

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

“Materiais a base de colágeno com capacidade de autorreparo”

Autora: Camila Silva Brey Gil

Orientador: Rodrigo Lambert Oréfice

Coorientadora: Patrícia Santiago de Oliveira Patrício

Belo Horizonte - MG

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Camila Silva Brey Gil

MATERIAIS A BASE DE COLÁGENO COM CAPACIDADE DE AUTORREPARO

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, de Materiais e de Minas da
Universidade Federal de Minas Gerais.

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Rodrigo Lambert Oréface

Coorientadora: Patrícia Santiago de Oliveira Patrício

Belo Horizonte - MG

2013

AGRADECIMENTOS

A Deus meu eterno agradecimento, por seu infinito amor, sua bondade e por colocar em meu caminho pessoas em que confio, e as quais hoje eu posso agradecer.

Agradeço aos meus pais pelos ensinamentos, incentivos, amor e atenção dedicados a mim. À minha irmã pela proteção e carinho. A minha família, em especial aos meus avós, por ser meu alicerce e fonte de inspiração.

Ao meu orientador, Dr. Rodrigo Oréfice, pelo tempo dedicado a mim, por sua confiança e ensinamentos. Obrigado por me acolher tão bem em seus laboratórios.

À minha querida coorientadora Dr^a. Patrícia Santiago a quem muito admiro, agradeço por toda ajuda, conhecimento transmitido e boa vontade.

Ao Dr. Luiz Carlos, por todo colágeno e oportunidades a mim oferecidos.

A todos os pesquisadores do LEPCoM, em especial meus companheiros: Renata, Tadeu, Lívio, Meriane, Alberto, Giuliano, Eliane, Anderson, Túlio e Isabela, pelos conhecimentos e toda diversão compartilhados.

A Ana Eliza por toda dedicação e eficiência.

A todos os funcionários do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, em especial à Cida e a Patrícia.

Aos meus queridíssimos Tiago, Lucas e Igor, fundamentais em tudo que possa me acontecer.

A todas aquelas de quem nunca vou me esquecer: Cris, Roberta, Laurinha, Isabela, Ludmilla, Rafa e Dayara, agradeço a vocês pelos ótimos momentos.

A todos os que cruzaram o meu caminho agradeço por terem permitido e contribuído para que eu chegasse até aqui.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE NOTAÇÕES	xi
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiv
 CAPÍTULO 1.....	1
1. INTRODUÇÃO	1
 CAPÍTULO 2.....	3
2. OBJETIVOS.....	3
2.2 Objetivo Geral	3
2.3 Metas	3
 CAPÍTULO 3.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Materiais Autorreparáveis	4
3.2 Microcápsulas.....	8
3.2.1 Microcápsulas de PU	11
3.2.2 Polimerização Interfacial	12
3.3 Colágeno.....	14
3.4 Reticulação Química	18
 CAPÍTULO 4.....	21
4. METODOLOGIA	22
4.1 Preparo da solução de colágeno	22
4.2 Determinação da concentração de colágeno na solução	22
4.3 Síntese das microcápsulas de poliuretano.....	22
4.3.1 Síntese do pré-polímero	23

