – Ensaio de tração	39

4.3.6	Variação de massa	39
4.3.7	Análise estatística	40
4.3.8	Teste de crescimento microbiano	40
4.3.9	Microscopia Eletrônica de Varredura (<i>SEM</i>)	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER COM REFLETÂNCIA TOTAL ATENUADA (FTIR-ATR).....	41
5.2	ANÁLISE TÉRMICA SIMULTÂNEA (<i>STA</i>) - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (<i>TGA</i>) E CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (<i>DSC</i>).....	44
5.2.1	Análise Termogravimétrica	45
5.2.2	Calorimetria Diferencial de Varredura (<i>DSC</i>)	46
5.3	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (<i>DSC</i>).....	47
5.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (<i>XRD</i>)	49
5.5	PROPRIEDADES MECÂNICAS – ENSAIO DE TRAÇÃO	49
5.6	VARIAÇÃO DE MASSA	51
5.7	ANÁLISE ESTATÍSTICA	52
5.7.1	T_m	54
5.7.2	T_g	55
5.7.3	RMSE em relação ao PBS.....	56
5.7.4	RMSE em relação ao PEG.....	57
5.7.5	Módulo elástico	58
5.7.6	Tensão máxima	59
5.7.7	Deformação correspondente à tensão máxima.....	60
5.7.8	Tensão na ruptura	61
5.7.9	Deformação na ruptura	62
5.7.10	Variação de massa em H ₂ O	63
5.7.11	Variação de massa em NaOH	64
5.8	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (<i>SEM</i>).....	65
5.8.1	Morfologia da superfície após imersão	65
5.8.2	Micrografias após teste de crescimento microbiano	70
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	74
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	75
	REFERÊNCIAS	76

1 INTRODUÇÃO

A demanda por materiais plásticos vem aumentando significativamente devido à praticidade que esses produtos oferecem. No entanto, o consumo desses materiais gera preocupações relacionadas a sua fonte de obtenção, normalmente derivada de produtos petroquímicos, ou seja, de recursos não renováveis (GENOVESE *et al.*, 2016). Diante de problemas ambientais relacionados ao uso dos plásticos, torna-se necessário investir em pesquisas que proporcionem a obtenção de materiais suficientemente adequados ao consumo, que possam ser obtidos a partir de fontes renováveis, atenuando os efeitos negativos gerados sobre o meio ambiente (ZIA *et al.*, 2016).

Os biopolímeros são uma alternativa a essa demanda, pois são obtidos a partir de fontes renováveis e são biodegradáveis. Dentre os polímeros biodegradáveis, os poliésteres alifáticos se destacam, pois geram subprodutos de degradação não tóxicos (ZHOU, 2012). Poli(ácido láctico) (PLA), poli(ϵ -caprolactona) (PCL) e poli(succinato de butileno) (PBS) são exemplos de poliésteres alifáticos empregados em diversos produtos com diferentes finalidades. Em embalagens de alimentos e na área biomédica, por possuírem características como biocompatibilidade e biodegradabilidade esses materiais recebem destaque (ZHANG, 2015).

Por sua vez, dentre os poliésteres alifáticos, o poli(succinato de butileno) (PBS) é, atualmente, um dos mais usados devido às suas excelentes propriedades físicas e químicas. O PBS é empregado em embalagens, sacos de compostagem, veículo para fármacos, entre outras (GIGLI *et al.*, 2016). No entanto, o PBS possui restrição de aplicações devido às suas propriedades mecânicas limitadas. Por exemplo, em biomedicina, por apresentar elevada rigidez, sua aplicação em situações que requerem alta resistência é adequada. Contudo, não é satisfatoriamente empregado na engenharia de tecidos moles (GUALANDI *et al.*, 2012). Para superar as propriedades do homopolímero de PBS, algumas alternativas são desenvolvidas, como o preparo de misturas poliméricas, copolímeros e nanocompósitos. Dessa forma, é possível obter novos materiais à base de PBS, ajustando suas propriedades em função da composição empregada no método de preparo, ampliando suas aplicações (GENOVESE *et al.*, 2016). Dentre essas alternativas, a mistura física de dois polímeros tem apresentado resultados satisfatórios em termos de modificação estrutural do PBS. Pesquisas recentes

consideraram que além de parâmetros termodinâmicos favoráveis, a miscibilidade dos componentes depende de interações específicas, como atrações polares de grupos funcionais presentes no PBS (DENG; THOMAS, 2015).

Além das possibilidades expostas, outra forma de provocar modificações estruturais no PBS consiste em submetê-lo à radiação ionizante. A alta energia envolvida faz com que no meio sejam geradas espécies reativas que podem se recombinar levando à reticulação ou à cisão das cadeias poliméricas. A primeira resulta em aumento de propriedades mecânicas e térmicas, enquanto a segunda provoca degradação do material (NAGASAWA *et al.*, 2005; ANDRADE, 2011).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar os efeitos da irradiação gama sobre as propriedades mecânicas, térmicas e de degradabilidade de misturas de PBS e PEG.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Produzir misturas físicas de PBS e PEG via misturador de câmara interna.
- ✓ Preparo de corpos de prova adequados aos ensaios de tração e de degradação.
- ✓ Tratar as amostras usando diferentes doses de irradiação ionizante
- ✓ Caracterizar os materiais obtidos por diversas técnicas, como o *DSC*, *FTIR*, *DRX*, Ensaio de tração e *SEM*.
- ✓ Testar o crescimento microbiano sobre os materiais, buscando avaliar o potencial de biodegradação das amostras.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLIÉSTERES

Os poliésteres são polímeros sintéticos que podem ser obtidos a partir de uma reação de condensação entre ácidos carboxílicos e álcoois polifuncionais, resultando em um composto químico que apresenta ligações éster (R-COO-R) ao longo de sua cadeia polimérica. Essa classe de polímeros tem diversas aplicações, como em embalagens, tecidos, fármacos e tintas, porém algumas limitações devido às suas propriedades devem ser estudadas e superadas.

Para a obtenção de poliésteres via reação de condensação são empregados monômeros que podem gerar poliésteres do tipo alifáticos ou aromáticos, os quais diferenciam-se por suas propriedades mecânicas, térmicas e resistividade química (ROGERS; LONG; TURNER, 2003).

Dentre os diferentes tipos de poliésteres aromáticos existentes, o poli(tereftalato de etileno) (PET) é amplamente utilizado em embalagens descartáveis, fibras e resinas. Por ter um baixo custo de produção, o emprego do PET é bastante atrativo, porém a presença do anel aromático em sua estrutura química confere um caráter hidrofóbico a esse material, dificultando sua biodegradação. Isso pode acarretar prejuízos ao meio ambiente, caso esse polímero não seja descartado de maneira adequada (ZHANG, 2015).

Em contraste aos poliésteres aromáticos, os poliésteres alifáticos, tais como o poli(ácido láctico) (PLA), o polihidroxibutirato (PHB) e o poli(succinato de butileno) (PBS) são biodegradáveis. Porém, a síntese desses materiais, geralmente fornece um produto final com baixa massa molar, levando a limitações de seu uso devido às baixas propriedades mecânicas (ZHU *et al.*, 2011).

3.2 POLIÉSTERES ALIFÁTICOS

Uma forma eficaz de reduzir a poluição ambiental ocasionada pelo uso de plásticos não biodegradáveis passa por substituir esses materiais por outros, mais propensos à biodegradação (FABBRI *et al.*, 2014).

Nesse contexto, os poliésteres alifáticos são investigados como possíveis substituintes de plásticos convencionais. Esses materiais são suscetíveis ao ataque microbiano, durante o qual são gerados gás carbônico (CO₂), água (H₂O) e outros produtos não tóxicos (CHEN *et al.*, 2010). Esses materiais apresentam características hidrofílicas que contribuem para o favorecimento da degradação. Além disso, as regiões amorfas dos poliésteres alifáticos são mais facilmente atacadas por micro-organismos do que as cristalinas (TAN *et al.*, 2010). Ademais, a ligação éster é sensível a ações enzimáticas e biológicas e é facilmente hidrolisável em meio aquoso, o que torna a degradação extremamente viável do ponto de vista biológico e ambiental (ZHANG, 2015). Contudo, a obtenção de poliésteres alifáticos enfrenta limitações reacionais, que geram produtos com baixa massa molar média (JACQUEL *et al.*, 2011).

O uso de poliésteres alifáticos no campo biomédico tem se tornado cada vez mais comum, pois além de apresentarem alta biodegradabilidade, eles também são considerados biocompatíveis, sendo metabolizados e excretados pelo organismo sem maiores prejuízos ao corpo humano (SATHISKUMAR, 2011).

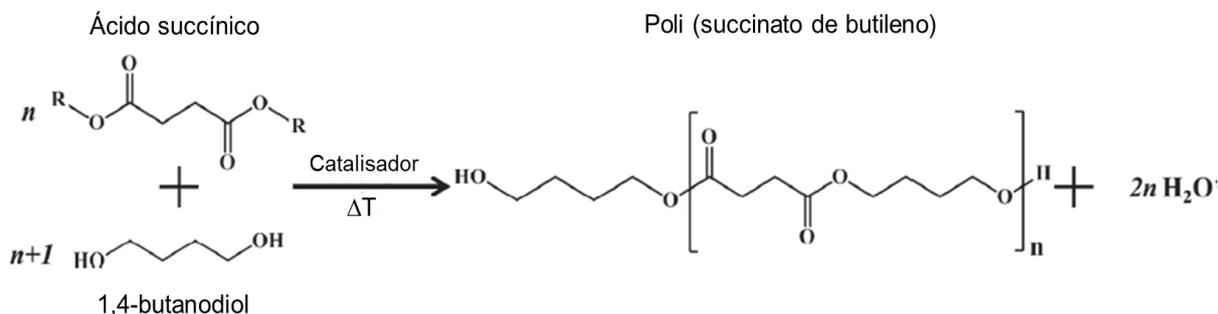
Além disso, o uso de embalagens de alimentos à base de polímeros biodegradáveis, que prolonguem o tempo de vida útil dos alimentos sem causar prejuízos ambientais após seu descarte é muito interessante. Porém, ainda é necessário investir em pesquisas que promovam uma melhoria nas características de permeabilidade a gases desses materiais quando usados para essa finalidade (AZEREDO, 2009).

A aplicabilidade de um polímero depende dos fatores ambientais a que esse material será submetido. Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos objetivando alcançar melhores propriedades mecânicas e térmicas, bem como resistência a solventes e permeabilidade a gases desses materiais, ampliando o emprego dos poliésteres alifáticos (BIKIARIS, 2013).

3.3. POLI(SUCCINATO DE BUTILENO) (PBS)

O poli(succinato de butileno) (PBS) é um poliéster alifático obtido a partir da policondensação do ácido succínico e do 1,4-butanodiol (XU; GUO, 2010). A reação de obtenção do PBS está representada na Figura 1. Atualmente, ele é comercializado pelas empresas *Showa-Den* sob o nome de *Bionolle*tm e pela *Mitsubishi Chemical Corporation*, comercialmente conhecido como *GS PLATM*. Este produto é ambientalmente atraente, pois além de apresentar suscetibilidade à biodegradação, também pode ser obtido através de monômeros provenientes de fontes renováveis de baixo custo (KIM *et al.*, 2006).

Figura 1: Reação de polimerização do PBS.



Fonte: Adaptado de GIGLI *et al.*, 2016.

O homopolímero de PBS é semicristalino, apresenta resistência à tração próxima a do polietileno (PE) e do polipropileno (PP) (FROLLINI *et al.*, 2015) e temperatura de fusão em torno de 100 °C, o que permite seu processamento por métodos convencionais como extrusão, injeção, compressão e termoformação (LI *et al.*, 2013; GEORGOUSOPOULOU *et al.*, 2016).

As propriedades desse material são muito investigadas e variam de acordo com a síntese empregada. O uso de extensores de cadeia como o diisocianato de 1,6-hexametileno e a produção de copolímeros, bem como a de compósitos e de misturas poliméricas têm a finalidade de ajustar as propriedades mecânicas, térmicas e a biodegradação dos materiais à base de PBS (ZHU *et al.*, 2011).

Do ponto de vista da biodegradação, vários fatores devem ser levados em consideração como cristalinidade, equilíbrio hidrofílico/hidrofóbico, morfologia e massa molar e as condições de teste devem obedecer a critérios rigorosos e controlados. A alta cristalinidade do PBS pode ser um fator comprometedor em termos de sua biodegradação, pois a cristalinidade dificulta esse processo, já que a região amorfa do material é mais facilmente atacada pelas enzimas e/ou micro-organismos que são responsáveis pela biodegradação (GIGLI *et al.*, 2016).

Devido às suas propriedades o PBS vem sendo alvo de inúmeras pesquisas que objetivam ampliar o uso desse polímero. Suas possíveis aplicações incluem embalagens, espumas e sacos de compostagem, garrafas e frascos (GAN *et al.*, 2001). Na área biomédica, por ser biocompatível e biodegradável, o PBS é utilizado em suportes, filmes, esferas para liberação controlada de fármacos e suturas (GIGLI *et al.*, 2016).

Para algumas dessas aplicações, é necessário aprimorar ou ajustar certas propriedades do PBS. Isso pode ser alcançado de diversas formas e algumas

estratégias vêm sendo desenvolvidas. Dentre elas, estão a produção de misturas poliméricas, compósitos e copolímeros, possibilitando a fabricação de materiais com características diferenciadas quando comparadas com o polímero puro (HILLMYER; TOLMAN, 2014). Outra maneira de efetuar a modificação estrutural de polímeros consiste em submetê-los à radiação ionizante. A absorção de energia provocada pela emissão de elétrons, acarreta em ionização dos átomos. Os íons presentes no meio reagem modificando ligações químicas, e, conseqüentemente, possibilitam um rearranjo das cadeias poliméricas (NAGASAWA *et al.*, 2005).

3.4 APERFEIÇOAMENTO DAS PROPRIEDADES DO PBS

3.4.1 Compósitos

Um recurso cada vez mais empregado para melhorar as propriedades de um polímero é a fabricação de compósitos. Compósitos poliméricos são formados por uma matriz acrescida de uma carga que pode ser de natureza orgânica ou inorgânica. Dentre as cargas mais utilizadas, merecem destaque as sílicas, derivados de grafite, óxidos de metal, argilas, nanopartículas de prata, além de fibras de origem vegetal (KOTAL; BHOWMICK, 2015).

Polímeros que recebem nanopartículas em sua composição são denominados nanocompósitos. A dispersão das cargas na matriz polimérica e a interação entre essas duas fases são fatores determinantes para melhorar a qualidade do produto final (ZHANG; XU; GUO, 2016; ZHANG *et al.*, 2016). Se a carga não estiver dispersa de maneira uniforme, defeitos na estrutura da matriz polimérica podem estar presentes, aumentando a possibilidade de falhas mecânicas, de ataque microbiano, ou ainda, facilitando a permeabilidade de moléculas de água (DU *et al.*, 2016). Além disso, a adição das cargas provoca alterações estruturais na matriz polimérica, principalmente, em termos de sua cristalinidade, morfologia e hidrofiliçidade. Portanto, é necessário considerar que as nanopartículas podem produzir efeitos de degradação ou de estabilização, dependendo do processamento e da interação entre as fases (RHIM; PARK; HA, 2013).

Jin e colaboradores (2015) investigaram nanocompósitos de PBS com óxido de grafeno (OG). O OG é uma carga bastante utilizada devido as suas propriedades de condutividade térmica e elétrica, bem como alta resistência mecânica (LI *et al.*, 2015). Os autores observaram um aumento significativo da resistência à tração para o nanocompósito contendo 0,05% de OG. Já o alongamento aumentou

consideravelmente na presença de 0,1% de OG. Para os compósitos que receberam teores de OG acima de 0,1% foi relatado um decréscimo das propriedades mecânicas em função da possível aglomeração das cargas.

Uma pesquisa feita por Phua *et al.*, (2012), teve por objetivo investigar as propriedades de nanocompósitos de PBS reforçados com argila montmorilonita organicamente modificada (OMMT) e PBS enxertado com anidrido maleico (PBS-g-MA) como compatibilizante. Os compósitos apresentaram valores de resistência a tração superiores ao PBS puro. A biodegradação também foi medida em termos de gás carbônico (CO₂) liberado em função do tempo. Os autores destacaram que, de acordo com a norma ASTM D 6400, um material é considerado biodegradável quando atinge uma evolução de CO₂ de 60% em 180 dias. O PBS puro e a composição contendo argila e compatibilizante atingiram o critério estabelecido no período de tempo determinado. Assim, os autores concluíram que o anidrido maleico pode ser um bom agente compatibilizante entre a matriz de PBS e a OMMT, fornecendo um material reforçado mecanicamente sem comprometer profundamente a biodegradação do mesmo.

3.4.2 Copolímeros

Copolímeros de diferentes poliésteres alifáticos têm sido investigados em termos de suas propriedades e aplicações com o intuito de produzir materiais com alta biodegradabilidade sem comprometer as propriedades mecânicas já alcançadas para os homopolímeros (Wang *et al.*, 2010). A inserção de outras unidades monoméricas alifáticas na cadeia do PBS pode reduzir a sua cristalinidade e favorecer a biodegradação através do ataque microbiano (NIKOLIC *et al.*, 2003).

Zhu e colaboradores (2011) reportaram um estudo feito com um copolímero de PBS e poli(succinato de etileno) (PES), onde o 1,6-hexametileno diisocianato foi usado como extensor de cadeia. Os resultados mostram que o PBS com extensor de cadeia (PBSC) tem a menor taxa de degradação enquanto que o PES com extensor de cadeia (PESC) degrada quase que totalmente em 36 horas. Os copolímeros apresentaram um comportamento intermediário aos homopolímeros nesse teste e o aumento da fração mássica de PES contribuiu para o aumento da taxa de degradação. O succinato de etileno origina polímeros com dois átomos de carbono na porção ácida da cadeia, enquanto que succinato de butileno gera um

produto com quatro átomos de carbono. Isso faz com que o PESC tenha maior hidrofiliabilidade quando comparado com o PBSC, facilitando a degradação hidrolítica.

Em outro trabalho, Genovese e colaboradores (2016) sintetizaram copolímeros de PBS contendo unidades de succinato de tiodietilenoglicol (TDGS). A estrutura química do copolímero poli(succinato de tiodietilenoglicol) é semelhante à do PBS puro, exceto pela presença de um átomo de enxofre (S) que substitui um átomo de carbono (C) na cadeia polimérica. A estabilidade térmica dos copolímeros foi mantida quase constante, apesar da presença do enxofre que estabelece uma ligação mais fraca com o carbono quando comparada a uma ligação C-C. Os copolímeros apresentaram valores de módulo elástico, tensão e deformação na ruptura significativamente distintos dos do PBS puro. O aumento do teor de TDGS provocou a diminuição da rigidez e da tensão na ruptura dos materiais. Um aumento da deformação na ruptura foi observado para os copolímeros, que para algumas composições apresentaram comportamento elastomérico. Segundo os autores, o baixo teor de cristalinidade e a maior flexibilidade das cadeias que contem a ligação C-S justificam tal comportamento. A degradação dos materiais foi avaliada via contato das amostras com o solo, por períodos pré-determinados de tempo, a 50 °C. Os resultados obtidos mostraram uma taxa de degradação mais acelerada para os copolímeros quando comparados ao PBS puro. Quanto maior o teor das unidades de TDGS inseridas, maior a taxa de degradação das amostras. Esses resultados foram associados ao menor grau de cristalinidade e maior hidrofiliabilidade dos copolímeros

No entanto, uma pesquisa feita por Gigli e colaboradores (2013) mostrou que não é observada uma relação direta entre o teor de comonômeros inseridos nos copolímeros e a taxa de biodegradação dos mesmos. Os autores sintetizaram copolímeros de PBS com unidades de polietilenoglicol (PEG) em diferentes proporções. Os resultados obtidos mostraram que a inserção de pequenos blocos de PEG na cadeia de PBS aumentou a taxa de biodegradação do material, principalmente em função da cristalinidade do copolímero. Para os copoliésteres contendo longos segmentos de PEG na cadeia, a hidrofiliabilidade prevaleceu sobre a cristalinidade. Dessa forma, é possível obter materiais com diferentes taxas de degradação, a qual é regulada via cristalinidade ou hidrofiliabilidade.

3.4.3 Misturas poliméricas

A mistura de polímeros é uma maneira eficiente e economicamente viável para produção de materiais com propriedades diferenciadas (Qiu; Ikehara; Nishi, 2003). Essa alternativa baseia-se em promover uma mistura física entre dois ou mais polímeros, obtendo-se, dessa forma, novos materiais com características intermediárias aos componentes isolados. A adição de um novo componente permite ajustar propriedades térmicas e mecânicas dos materiais estendendo suas aplicações, além de facilitar os parâmetros de processabilidade e biodegradabilidade dos mesmos. Contudo, as misturas físicas enfrentam obstáculos a serem superados, visto que, uma possível incompatibilidade entre os polímeros, acarretaria em separação das fases. A composição química e a concentração dos componentes, interação interfacial, temperatura de fusão e as condições de processamento são fatores que influenciam diretamente na qualidade do produto final (HOMKLIN *et al.*, 2013).

Um método comumente empregado para obtenção de misturas poliméricas é o processamento mecânico dos polímeros no estado fundido. Assim, informações sobre a degradação térmica e as propriedades reológicas dos componentes devem ser consideradas para que a estabilidade morfológica das misturas seja alcançada após sua moldagem (ITO; PESSAN; HAGE, 2004). Contrapondo o processamento mecânico, a dissolução dos polímeros em um solvente específico seguido de sua evaporação, torna-se uma ferramenta eficiente para produção de filmes e membranas poliméricas. A preparação de misturas por esse método não expõe o material a aquecimento excessivo, preservando sua estabilidade térmica (PACHEKOSKI; DALMOLIN; AGNELLI, 2014).

Bahremand e colaboradores (2017) analisaram membranas poliméricas de PBS com acetato de celulose (AC) e *Dextran* (um polissacarídeo comercial), usadas no tratamento de poluentes em águas residuárias. As membranas foram preparadas com uma relação de 85% de PBS e 15% de AC, variando a concentração de *Dextran* entre 0 e 2%, em massa. A presença do polissacarídeo provocou um aumento da hidrofiliabilidade das misturas, evidenciado por valores medidos através da técnica de ângulo de contato (*WCA*). De um modo geral, um valor mais baixo de ângulo de contato indica uma maior molhabilidade da superfície e, conseqüentemente, maior hidrofiliabilidade (Du *et al.*, 2016). O aumento do teor de *Dextran*, provocou uma diminuição gradual do valor de ângulo de contato, levando a

uma redução de até 15,78% para a membrana contendo 2% de *Dextran*. Com o objetivo de avaliar a biodegradação, foi feito o acompanhamento da perda de massa das membranas, após as mesmas serem enterradas no solo, por até cinco meses. As membranas com maior teor de *Dextran* sofreram maior perda de massa com o tempo de enterramento.