4.3.2	Síntese das microcápsulas.....	23
4.4	Preparo dos filmes de colágeno contendo microcápsulas.....	24
4.5	Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho.....	25
4.6	Análise Térmica.....	26
4.7	Ensaio de Tração.....	26
4.8	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	26
4.9	Microscopia Ótica.....	27
4.10	Avaliação do Autorreparo.....	27
	CAPÍTULO 5.....	28
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
5.1	Caracterização das microcápsulas.....	28
5.1.1	Tamanho e morfologia das microcápsulas.....	28
5.1.2	Caracterização térmica.....	35
5.1.3	Caracterização Estrutural.....	39
5.2	Caracterização dos filmes.....	42
5.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	42
5.2.2	Ensaio de tração.....	44
5.2.3	Análise Térmica.....	49
5.2.4	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	52
5.2.5	Avaliação do autorreparo.....	58
	CAPÍTULO 6.....	68
6.	CONCLUSÕES.....	68
	CAPÍTULO 7.....	69
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 3-1: Ilustração esquemática do conceito de reparo utilizado na fotoindução ⁽¹²⁾ ...	6
Figura 3-2: Esquema do processo de autocura. a) revestimento contendo catalisador microencapsulado (amarelo) e agente de cura em fase separada (azul) em uma matriz (laranja) em um substrato metálico (cinza). b) Danos à camada de revestimento liberando o catalisador (verde). c) Mistura do agente de cura e do catalisador na região danificada. d) Danos curados por reticulação protegendo o substrato do ambiente ⁽¹³⁾ ...	8
Figura 3-3: Representação simplificada de uma microcápsula ⁽¹⁴⁾	9
Figura 3-4: Morfologia da superfície de microcápsulas preparadas com diferentes concentrações de tensoativo: a) 0,25%; b) 1,0% e c) 1,5% (m/m) ⁽¹⁸⁾	10
Figura 3-5: Reação de síntese típica de poliuretanos ⁽²⁰⁾	11
Figura 3-6: Reação de obtenção do pré-polímero ⁽¹⁹⁾	12
Figura 3-7: a) Reação de polimerização interfacial. b) Diagrama esquemático de formação da parede da microcápsula sob agitação mecânica ⁽²⁵⁾	14
Figura 3-8: Estrutura química do colágeno do tipo I. (a) Seqüência primária de aminoácidos (cadeia peptídica); (b) Enovelamento em tripla hélice; (c) Estrutura quaternária (Microfibrilas) ⁽⁵⁾	16
Figura 3-9: Formação da fibra de colágeno ⁽³³⁾	17
Figura 3-10: Representação esquemática da reação do GA em sua forma monomérica com grupos amins do colágeno ⁽³⁵⁾	21
Figura 3-11: Reação entre os grupos amina do colágeno e o isocianato ⁽⁴⁴⁾	21
Figura 4-1: Estrutura química dos diisocianatos utilizados: a) 4,4'-difenilmetano diisocianato; b) Isoforona diisocianato.	24
Figura 5-1: Imagens obtidas por MO das microcápsulas de poliuretano preparadas a 1500 rpm: a) microcápsulas contendo IPDI b) microcápsulas contendo MDI	29
Figura 5-2: Imagens obtidas por MO das microcápsulas de poliuretano preparadas a 1000 rpm: a) microcápsulas contendo IPDI b) microcápsulas contendo MDI	30

Figura 5-3: Imagens obtidas por MO das microcápsulas de poliuretano preparadas a 700 rpm: a) microcápsulas contendo IPDI b) microcápsulas contendo MDI.....	31
Figura 5-4: Imagens obtidas por MEV: a) microcápsula contendo IPDI preparada a 700 rpm (1200x) , b) microcápsula contendo IPDI preparada a 1000 rpm (6000x), c) microcápsula contendo IPDI preparada a 1500 rpm (6000x), d) microcápsula contendo MDI preparada a 700 rpm (800x), e) microcápsula contendo MDI preparada a 1000 rpm (3000x), f) microcápsula contendo MDI preparada a 1500 rpm (5000x).....	32
Figura 5-5: Imagens obtidas por MEV com diferentes ampliações de microcápsulas abertas produzidas com IPDI encapsulado.	33
Figura 5-6: Histogramas com a distribuição do tamanho das microcápsulas em diferentes velocidades de agitação.....	35
Figura 5-7: Curvas termogravimétricas obtidas para microcápsulas contendo IPDI: a) 1500 rpm; b) 1000 rpm; c) 700 rpm; d) material de parede.	36
Figura 5-8: Curvas termogravimétricas obtidas para microcápsulas contendo MDI: a) 1500 rpm; b) 1000 rpm; c) 700 rpm; d) material de parede.	36
Figura 5-9: Espectros obtidos por FTIR: a) Pré-polímero; b) IPDI puro; c) Microcápsula contendo IPDI encapsulado; d) Parede da microcápsula.....	39
Figura 5-10: Espectros obtidos por FTIR: a) Pré-polímero; b) MDI puro; c) Microcápsula contendo MDI encapsulado; d) Parede da microcápsula.	40
Figura 5-11: Espectro obtido por FTIR de microcápsulas contendo IPDI.	40
Figura 5-12: Espectro obtido por FTIR de microcápsulas contendo MDI.	41
Figura 5-13: Imagem MEV da superfície de fratura de filmes de colágeno puro.	42
Figura 5-14: Imagem MEV com diferentes ampliações da superfície de fratura criogênica de filmes de colágeno com microcápsulas contendo IPDI. Circulo preto: microcápsulas intactas; Circulo vermelho: microcápsulas fraturadas.	43
Figura 5-15: Imagem MEV com diferentes ampliações da superfície de fratura criogênica de filmes de colágeno dopados com microcápsulas contendo MDI. Circulo preto: microcápsulas intactas; Circulo vermelho: microcápsulas fraturadas.....	44

Figura 5-16: Curva de tensão em função da deformação de filmes de colágeno puro (a) e dos filmes MC5IPDI1500 (b), MC5IPDI1000 (c) e MC5IPDI700 (d).	46
Figura 5-17: Curva de tensão em função da deformação de filmes de colágeno puro (a) e dos filmes MC5MDI1500 (b), MC5MDI1000 (c) e MC5MDI700 (d).	47
Figura 5-18: Curva de tensão em função da deformação de filmes de colágeno puro (a) e dos filmes MC10IPDI1500 (b), MC10IPDI1000 (c) e MC10IPDI700 (d).	48
Figura 5-19: Curva de tensão em função da deformação de filmes de colágeno puro (a) e dos filmes MC10MDI1500 (b), MC10MDI1000 (c) e MC10MDI700 (d).	49
Figura 5-20: Curva termogravimétrica obtida para o filme de colágeno puro.	50
Figura 5-21: Curvas termogravimétricas obtidas para filmes de colágeno dopados com microcápsulas contendo IPDI: a) MC5IPDI1500; b) MC5IPDI1000; c) MC5IPDI700; d) MC10IPDI1500; e) MC10IPDI1000; f) MC10IPDI700.	51
Figura 5-22: Curvas termogravimétricas obtidas para filmes de colágeno dopados com microcápsulas contendo MDI: a) MC5MDI1500; b) MC5MDI1000; c) MC5MDI700; d) MC10MDI1500; e) MC10MDI1000; f) MC10MDI700.	51
Figura 5-23: Espectro de absorção obtido por FTIR referente ao colágeno puro.....	53
Figura 5-24: Espectros obtidos por FTIR dos seguintes filmes: a) colágeno puro; b) MC5IPDI1500; c) MC5IPDI1000; d) MC5IPDI700.....	55
Figura 5-25: Espectros obtidos por FTIR dos seguintes filmes: a) colágeno puro; b) MC5MDI1500; c) MC5MDI1000; d) MC5MDI700.....	56
Figura 5-26: Espectros obtidos por FTIR dos seguintes filmes: a) colágeno puro; b) MC10IPDI1500; c) MC10IPDI1000; d) MC10IPDI700.....	56
Figura 5-27: Espectros obtidos por FTIR dos seguintes filmes: a) colágeno puro; b) MC10MDI1500; c) MC10MDI1000; d) MC10MDI700.....	57
Figura 5-28: Imagem obtida por MO da matriz de colágeno intacta (a) e após o dano provocado com uma agulha (b).	59
Figura 5-29: Imagens obtidas por MO do processo de recuperação da matriz de colágeno com a adição de gotas de IPDI: a) ação imediata de recuperação com a adição de IPDI e b) após 5 minutos com IPDI.	60