As fotografias para avaliação do aspecto visual e as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (*SEM*) das amostras, evidenciaram a erosão sofrida pelos materiais após cinco meses em contato com o solo. Segundo os autores, o aumento da hidrofiliabilidade em função da presença de *Dextran* acarretou em um ambiente mais úmido, e, conseqüentemente, provocou uma maior facilidade para a biodegradação das amostras. O aparecimento de microfissuras nas membranas com maior grau de hidrofiliabilidade facilitou a ação de micro-organismos presentes no solo, acarretando em uma taxa de degradação maior (BAHREMAND *et al.*, 2017).

Em outro trabalho He e colaboradores (2012) relataram a compatibilidade entre os componentes de misturas feitas com PBS e poli(succinato de etileno) (PES). Os autores prepararam misturas nas razões percentuais de 80/20, 60/40, 40/60 e 20/80 de PBS/PES através da solubilização em clorofórmio seguida de sua evaporação, obtendo-se filmes poliméricos. De forma semelhante, foram preparados filmes de PBS e PES puros. Os resultados da análise de calorimetria de varredura diferencial (*DSC*) mostraram haver duas temperaturas de transição vítrea (T_g) para as misturas. Isso é um forte indicativo de que os componentes foram apenas parcialmente miscíveis, apesar de suas semelhanças químicas. Os picos de T_g do PES foram mais perceptíveis, sugerindo que o PES apresentou menor teor de cristalinidade quando comparado ao PBS, que exibiu picos de T_g mais discretos. As misturas também apresentaram dois picos de temperatura de fusão (T_m), que se mantiveram praticamente inalterados independente da composição da mistura. Dessa forma, é possível inferir que a estrutura dos cristais não foi significativamente alterada após a mistura, já que a T_m está intimamente relacionada com a estrutura cristalina.

Muthuraj; Misra; Mohanty, 2014, relataram uma boa compatibilidade entre o PBS e o poli(butileno-adipato-co-tereftalato) (PBAT). As misturas foram preparadas através do processamento mecânico no estado fundido dos componentes. Os resultados das propriedades mecânicas em tração foram significativamente melhores para as misturas, alcançando valores de tensão-deformação muito

próximos a de polímeros termoplásticos não biodegradáveis. De forma semelhante, a estabilidade térmica das amostras contendo PBAT foi superior à do PBS puro. Os autores ressaltaram a possibilidade de uma aplicação das misturas para fins de embalagens, devido à melhora nas propriedades do PBS na presença do PBAT.

3.5 POLIETILENOGLICOL (PEG)

O Polietilenoglicol (PEG) é um poliéter obtido a partir do etilenoglicol. Sua estrutura química é simples e consiste de átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio. À temperatura ambiente, o PEG pode se apresentar na forma líquida ou sólida, dependendo da massa molar do produto final (CHIENG *et al.*, 2013). Possui alta hidrofiliabilidade e, por ser biocompatível e biodegradável, teve sua administração aprovada pela *Food and Drug Administration (FDA)* para uso em fins de aplicações biomédicas e alimentar (HUANG *et al.*, 2012).

Em misturas poliméricas, o PEG é frequentemente empregado como plastificante, permitindo aumentar a flexibilidade de materiais quebradiços, além de contribuir para elevar a taxa de degradação hidrolítica de polímeros com alta resistência a água (HU *et al.*, 2003; KOLHE; KANNAN, 2003).

3.5.1 Misturas poliméricas com PEG

Uma das alternativas para alcançar melhores resultados de elasticidade e de hidrofiliabilidade de determinado polímero é promover a inserção de polietilenoglicol em sua cadeia. Ao promover uma mistura, os átomos do PEG são capazes de estabelecer ligações covalentes com átomos do outro polímero, conferindo novas propriedades ao material obtido (TIEN, SAKURAI, 2017).

Uma pesquisa feita por Pivsa e colaboradores (2015) relatou as propriedades térmicas e mecânicas de misturas de PLA/PBS com PEG de baixa massa molar, sendo usado como plastificante. O PLA é um polímero largamente empregado na área biomédica, porém não apresenta uma boa flexibilidade, dificultando sua aplicação para outras finalidades como em embalagens. A mistura com o PBS e a presença do plastificante pretendeu alcançar resultados mais satisfatórios de alongamento na ruptura em ensaios mecânicos. Foram feitas misturas variando-se a proporção de PBS, com concentrações entre 10 e 40% em massa, bem como a quantidade de PEG usada como plastificante, na matriz de PLA. Os teores de PEG variaram entre 2 e 10 partes por parte de resina (phr).

Após avaliação das propriedades mecânicas, foi evidenciado que teores mais elevados de PBS e de PEG provocaram um decaimento nos valores de módulo elástico e de resistência à tração, quando comparados ao PLA puro. Entretanto, os autores destacaram que os resultados de tensão encontrados para as misturas se aproximaram dos valores para o PBS puro, porém se mantiveram acima do mesmo, indicando uma possível compatibilidade entre os componentes das misturas.

Para o PLA puro, os valores de deformação na ruptura não foram significativamente alterados. Já para as misturas, bem como para o PBS puro, foi evidenciado que os valores de deformação aumentaram. Esses resultados indicam que o PEG atuou como plastificante, proporcionando uma maior ductilidade aos materiais. O efeito se tornou mais evidente para concentrações superiores de PEG.

Chieng e colaboradores (2013) obtiveram resultados satisfatórios para plastificação do PLA usando PEG de baixa massa molar. Os autores relataram um aumento de 7000% na deformação alcançada pelo polímero na presença do PEG. O plastificante reduziu a força intermolecular levando a uma maior mobilidade das cadeias poliméricas de PLA, levando seu comportamento mecânico de frágil a dúctil.

Em outra pesquisa, Douglas e colaboradores (2016) investigaram as propriedades de misturas de poli(ϵ -caprolactona) (PCL) com PEG e ácido nalidíxico (NA). O NA é um agente antibacteriano e pode ser empregado em formulações de aplicação farmacêutica. Nesse contexto o PEG foi adicionado à matriz de PCL com a função de promover um aumento da flexibilidade e da taxa de degradação térmica das amostras para fins de liberação controlada de fármacos. Foram analisadas misturas contendo PEG e NA em diferentes proporções percentuais em massa (5% PEG, 5%PEG + 5% NA e 25% PEG + 5% NA, além da PCL pura). Os autores destacaram que a presença do PEG em baixas concentrações não alterou significativamente as propriedades mecânicas das amostras. Sobre a rigidez, ocorrem mecanismos concorrentes quanto a presença de PEG e NA. O PEG parece contribuir para a redução da rigidez enquanto o NA acarreta em um aumento do módulo elástico mantendo essa propriedade quase constante.

As propriedades térmicas das misturas foram avaliadas pela técnica de *DSC*. Os resultados mostraram que a temperatura de fusão (T_m) da PCL não foi significativamente alterada em função da adição de PEG e de NA, entretanto foi observado um sutil aumento no grau de cristalinidade das misturas. Os autores

destacam ainda o surgimento de uma segunda temperatura de cristalização (T_c) para a amostra contendo 25% de PEG e 5 % de NA. Esse evento foi atribuído a uma nucleação heterogênea da PCL, provocada pela presença dos aditivos, sugerindo uma provável miscibilidade entre os componentes da mistura.

Para atestar a compatibilidade dos componentes foram feitos testes adicionais com teores de PEG variando entre 1 e 70%. As curvas obtidas revelaram que em concentrações abaixo de 25% ocorre apenas uma T_c , enquanto que para a mistura com teor mais elevado de PEG é possível observar mais de um pico de cristalização. Sendo assim, presumiu-se que somente para teores elevados de PEG ocorre a formação de cristais de PEG e PCL em faixas de temperatura distintas e possivelmente com separação das fases (CHIENG *et al.*, 2013).

3.6 RADIAÇÃO IONIZANTE

As radiações são ondas eletromagnéticas ou partículas que contém energia e se propagam com alta velocidade. Sob o ponto de vista energético a radiação pode ser subdividida em duas classes:

- a) Radiações de baixa energia ou não ionizantes: são de baixa frequência e não possuem energia suficiente para provocar emissões de elétrons e, portanto, não induzem ionizações. São exemplos luz ultravioleta, infravermelho, micro-ondas e frequências de rádio;
- b) Radiações de alta energia ou ionizantes: possuem energia suficiente para provocar a emissão de elétrons gerando íons reativos. São de alta frequência como os raios – X e os raios gama (RIBEIRO, 2006).

A interação da matéria com a radiação ionizante pode induzir uma série de modificações químicas em sua estrutura. O processo de absorção de energia durante a irradiação pode ser dividido em três etapas:

- 1) Estágio físico: nessa etapa ocorre a formação de espécies ionizadas instáveis que podem sofrer reações secundárias com espécies vizinhas ou até mesmo de forma espontânea, retornando ao seu estado inicial;
- 2) Estágio físico-químico: maior estabilidade do sistema e formação dos radicais livres e espécies secundárias reativas;
- 3) Estágio químico: etapa onde se alcança o equilíbrio térmico e as reações com as espécies formadas continuam a ocorrer (LANDI; SILVA, 2003; FERREIRA, 2017).

A formação de espécies reativas como íons e radicais livres em decorrência da irradiação acarreta em uma série de reações químicas. Em polímeros a presença dessas espécies pode levar a formação de ligações cruzadas ou até mesmo da oxidação do material acelerando seu processo de degradação. A quantidade de energia absorvida é usualmente medida em Gray (Gy) e influencia diretamente no efeito sofrido pelo material (CHAKOLI *et al.*, 2015; JO *et al.*, 2012).

3.6.2 Modificação estrutural de polímeros por radiação ionizante

A radiação ionizante é um método eficaz para promover modificações estruturais em polímeros (NAGASAWA *et al.*, 2005). O processo ocorre por meio da interação de elétrons emitidos por fontes radioativas, como o ^{60}Co , ou ainda por um acelerador que provoca emissões de feixes de elétrons. O primeiro tem alto poder de penetração, enquanto que o segundo consegue interagir apenas com a superfície do material exposto (RAŽEM; KATUŠIN-RAŽEM, 2008). A absorção de energia inicia uma série de eventos que pode levar à reticulação e/ou à cisão das cadeias poliméricas, provocando, dessa forma, uma modificação estrutural do polímero.

A cisão das cadeias poliméricas consiste no rompimento de ligações químicas. Esse processo leva a uma redução de algumas propriedades, tais como diminuição da massa molar, das propriedades mecânicas e da viscosidade. De forma oposta, a reticulação promove um rearranjo das ligações químicas entre as cadeias poliméricas, levando à formação de uma rede tridimensional. Os resultados são o aumento da massa molar, da resistência mecânica e diminuição da solubilidade (ANDRADE, 2011).

Esses eventos podem ocorrer simultaneamente e alguns fatores influenciam a predominância de um ou de outro. Entre eles, cristalinidade, morfologia, estado físico, atmosfera e dose da irradiação aplicada. Deve-se ainda enfatizar que alguns aditivos como plastificantes, antioxidantes, entre outros, são acrescentados às formulações dos polímeros para facilitar o seu processamento. Essas substâncias são suscetíveis à irradiação e podem gerar radicais reativos que contribuem para uma função protetora ou com potencial oxidativo acelerando a degradação do polímero após irradiação (ROEDIGER; PLESSIS, 1986; JO *et al.*, 2012).

A irradiação de polímeros é considerada uma técnica promissora para modificação estrutural desses materiais. Dentre as vantagens dessa técnica vale ressaltar o baixo consumo de energia e fácil controle operacional (CHOI, 2012).

Hwang e colaboradores (2010) reportaram resultados satisfatórios de reticulação para filmes de PBAT irradiados por feixes de elétrons. Doses crescentes variando entre 20 e 200 KGy foram aplicadas. A medida em que as amostras foram submetidas a doses mais elevadas de irradiação, ocorreu um deslocamento gradual da temperatura de transição vítrea e de fusão para valores superiores. A mobilidade das cadeias poliméricas que compõem a região amorfa do material foi restringida em função do aumento do grau de reticulação alcançado pelas amostras. Em concordância com as propriedades térmicas, testes de solubilidade em clorofórmio demonstraram um aumento crescente do grau de reticulação em função da dose recebida pelos filmes poliméricos. A amostra irradiada com uma dose de 200 KGy apresentou um grau de reticulação 52% maior em comparação ao filme não irradiado.

Kim e colaboradores (2015) avaliaram o efeito da irradiação em amostras de PBS na presença de triálquil isocianurato (TAIC), um monômero multifuncional (monômero que possui mais de uma dupla ligação). A irradiação foi feita por um acelerador de elétrons com doses variando entre 10 e 150 KGy. Foi observado um aumento gradual da fração gel das amostras em função da dose de irradiação. Para doses mais baixas alcançou-se um aumento de 62,7% dessa propriedade. Um grau de reticulação mais acentuado foi obtido para doses de 100 e 150 KGy que resultaram em um aumento de 98,7% e 99,4% da fração gel, respectivamente. As propriedades mecânicas medidas em tração revelaram um aumento significativo da rigidez das amostras irradiadas para doses acima de 30 KGy. Um discreto decaimento da resistência a tração foi observado para a amostra irradiada com uma dose de 150 KGy, sugerindo uma possível cisão de cadeias como mecanismo concorrente a reticulação. Os autores destacaram que doses entre 50 e 70 KGy são suficientes para induzir a reticulação das cadeias e aprimorar as propriedades do PBS na presença de TAIC.

Quanto à degradação sofrida por materiais irradiados, Negrin e colaboradores (2018) observaram uma diferença significativa dessa propriedade para amostras de PBS e copolímeros de PBS com TDGS irradiadas na água e no ar. Os autores ressaltaram uma sensibilidade dos copolímeros à irradiação gama devido à presença da ligação C-S, independente da dose e do meio empregados no teste. No entanto, para o PBS puro uma diferença relevante foi observada. Filmes irradiados com uma dose de 100 KGy no ar foram menos suscetíveis à degradação,

quando comparados aos filmes não irradiados e os que passaram por esse processo em água.

O presente estudo propôs uma investigação inédita sobre o comportamento mecânico, térmico e morfológico de misturas de PBS e PEG submetidas à radiação ionizante. Até o momento, não foram relatadas pesquisas sobre a mistura física desses dois polímeros, entretanto Llorens e colaboradores (2015) investigaram arcabouços preparados a partir de soluções PBS e PEG. Os resultados mostraram que após exposição a água dos arcabouços, o PEG não foi totalmente solubilizado e parte desse polímero permaneceu retido na matriz de PBS, sugerindo um grau de compatibilidade entre os dois materiais. Cabe ainda ressaltar que pesquisas desenvolvidas no LaBioS alcançaram resultados satisfatórios para o grau de reticulação de microesferas de PBS submetidas a altas doses de radiação gama, fundamentando as doses de 75 e 150 KGy empregadas neste trabalho.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MISTURA POLIMÉRICA DE PBS E PEG E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

- ✓ Poli(succinato de butileno) com extensor de cadeia 1,6-hexametileno diisocianato na forma de *pellets* fornecido pela empresa Sigma Aldrich
- ✓ Polietilenoglicol 6000 na forma de pó fornecido pela empresa Synth
- ✓ Água destilada (LaBioS/IMA)
- ✓ Hidróxido de sódio – NaOH (VETEC)

4.2 LISTA DE EQUIPAMENTOS

- ✓ Câmara de misturas *Brabender W50 EHT* equipado com rotor *roller* (LMPCC/IMA/UFRJ)
- ✓ Moinho de facas tipo Croton, modelo MA 580, da empresa Marconi (LAHBIO/IMA/UFRJ)
- ✓ Estufa a vácuo modelo MA030 do fabricante Marconi (LPCM/COPPE/UFRJ)
- ✓ Prensa hidráulica modelo MA 098/A da empresa Marconi Equipamentos para Laboratório LTDA (LPCM/COPPE/UFRJ)

- ✓ Espectrômetro com Transformada de *Fourier Perkin-Elmer 1720X* (LAPIN1/IMA/UFRJ)
- ✓ Análise Termogravimétrica modelo *STA 6000*, da *Perkin – Elmer* (LaBioS/IMA/UFRJ)
- ✓ Calorímetro Diferencial de Varredura *TA Instruments DSC Q-1000 V9.9 Build 303* (LAPIN1/IMA/UFRJ)
- ✓ Balança analítica AG 200 do fabricante *Gehaka* (LPCM/COPPE/UFRJ)
- ✓ Irradiador Gama, fonte de ^{60}Co , MDS Nordion, Gammacell 220 Excel - COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro – RJ (LIN/COPPE/UFRJ)
- ✓ Máquina universal de ensaios mecânicos Instron 5567 (LPCM/COPPE/UFRJ)
- ✓ Microscópio Eletrônico de Varredura (COPPE/UFRJ)
- ✓ Difração de raios-X (*XRD*) (LMCM/COPPE/UFRJ)
- ✓ Incubadora da marca *Fischer Scientific*, modelo EST80282005 (LAMIND/EQ/UFRJ)

4.2 METODOLOGIAS

4.2.1 Mistura de PBS e PEG

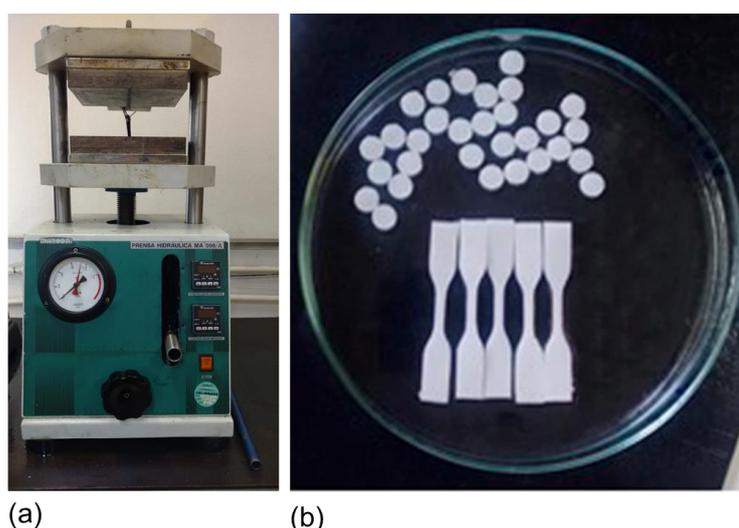
Os polímeros foram previamente secos em estufa à vácuo por 24 horas a 80°C (PBS) e 45°C (PEG). Para efetuar a mistura mecânica, foi usada uma câmara de misturas da marca *Brabender*, com rotação de 60 rpm e temperatura de 120°C por 10 minutos. Após resfriamento até temperatura ambiente, o material sólido resultante foi triturado em um moinho de facas tipo *Croton*, modelo MA580, da empresa Marconi.

4.2.2 Prensagem dos corpos de prova

Os corpos de prova foram obtidos pela técnica de moldagem por compressão em uma prensa hidráulica modelo MA 098/A da empresa Marconi Equipamentos para Laboratório LTDA (Figura 6-a). A prensa possui duas placas em aço inox que são aquecidas simultaneamente por resistores com controle eletrônico. Para obtenção dos corpos de prova, foram usados dois conjuntos de moldes, ambos

constituídos por duas placas e um espaçador vazado. Um conjunto permitiu a obtenção de 9 corpos de prova na forma de discos com 1 mm de espessura. O segundo conjunto foi usado para obtenção de 5 corpos de prova na forma de gravata de acordo com a norma ISO 527 5A (Figura 6-b). Para efetuar o processamento, o material foi seco em estufa a vácuo a 45°C por 24 horas. Cada molde foi preenchido com a mistura previamente seca e introduzido entre as placas da prensa, onde foi submetido a uma temperatura de 130°C e 5 toneladas de pressão por 5 minutos. O resfriamento seguiu sem controle de temperatura até 25°C para extração dos corpos de prova. Esse processo foi repetido até obtenção da quantidade desejada de corpos de prova.

Figura 2: (a) Prensa Hidráulica Carver (b) Corpos de prova



Fonte: Elaborado pelo autor

4.2.3 Irradiação das amostras

Para estudo do efeito da radiação ionizante sobre as misturas, foi feito um planejamento experimental de dois parâmetros testados a dois níveis mais ponto central, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1: Planejamento experimental.

Nível	PEG (%)	Dose
-1	0	0
0	10	75
1	20	150

Fonte: elaborado pelo autor

A partir do planejamento experimental foi possível elaborar um conjunto de experimentos considerando os níveis e parâmetros empregados (Tabela 2). O ponto 0;0 foi considerado como ponto central do planejamento. Para este conjunto foram preparados corpos de prova em triplicata considerados na análise estatística dos resultados.

Tabela 2: Conjunto de experimentos.

Experimento	Dose	PEG	Amostra
1	-1	-1	PBS puro
2	-1	1	PBS + 20% PEG
3	1	-1	PBS puro 150 KGy
4	0	0	PBS + 10% PEG 75 KGy
5	1	1	PBS + 20% PEG 150 KGy

Fonte: Elaborado pelo autor

Um irradiador modelo *Gammacell Modelo 220 Excel* foi empregado neste procedimento, onde os raios gama de alta energia são provenientes da fissão nuclear do elemento químico cobalto (^{60}Co) (Figura 3). As amostras foram irradiadas a uma taxa de 56 Gy/min até atingirem os níveis desejados. Para caracterizações de propriedades térmicas e estruturais, a irradiação procedeu diretamente na mistura triturada, enquanto que para as caracterizações de propriedades mecânicas, teste de crescimento microbiano e variação de massa, a irradiação foi feita nos corpos de prova após prensagem.

Figura 3: Irradiador Gama pertencente ao Laboratório de Instrumentação Nuclear da COPPE/UFRJ, (*Gammacell 220 Excel– MDS Nordion*).



(Fonte: FERREIRA, 2017)

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.3.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de *Fourier* com refletância total atenuada (*FTIR-ATR*)

As amostras foram analisadas por *FTIR-ATR* a fim de se obter espectros com bandas características de grupamentos químicos presentes nas amostras puras, bem como nas misturas. Foi usado o espectrômetro *Perkin-Elmer 1720X*, com resolução de 4 cm^{-1} , operando na faixa de 4000 a 600 cm^{-1} . Os resultados foram representados em gráficos elaborados a partir do programa *Origin 6.0®*.

Objetivando estabelecer diferenças entre os espectros de maneira mais precisa, as transmitâncias das amostras estudadas e dos polímeros puros foram comparadas estatisticamente. Para isso, os dados de transmitância da análise foram normalizados em um intervalo de 1 a 100 usando o programa *Excel®*. Os gráficos foram construídos de modo que os valores de transmitância das amostras (eixo das ordenadas) fossem relacionados aos valores de transmitância do PBS puro (eixo das abcissas). A partir desses gráficos, foi feita uma regressão linear via mínimos quadrados, obtendo-se valores de correlação (R^2) e do erro médio quadrático (*RMSE*) (FERREIRA *et al.*, 2012). Repetiu-se o mesmo procedimento para o PEG puro representando o eixo das abcissas.