Figura 5-30: Curvas de tensão em função da deformação da amostra MC5IPDI700: a) Tração direta; b) Tração pausada.....	65
Figura 5-31: Curvas de tensão em função da deformação da amostra MC5MDI700: a) Tração direta; b) Tração pausada.....	65
Figura 5-32: Curvas de tensão em função da deformação da amostra MC10IPDI1000: a) Tração direta; b) Tração pausada.....	66
Figura 5-33: Curvas de tensão em função da deformação da amostra MC10MDI1000: a) Tração direta; b) Tração pausada.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 4-1: Composições e tipos de microcápsulas utilizadas nos filmes preparados com 5g de colágeno e 0,5g de glicerol.	25
Tabela 5-1: Diâmetro médio das microcápsulas produzidas.	34
Tabela 5-2: Porcentagem de massa das amostras contendo IPDI em função da temperatura.	37
Tabela 5-3: Porcentagem de massa das amostras contendo MDI em função da temperatura.	38
Tabela 5-4: Composição das microcápsulas obtidas em diferentes velocidades de agitação.	38
Tabela 5-5: Principais bandas identificadas no espectro de FTIR para as microcápsulas contendo IPDI e MDI ⁽²¹⁾	41
Tabela 5-6: Valores obtidos no ensaio de tração de filmes de colágeno puro e dopados com 5% (m/m) de microcápsulas contendo IPDI.	46
Tabela 5-7: Valores obtidos no ensaio de tração de filmes de colágeno puro e dopados com 5% (m/m) de microcápsulas contendo MDI.	47
Tabela 5-8: Valores obtidos no ensaio de tração de filmes de colágeno puro e dopados com 10% (m/m) de microcápsulas contendo IPDI.	48
Tabela 5-9: Valores obtidos no ensaio de tração de filmes de colágeno puro e dopados com 10% (m/m) de microcápsulas contendo MDI.	49
Tabela 5-10: Porcentagem de massa dos filmes de colágeno puro e dopados com microcápsulas, em função da temperatura.	52
Tabela 5-11: Principais bandas identificadas no espectro de FTIR para o filme de colágeno puro ⁽²¹⁾	54
Tabela 5-12: Razão obtida entre as intensidades das bandas 1235/1450 cm ⁻¹	58
Tabela 5-13: Valores obtidos por ensaio de tração direta e pausada para filmes de colágeno puro e dopados com 5% m/m de microcápsulas contendo IPDI.	62

Tabela 5-14: Valores obtidos por ensaio de tração direta e pausada para filmes de colágeno dopados com 5% m/m de microcápsulas contendo MDI.	63
Tabela 5-15: Valores obtidos por ensaio de tração direta e pausada para filmes de colágeno dopados com 10% (m/m) de microcápsulas contendo IPDI.	63
Tabela 5-16: Valores obtidos por ensaio de tração direta e pausada para filmes de colágeno dopados com 10% (m/m) de microcápsulas contendo MDI.	64
Tabela 5-17: Valores de tenacidade obtidos nos ensaios de tração direta e pausada.	67

LISTA DE NOTAÇÕES

CLB	<i>Clorobenzeno</i>
Cr	<i>Cromo</i>
FTIR	<i>Infravermelho com transformada de Fourier</i>
GA	<i>Glutaraldeído</i>
Gly	<i>Glicina</i>
HDI	<i>Hexametileno diisocianato</i>
Hyp	<i>Hidroxiprolina</i>
IPDI	<i>Isoforona diisocianato</i>
MDI	<i>4,4'-difenilmetano diisocianato</i>
MEV	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>
MO	<i>Microscopia ótica</i>
PBT	<i>Poli (butileno tereftalato)</i>
PC	<i>Policarbonato</i>
PMMA	<i>Poli(metil metacrilato)</i>
Pro	<i>Prolina</i>
PU	<i>Poliuretano</i>
TCL	<i>Ácido Tereftálico</i>
TDI	<i>Tolueno diisocianato</i>
TG	<i>Análise termogravimétrica</i>

RESUMO

Foram sintetizadas, por polimerização interfacial, microcápsulas de poliuretano contendo diisocianato em seu interior. As microcápsulas foram preparadas variando-se a velocidade de agitação (1500, 1000 e 700rpm) e o tipo de isocianato utilizado (4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI) ou isoforona diisocianato (IPDI)). Foram gerados um total de 6 tipos diferentes de microcápsulas. A caracterização dessas microcápsulas permitiu verificar, por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Ótica, que as maiores velocidades de agitação utilizadas durante o preparo das mesmas geraram microcápsulas com menores diâmetros. Foi mostrado, pela análise termogravimétrica (TG), que a velocidade de agitação não influenciou as propriedades térmicas do material produzido. Além disso, foi possível determinar por TG as perdas de massa referentes aos reagentes encapsulados, bem como a temperatura de degradação do material da parede das microcápsulas. Por FTIR, foi possível confirmar a presença de grupos N=C=O característicos de isocianato no interior das microcápsulas. Com isso, as mesmas apresentaram grande potencial para serem aplicadas em técnicas de autorreparo de polímeros que contêm grupos amina e/ou hidroxilas, dentre outros. Para testar esta hipótese, foram preparados filmes de colágeno em compósito com microcápsulas para avaliar sua capacidade de promover a autorrecuperação ou autorreparo da matriz polimérica. Como controle, utilizou-se um filme de colágeno puro. Os demais filmes foram preparados utilizando-se concentrações de 5% e 10% em massa dos seis tipos de microcápsulas produzidas. A caracterização de fraturas criogênicas dos filmes por MEV indicou a presença e boa dispersão das microcápsulas na matriz. A integridade estrutural e o comportamento térmico da matriz de colágeno nos filmes com microcápsulas foram verificados por FTIR e TG, respectivamente. Para ambas as técnicas não foram observadas nenhuma influência das microcápsulas sobre as propriedades do colágeno puro. O ensaio de tração indicou que a inserção de microcápsulas à matriz de colágeno causou um aumento no valor do módulo de elasticidade, indicando um aumento na rigidez do material. Todas as amostras contendo microcápsulas apresentaram redução na porcentagem de deformação em comparação com o colágeno puro. Nenhum resultado foi indicativo do aumento de resistência à tração em relação à matriz pura. Para avaliar a capacidade de autorreparo dos materiais