4.3.2 Análise Térmica Simultânea (STA) - Análise Termogravimétrica (TG) Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

Para determinação das propriedades térmicas das amostras foi usado um equipamento de análise térmica simultânea, modelo *STA 6000*, da *Perkin – Elmer*. As amostras foram acondicionadas em panela de platina aberta. O aquecimento ocorreu na faixa de 25 °C a 700 °C, com taxa igual a 20°C/min, sob atmosfera de nitrogênio e vazão de 20 mL/min. A massa utilizada de cada amostra foi de cerca de 20 mg. Os resultados obtidos permitiram avaliar a estabilidade térmica de cada polímero, quantificando sua perda de massa em função da temperatura (TG).

Esta técnica também permitiu determinar transições de primeira ordem que envolvem variação de entalpia (ΔH), como a temperatura de fusão cristalina (T_m) e temperatura de degradação (T_d). A partir da variação de entalpia da fusão de cada amostra, ($\Delta H_{m,}$) foi possível calcular o grau de cristalinidade (X_c) de cada uma delas usando a Equação 1 (PHUA *et al.*, 2011).

$$X_c = \frac{\Delta H_{m (amostra)}}{\Delta H_{m (100\% \text{ cristalino})}} \times 100 \text{ (Equação 1)}$$

Onde:

X_c representa o grau de cristalinidade da amostra

$\Delta H_{m (amostra)}$ é a entalpia de fusão da amostra (J/g)

$\Delta H_{m (100\% \text{ cristalino})}$ é o valor da entalpia de fusão de uma amostra 100% cristalina de PBS, igual a 110,3 J/g (PHUA *et al.*, 2011).

4.3.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Uma propriedade muito importante das misturas poliméricas refere-se a temperatura de transição vítrea (T_g). Esta temperatura está associada a uma mudança de capacidade calorífica, sem alteração de entalpia (Canevarolo Jr, 2004).

Tendo em vista que não foi possível determinar a temperatura de transição vítrea das amostras através da análise térmica simultânea, foi feito o teste de DSC em outro equipamento mais adequado. As amostras foram então submetidas à análise de DSC em um equipamento *TA Instruments DSC, Q1000 V9.9 Build 303*. Cerca de 9mg da amostra foram selados em placas de alumínio e aquecidos sob atmosfera inerte (50mL/min de N_2). A referência foi um recipiente vazio e o

equipamento foi calibrado com uma amostra de Índio. Inicialmente, foi feito um aquecimento a uma taxa de 20 °C/min acima da temperatura de fusão de cada amostra, com o objetivo de se apagar a história térmica da mesma. Em seguida, a amostra foi resfriada rapidamente até a temperatura de -80°C. A terceira corrida ocorreu na faixa de -80°C até a temperatura de 150°C.

4.3.4 Difração de raios-X (XRD)

Os ensaios de difração de raios-X foram efetuados em um difratômetro *XRD-6000* da marca *Shimadzu*, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), voltagem de 30 KV, corrente de 30 mA e com velocidade de varredura de 2° min^{-1} . Os ângulos 2θ inicial e final foram 10° e 70° , respectivamente. Esta técnica permitiu observar os picos característicos do PBS e possíveis mudanças na estrutura cristalina das misturas em função da presença do PEG.

4.3.5 Propriedades mecânicas – Ensaio de tração

O ensaio de tração fornece dados sobre a resistência e tenacidade dos materiais. As amostras são submetidas a um carregamento uniaxial, com velocidade controlada, onde são medidos valores de carga (F) e alongamento (variação do comprimento, ΔL). Valores de tensão (σ) são obtidos dividindo-se a carga pela área da seção transversal do corpo de prova, e a deformação (ϵ) é definida pela razão entre a variação do comprimento e o comprimento inicial da área útil do corpo de prova, normalmente expressa em percentual.

Os testes foram feitos em uma máquina universal de ensaios mecânicos da marca *Instron*, modelo 5567, com uma célula de carga com capacidade máxima de 2 KN e velocidade de 5 mm/min. Foram ensaiados cinco corpos de prova para cada amostra.

Foram coletados dados de tensão e deformação que permitiram a construção de curvas, de onde foram extraídos dados de tensão e deformação máxima e na ruptura. Também foi possível obter valores do módulo elástico das amostras.

4.3.6 Variação de massa

A fim de se avaliar a interação das misturas poliméricas com a água e com uma solução de hidróxido de sódio na concentração de 1 mol/L, foi feito o teste de

imersão. Os corpos de prova foram colocados em contato com os fluidos por um período de 48 horas, à temperatura ambiente (25°C). A massa das amostras foi medida em uma balança AG 200 da *Gehaka*, com precisão de 10⁻⁴ g, antes e após imersão. Em tal investigação foi feita a média de três corpos de provas para cada condição aplicada. A variação de massa (Δm) sofrida pelo conjunto de amostras, foi calculada subtraindo-se a massa final (m_{final}) da massa inicial (m_{inicial}), expressando o resultado em porcentagem, de acordo com a Equação 2. Esse teste também permitiu inferir um indicativo acerca da degradação do material através da avaliação morfológica da superfície das amostras.

$$\Delta m(\%) = \frac{m_{\text{final}} - m_{\text{inicial}}}{m_{\text{inicial}}} \times 100 \text{ (Equação 2)}$$

4.3.7 Análise estatística

A análise estatística dos resultados foi feita usando o programa *Statistica StatSoft, Inc. (2001)*, versão 6. O nível de significância (1— p) é de 95%. O valor p pode ser entendido como a "insignificância estatística" do resultado, de modo que os valores p inferiores a 0,05 indicam melhores resultados e, portanto, resultados estatisticamente significativos.

4.3.8 Teste de crescimento microbiano

Com o objetivo de identificar a proliferação do micro-organismo *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027 fornecido pelo INCQS/FIOCRUZ em função da hidrofiliabilidade das misturas, foi feito o teste de crescimento microbiano. O meio de cultura foi preparado com extrato de carne, peptona, fosfato dissódico e cloreto de sódio dissolvidos em água destilada, nas concentrações de 3, 10, 1 e 5 (g/L), respectivamente. As amostras permaneceram em contato com o meio de cultura em incubadora umidificada, por 48 horas sob temperatura de 30°C. Após esse tempo, foi feito um tratamento com solução de glutaraldeído e álcool etílico para que as bactérias permanecessem fixadas na superfície das amostras. Em seguida, foram obtidas micrografias, com o intuito de se verificar o crescimento microbiano nas amostras em questão. Os testes foram feitos no LAMIND na Escola de Química/UFRJ.

4.3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (*SEM*)

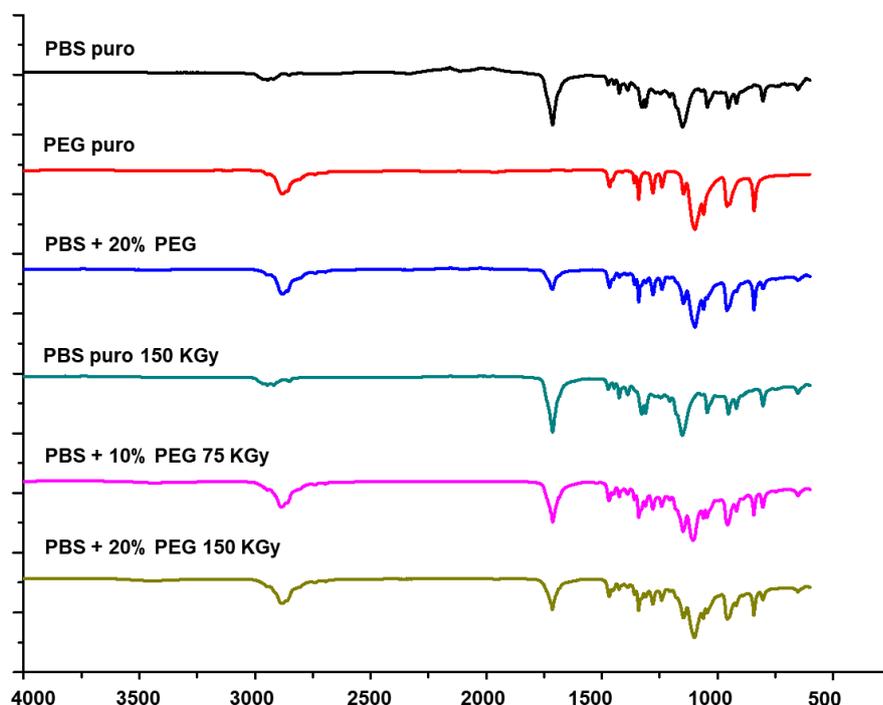
A microscopia eletrônica de varredura foi empregada para avaliar a morfologia da superfície das amostras, após serem submetidas à imersão e ao teste de crescimento microbiano. As micrografias foram obtidas por elétrons retroespalhados, em um microscópio eletrônico do fabricante *Tescan*, modelo *Vega 3*, operando em 15 kV, com diferentes aumentos.

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE *FOURIER* COM REFLETÂNCIA TOTAL ATENUADA (*FTIR-ATR*)

A análise de infravermelho é usada para identificação qualitativa e quantitativa de substâncias, pelas respostas referentes a ligações químicas, que compõem determinada estrutura. Os espectros obtidos são comparados com outros previamente investigados e descritos na literatura (SILVERSTEIN *et al.*, 2014). A Figura 4 mostra os resultados para os polímeros puros e para as misturas.

Figura 4: Espectro de *FTIR* das amostras



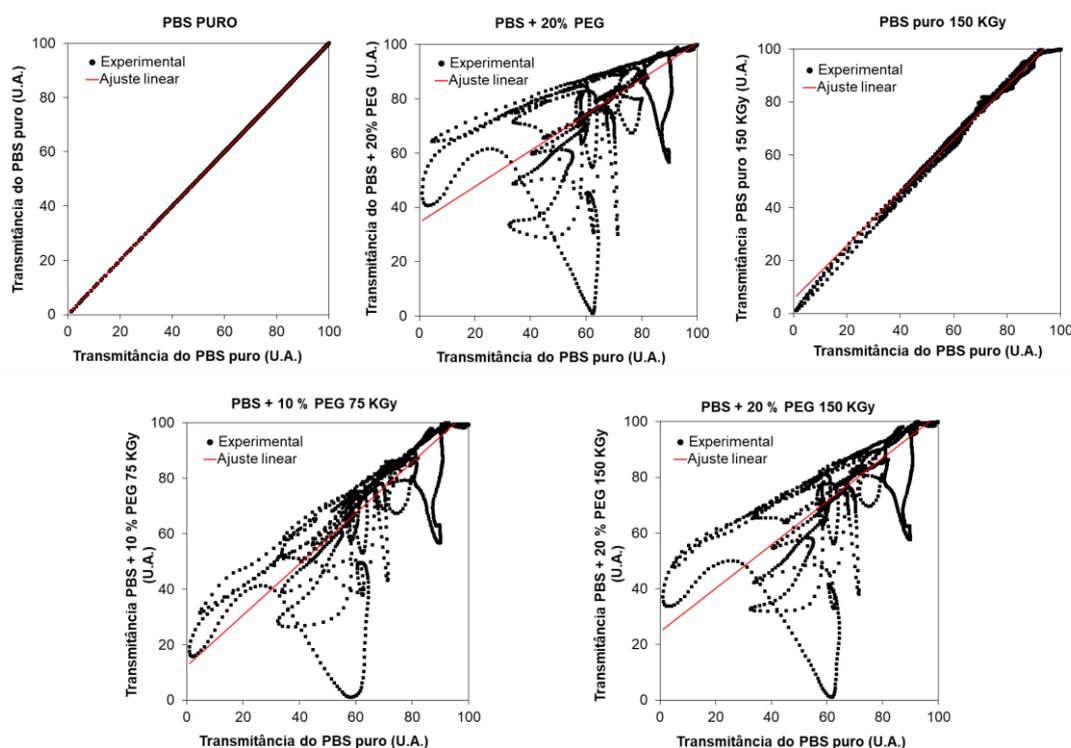
Fonte: Elaborado pelo autor

Ao longo da varredura, é possível notar a presença de bandas características

dos polímeros puros, sendo reproduzidas nas misturas. Este resultado indica a incorporação do PEG no PBS como era desejado. As bandas presentes nas regiões de 2890 cm^{-1} e 1340 cm^{-1} , são próprias de vibrações assimétricas e simétricas, respectivamente, de deformação do grupo CH_2 . Essas bandas são notadas com maior intensidade no espectro do PEG, e aparecem com bastante nitidez nas misturas poliméricas. Em 960 e 843 cm^{-1} são percebidas bandas atribuídas a regiões cristalinas do PEG (KOLHE; KANNAN, 2003). Em torno de 1150 cm^{-1} ocorre uma banda responsável pelo estiramento das ligações $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ no grupo éster do PBS. Já em 1716 cm^{-1} há a presença da banda relacionada ao alongamento vibracional da carbonila, $\text{C}=\text{O}$, presente no PBS. (PHUA; CHOW; MOHD ISHAK, 2011).

Para estabelecer uma relação mais precisa entre os espectros das amostras puras e das misturas foi feita uma análise estatística. Optou-se pelo uso da técnica dos mínimos quadrados, que permite calcular a correlação linear (R^2) e a raiz do erro médio quadrático ($RMSE$). O $RMSE$ é capaz de medir a dispersão entre os valores da população em estudo e a modelo, sendo considerada uma importante ferramenta de comparação entre as populações. As Figuras 5 e 6 mostram os gráficos comparativos usando o PBS e o PEG como referência, respectivamente.

Figura 5: Análise estatística dos espectros de *FTIR* tendo o PBS como referência.



Fonte: Elaborado pelo autor

De acordo com esta técnica, quanto menor o valor de R^2 e maior o valor de $RMSE$ maior é a diferença entre os espectros, quando comparamos as amostras com a referência. A Tabela 3 resume os valores encontrados para o R^2 e o $RMSE$ usando o PBS como referência. Os valores encontrados revelam que o PEG provocou mudanças estruturais mais significativas nos espectros do que a irradiação. O PBS puro irradiado com uma dose 150 KGy, apresentou valores de R^2 e $RMSE$ bem próximos ao PBS puro não irradiado. Por outro lado, as amostras contendo PEG irradiadas ou não, sofreram maiores desvios em seus espectros.

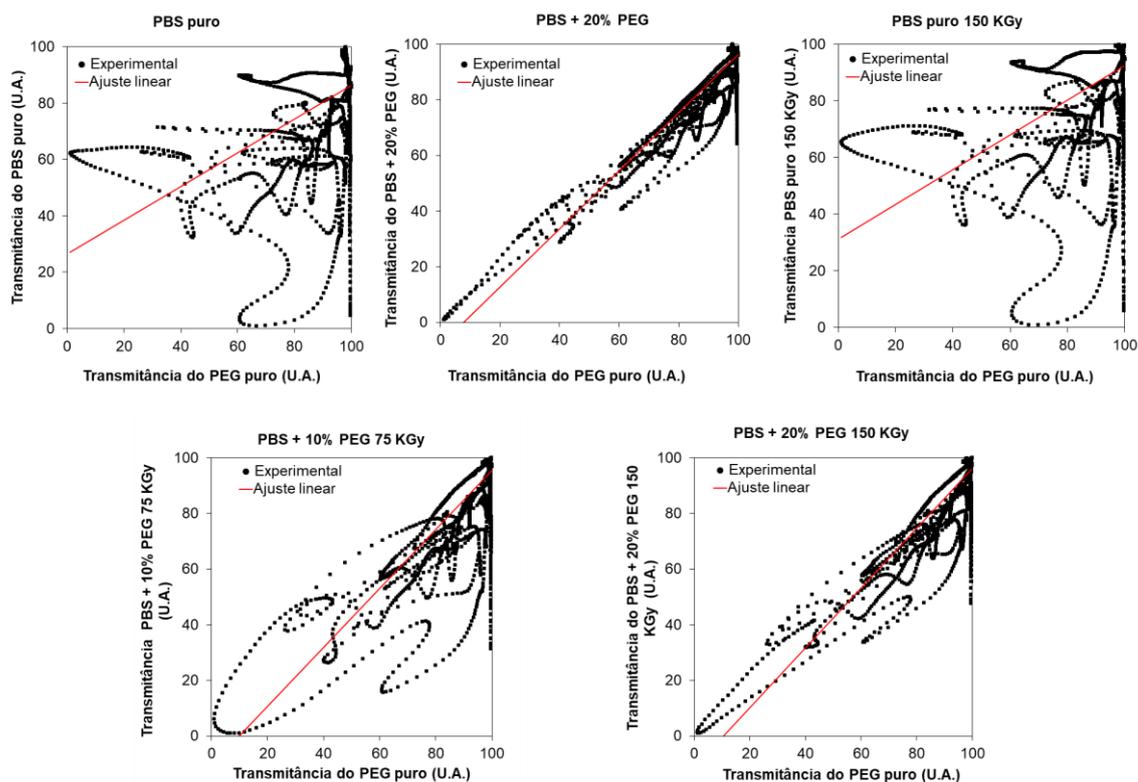
Tabela 3: Valores de R^2 e $RMSE$ considerando o PBS como referência.

Amostra	R^2	$RMSE$
PBS puro	1	0
PBS + 20% PEG	0,5387	10,726
PBS puro 150 KGy	0,9896	1,818
PBS + 10% PEG 75 Kgy	0,7638	8,984
PBS + 20 % PEG 150 Kgy	0,6440	10,180

Fonte: Elaborado pelo autor

O mesmo critério foi adotado para estabelecer a diferença entre os espectros usando o PEG como referência. A Figura 15 mostra os gráficos obtidos. Da mesma forma, foram calculados valores de R^2 e de $RMSE$ para as curvas (Tabela 4). Desvios mais significativos são relacionados às amostras que não contém PEG, onde são observados menores valores de R^2 e maiores valores de $RMSE$, como esperado.

Figura 6: Análise estatística dos espectros de *FTIR* tendo o PEG como referência.



Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 4: Valores de R^2 e $RMSE$ considerando o PEG como referência.

Amostra	R^2	$RMSE$
PBS puro	0,2369	15,340
PBS + 20% PEG	0,8932	5,163
PBS puro 150 KGy	0,2443	15,480
PBS + 10% PEG 75 KGy	0,6742	10,554
PBS + 20 % PEG 150 KGy	0,8132	7,376

Fonte: Elaborado pelo autor

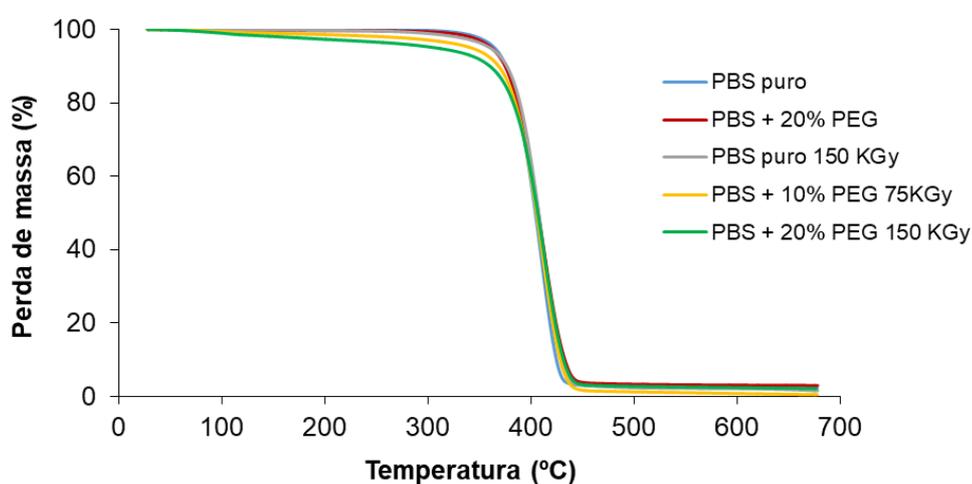
5.2 ANÁLISE TÉRMICA SIMULTÂNEA (STA) - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).

A análise térmica simultânea foi usada para estabelecer critérios sobre a estabilidade térmica das amostras. Através desta técnica foram obtidas curvas de *TG* e *DSC*, tratadas separadamente.

5.2.1 Análise Termogravimétrica

A Figura 7 mostra os termogramas da perda de massa das amostras. Os valores da temperatura inicial de degradação ($T_{d-onset}$) e da temperatura onde a taxa de degradação é máxima (T_d) estão listados na Tabela 5. É possível notar que os valores são iguais, indicando que a estabilidade térmica das amostras foi preservada após a irradiação.

Figura 7: Termogramas da perda de massa das amostras



Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 5: Resultados das propriedades térmicas extraídos da curva de *TG*

Amostras	$T_d (TGA)^*$ (°C)	$T_{d (onset)} (TGA)^{\#}$ (°C)
PBS puro	414,9	374,8
PBS + 20% PEG	412,7	386,6
PBS puro 150 KGy	413,7	376,3
PBS + 10% PEG 75KGy	411,2	374,8
PBS + 20% PEG 150 KGy	416,7	376,7

* Limite de confiança com 95% de probabilidade igual a 4°C, calculado com os dados do ponto central

Limite de confiança com 95% de probabilidade igual a 6°C, calculado com os dados do ponto central

Fonte: Elaborado pelo autor

Onde:

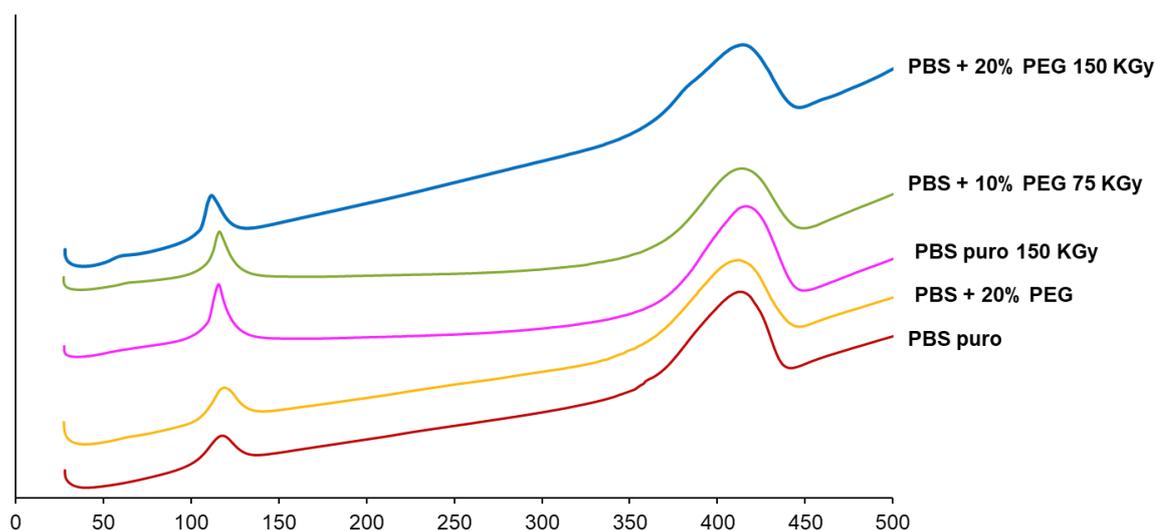
$T_d (TGA)$: Temperatura de degradação calculada pelo mínimo da derivada primeira da curva de *TGA*;

$T_{d-onset} (TGA)$: Temperatura inicial de degradação obtida pela curva de *TG*;

5.2.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Figura 8 mostra as curvas de DSC e as informações extraídas dessas curvas também são mostradas na Tabela 6. Os eventos obtidos por essa análise são: temperatura de degradação, calor de degradação, temperatura de fusão e calor de fusão. Essa técnica também permitiu determinar o grau de cristalinidade das amostras que está intimamente relacionado ao calor de fusão do material.

Figura 8: Curvas de DSC das amostras.



Fonte: Elaborado pelo autor

A partir dos dados coletados (Tabela 6), observa-se que a fusão das amostras irradiadas ocorreu em temperaturas mais baixas e que a variação de entalpia envolvida nesse processo aumentou. Os valores de ΔH_m (DSC) foram usados para calcular o grau de cristalinidade (X_c) dos materiais, através da Equação 1. Os resultados demonstram que a irradiação promoveu um aumento do grau de cristalinidade das amostras. Na fase amorfa a irradiação inicia um mecanismo de cisão de ligações químicas gerando cadeias menores. Com o fornecimento de energia, essas cadeias mais curtas se orientam mais facilmente contribuindo para um aumento do teor de cristalinidade do material, como observado (SUHARTINI *et al.*, 2003). Na região cristalina, devido à restrição de movimentação molecular os radicais formados pela irradiação não são estabilizados e retornam ao estado inicial,

como discutido na seção 3.6. Dessa forma, os radicais não se propagam e a quebra de cadeias não ocorre nessa região. Na fase cristalina a irradiação age criando defeitos que geram cristais menores e menos perfeitos, levando à redução da T_m (NEGRIN *et al.*, 2018; KIM *et al.*, 2015).

Para as amostras contendo PEG são observados picos discretos em torno de 60°C. Esse evento é associado à fusão do PEG que ocorre nessa faixa de temperatura (NAZARI; GARMABI, 2014), tendo sido mais pronunciado para a amostra com 20% de PEG e irradiada com uma dose 150 KGy. Contudo, o valor de ΔH_m correspondente a esses picos é baixo, é indicado que não ocorreu cristalização isolada dos componentes, sugerindo uma possível compatibilidade entre as fases.

Tabela 6: Resultados das propriedades térmicas extraídos da curva de DSC.

Amostras	T_d (DSC) (°C)	ΔH (T_d - DSC) (J/g)	T_m (DSC) (°C)	ΔH_m (DSC) (J/g)	X_c (%)	T_m PEG (°C)	ΔH_m PEG (J/g)
PBS puro	411,7	415,6	117,3	54,0	49,0	-	-
PBS + 20% PEG	409,3	320,9	118,	45,6	41,5	64,1	0,4
PBS puro 150 KGy	415,9	305,6	115,7	69,7	63,1	-	-
PBS + 10% PEG 75KGy	411,1	431,0	115,1	61,0	55,3	61,5	0,3
PBS + 20% PEG 150 KGy	412,4	371,9	111,6	57,4	52,1	59,6	3,1

Fonte: Elaborado pelo autor

Onde:

T_d (DSC): Temperatura de degradação obtida pelo DSC;

ΔH (T_d - DCS): Variação de entalpia da degradação obtida pelo DSC;

T_m (DSC): Temperatura de fusão obtida pelo DSC;

ΔH_m (DSC): Variação de entalpia da fusão obtida pelo DSC;

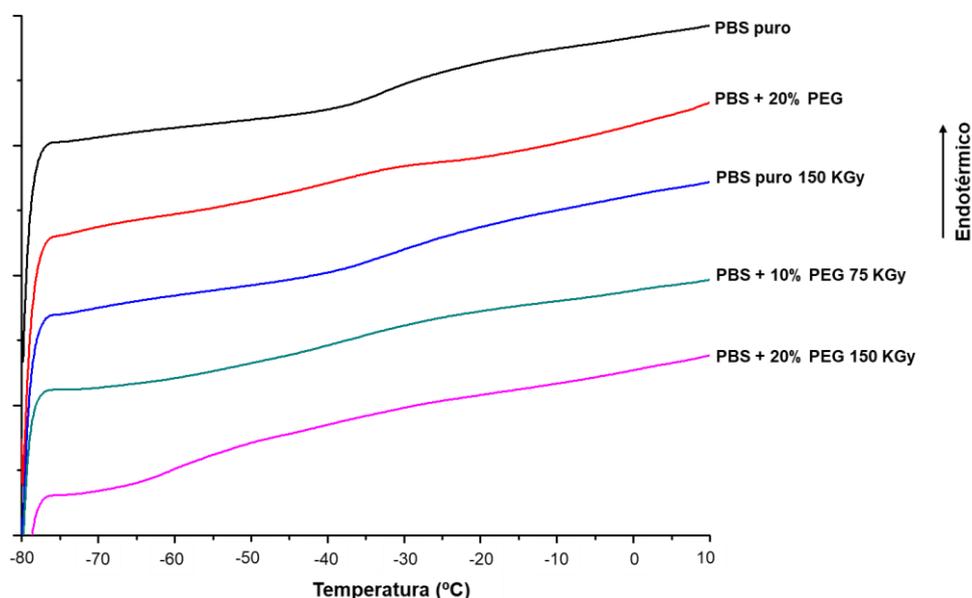
X_c : Grau de cristalinidade;

5.3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Essa técnica foi usada para obtenção de dados sobre a temperatura de transição vítrea (T_g) das misturas. Como discutido no capítulo 3.4.3., a T_g pode fornecer um indicativo sobre a miscibilidade dos componentes presentes em uma

mistura polimérica (He *et al.*, 2012). A Figura 9 mostra as curvas obtidas para as amostras e a Tabela 7 resume os valores encontrados para a T_g de cada uma delas.

Figura 9: Curvas de DSC



Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 7: Valores de T_g obtidos pelo DSC.

Amostra	T_g (°C)
PBS puro	-30,6
PBS + 20% PEG	-40,5
PBS puro 150 KGy	-28,4
PBS + 10% PEG 75 KGy	-38,3
PBS + 20% PEG 150 KGy	-57,9

Fonte: Elaborado pelo autor

Não foi possível determinar a T_g para o PEG puro pelo método aplicado. Porém, observa-se que a presença do PEG influenciou a T_g das misturas quando comparadas à do PBS puro.

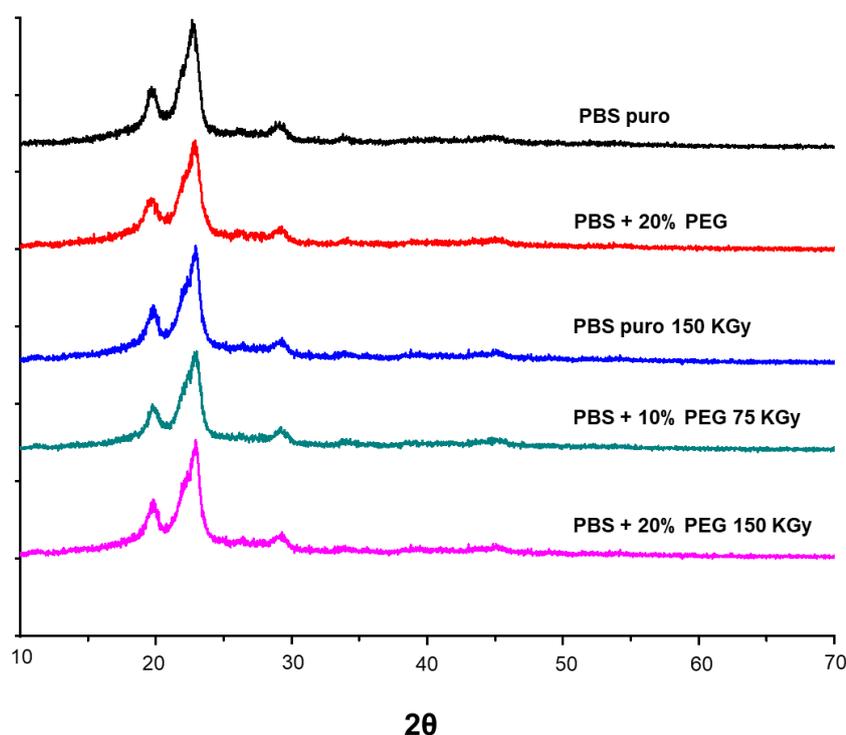
A diminuição da T_g sugere que o PEG atuou como plastificante nas misturas poliméricas. Este polímero é frequentemente usado com essa finalidade (KAMMOUN *et al.*, 2013). A cisão de algumas cadeias em função da irradiação torna

maior o número de terminais de cadeia no meio o que aumenta o volume livre. Dessa forma, esses terminais adquirem mobilidade em menores temperaturas.

5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD)

O difratograma obtido para as amostras é mostrado na Figura 10. Os picos cristalinos são característicos do PBS, ocorrendo em torno de 19,9°; 22,5° e 29,1°. É importante ressaltar que não ocorreu deslocamento ou surgimento de novos picos para as amostras. Isso demonstra que a presença do PEG e a irradiação não provocaram efeitos de separação de fase induzida por cristalização (PARK; IM, 2002). Essa análise está de acordo com os valores encontrados por DSC para a variação de entalpia referente à fusão do PEG (ΔH_m PEG). Os valores observados são baixos, sugerindo que uma fração muito pequena de PEG cristalizou isoladamente da mistura.

Figura 10: Difratogramas das amostras



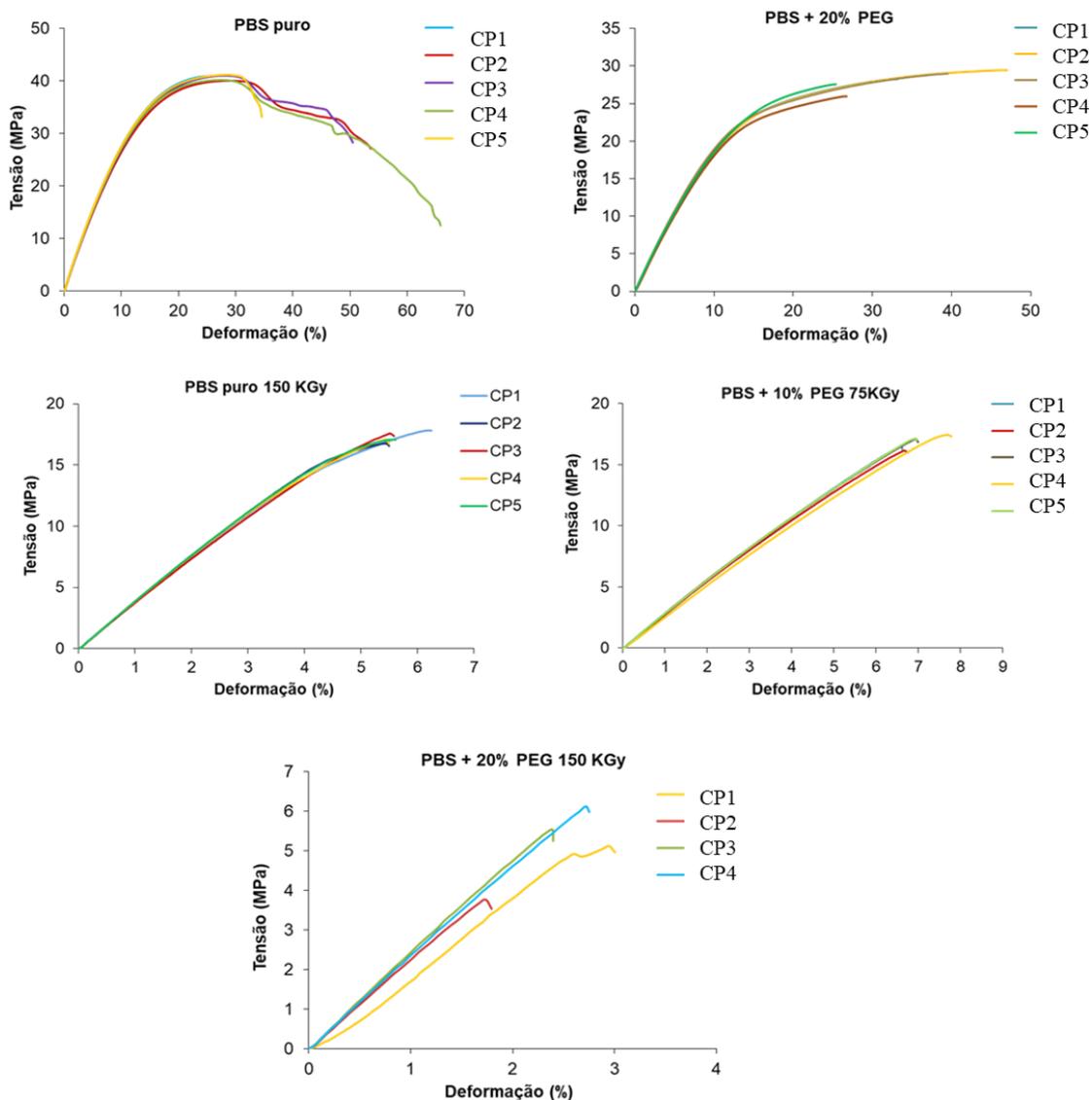
Fonte: Elaborado pelo autor

5.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS – ENSAIO DE TRAÇÃO

As propriedades mecânicas de um polímero são determinantes para seleção e aplicação do mesmo. Nesse contexto, foram feitos ensaios de tração, com o intuito

de se avaliar o comportamento mecânico dos materiais frente à adição de PEG e à irradiação gama de alta dose. A Figura 11 mostra as curvas de tensão *versus* deformação obtidas.

Figura 11: Curvas de tensão versus deformação.



Fonte: Elaborado pelo autor

A partir destas curvas foram extraídos os valores que expressam as propriedades mecânicas dos materiais como: módulo elástico (E), tensão máxima (σ_y), a deformação correspondente a essa tensão (ϵ_x), além da tensão (σ_{yr}) e deformação (ϵ_{xr}) na ruptura (Tabela 8).

O módulo elástico é calculado a partir da região linear da curva de tensão *versus* deformação e corresponde à rigidez do material. Valores mais altos de módulo indicam uma maior rigidez, e, conseqüentemente, maior grau de cristalinidade (ZHU, *et al.*, 2011). Os valores de E obtidos, indicam que a irradiação teve influência na rigidez dos materiais. As amostras, PBS puro 150 KGy e PBS + 20% PEG 150 KGy, sofreram um aumento no módulo de 25,93% e 16,05%, respectivamente, quando comparadas com as amostras não irradiadas. Esses resultados corroboram a redução da T_m em função do aumento da rigidez observada nos ensaios de DSC (TOKIWA *et al.*, 2009). Contudo, nota-se uma mudança no comportamento mecânico das amostras. O PBS puro, bem como o PBS + 20% PEG, apresentaram maiores valores de tensão e deformação quando tracionados. Após irradiação, os materiais passaram a apresentar um comportamento mais frágil e quebradiço com valores máximos de tensão e deformação significativamente menores. Esse comportamento pode estar associado ao fato de a irradiação de alta dose ter provocado majoritariamente a cisão das cadeias poliméricas.

Tabela 8: Propriedades mecânicas obtidas a partir da curva tensão *versus* deformação.

	E (MPa)	σ_y (MPa)	ϵ_x (%)	ϵ_{xr} (%)	σ_{yr} (Mpa)
PBS puro	308,4 ± 6,4	40,7 ± 0,4	27,5 ± 1,6	45,9 ± 14,5	28,4 ± 9,3
PBS + 20% PEG	203,7 ± 5,7	27,7 ± 1,6	34,3 ± 8,1	34,4 ± 8,1	28,0 ± 1,2
PBS puro 150 KGy	388,3 ± 5,1	17,3 ± 0,4	5,6 ± 0,3	5,7 ± 0,3	17,1 ± 0,4
PBS + 10% PEG 75 KGy	279,5 ± 8,5	16,9 ± 0,5	7,0 ± 0,4	7,0 ± 0,4	16,7 ± 0,5
PBS + 20% PEG 150 KGy	236,4 ± 15,4	5,1 ± 0,9	2,4 ± 0,4	2,5 ± 0,4	4,9 ± 0,9

Fonte: Elaborado pelo autor

5.6 VARIAÇÃO DE MASSA

O teste de imersão foi executado com o objetivo de investigar uma possível interação entre os polímeros e os fluidos empregados. Sabe-se que o PEG apresenta alta afinidade pela água (TIEN; SAKURAI, 2017; LAI, LIAU; 2003) e o PBS apresenta degradação hidrolítica tanto em condições ácidas quanto básicas (CHO; LEE; KWON, 2006). A Tabela 9 expressa a variação de massa percentual após imersão por 48 horas das amostras em água e em solução de NaOH 1 mol/L.

Tabela 9: Variação de massa percentual após imersão.

Amostras	H ₂ O	NaOH 1 mol/L
PBS puro	+ 0,82%	+ 0,18%
PBS + 20% PEG	+ 1,76%	-100%
PBS puro 150 KGy	+ 0,41%	-2,10%
PBS + 10% PEG 75 KGy	+ 2,78%	-59,70%
PBS + 20% PEG 150 KGy	+ 0,45%	-100%

Fonte: Elaborado pelo autor

O teste revelou que os materiais apresentaram um pequeno ganho de massa depois de permanecerem imersos na água. As amostras imersas na solução básica sofreram maior influência do meio. As misturas foram severamente afetadas, atingindo 59,70% de perda de massa para amostra contendo 10% de PEG e irradiada com uma dose de 75 KGy. Para as misturas com teor de PEG igual a 20%, a deterioração foi quase que total, não sendo possível proceder a pesagem após imersão. Possivelmente ocorreu uma remoção superficial do PEG, o que facilitou a permeação da solução por entre as cadeias do PBS, levando a um maior número de clivagens da ligação éster pela base. Esses resultados estão de acordo com uma pesquisa feita por Jin e colaboradores (2015). Os autores investigaram a degradação hidrolítica de um compósito de PBS com diferentes teores de óxido de grafeno (GO). Segundo os autores, defeitos na matriz polimérica decorrentes da aglomeração de GO, foram responsáveis pelo aumento da permeabilidade da solução básica, e, conseqüente aumento na taxa de degradação dos materiais.

5.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

As propriedades mensuradas foram inseridas no software *Statistica* para que fosse possível estabelecer correlações entre os resultados. Os parâmetros considerados foram o PEG e a dose de irradiação aplicada. Para o tratamento estatístico a amostra contendo 10% de PEG e irradiada com uma dose de 75 KGy foi considerada como ponto central do planejamento experimental. Os resultados

foram medidos em triplicata para esse ponto. A Tabela 10 apresenta os dados de entrada que compreendem as propriedades dos materiais caracterizados para cálculo das correlações no software. As correlações estatisticamente significativas apresentam $p < 0,05$. Esse valor representa um limite aceitável de erro, isto é, estabelece um limite de até 5% de chances de erro em aceitar o resultado como válido. Assim, quanto menor o valor de p , mais confiável é o resultado (REIS, 2003). As propriedades que apresentaram pelo menos um parâmetro relevante foram selecionadas para uma investigação mais detalhada.

Tabela 10: Parâmetros de entrada para correlação estatística.

Experimento	1	2	3	4	4	4	5
Dose	-1	-1	1	0	0	0	1
PEG	-1	1	-1	0	0	0	1
Td (TG) (°C)	414,9	412,7	413,7	411,2	411,0	413,78	416,7
Td-onset (TG) (°C)	374,8	386,6	376,3	374,8	377,5	379,9	376,7
Td (DSC) (°C)	411,7	409,3	415,9	411,1	412,2	413,9	412,4
ΔH (Td - DCS) (J/g)	415,6	320,9	305,6	431,0	283,2	377,4	371,9
Tm (DSC) (°C)	117,3	118,7	115,7	115,1	116,2	115,3	111,6
ΔH fusão (DSC) (J/g)	54,0	45,6	69,7	61,0	70,6	65,1	57,4
Tg (°C)	-30,6	-40,5	-28,3	-38,3	-39,1	-38,2	-57,9
Xc (%)	49,0	41,5	63,1	55,3	64,0	59,0	52,1
RMSE(PBS)	0	10,726	1,818	8,984	7,360	7,6780	10,180
RMSE(PEG)	15,340	5,163	15,482	10,554	11,955	8,902	7,377
Módulo elástico (Mpa)	308,4	203,7	388,3	279,5	287,9	271,0	236,4
Tensão máxima (Mpa)	40,7	27,7	17,3	16,9	17,3	16,4	5,1
Deformação na tensão máxima (%)	27,5	34,3	5,6	7,0	7,4	6,6	2,5
Deformação na ruptura (%)	45,9	34,4	5,7	7,0	7,4	6,6	2,5
Tensão na ruptura (Mpa)	28,4	28,0	17,1	16,7	17,1	16,2	4,9
Δm (H ₂ O) (%)	+ 0,82	+ 1,76	+ 0,41	+ 2,78	+ 2,84	+2,72	+0,45
Δm (NaOH) (%)	+0,18	-100	-2,10	-59,70	-56,35	-63,31	-100
DRX_P1 (2 θ)	22,6	22,7	22,7	22,9	22,8	22,7	22,9
DRX_P2 (2 θ)	19,9	19,8	19,7	19,8	19,7	19,7	20,0
DRX_P3 (2 θ)	29,1	29,3	29,0	29,1	29,2	29,2	29,4

Fonte: Elaborado pelo autor

Os dados de saída serão apresentados separadamente para cada uma das propriedades selecionadas em tabelas e gráficos. Foram selecionadas as análises que apresentaram pelo menos uma correlação estatisticamente relevante ($p < 0,05$).

Os gráficos são mostrados na forma de superfície de resposta e ajudam no entendimento visual das correlações entre os efeitos. O máximo produzido por contribuição positiva de um efeito pode ser observado na região avermelhada do gráfico.

O valor do coeficiente de determinação (R^2) representa a qualidade do ajuste entre os valores preditos e os valores observados. Valores de R^2 próximos de 1 representam um bom ajuste entre modelo e amostra (COMPARINI *et al.*, [s.d.]).