desenvolvidos, os corpos de prova foram tracionados 20mm (para promover microtrincas no material), deixados em repouso por 20 minutos (para efetivar qualquer reação de reticulação baseada na liberação do isocianato) e então realizou-se um novo ensaio de tração, denominado nesse trabalho de tração pausada. Com os resultados obtidos nesse tipo de ensaio foi possível verificar que o filme de colágeno puro não apresentou nenhuma alteração quanto as suas propriedades mecânicas. Já os filmes contendo microcápsulas, os que apresentaram aumento de resistência mecânica foram aqueles contendo 5% em massa de microcápsulas produzidas a 1000 e 700rpm e todos os filmes com 10% em massa. Com isso, foi comprovado o potencial para autorreparo dos materiais desenvolvidos.

Palavras-Chave: Autorreparo; Microcápsulas; Reticulação; Colágeno.

ABSTRACT

Polyurethane microcapsules containing diisocyanate in their interior were synthesized by varying the stirring speed (1500, 1000 and 700 rpm) and the type of isocyanate (4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) and isophorone diisocyanate (IPDI)), to yield a total of 6 different types of microcapsules. Their characterization via Scanning Electron Microscopy (SEM) and Optical Microscopy showed that the highest stirring speeds used during the preparation produced microcapsules with smaller diameter. According to the thermogravimetric analysis (TG), the stirring speed did not affect the thermal properties of the produced material. It was also possible to verify the weight loss of the encapsulated reagents, as well as the degradation temperature of the microcapsules wall. Through FTIR, the presence of N=C=O groups specific from isocyanates in the microcapsules interior was confirmed. Thus, it was found that the microcapsules had great potential for applications involved in self-repairing techniques. Collagen films doped with the microcapsules were produced in order to evaluate the system self-repairing capacity. As control group, a pure collagen film was used, while other films were prepared with 5% and 10% microcapsule concentrations of all six types produced. The characterization through SEM of the cryogenic fractures of the films indicated the presence and a high level of dispersion of the microcapsules in the matrix. The structural integrity and the thermal behavior of the collagen matrix in the films were proved respectively via FTIR and TG. For both techniques, no influence of the microcapsules over the pure collagen properties was observed. The tensile test indicated that the incorporation of microcapsules to the collagen matrix caused the value of the elasticity modulus to increase, which revealed an increase in the rigidity of the material. All of the samples containing microcapsules showed a decrease in the deformation in respect to pure collagen. No results indicated an increase in the tensile strength of the samples containing microcapsules when compared with the pure matrix. In order to evaluate the self-repairing capacity of the developed devices, samples were submitted to a 20 mm strain (to develop micro-cracks in the material). They were then left to stand for 20 minutes (to allow any cross-link reaction to develop), and a new tensile test was performed that was named, in this dissertation, paused tensile test. With the results obtained in this test, it was possible to observe that the pure collagen film suffered no

alteration concerning its mechanical properties. The films doped with the microcapsules, which presented mechanical properties typical of a cross-linked network, were the ones with 5% (w/w) concentration, with microcapsules produced at stirring speeds of 1000 and 700rpm, and all of the ones with 10% concentration. Based on these results, the potential for self-repairing of the developed devices was proved.

Key-words: Self-repair; Microcapsules; Cross-link; Collagen.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos e os compósitos são susceptíveis a danos induzidos por fatores mecânicos, químicos e térmicos, pela incidência da radiação ultravioleta ou ainda por uma combinação destes fatores. Isto pode conduzir à formação de microtrincas na estrutura do material onde, muitas vezes, a detecção e a intervenção externa são difíceis ou impossíveis. A presença das microtrincas na matriz polimérica pode afetar as propriedades da matriz e da fase dispersa em um compósito, levando à perda de resistência mecânica^(1,2).

A capacidade de autorreparo investigada em compósitos poliméricos pode prolongar significativamente a vida útil dos componentes poliméricos através da cura autônoma das microfissuras quando e onde elas se desenvolvem^(1,2). Um material autorreparável ideal é capaz de responder continuamente aos danos ao longo da vida dos componentes poliméricos, além de restaurar seu desempenho sem afetar de maneira negativa as propriedades iniciais do mesmo. Com isso, os materiais tornam-se mais seguros, confiáveis e duráveis reduzindo custos de manutenção⁽²⁾.

O colágeno é uma classe de proteínas formadas por pelo menos 28 tipos das mesmas e por suas subclasses, cuja principal função é estrutural. Tais proteínas perfazem 30% da massa total das proteínas nos seres humanos. O colágeno pode ser utilizado na confecção de tecidos artificiais, materiais para implante, revestimento de feridas e enxertos. Pode, ainda, ser utilizado em aplicações odontológicas e farmacológicas^(2,3). Para atender a grande parte dessas aplicações, o colágeno natural é misturado a outros materiais, agregando propriedades de interesse e melhorando então suas características biológicas, físicas e químicas a partir da obtenção de materiais compósitos^(3,4).

A reticulação natural confere ao colágeno alta resistência à tração, entretanto, devido à dissociação de ligações cruzadas no processo de solubilização ácida, as formas de colágeno reconstituídas, tais como filmes, fibras, ou esponjas podem não apresentar

resistência suficiente e podem desintegrar durante manipulação. Portanto, muitas vezes é necessário conferir resistência mecânica ao colágeno pela introdução de reticulação exógena ou pela formação de compósitos com melhor desempenho mecânico⁽⁵⁾.

Naimark e colaboradores investigaram o uso do agente reticulante hexametileno diisocianato (HDI) nas propriedades mecânicas, temperatura de desnaturação e resistência à degradação enzimática do colágeno proveniente do pericárdio bovino. As amostras de colágeno foram reticuladas com soluções de HDI em propanol e avaliadas quanto aos parâmetros estabelecidos. Observou-se que a reticulação com HDI é bem semelhante à reticulação com glutaraldeído descrita em diversos trabalhos, alterando a temperatura de desnaturação, a resistência enzimática e as propriedades mecânicas do colágeno através da formação de ligações cruzadas estáveis. O uso do HDI como agente reticulante pode ser visto como uma alternativa para substituir o uso do glutaraldeído devido a sua menor citotoxicidade⁽⁶⁾.

A proposta desse trabalho consiste no desenvolvimento de materiais baseados em colágeno onde serão adicionadas microcápsulas de poliuretano (PU) contendo isocianato em seu interior. O objetivo principal é ativar o processo de autorreparo na matriz através do mecanismo de restauração das trincas. A possibilidade de autorreparo em colágeno pode significar incrementos em suas propriedades mecânicas e estabilidade, que podem favorecer a ampliação do uso do colágeno em aplicações biomédicas, assim como em aplicações mais gerais de engenharia.

CAPÍTULO 2

2. OBJETIVOS

2.2 Objetivo Geral

Desenvolver e caracterizar materiais de matriz colagênica contendo microcápsulas de poliuretano com isocianato no seu interior para investigar a sua capacidade para o autorreparo.

2.3 Metas

- Produzir microcápsulas de poliuretano contendo isocianato em seu interior;
- Preparar filmes de colágeno contendo as microcápsulas de PU com isocianato;
- Caracterizar os materiais produzidos por técnicas como FTIR, análises térmicas, ensaio mecânico e análises morfológicas;
- Investigar a capacidade de autorreparo do material desenvolvido.