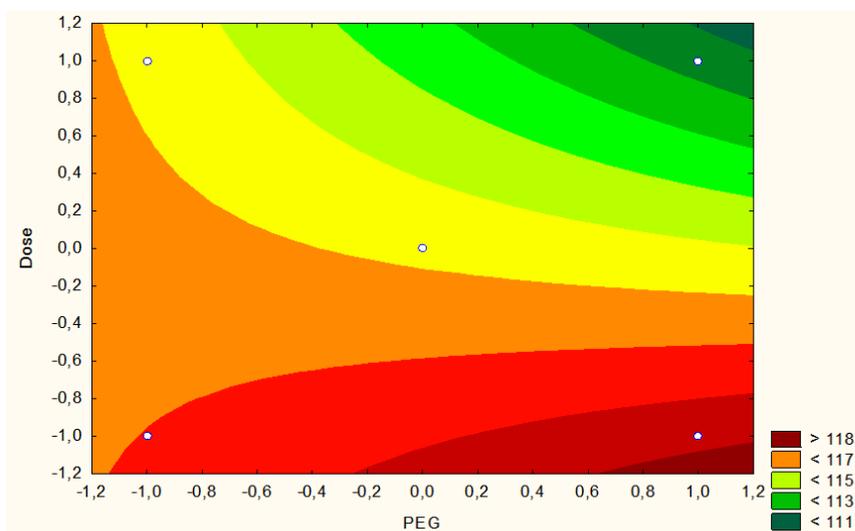
5.7.1 T_m

Avaliando os dados apresentados na Tabela 11, observa-se que a irradiação provocou um efeito negativo na T_m . O PEG isoladamente não produziu um efeito estatisticamente significativo ($p > 0,05$). Entretanto, a combinação dos fatores PEG e dose de irradiação provoca um efeito negativo, levando a redução da T_m . A superfície de resposta (Figura 12) mostra que um aumento da concentração de PEG e a redução da dose, tende para uma contribuição positiva da T_m , isto é, eleva a faixa de temperatura de fusão das amostras.

Tabela 11: Efeito dos parâmetros: T_m

Propriedade: T_m (DSC) (°C)			
$R^2 = 0,9758$			
Fator	Efeito	Erro padrão	p
Média	115,7775	0,292019	0,000006
PEG	-1,2250	0,584038	0,170862
Dose	-4,1850	0,584038	0,018925
PEG por Dose	-2,9050	0,584038	0,038123

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 12: Superfície de resposta: T_m

Fonte: elaborado pelo autor

5.7.2 T_g

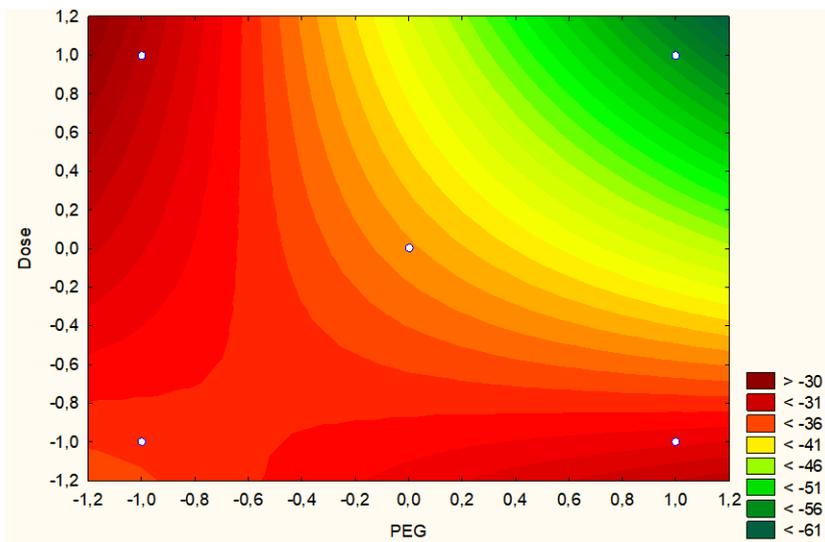
A Tabela 12 apresenta os valores encontrados para os efeitos provocados nos materiais. Nota-se que essa propriedade foi fortemente influenciada por ambos os fatores isoladamente ou combinados. Quando combinados provocam um efeito negativo de maior magnitude em módulo, levando ao menor valor de T_g. A superfície de resposta (Figura 13) sugere que a redução do teor de PEG e o aumento da irradiação, leva a uma contribuição positiva, ou seja, ao aumento da T_g.

Tabela 12: Efeito dos parâmetros: T_g

Propriedade: T _g (°C)			
R ² = 0,9848			
Fator	Efeito	Erro padrão	p
Média	-38,7353	0,886823	0,000524
PEG	-11,6768	1,773645	0,022303
Dose	-8,6087	1,773645	0,039924
PEG por Dose	-14,0430	1,773645	0,015580

Fonte: elaborado pelo autor

Figura 13: Superfície de resposta: Tg



Fonte: elaborado pelo autor

5.7.3 RMSE em relação ao PBS

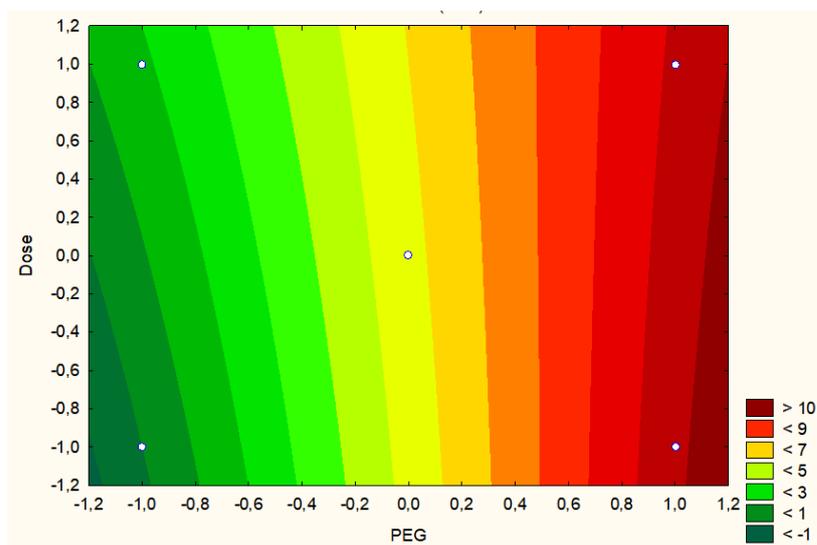
Os valores encontrados (Tabela 13) revelam um forte efeito positivo pelo fator PEG como era esperado. A adição de PEG tendo o PBS como referência, mostra um maior desvio entre os espectros de FTIR normalizados. A Figura 14 revela que quanto maior o teor de PEG, maior será a contribuição positiva dessa propriedade.

Tabela 13: Efeito dos parâmetros: RMSE PBS

Propriedade: RMSE (PBS)			
R² = 0,9857			
Fator	Efeito	Erro padrão	p
Média	5,68118	0,430458	0,005692
PEG	9,54395	0,860916	0,008039
Dose	0,63625	0,860916	0,536849
PEG por Dose	-1,18215	0,860916	0,303391

Fonte: elaborado pelo autor

Figura 14: Superfície de resposta: RMSE PBS



Fonte: elaborado pelo autor

5.7.4 RMSE em relação ao PEG

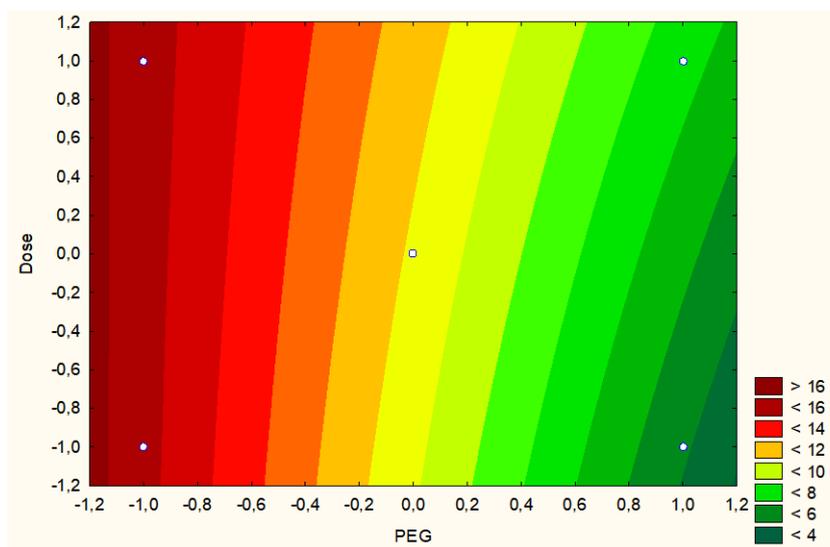
De acordo com os resultados da Tabela 14, o aumento da quantidade de PEG gera uma contribuição negativa nessa propriedade. Tendo em vista que o PEG foi usado como referência, uma maior concentração dessa substância nas misturas, menor será o desvio entre os espectros. Através da Figura 15 é possível inferir que reduzindo a concentração do PEG maior será o efeito positivo no RMSE, ou seja, maior será o desvio entre os espectros.

Tabela 14: Efeito dos parâmetros: RMSE PEG

Propriedade: RMSE (PEG)			
R² = 0,9486			
Fator	Efeito	Erro padrão	p
Média	10,84055	0,764165	0,004932
PEG	-9,14140	1,528330	0,026832
Dose	1,17800	1,528330	0,521441
PEG por Dose	1,03570	1,528330	0,567867

Fonte: elaborado pelo autor

Figura 15: Superfície de resposta: RMSE PEG



Fonte: elaborado pelo autor

5.7.5 Módulo elástico

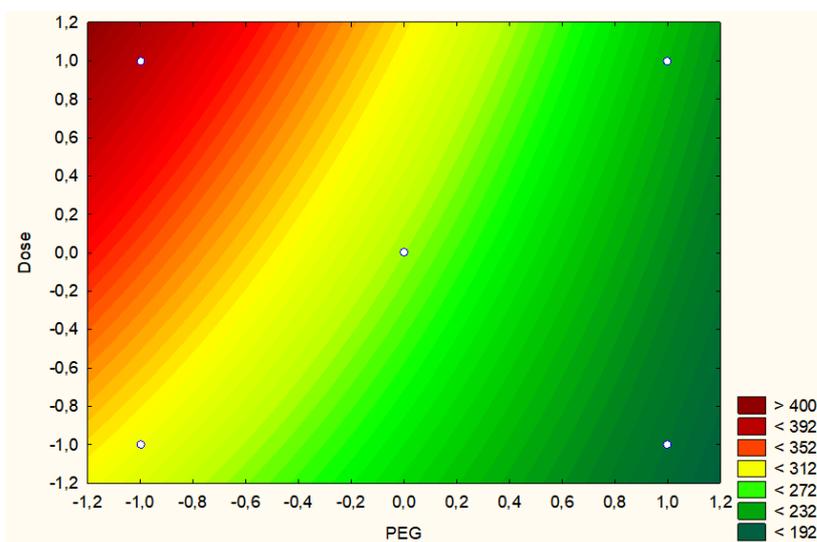
O PEG, como um fator isolado, exerce uma contribuição fortemente negativa nesta propriedade. Por outro lado, a irradiação contribui positivamente, levando a um aumento do módulo elástico das amostras (Tabela 15). A superfície de resposta (Figura 16) sugere que um aumento da dose de irradiação e a redução da concentração de PEG gera um efeito positivo no módulo elástico.

Tabela 15: Efeito dos parâmetros: Módulo elástico

Propriedade: Módulo elástico (MPa)			
R² = 0,9930			
Fator	Efeito	Erro padrão	p
Média	284,225	4,23000	0,000221
PEG	-128,260	8,46000	0,004323
Dose	56,340	8,46000	0,021813
PEG por Dose	-23,630	8,46000	0,107838

Fonte: elaborado pelo autor

Figura 16: Superfície de resposta: Módulo elástico



Fonte: elaborado pelo autor

5.7.6 Tensão máxima

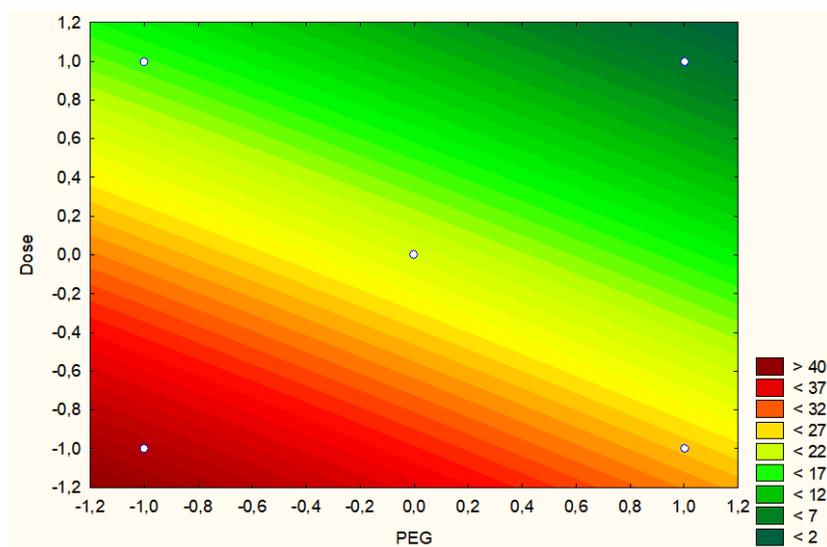
A tensão máxima alcançada pelas amostras no ensaio de tração é influenciada negativamente por ambos os fatores quando isolados. A dose contribui mais fortemente em módulo, resultando em um material menos resistente mecanicamente, após a irradiação (Tabela 16). Observando a superfície de resposta (Figura 17), nota-se que a redução da dose de irradiação, bem como do teor de PEG, sugere um material mais resistente em tração.

Tabela 16: Efeito dos parâmetros: Tensão máxima

Propriedade: Tensão máxima (Mpa)			
R² = 0,9994			
Fator	Efeito	Erro padrão	p
Média	22,6850	0,235000	0,000107
PEG	-12,5700	0,470000	0,001395
Dose	-22,9700	0,470000	0,000418
PEG por Dose	0,4500	0,470000	0,439380

Fonte: elaborado pelo autor

Figura 17: Superfície de resposta: Tensão máxima



Fonte: elaborado pelo autor

5.7.7 Deformação correspondente à tensão máxima

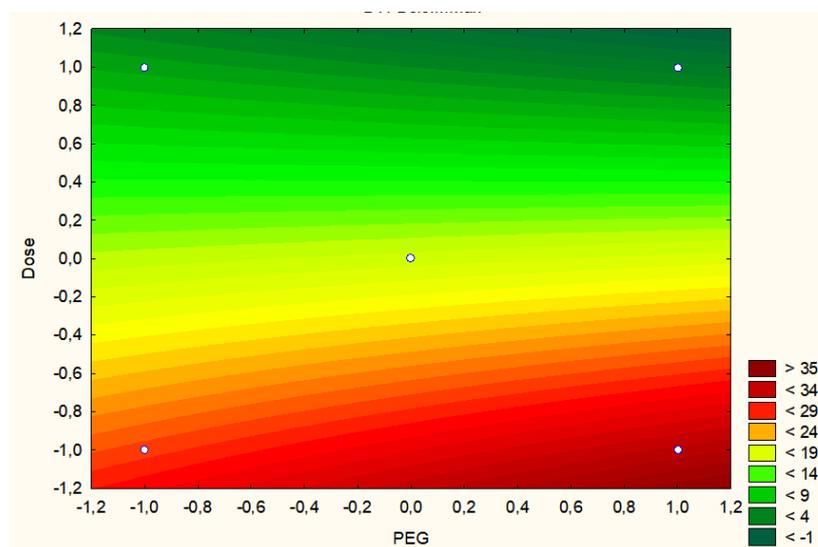
O fator PEG contribui positivamente para a deformação das amostras, embora essa contribuição seja discreta em módulo. A dose de irradiação gera um efeito fortemente negativo quando comparado com a média. Os dois efeitos combinados contribuem para uma redução da deformação, porém a combinação dos fatores provoca um efeito menor nessa propriedade (Tabela 17). Uma análise da superfície de resposta (Figura 18) revela que o aumento do teor de PEG e a redução da dose de irradiação contribui positivamente para esta propriedade.

Tabela 17: Efeito dos parâmetros: Deformação correspondente a tensão máxima

Propriedade: Deformação na tensão máxima (%)			
$R^2 = 0,9997$			
Fator	Efeito	Erro padrão	p
Média	17,4600	0,195000	0,000125
PEG	1,8400	0,390000	0,042108
Dose	-26,9100	0,390000	0,000210
PEG por Dose	-4,9500	0,390000	0,006150

Fonte: elaborado pelo autor

Figura 18: Superfície de resposta: Deformação na tensão máxima



Fonte: elaborado pelo autor

5.7.8 Tensão na ruptura

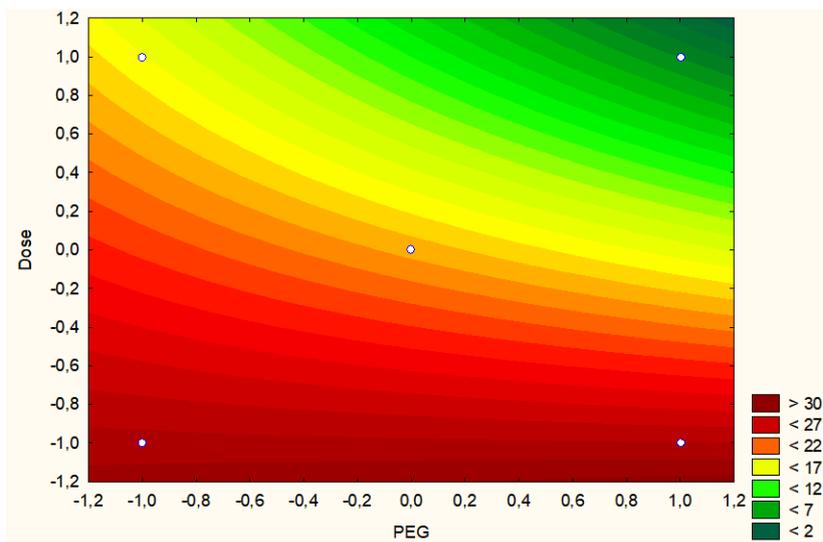
De acordo com os valores da Tabela 18, esta propriedade foi afetada por ambos os fatores. Contudo, o fator dose provoca maior efeito negativo em módulo na tensão na ruptura das amostras. O ponto ótimo dessa propriedade seria alcançado aumentando o teor de PEG e reduzindo a dose de irradiação como mostra a Figura 19.

Tabela 18: Efeito dos parâmetros: Tensão na ruptura

Propriedade: Tensão na ruptura (Mpa)			
R² = 0,9988			
Fator	Efeito	Erro padrão	p
Média	19,6150	0,240000	0,000150
PEG	-6,2600	0,480000	0,005828
Dose	-17,2000	0,480000	0,000778
PEG por Dose	-5,9100	0,480000	0,006532

Fonte: elaborado pelo autor

Figura 19: Superfície de resposta: Tensão na ruptura



Fonte: elaborado pelo autor

5.7.9 Deformação na ruptura

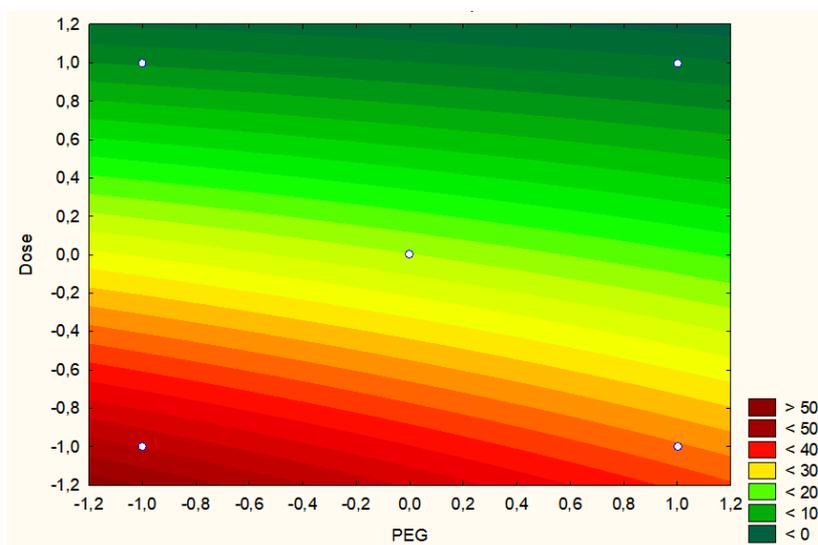
Esta propriedade diminui com a presença do PEG, e sofre um efeito negativo maior pela dose de irradiação. Porém, os dois fatores combinados contribuem para um aumento da deformação (Tabela 19). Teores menores de PEG e doses de irradiação mais baixa contribuem positivamente para a deformação na ruptura das misturas (Figura 20).

Tabela 19: Efeito dos parâmetros: Deformação na ruptura

Propriedade: Deformação na ruptura (%)			
R ² = 0,9998			
Fator	Efeito	Erro padrão	p
Média	22,1050	0,205000	0,000086
PEG	-7,3500	0,410000	0,003097
Dose	-36,0300	0,410000	0,000129
PEG por Dose	4,1500	0,410000	0,009620

Fonte: elaborado pelo autor

Figura 20: Superfície de resposta: Deformação na ruptura



Fonte: elaborado pelo autor

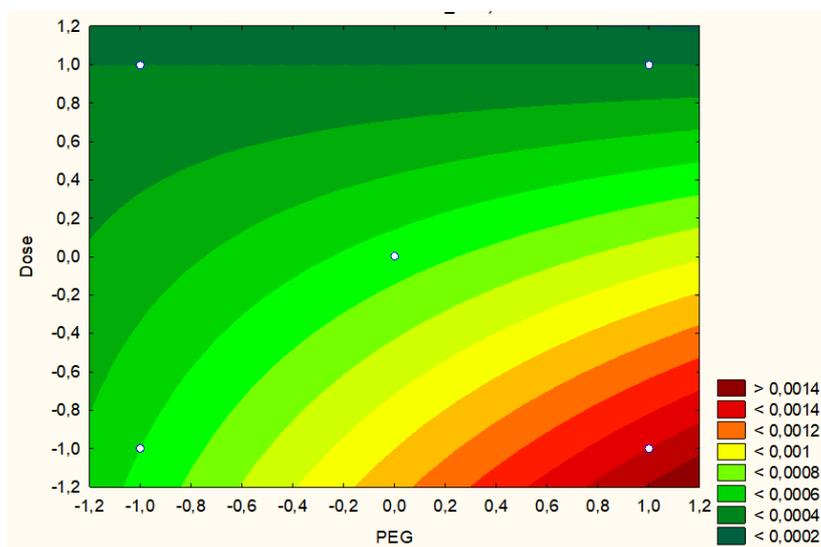
5.7.10 Variação de massa em H₂O

O fator PEG contribui positivamente para o ganho de massa, porém representa um aumento muito discreto em módulo. A dose e a combinação dos dois fatores geram um efeito negativo na variação de massa, após imersão em água. Da mesma forma a contribuição negativa é baixa em módulo (Tabela 20). O aumento do teor de PEG, em doses de irradiação mais baixas, contribui para um efeito positivo dessa propriedade (Figura 21).