CAPÍTULO 3

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Materiais Autorreparáveis

Os polímeros e compósitos inevitavelmente apresentam trincas e danos devido ao efeito do ambiente externo durante seu uso, resultando na diminuição das propriedades mecânicas ou perda de função⁽⁷⁾. Inspirado por sistemas biológicos em que os danos provocam uma resposta de cura autonômica, o conceito de autorreparo para materiais poliméricos foi proposto como um meio de cura das microfissuras para estender a vida útil e a segurança dos componentes poliméricos^(2,8).

Conceitualmente, materiais poliméricos com propriedades de autorreparo (ou autocura) têm a capacidade interna de recuperar substancialmente sua habilidade de suportar carga após o dano. Essa recuperação pode ocorrer de forma autônoma ou ser ativada após a aplicação de um estímulo específico, por exemplo, calor ou radiação. Um material de autorreparo ideal é capaz de detecção e resposta contínua a danos ao longo da vida dos componentes poliméricos e de restaurar o desempenho do material sem afetar negativamente as suas propriedades iniciais. Com isso, acredita-se que os materiais devem se tornar mais seguros, confiáveis e duráveis, reduzindo custos e manutenção⁽²⁾.

A autocura pode ser obtida de duas formas: extrínseca ou intrínseca. A forma intrínseca é totalmente autônoma, mas exige um estímulo externo, tal como aumento da temperatura. Por outro lado, a forma extrínseca envolve agentes de cura encapsulados no material, e sua reatividade é ativada por um estímulo (mecânico, químico ou térmico)⁽⁹⁾. A autocura em polímeros termoplásticos pode ser alcançada através de diferentes mecanismos:

- Difusão intermolecular: Se baseia na descoberta de que quando duas partes do mesmo polímero são colocadas em contato a uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea desse material (T_g), a interface desaparece gradualmente e a resistência

mecânica na interface polímero-polímero aumenta à medida que a trinca se cura devido à difusão molecular através da interface. Isso acontece devido à mobilidade das cadeias que irá estabelecer além de um contato entre as duas superfícies, a interpenetração das mesmas causando um rápido desaparecimento da interface. Esse tipo de mecanismo pode ser utilizado em polímeros amorfos, semicristalinos, copolímeros em bloco e compósitos reforçados por fibras^(2,10).

Jud e colaboradores estudaram o autorreparo por difusão intermolecular de amostras de poli (metil metacrilato) (PMMA) e seus copolímeros de diferentes massas molares e graus de copolimerização. Foram preparadas amostras com seis tipos de PMMA, que foram fraturadas, suas superfícies colocadas em contato e pressionadas entre duas placas de aço polidas. As amostras foram mantidas por determinados períodos de tempos a temperaturas previamente programadas. Em todas as amostras submetidas a esses procedimentos foi possível verificar o desaparecimento da interface após alguns minutos de contato entre as superfícies. Também foi observado que a velocidade de cura dos materiais aumentou, para temperaturas maiores que a T_g do PMMA e a resistência mecânica das amostras submetidas ao ensaio de tração foi de 5 a 20% maior que a da amostra original. Os diferentes tempos e pressão aos quais os materiais foram submetidos e também as diferentes massas molares pouco influenciaram nos resultados obtidos⁽¹⁰⁾.

- **Recombinação das extremidades da cadeia:** É uma técnica proposta para curar danos estruturais em alguns polímeros. Diversos estudos têm mostrado que alguns termoplásticos preparados por reações de condensação, como o policarbonato (PC)⁽¹¹⁾ e o poli (butileno tereftalato) (PBT)⁽¹¹⁾, podem ser curados por uma reação simples que inverte a cisão de cadeia. Este mecanismo de cura só é aplicável a termoplásticos capazes de recombinar a cadeia terminal através de um mecanismo de reação específica. Isso limita a gama de polímeros e aplicações em que esta tecnologia pode ser usada⁽²⁾.
- **Abordagem de polímeros ativos:** Tem a finalidade de proporcionar proteção contra os mecanismos de danos causados em aplicações especiais, tais como os causados pela radiação ionizante. Os polímeros ativos (vivos) podem ser teoricamente, sintetizados

por uma polimerização iônica ou polimerização via radicais livres, durante a qual as cadeias poliméricas crescem sem transferência de cadeia e terminação. Como consequência, a cadeia terminal dos polímeros ativos é equipada com grupos capazes de retomar a polimerização se algum monômero for adicionado ao sistema. Como as cadeias poliméricas permanecem ativas, a liberação do monômero em caso de uma trinca deverá reiniciar o processo de polimerização e curar as microfissuras⁽²⁾.