Tabela 20: Efeito dos parâmetros: Variação de massa em H₂O (%)

Propriedade: Variação de massa (H ₂ O) (%)			
R ² = 0,9991			
Fator	Efeito	Erro padrão	p
Média	0,860229	0,028875	0,001125
PEG	0,488111	0,057750	0,013711
Dose	-0,856890	0,057750	0,004511
PEG por Dose	-0,452129	0,057750	0,015926

Fonte: elaborado pelo autor

Figura 21: Superfície de resposta: Variação de massa em H₂O (%)

Fonte: elaborado pelo autor

5.7.11 Variação de massa em NaOH

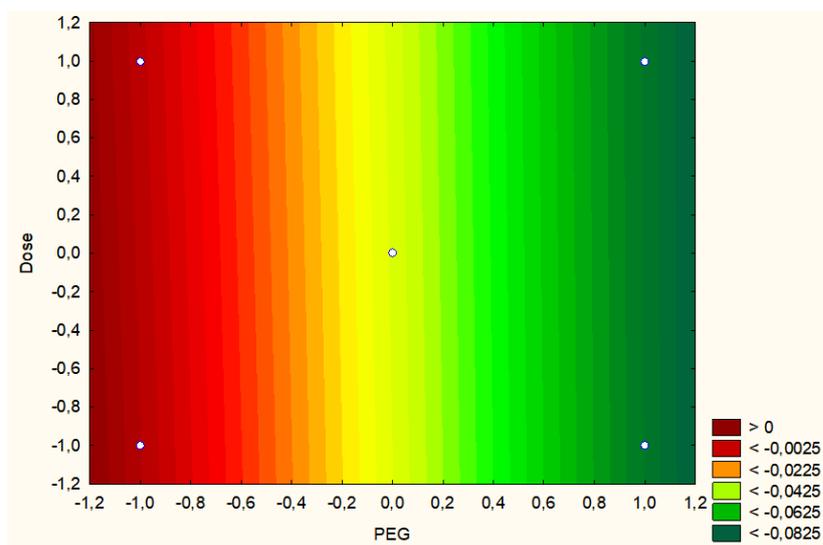
O fator PEG afeta fortemente a variação de massa das misturas após imersão em NaOH, gerando um efeito negativo, ou seja, de perda de massa (Tabela 21). Concentrações inferiores de PEG nas misturas reduzem o efeito negativo provocado por este fator (Figura 22).

Tabela 21: Efeito dos parâmetros: Variação de massa em solução de NaOH (%)

Propriedade: Variação de massa (NaOH) (%)			
$R^2 = 0,9978$			
%Fator	Efeito	Erro padrão	P
Média	-50,4579	1,741261	0,001189
PEG	-99,0842	3,482125	0,001233
Dose	-1,1879	3,482521	0,765518
PEG por Dose	1,1879	3,482521	0,765518

Fonte: elaborado pelo autor

Figura 22: Superfície de resposta: Variação de massa em NaOH (%)



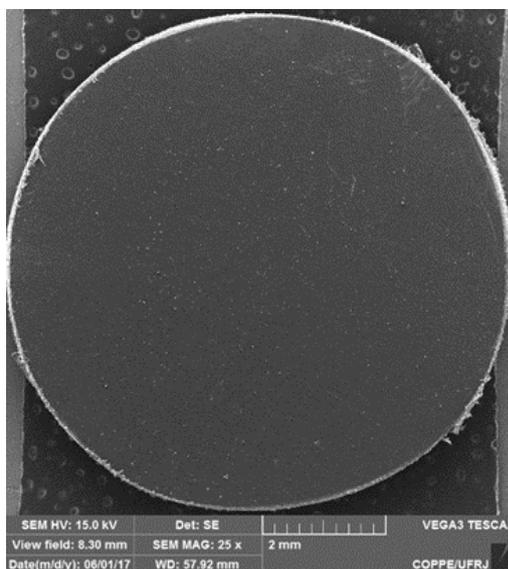
Fonte: elaborado pelo autor

5.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (*SEM*)

5.8.1 Morfologia da superfície após imersão

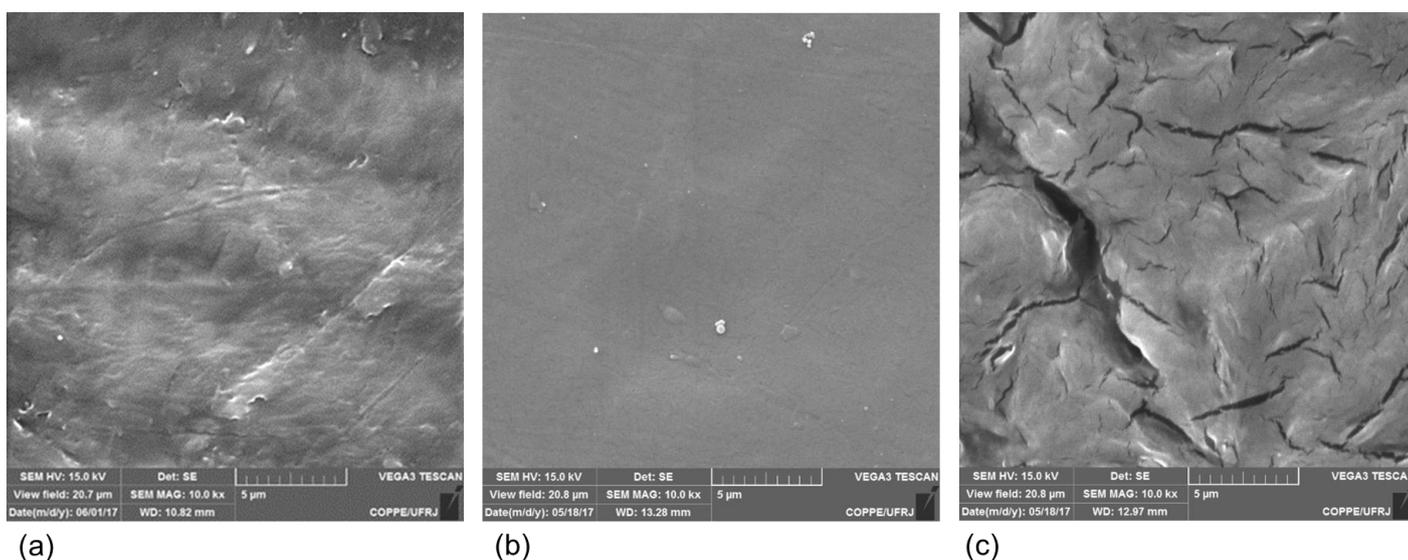
Com o objetivo de investigar a morfologia da superfície das amostras após imersão, foram feitas micrografias usando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (*SEM*). Para cada amostra foram feitas micrografias com diferentes aumentos. Uma representação das micrografias obtidas para um aumento de 25x é mostrada na Figura 23, na qual mostra-se o resultado do PBS puro antes da imersão.

Figura 23: Micrografia para o PBS puro com aumento de 25x



Fonte: elaborado pelo autor

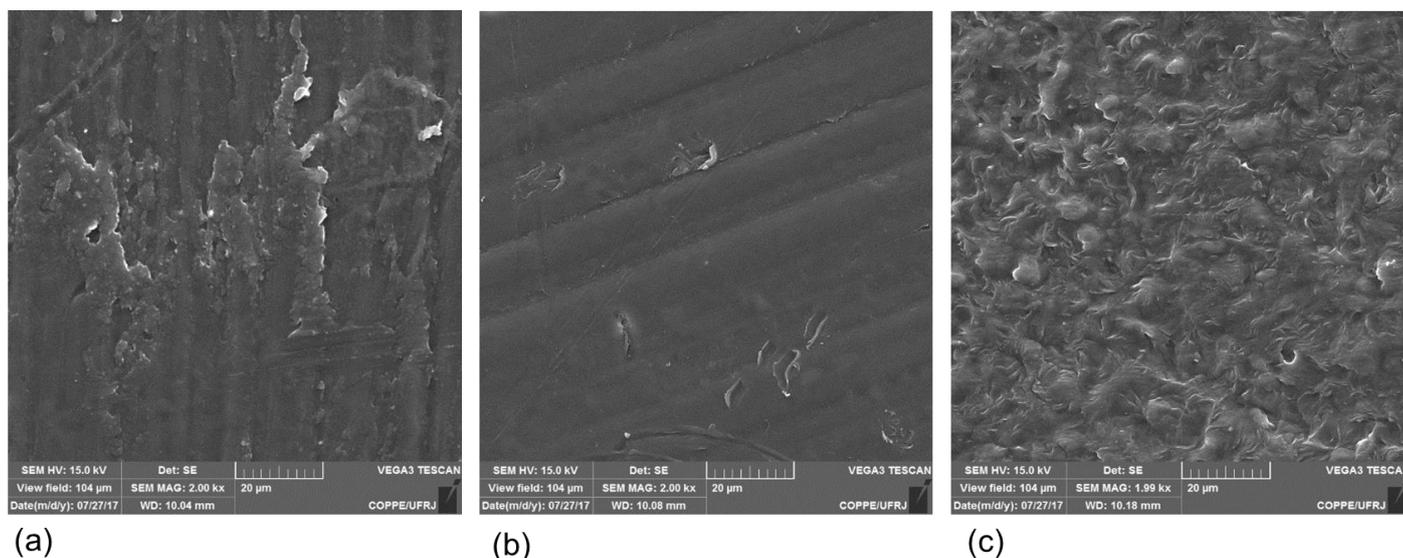
Imagens feitas com um aumento de 10000 vezes revelaram uma superfície livre de defeitos antes e após imersão em H_2O . Porém, para a amostra imersa em NaOH é possível perceber o aparecimento de fissuras, indicando que a amostra sofreu influência da base (Figura 24).

Figura 24: Micrografias para o PBS puro com aumento de 10000x: (a) antes da imersão, (b) após imersão em H_2O , (c) após imersão em NaOH.

Fonte: elaborado pelo autor

A amostra de PBS puro irradiada com dose de 150 KGy apresentou comportamento semelhante à amostra não irradiada. Uma modificação morfológica significativa foi percebida apenas após imersão em NaOH como mostra a Figura 25. Contudo, a amostra irradiada não apresentou fissuras em sua superfície, indicando uma maior resistência ao ataque da base.

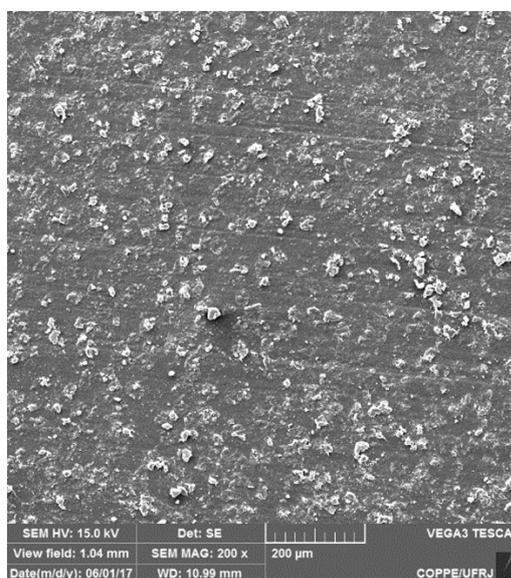
Figura 25: Micrografias para o PBS 150 KGy com aumento de 10000x: (a) antes da imersão, (b) após imersão em H₂O, (c) após imersão em NaOH.



Fonte: elaborado pelo autor

A presença do PEG é percebida na superfície da amostra PBS + 20% PEG na para um aumento de 200x, como mostra a Figura 26.

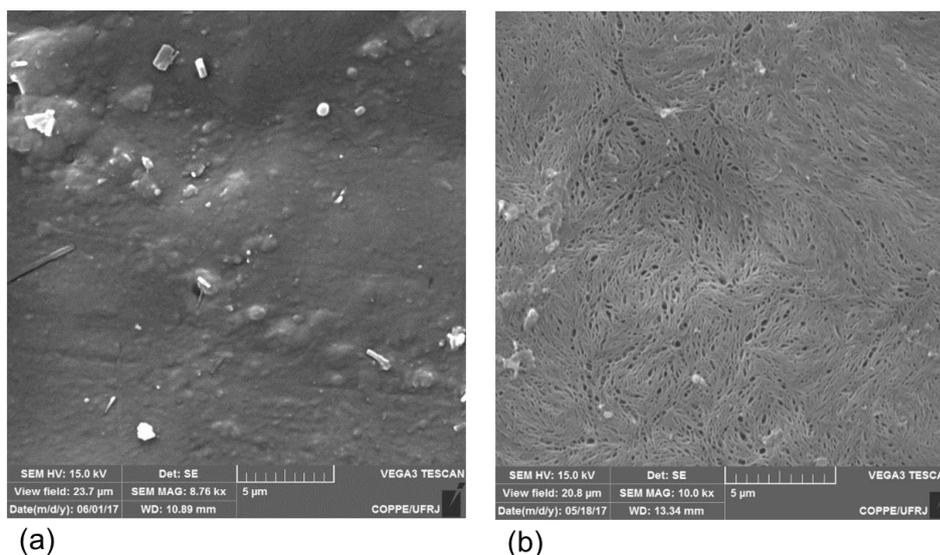
Figura 26: Micrografia do PBS + 20% PEG: antes da imersão com aumento de 200x



Fonte: Elaborado pelo autor

Após a imersão em água, é possível notar o aparecimento de pequenos orifícios, sugerindo que o PEG superficial foi removido, devido à sua alta solubilidade em água (TIEN; SAKURAI, 2017) (Figuras 27 - a e b). A amostra imersa em NaOH foi totalmente degradada, não sendo possível determinar sua micrografia.

Figura 27: Micrografia do PBS + 20% PEG: antes da imersão com aumento de 10000x (a) e após imersão em H₂O (b)



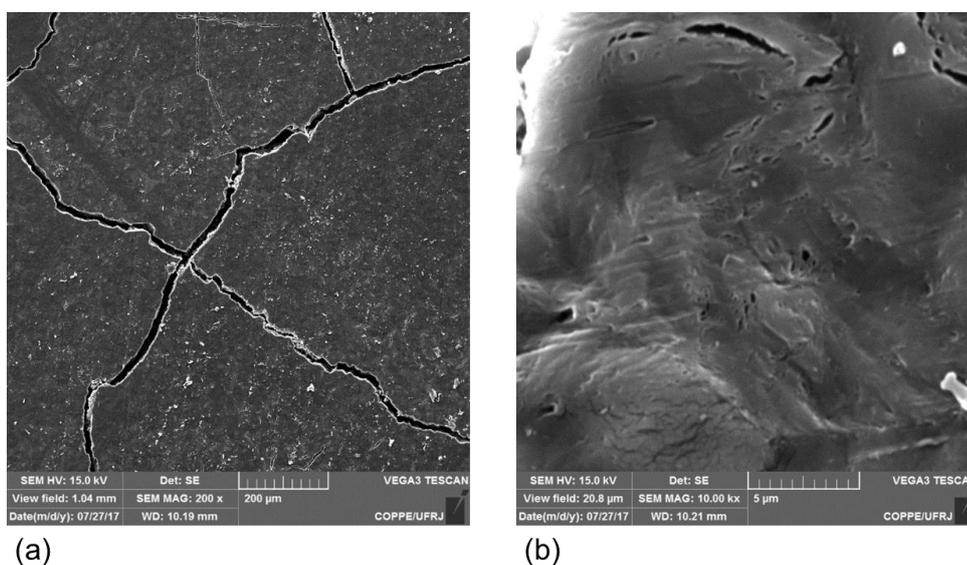
(a)

(b)

Fonte: Elaborado pelo autor

O mesmo é observado para a amostra contendo 20% de PEG irradiada com uma dose de 150 KGy. Após imersão em água a amostra sofreu pequenas rachaduras, sugerindo uma remoção de PEG superficial. A Figura 28 apresenta a degradação da amostra para um aumento de 200x (a) e de 10000x (b). A amostra imersa em NaOH apresentou uma degradação quase que total e não foi possível obter sua micrografia.

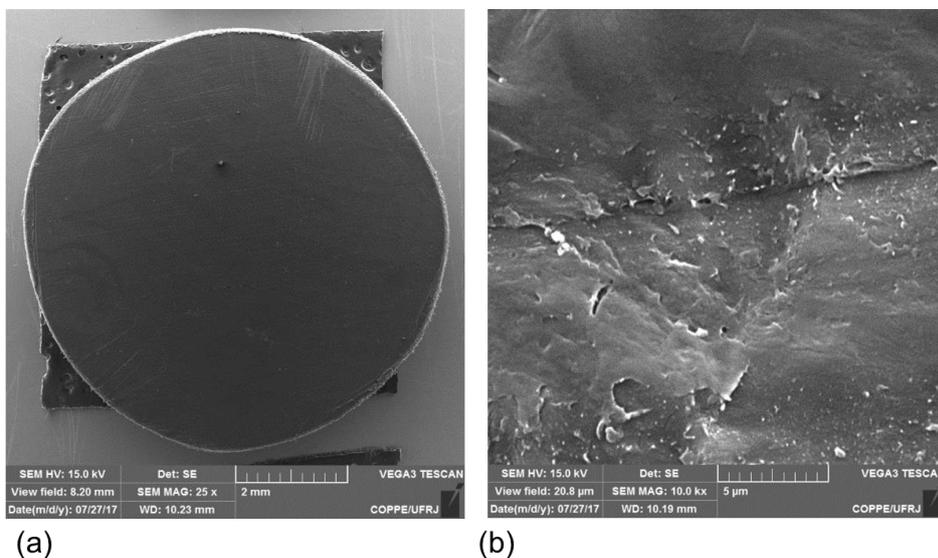
Figura 28: Micrografias da amostra PBS + 20% PEG 150 KGy após imersão em água (a) aumento de 200x e (b) aumento de 10000x



Fonte: Elaborado pelo autor

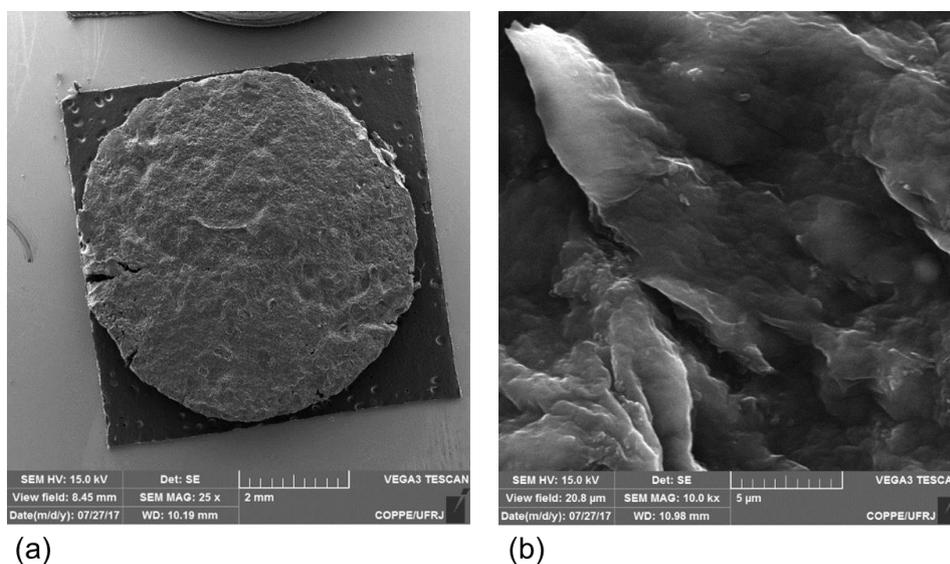
A amostra PBS + 10% PEG 75 KGy manteve sua integridade estrutural após imersão em água (Figura 29). Contudo, após imersão em NaOH sofreu grande modificação em sua morfologia. As micrografias obtidas revelaram uma superfície esponjosa como mostra a Figura 30.

Figura 29: Micrografias da amostra PBS + 10% PEG 75 KGy após imersão em H₂O (a) aumento de 25x e (b) aumento de 10000x.



Fonte: elaborado pelo autor

Figura 30: Micrografias da amostra PBS + 10% PEG 75 KGy após imersão em NaOH (a) aumento de 25x e (b) aumento de 10000x.



Fonte: Elaborado pelo autor

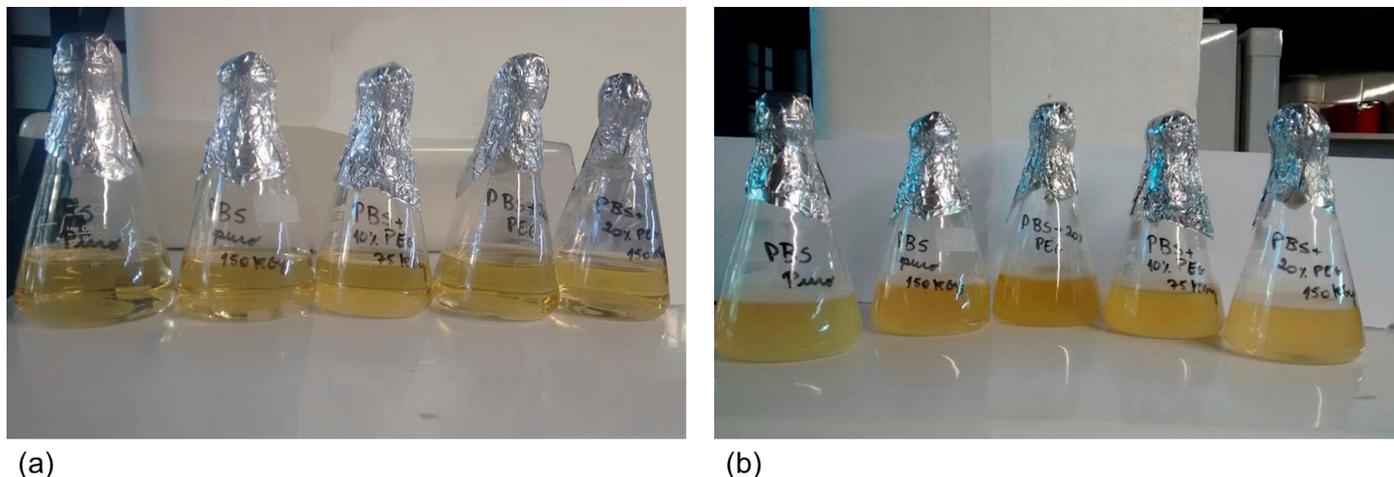
5.8.2 Micrografias após teste de crescimento microbiano

O teste de crescimento de micro-organismos foi avaliado por aspecto visual e microscopia eletrônica de varredura.

A replicação da *Pseudomonas aeruginosa* pode ser notada por uma turbidez característica do crescimento microbiano no meio de cultura. A Figura 31 mostra o início do teste. Na Figura é possível notar a turbidez do meio indicando que o

crescimento da população de microrganismos após 48 horas procedeu de maneira satisfatória.

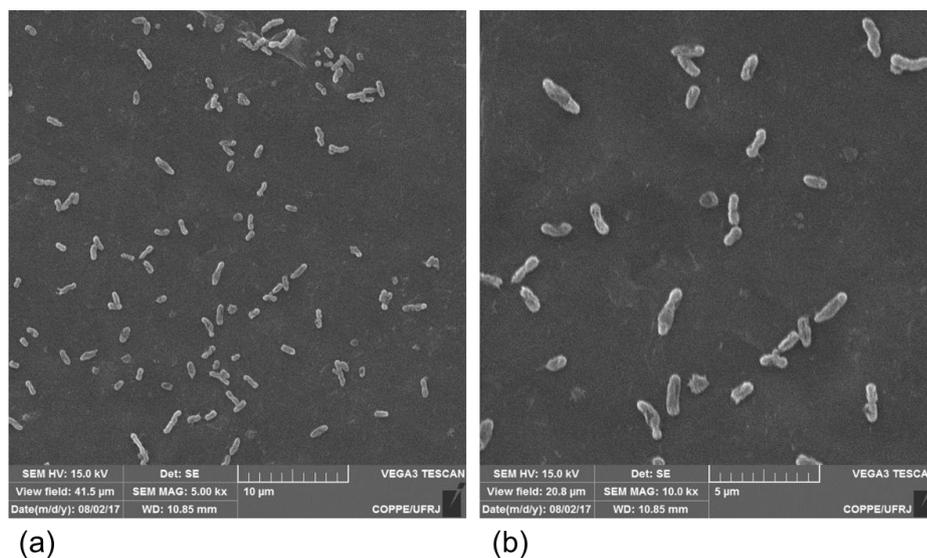
Figura 31: Teste de crescimento microbiano: (a) início do teste; (b) após 48 horas



Fonte: Elaborado pelo autor

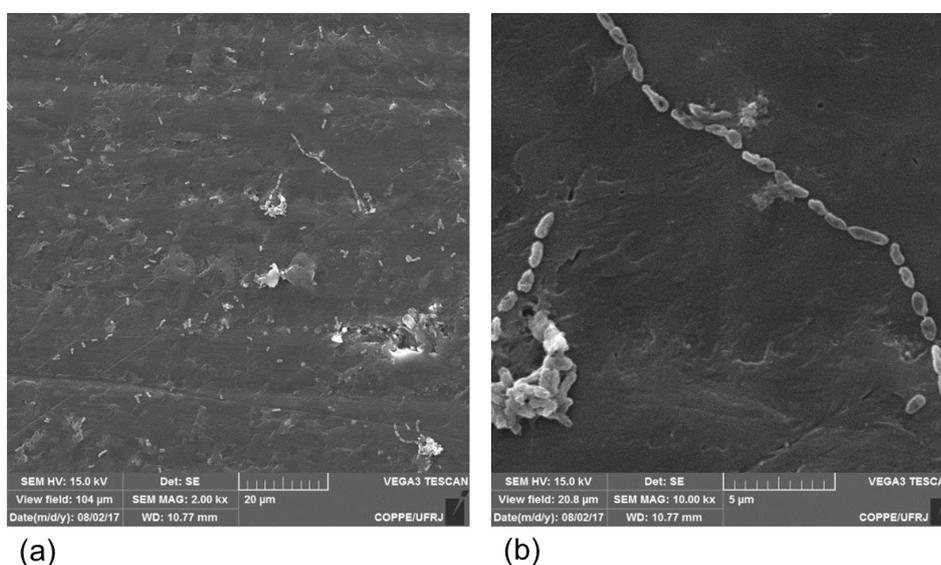
Para avaliar a presença dos microrganismos foram feitas micrografias da superfície dos corpos de prova por *SEM*. As Figuras 32 e 33 mostram o crescimento microbiano na presença do PBS puro e do PBS puro irradiado com uma dose de 150 KGy, respectivamente. Por ser um polímero biodegradável o PBS permite o crescimento de microrganismos que degradam esse material usando-o como fonte de nutrientes (WU *et al.*, 2016). É possível notar a presença de bactérias na superfície do polímero, porém com uma replicação discreta, permanecendo principalmente na forma livre.

Figura 32: Micrografias do PBS puro após teste de crescimento microbiano: (a) 5000x e (b) 10000x



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 33: Micrografias do PBS puro 150 KGy após teste de crescimento microbiano: (a) 5000x e (b) 10000x

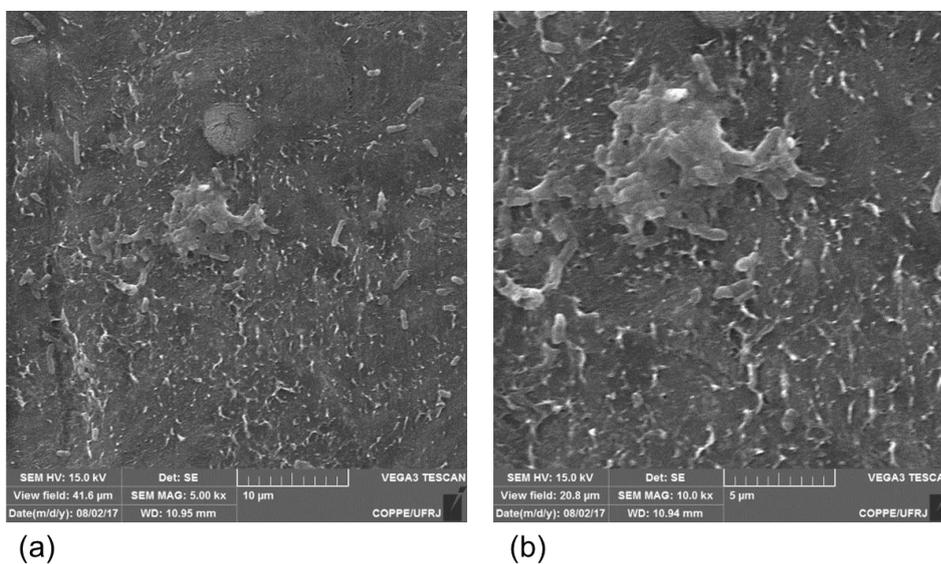


Fonte: Elaborado pelo autor

As Figuras 34 a 35 mostram o crescimento microbiano das amostras contendo PEG. A presença do PEG facilitou o crescimento microbiano, sendo possível observar um aumento da capacidade de replicação das bactérias e ainda a formação de maiores aglomerados. A presença desses aglomerados sugere o desenvolvimento da forma séssil das bactérias. Nesse caso as bactérias estão mais fortemente aderidas à superfície polimérica, formando um biofilme, que exerce uma

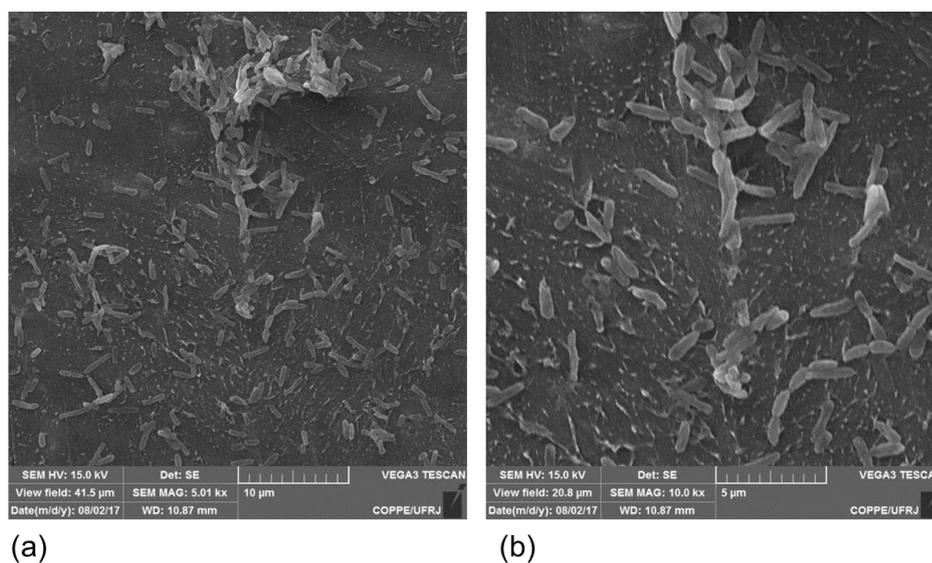
função protetora contra perturbações externas e auxilia na adesão para obtenção de nutrientes (TORTORA; FUNKE; CASE, 2012).

Figura 34: Figura: Micrografias do PBS + 20% PEG após teste de crescimento microbiano: (a) 5000x e (b) 10000x



Fonte: Elaborado pelo autor

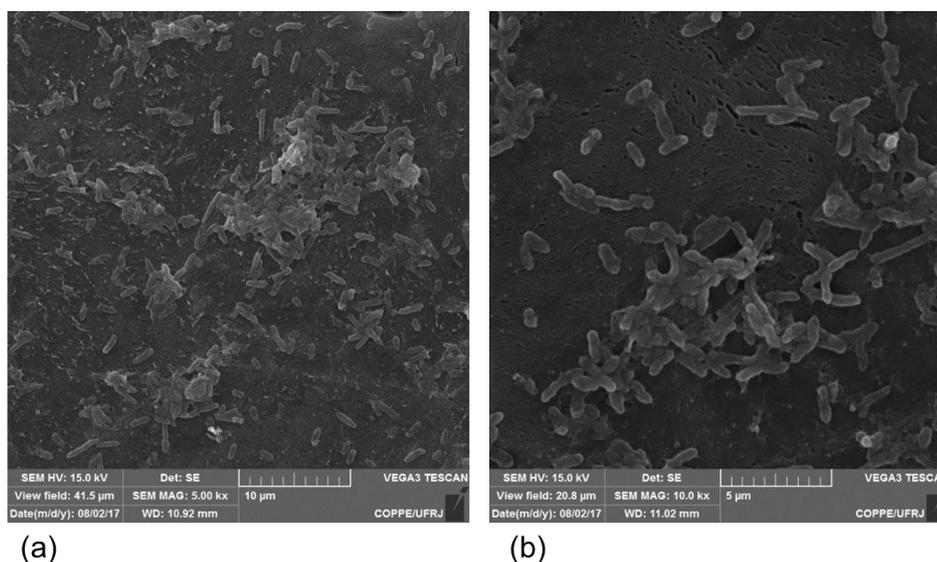
Figura 35: Micrografias do PBS +10% PEG 75 KGy após teste de crescimento microbiano: (a) 5000x e (b) 10000x



Fonte: Elaborado pelo autor

Da mesma forma que ocorreu na imersão em H₂O, observa-se o surgimento de pequenos orifícios na matriz polimérica, sugerindo a remoção superficial do PEG nas amostras PBS + 20% PEG 150 KGy (Figura 36).

Figura 36: Micrografias do PBS + 20% PEG 150 KGy após teste de crescimento microbiano: (a) 5000x e (b) 10000x



Fonte: Elaborado pelo autor

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi possível avaliar o efeito da irradiação gama sob as propriedades mecânicas, térmicas e de degradabilidade das misturas de PBS e PEG por meio das técnicas propostas;

As misturas físicas de PBS e PEG foram preparadas de forma satisfatória usando o misturador com câmara interna;

A estabilidade da mistura permitiu uma preparação adequada de corpos de prova produzidos pela técnica de moldagem por compressão sem separação de fases aparente;

As amostras foram tratadas sob diferentes doses de irradiação gama de forma satisfatória;

Os resultados de *FTIR* e *DSC* mostraram uma incorporação do PEG no PBS, sugerindo que os componentes foram miscíveis nas condições de teste.

O ensaio de tração revelou que as amostras sofreram uma drástica redução de suas propriedades mecânicas, atribuída a cisão das cadeias poliméricas do PBS em função da irradiação aplicada. Esse efeito foi mais pronunciado nas amostras contendo PEG. Contudo, a estabilidade térmica dos materiais foi preservada conforme os termogramas obtidos pelo *STA*.

As micrografias obtidas pela *SEM* mostraram que as amostras sofreram significativa degradação química após imersão em solução de NaOH. A imersão em água permitiu o surgimento de poros, sugerindo uma remoção superficial do PEG em função de sua elevada solubilidade em água.

O teste de crescimento microbiano revelou que a presença do PEG contribuiu para uma replicação mais acentuada das bactérias, indicando uma possível biodegradação mais acelerada das misturas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Avaliar o efeito da adição de um monômero multifuncional na mistura com o objetivo de induzir a reticulação das amostras após irradiação.
- ✓ Avaliar o efeito de maiores taxas de irradiação com fonte de elétrons nas misturas PBS/PEG;
- ✓ Testar o crescimento tecidual nesses materiais.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, W. **Uso da Radiação ionizante em polímeros de embalagens: conhecimento social: uma análise qualitativa.** [S.l.], Universidade de São Paulo, 166, 2011.text.

Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-26082011-102440/>>. Acesso em: 20 de jun. 2017.

AZEREDO, H. M. C. Nanocomposites for food packaging applications. **Food Research International.** [S.l.], v. 42, p. 1240–1253, 2009. DOI 10.1016/j.foodres.2009.03.019. Disponível em: <https://ac.els-cdn.com/S096399690900091X/1-s2.0-S096399690900091X-main.pdf?_tid=df10b6ea-5e27-4632-9d31-540c7dbae41a&acdnat=1528813331_b4cc9e54456cb98a617562f9ae31a148>. Acesso em: 08 de jun. 2016.

BAHREMAND, A. H.; MOUSAVI, S. M., AHMADPOUR, A.; TAHERIAN, M. Biodegradable blend membranes of poly (butylenesuccinate)/cellulose acetate/dextran: Preparation, characterization and performance. **Carbohydrate Polymers.** [S.l.], v. 173, p. 497–507, 2017.

Disponível em:

<<https://reader.elsevier.com/reader/sd/C921E9ED9596C5BD0A06004F10A898BE064DE3871A44009045FD0179E50D9E0A342983608070D2BFD3B884B876482BFD>>

Acesso em: 27 de jun. 2017.

BIKIARIS, D. N. Nanocomposites of aliphatic polyesters: An overview of the effect of different nanofillers on enzymatic hydrolysis and biodegradation of polyesters. **Polymer Degradation and Stability.** [S.l.], v. 98, p. 1908 – 1928, 2013.

DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.05.016

Disponível em: <https://ac.els-cdn.com/S0141391013001511/1-s2.0-S0141391013001511-main.pdf?_tid=e9e42b50-d7fb-455e-b602-3aaef84009b6&acdnat=1529503549_6fc9d9a60eafcd0a8a907659240e6cd4>

3aaef84009b6&acdnat=1529503549_6fc9d9a60eafcd0a8a907659240e6cd4>

Acesso em: 29 de maio 2016.

CANEVAROLO Jr., S. V., Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo, SP, Editora Artiber, 2004.

CHAKOLI, A. N.; He, J.; CHAYJAN, M. A.; HUANG, Y.; ZHANG, B. Irradiation of poly(L-lactide) biopolymer reinforced with functionalized MWCNTs. **The Royal Society of Chemistry.** [S.l.], v. 5, p. 55544 – 55549, 2015.

Disponível em:

<<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c5ra08319b#!divAbstract> >

Acesso em: 29 de maio 2016.

CHEN, C., PENG, J., CHEN, M., LU, H., TSAI, C., YANG, C. Synthesis and characterization of poly(butylene succinate) and its copolyesters containing minor amounts of propylene succinate. **Colloid Polymer Science**. [S.l.], v. 288, p. 731 – 738, 2010. DOI: 10.1007/s00396-010-2187-9

Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs00396-010-2187-9?LI=true>>

Acesso em: 25 de maio 2016.

CHO, K.; LEE, J., KWON, K. Hydrolytic Degradation Behavior of Poly(butylene succinate)s with Different Crystalline Morphologies. **Journal of Applied Polymer Science**. [S.l.], v.79, p. 1025–1033, 2001.

Disponível em: < <https://onlinelibrary-wiley.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/full/10.1002/1097-4628%2820010207%2979%3A6%3C1025%3A%3AAID-APP50%3E3.0.CO%3B2-7>>

Disponível em: < <https://onlinelibrary-wiley.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/full/10.1002/1097-4628%2820010207%2979%3A6%3C1025%3A%3AAID-APP50%3E3.0.CO%3B2-7>>

Acesso em: 16 de maio<> 2016.

CHOI, J.-H.; JUNG, C.-H.; KANG, D.-W.; HWANG, I.-T.; CHOI, J.-H. Preparation and characterization of crosslinked poly(ϵ - caprolactone)/polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites by electron beam irradiation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, [S.l.], v. 287, p. 141–147, 2012.

Disponível em: <https://ac.els-cdn.com/S0168583X12003941/1-s2.0-S0168583X12003941-main.pdf?_tid=b8a6e88e-0190-46fe-bb2d-98ef703832fe&acdnat=1529504791_4f6f940b4ab1caa26afcc115501cee0c>

Disponível em: <https://ac.els-cdn.com/S0168583X12003941/1-s2.0-S0168583X12003941-main.pdf?_tid=b8a6e88e-0190-46fe-bb2d-98ef703832fe&acdnat=1529504791_4f6f940b4ab1caa26afcc115501cee0c>

Acesso em: 05 de mar. 2018.

COMPARINI, A.; PASSOS, G.; GRAZIADEI, H.; SILVA, P. H. F.; LOUZADA, F. Metodologia de superfície de resposta: uma introdução nos softwares R e Statistica. ICMC – Universidade de São Paulo, São Paulo.

Disponível em:

<http://conteudo.icmc.usp.br/CMS/Arquivos/arquivos_enviados/BIBLIOTECA_113_RT_376.pdf>

Acesso em: 02 de fev. 2018

DOUGLAS P.; ALBADARIN, A. B.; SAJJIA, M., MANGWANDI, C.; KUHS, M.; COLLINS M. N.; WALKER, G. M. Effect of poly ethylene glycol on the mechanical and thermal properties of bioactive poly(e-caprolactone) melt extrudates for pharmaceutical applications. **International Journal of Pharmaceutics**. [S.l.], v. 500, p. 179–186, 2016.

Disponível em: <https://pure.qub.ac.uk/ws/files/18073638/effect_of_poly.pdf>

Acesso em: 19 de fev. 2018

FABBRI, M.; GIGLI, M.; GAMBERINI, R.; LOTTI, N.; GAZZANO, M.; RIMINI, B.; MUNARI, A. Hydrolysable PBS-based poly(ester urethane)s thermoplastic elastomers. **Polymer Degradation and Stability**. [S.l.], v. 108, p. 223 - 231, 2014.

DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.03.0330141-3910
Disponível em: <https://ac.els-cdn.com/S0141391014001268/1-s2.0-S0141391014001268-main.pdf?_tid=1a006db1-1306-4469-8dbd-7abe481d6039&acdnat=1529504972_0b7c174df524180362e82d6fb5bebd2f>
Acesso em: 12 de jul. 2016.

FERREIRA, L. P. **Síntese do poli(succinato de butileno) (PBS) e modificação química com extensores de origem renovável e por irradiação ionizante para a aplicação na liberação controlada da silibina.** [S.l.], Universidade Federal do Rio de Janeiro, 207, 2017. Disponível em: <<http://objdig.ufrj.br/64/teses/858052.pdf>>
Acesso em: 29 de jul. 2017

FERREIRA, L. P.; MOREIRA, A. N.; PINTO, J. C.; DE SOUZA, F. G. Synthesis of poly(butylene succinate) using metal catalysts. **Polymer Engineering & Science.** [S.l.], v. 55, n. 8, p. 1889–1896, 2015.
Disponível em:
<https://www.researchgate.net/publication/278637959_Synthesis_of_polybutylene_succinate_using_metal_catalysts>
Acesso em: 20 de jun. 2017

FROLLINI, E.; BARTOLUCCI, N.; SISTI, L.; CELLI, A. Biocomposites based on poly (butylene succinate) and curaua: Mechanical and morphological properties. **Polymer Testing.** [S.l.], v. 45, p. 168 – 173, 2015.
DOI: 10.1016/j.polymertesting.2015.06.0090142-9418
Disponível em: <https://ac.els-cdn.com/S0142941815001415/1-s2.0-S0142941815001415-main.pdf?_tid=f7a84a8b-7191-43c3-a652-0ca501e1cbae&acdnat=1529506074_1e7fef97c7be8ac92e8cc268159bc76>
Acesso em: 12 de jul. 2016.

GAN, Z; ABE, H; KUROKAWA, H; DOI, Y. Solid-State Microstructures, Thermal Properties, and Crystallization of Biodegradable Poly(butylene succinate) (PBS) and Its Copolyesters. **Biomacromolecules.** [S.l.], v. 2, n.2, p. 605-613, 2001.
Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bm015535e>>
Acesso em: 20 de jun. 2016.

GEORGOUSOPOULOU, I.; VOUYIOUKA, S.; DOLE, P.; PAPASPYRIDES, C. D. Thermo-mechanical degradation and stabilization of poly (butylene succinate). **Polymer Degradation and Stability.** [S.l.], v. 128, p.182 – 192, 2016. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.012
Disponível em: <https://ac.els-cdn.com/S0141391016300647/1-s2.0-S0141391016300647-main.pdf?_tid=873e1b5e-fdd0-48c0-83b9-63b0d5a096ca&acdnat=1529506137_54b17d406a2791763e901217fbbce5d5>
Acesso em: 19 de maio 2016.

GIGLI, M.; FABBRI, M.; LOTTI, N.; GAMBERINI, R.; RIMINI, B.; MUNARI, A. Poly (butylene succinate) based polyesters for biomedical applications: A review.

European Polymer Journal. [S.l.], v. 75, p. 431 – 460, 2016. DOI:

10.1016/j.eurpolymj.2016.01.016

Disponível em: <https://ac.els-cdn.com/S0014305716300167/1-s2.0-S0014305716300167-main.pdf?_tid=640943a1-31ca-44bc-813f-3eeaaa63661f&acdnat=1529506182_2e56ea75657268a9b4f6c11ce0033939>

S0014305716300167-main.pdf?_tid=640943a1-31ca-44bc-813f-

3eeaaa63661f&acdnat=1529506182_2e56ea75657268a9b4f6c11ce0033939>

Acesso em: 29 de maio 2016.

GIGLI, M.; NEGRONI, A.; ZANAROLI, G.; LOTTI, N., FAVA, F.; MUNARI, A.

Environmentally friendly PBS-based copolyesters containing PEG-like subunit:

Effect of block length on solid-state properties and enzymatic degradation. **Polymer**

Degradation and Stability. [S.l.], v. 99, p. 80 – 91, 2013. DOI:

10.1016/j.reactfunctpolym.2013.03.007

Disponível em: <https://ac.els-cdn.com/S1381514813000679/1-s2.0-S1381514813000679-main.pdf?_tid=98b5cb1a-f9c0-463d-9c3f-55a19974d533&acdnat=1529506240_7ab41a5af4cba36eec4b7f7871837086>

S1381514813000679-main.pdf?_tid=98b5cb1a-f9c0-463d-9c3f-

55a19974d533&acdnat=1529506240_7ab41a5af4cba36eec4b7f7871837086>

Acesso em: 15 de jun. 2016.

GUALANDI, C.; SOCCIO, M.; GOVONI, M.; VALENTE, S.; LOTTI, N.; MUNARI, A.;

GIORDANO, E.; PASQUINELLI, G.; FOCARETE, M. L. Poly(butylene/diethylene

glycol succinate) multiblock copolyester as a candidate biomaterial for soft tissue

engineering: Solid-state properties, degradability, and biocompatibility. **Journal of**

Bioactive and Compatible Polymers. [S.l.], v. 27. p. 244–264, 2012. DOI:

10.1177/0883911512440536

Disponível em:

<<http://journals.sagepub.com.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1177/0883911512440536>>

10.1177/0883911512440536>

Acesso em: 12 de jul. 2016.

HILLMYER, M. A.; TOLMAN, W. B. Aliphatic Polyester Block Polymers: Renewable,

Degradable, and Sustainable. **Accounts of Chemical Research**. [S.l.], v. 47, p.

2390 – 2396, 2014. DOI: 10.1021/ar500121d

Disponível em: <[https://pubs-acsc-](https://pubs-acsc.org.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1021/ar500121d)

[org.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1021/ar500121d](https://pubs-acsc-org.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1021/ar500121d)>

Acesso em: 21 de maio 2016.

HOMKLIN, R.; HONGSRIPHAN, N. Mechanical and Thermal Properties of PLA/PBS

Cocontinuous Blends Adding Nucleating Agent. **Energy Procedia**. [S.l.], v. 34, p.

871 – 879, 2013. DOI: 10.1016/j.egypro.2013.06.824

Disponível em: <[https://ac.els-cdn.com/S1876610213010679/1-s2.0-S1876610213010679-main.pdf?_tid=fc47a41c-0c8f-476c-aa20-](https://ac.els-cdn.com/S1876610213010679/1-s2.0-S1876610213010679-main.pdf?_tid=fc47a41c-0c8f-476c-aa20-07d1587896d2&acdnat=1529506842_6094687b51f3d7f4cc41f7adfef099bc)

S1876610213010679-main.pdf?_tid=fc47a41c-0c8f-476c-aa20-

07d1587896d2&acdnat=1529506842_6094687b51f3d7f4cc41f7adfef099bc>

Acesso em: 16 de fev. 2016.

HU, Y.; ROGUNOVA, M.; TOPOLKARAEV, V.; HILTNER, A.; BAER, E. Aging of poly(lactide)/poly(ethylene glycol) blends. Part 1. Poly(lactide) with low stereoregularity. **Polymer**. [S.l.], v. 44, p. 5701 – 5710, 2003.

Disponível em:

<[https://www.researchgate.net/publication/222563285_Aging_of_poly\(lactide\)poly\(ethylene_glycol\)_blends_Part_2_Poly\(lactide\)_with_high_stereoregularity](https://www.researchgate.net/publication/222563285_Aging_of_poly(lactide)poly(ethylene_glycol)_blends_Part_2_Poly(lactide)_with_high_stereoregularity)>

Acesso em: 21 de fev. 2016.

HUANG, C.-L.; JIAO, L., ZENG; J.-B., ZHANG, M.; XIAO, L.-P.; YANG, K.-K.; WANG, Y.-Z. Crystallization behavior and morphology of double crystalline poly (butylene succinate)-poly(ethylene glycol) multiblock copolymers. **Polymer**. [S.l.], v. 53, p. 3780 – 3790, 2012.

Disponível em: <https://ac.els-cdn.com/S0032386112005289/1-s2.0-S0032386112005289-main.pdf?_tid=47acc50b-f382-477d-bbdc-4c7867c200ea&acdnat=1529507179_6a24b76cfc77b74641efb0088c934f5b>

Acesso em: 12 de jun. 2016.

HWANG, I.-T.; JUNG, C.-H.; KUK, I.-S.; CHOI, J.-H.; NHO, Y.-C. Electron beam-induced crosslinking of poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**. [S.l.], v. 268, p. 3386 – 3389, 2010. DOI:10.1016/j.nimb.2010.08.010

Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com.ez29.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0168583X10007147?via%3Dihub>>

Acesso em: 20 de set. 2017.

HWANG, S. Y.; YOO, E. S.; IM, S. S. The synthesis of copolymers, blends and composites based on poly (butylene succinate). **Polymer Journal**. [S.l.], v. 44, p. 1179 –1190, 2012. DOI: 10.1038/pj.2012.157

Disponível em: <<http://www-nature.ez29.periodicos.capes.gov.br/articles/pj2012157>>

Acesso em: 07 de jun. 2016.

ITO, E. N.; PESSAN, L. A.; HAGE, E. Análise do Desenvolvimento Morfológico da Blenda Polimérica PBT/ABS durante as Etapas de Mistura por Extrusão e Moldagem por Injeção. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, [S.l.], v. 14, nº 2, p. 83 - 92, 2004.

Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2003/Document/057.pdf>>

Acesso em: 27 de fev. 2018.

JACQUEL, N.; FREYERMOUTH, F.; FENOUILLOT, F.; ROUSSEAU, A.; PASCAULT, J. P.; FUERTES, P.; SAINT-LOUP, R. Synthesis and Properties of Poly (butylene succinate): Efficiency of Different Transesterification Catalysts. **Polymer Chemistry**. [S.l.], v. 49, p. 5301 – 5312, 2011. DOI: 10.1002/pola.25009
Disponível em: <<https://onlinelibrary-wiley.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/full/10.1002/pola.25009>>
Acesso em: 17 de dez. 2017.

JIN, T.; LIU, C.; ZHOU, M.; CHAI, S.; CHEN, F.; FU, Q. Crystallization, mechanical performance and hydrolytic degradation of poly(butylene succinate)/graphene oxide nanocomposites obtained via in situ polymerization. **Composites: Part A**. [S.l.], v. 68, p. 193 – 201, 2015. DOI: 10.1016/j.compositesa.2014.09.025
Disponível em: <https://ac.els-cdn.com/S1359835X14003066/1-s2.0-S1359835X14003066-main.pdf?_tid=ed3463cb-afd8-403a-8fbd-5c85618baee7&acdnat=1530638156_89c8cb3e9d807e0c70ea2032fb723d51>
Acesso em: 08 de jun. 2016.

JO, S.-Y. Park; GWON, J.-S.; H.-J., SHIN, Y.-M.; KHIL, M.-S.; NHO, Y.-C.; LIM, Y.-M. Degradation behavior of poly (l-lactide-co-glycolide) films through gamma-ray irradiation. **Radiation Physics and Chemistry**. [S.l.], v. 81, n. 7, p. 846 – 850, 2012.
Disponível em: <https://ac.els-cdn.com/S0969806X12001600/1-s2.0-S0969806X12001600-main.pdf?_tid=62b4b21c-5d13-40bc-82da-6d7cc36f2fde&acdnat=1530638249_ed6243bb39752a0653208c025f20aee3>
Acesso em: 07 de nov. 2017.

KAMMOUN, M.; HADDAR, M.; KOSENTINI, T.; MOHAMED, T. K.; DAMMAK, M.; SAYARI, A. Biological properties and biodegradation studies of chitosan biofilms plasticized with PEG and glycerol. **International Journal of Biological Macromolecules**. [S.l.], v. 62, p 433–438, 2013.
Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24076201>>
Acesso em: 17 de dez. 2017.

KIM, H.; KIM, H.; LEE, J.; CHOI, I. Biodegradability of bio-flour filled biodegradable poly (butylene succinate) bio-composites in natural and compost soil. **Polymer Degradation and Stability**. [S.l.], v. 91, p. 1117 – 1127, 2006.
DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.07.002
Disponível em: <<https://www-sciencedirect-com.ez29.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0141391005003150?via%3Dihub>>
Acesso em: 19 de maio 2016.

KIM, B. K.; CHO, D.; KWON, O.H.; PARK, W.H.; LEE, J. H. Effects of electron beam irradiation on the gel fraction, thermal and mechanical properties of poly(butylene succinate) crosslinked by multi-functional monomer. **Materials & Design**. [S.l.], v. 87, p. 428–435, 2015.

Disponível em: <https://ac.els-cdn.com/S0264127515302951/1-s2.0-S0264127515302951-main.pdf?_tid=ca2fa36e-a986-4c4b-91e2-96a80c85f962&acdnat=1530638471_32339b8a67a2d5ce7be005d5811409df>

Acesso em: 25 de maio 2016.

KOLHE, P.; KANNAN, R. M. Improvement in Ductility of Chitosan through Blending and Copolymerization with PEG: FTIR Investigation of Molecular Interactions. **Biomacromolecules**. [S.l.], v. 4, p. 173 -180, 2003.

Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12523863>>

Acesso em: 17 de dez 2017.

LAI, W-C.; LIAU, W-B. Thermo-oxidative degradation of poly(ethylene glycol)/poly(L-lactic acid) blends. **Polymer**. [S.l.], v. 44, p. 8103 – 8109, 2003.

Disponível em: <https://ac.els-cdn.com/S0032386103009510/1-s2.0-S0032386103009510-main.pdf?_tid=f990f7d8-416e-4e31-b27f-5e1b1f76280b&acdnat=1530638546_ee6d65fb5af81ece373ad9ee9dcaad0a>

Acesso em: 20 de fev. 2018.

LANDI, T. R. L.; SILVA, L. G. DE A. E. **Estudo do efeito da radiação ionizante com feixe de elétrons sobre terpolímero Acrilonitrila Butadieno Estireno - ABS**. [S.l.], Universidade de São Paulo, 79, 2003.

Disponível em:

<<http://editorarevistas.mackenzie.br/index.php/rmec/article/view/2045>>.

Acesso em: 20 de set. 2017.

LI, G.; QI, R.; LU, J.; HU, X.; LUO, Y.; JIANG, P. Rheological Properties and Foam Preparation of Biodegradable Poly (butylene succinate). **Journal of Applied Polymer Science**. [S.l.], v. 127, p. 3586 – 3594, 2013. DOI: 10.1002/app.37744

Disponível em: <<https://onlinelibrary-wiley.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/full/10.1002/app.37744>>

Acesso em: 28 de maio 2016.

LLORENS, E.; IBÁÑEZ, H.; VALLE, L.J.; PUIGGALÍ, J. Biocompatibility and drug release behavior of scaffolds prepared by coaxial electrospinning of poly(butylene succinate) and polyethylene glycol. **Materials Science and Engineering**. [S.l.], v. 49, p. 472 – 484, 2015.

Disponível em: <https://ac.els-cdn.com/S0928493115000491/1-s2.0-S0928493115000491-main.pdf?_tid=ce515077-4312-4be2-bd65-d6f66eaaea12&acdnat=1530638621_1520a23f97b1342e6ea0c5a0a8e419bc>

Acesso em: 12 de maio 2017.

MARTIN, O.; AVEROUS, L. Poly (lactic acid): Plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. **Polymer**. [S.l.], v 42, p. 6209 – 6219, 2001. Disponível em: <https://ac.els-cdn.com/S0032386101000866/1-s2.0-S0032386101000866-main.pdf?_tid=28327ebf-6192-4570-813d-74eca43d5922&acdnat=1529345859_5ed8b0b3fd2eb1ef08695385f37af7be> Acesso em: 12 de maio 2017.

MUTHURAJ, R.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Biodegradable Poly(butylene succinate) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends: Reactive Extrusion and Performance Evaluation. **Journal of Polymers and the Environment**. [S.l.], v. 22, p. 336 – 349, 2014. DOI: 10.1007/s10924-013-0636-5 Disponível em: <<https://link.springer.com.ez29.periodicos.capes.gov.br/article/10.1007/s10924-013-0636-5>> Acesso em: 01 de mar. 2018.

NAGASAWA, N.; KANEDA, A.; KANAZAWA, S.; YAGI, T.; MITOMO, H.; YOSHII, F.; TAMADA, M. Application of poly(lactic acid) modified by radiation crosslinking. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**. [S.l.], v. 236, p. 611 – 616, 2005. DOI: 10.1016/j.nimb.2005.04.052 Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com.ez29.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0168583X05005641?via%3Dihub>> Acesso em: 20 de set. 2017.

NAZARI, T.; GAMRMABI, H. Polylactic acid polyethylene glycol blend fibres prepared via melt electrospinning. **Micro & Nano Letters**. [S.l.], v. 9, p. 686 – 690, 2014. DOI:10.1049/mnl.2013.0735 Disponível em: <<https://ieeexplore-ieee-org.ez29.periodicos.capes.gov.br/document/6942347/>> Acesso em: 22 de abr. 2017.

NEGRIN, M.; MACERATA, E.; CONSOLATI, G.; QUASSO, F.; GENOVESE, L.; SOCCIO, M.; GIOLA, M.; LOTTI, N.; MUNARI, A.; MARIANI, M. Gamma radiation effects on random copolymers based on poly(butylene succinate) for packaging applications. **Radiation Physics and Chemistry**. [S.l.], v. 142, p. 34 – 43, 2018. Disponível em: <<https://reader.elsevier.com/reader/sd/ED5A498BE35501C27F9C03081A7A39C111A7927AA05FCC181C11403F96F0BE9A25827C1C24E88472F9D3F55FA9C8F4B7>> Acesso em: 01 de fev. 2018.

NIKOLIC, M. S.; POLETI, D.; DJONLAGIC, J. Synthesis and characterization of biodegradable poly(butylene succinate-co-butylene fumarate)s. **European Polymer Journal**. [S.l.], v. 39, p. 2183 – 2192, 2003.

Disponível em: <https://ac.els-cdn.com/S0014305703001393/1-s2.0-S0014305703001393-main.pdf?_tid=c2ef3c40-eb6f-486a-9007-7406c6c1b9f3&acdnat=1530638835_d91ecf1abb3c90cc6dddee20ec3aa941>
Acesso em: 27 de fev. 2018.

PACHEKOSKI, W. M.; DALMOLIN, C.; AGNELLI, J.A.M. Blendas Poliméricas Biodegradáveis de PHB e PLA para Fabricação de Filmes. **Polímeros**. [S.l.], v. 24, nº 4, p. 501 - 507, 2014.

Disponível em: <<http://www.redalyc.org/html/470/47032470014/>>
Acesso em: 27 de fev. 2018.

PARK, J. W.; IM, S. S. Phase Behavior and Morphology in Blends of Poly(L-lactic acid) and Poly(butylene succinate). **Journal of Applied Polymer Science**. [S.l.], v. 86, p. 647 – 655, 2002.

Disponível em: <<https://onlinelibrary-wiley.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/full/10.1002/app.10923>>
Acesso em: 27 de fev. 2018.

PHUA, Y. J.; CHOW, W. S.; MOHD ISHAK, Z. A. The hydrolytic effect of moisture and hygrothermal aging on poly(butylene succinate)/organo-montmorillonite nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**. [S.l.], v. 96, n. 7, p. 1194–1203, 2011.

Disponível em: <https://ac.els-cdn.com/S0141391011001674/1-s2.0-S0141391011001674-main.pdf?_tid=47889ba6-2651-44db-a8ce-5db799aff197&acdnat=1530639039_eac560a3fe706a2f36329ae0103841fe>
Acesso em: 27 de fev. 2018.

PIVSA, A. W.; Fujii, K.; NOMURA, K.; ASO, Y.; OHARA, H.; YAMANE, H. The effect of poly(ethylene glycol) as plasticizer in blends of poly(lactic acid) and poly(butylene succinate). **Journal of Applied Polymer Science**. [S.l.], v. 43044, p. 1 – 10, 2015.

DOI: 10.1002/APP.43044

Disponível em: <<https://onlinelibrary-wiley.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/full/10.1002/app.43044>>
Acesso em: 26 de out. 2016.

QIU, Z.; IKEHARA, T.; NISHI, T. Miscibility and crystallization in crystalline/crystalline blends of poly(butylene succinate)/poly(ethylene oxide). **Polymer**. [S.l.], v. 44, p. 2799 – 2806, 2003. DOI: 10.1016/S0032-3861(03)00149-6

Disponível em: <https://ac.els-cdn.com/S0032386103001496/1-s2.0-S0032386103001496-main.pdf?_tid=253cfd42-3ebf-4b7e-b384-15b4e3ab4276&acdnat=1530639125_b37e1ff1bd337b09d506a6da99ba1163>
Acesso em: 02 de nov. 2017.

RAŽEM, D.; KATUŠIN-RAŽEM, B. The effects of irradiation on controlled drug delivery/controlled drug release systems. **Radiation Physics and Chemistry**, [S.l.], v. 77, n. 3, p. 288–344, 2008.

Disponível em:

<https://ac.els-cdn.com/S0969806X07002824/1-s2.0-S0969806X07002824-main.pdf?_tid=e2927ed3-6bd3-4131-a022-2943e669360f&acdnat=1530639157_e8d6e72f1ea4b0097033f44dfa96ab71>
Acesso em: 05 de mar 2018.

REIS, M. M. **Conceitos elementares de Estatística**. [S.l.],

Disponível em:< <http://www.inf.ufsc.br/~marcelo/index.html>>

Acesso em : 02 de mar. 2017.

REN, J.; Fu, H.; REN, T.; YUAN, W. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Carbohydrate Polymers**. [S.l.], v. 77, p. 576 – 582, 2009.

Disponível em: <https://ac.els-cdn.com/S0144861709000654/1-s2.0-S0144861709000654-main.pdf?_tid=6d4c9162-5032-4541-8243-d447da8a4c0d&acdnat=1530639197_8059cc0b2b28431f66d64c52e5f2d367>

Acesso em: 23 de fev. 2018.

RIBEIRO, R. P. **Efeito da radiação gama no comportamento *in vitro* de um copolímero bioabsorvível**. [S.l.], Instituto Militar de Engenharia, 2006.

Disponível em: <<http://livros01.livrosgratis.com.br/cp024815.pdf>>

Acesso em: 20 de set. 2017.

ROEDIGER, A. H. A., PLESSIS T. A. Du. The gamma radiation modification of polymers at a contract radiation processing facility. **Radiation Physics and Chemistry**. [S.l.], v. 27, n. 6, p. 461 – 46, 1986.

Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/1359019786900986>>

Acesso em: 07 de nov. 2011.

ROGERS, M. E.; LONG, T.E.; TURNER, S. R. Synthetic Methods in Step-Growth Polymers. New York: John Wiley & Sons, Inc. pp. 17-60, 2003.

Disponível em: <<https://onlinelibrary-wiley.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/full/10.1002/macp.200490012>>

Acesso em: 23 de maio 2016.

SATHISKUMAR, P. S.; MADRAS, G. Synthesis, characterization, degradation of biodegradable castor oil based polyesters. **Polymer Degradation and Stability**. [S.l.], v. 96, p. 1695 -1704, 2011. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.07.002
Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com.ez29.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0141391011002308?via%3Dihub>>
Acesso em: 19 de maio 2016.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.; BRYCE, D., L. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. [S.l.], John Wiley & Sons, 2014.
Disponível em:
<<http://www.dzne.ugto.mx/Contenido/MaterialDidactico/amezquita/Analitica4/Silverstein%20-%20Spectrometric%20Identification%20of%20Organic%20Compounds%207th%20edition.pdf>>
Acesso em: 20 de jun. 2017.

SUHARTINI, M.; MITOMO, H.; NAGASAWA, N.; YOSHII, F.; KUME, T. Radiation Crosslinking of Poly(butylene succinate) in the Presence of Low Concentrations of Trimethylol Isocyanurate and Its Properties. **Journal of Applied Polymer Science**. [S.l.], v. 88, p. 2238 – 2246, 2003.
Disponível em: < <https://onlinelibrary-wiley.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/full/10.1002/app.11944>>
Acesso em: 25 de maio 2016.

TAN, L.; CHEN, Y.; ZHOU, W.; NIE, H.; LI, F.; HE, X. Novel poly(butylene succinate-co-lactic acid) copolyesters: Synthesis, crystallization, and enzymatic degradation. **Polymer Degradation and Stability**. [S.l.], v. 95, p. 1920 – 1927, 2010. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.04.010
Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com.ez29.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0141391010001667?via%3Dihub>>
Acesso em: 25 de maio 2016.

TIEN, N. D.; SAKURAI, S. Hierarchical structures in poly(lactic acid)/poly(ethylene glycol) blends. **European Polymer Journal**. [S.l.], v. 89, p. 381 – 398, 2017.
Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com.ez29.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0014305716317864?via%3Dihub>>
Acesso em: 27 de jun. 2017.

TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C. L. Microbiologia. São Paulo: Artmed, 10 ed., 2012.

WANG, G; GAO, B.; YE, H; XU, J.; GUO, B. Synthesis and Characterizations of Branched Poly(butylenes succinate) Copolymers with 1,2-Octanediol Segments. **Journal of Applied Polymer Science** [S.I.], v. 117, P. 2538–2544, 2010. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.32168/abstract>. Acesso em: 08 set. 2011.

Disponível em: < <https://onlinelibrary-wiley.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/full/10.1002/app.32168> >
Acesso em: 27 de fev. 2018.

WU, Y.; XIONG, W.; ZHOU, H.; LI, H.; XU, G.; ZHAO, J. Biodegradation of poly(butylene succinate) film by compost microorganisms and water soluble product impact on mung beans germination. **Polymer Degradation and Stability**. [S.I.], v. 126, p. 22 - 30, 2016.

Disponível em: <https://ac.els-cdn.com/S014139101630009X/1-s2.0-S014139101630009X-main.pdf?_tid=bdc73bd4-ac5b-4e63-b07f-dba22b2b0ebb&acdnat=1530639656_c7c50fb500369c9492af40615143d9f6>
Acesso em: 15 de jun. 2016.

XU, J.; GUO, B. Poly(butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization. **Biotechnology Journal**. [S.I.], v. 5, p. 1149 – 1163, 2010. DOI: 10.1002/biot.201000136

Disponível em: <<https://onlinelibrary-wiley.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1002/biot.201000136>>
Acesso em: 13 de jul. 2016.

ZHANG, C. Biodegradable Polyesters: Synthesis, Properties, Applications. **Biodegradable Polyesters**. [S.I.], First Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015.

Disponível em: < https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=GRf1BgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA1&dq=Biodegradable+Polyesters:+Synthesis,+Properties,+Applications&ots=riA84voiEA&sig=7CRv_LXr4iTEmcEf362mOo1l uXs#v=onepage&q=Biodegradable%20Polyesters%3A%20Synthesis%2C%20Properties%2C%20Applications&f=false >
Acesso em: 19 de maio 2016.

ZHOU, X. Synthesis and characterization of polyester copolymers based on poly(butylene succinate) and poly(ethylene glycol). **Materials Science and Engineering C**. [S.I.], v.32, p. 2459–2463, 2012. DOI: 10.1016/j.msec.2012.07.025

Disponível em: <<https://www-sciencedirect-com.ez29.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0928493112003438?via%3Dihub>>
Acesso em: 30 de maio 2016.

ZHU, Q.; HE, Y.; ZENG, J.; HUANG, Q.; WANG, Y. Synthesis and characterization of a novel multiblock copolyester containing poly(ethylene succinate) and poly(butylene succinate). **Materials Chemistry and Physics**. [S.l.], v. 130, p. 943 – 949, 2011.

DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.08.012

Disponível em: <[https://www.sciencedirect-com.ez29.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0254058411006894?via%3Dihub](https://www.sciencedirect.com.ez29.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0254058411006894?via%3Dihub)>

Acesso em: 28 de maio 2016.

ZIA, K. M.; NOREEN, A.; ZUBERA, M.; TABASUMA, S.; MUJAHIDB, M. Recent developments and future prospects on bio-based polyesters derived from renewable resources: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**. [S.l.], v. 82, p. 1028 – 1040, 2016. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2015.10.040

Disponível em: <<https://www.sciencedirect-com.ez29.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0141813015300453?via%3Dihub>>

Acesso em: 29 de jun. 2016.