- Cura fotoinduzida: O mecanismo de autocura é ativado através de foto estimulação. Neste sistema, a cura é restrita às superfícies expostas à luz, sendo improvável que trincas internas se curem. Chung e colaboradores foram pioneiros no mecanismo de fotoindução: a ciclo adição fotoquímica de grupos cinamoil foi escolhida como uma reação de cura, uma vez que a foto ciclo-adição para formar a estrutura de ciclo-butano e a sua reversão em ligações C=C ocorre facilmente em estado sólido. O esperado é que o ciclo-butano se reverta na estrutura original de cinamoil sob a formação e propagação de trincas e que a cura seja realizada pela ciclo-adição de grupos cinamoil, conforme proposto na Figura 3-1. Nela pode-se observar a estrutura inicial modificada pela propagação de uma trinca e recuperada por um processo fotoquímico. Com este trabalho, foi possível observar que a cura fotoquímica ocorreu de forma rápida e sem adição de catalisador, aditivo ou qualquer tratamento térmico severo^(2,12).

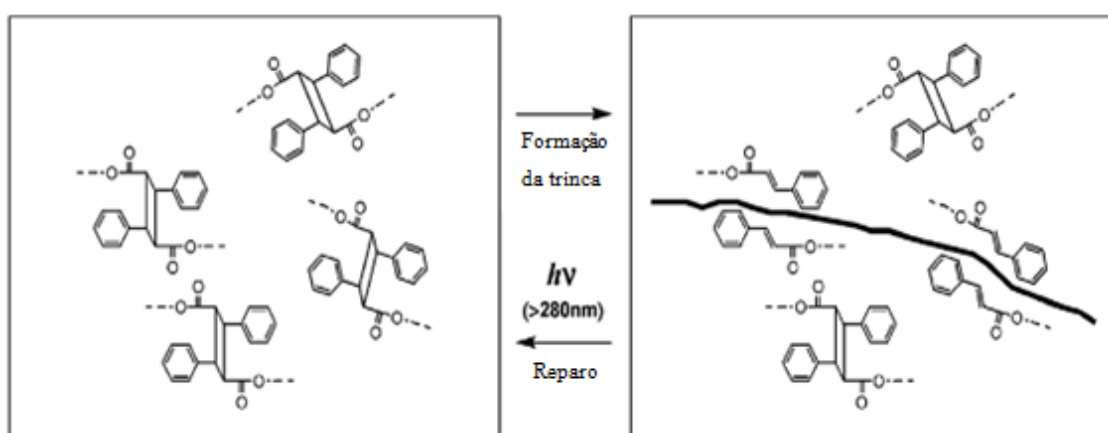


Figura 3-1: Ilustração esquemática do conceito de reparo utilizado na fotoindução⁽¹²⁾.

- Autocura por nano e micropartículas: Esta técnica baseia-se na incorporação de uma fase particulada dispersa em uma matriz, com o intuito de preencher trincas e falhas que

possam ocorrer. Este tipo de compósito polímero-partícula responde ativamente a danos e pode, potencialmente, curar a si mesmo várias vezes, desde que as partículas permaneçam disponíveis no material. O mecanismo de autorreparo dessa técnica se baseia em dispersar, em uma matriz, micro ou nano cápsulas contendo o agente de cura em forma líquida no seu interior. A propagação de trincas nessa matriz levará ao rompimento das cápsulas ocorrendo a liberação do agente e a reação de reparo. Um dos principais requisitos para que este tipo de técnica seja eficiente depende da capacidade de funcionalizar a superfície das partículas com ligantes adequados⁽²⁾, além disso, pode ser necessário o uso de catalisadores para viabilizar a reação de cura.

Cho e colaboradores descreveram uma abordagem generalizada a sistemas poliméricos de revestimento com a propriedade de autorreparo e demonstraram a eficácia destes. Os pesquisadores empregaram um sistema baseado em microcápsulas para formular revestimentos a base de siloxano. Eles demonstraram que tais revestimentos eram autorreparáveis e forneciam ao substrato proteção completa contra corrosão mesmo quando danificado em meio aquoso. Neste trabalho, siloxanos reativos e catalisador de estanho foram encapsulados individualmente e incorporados em revestimentos baseados em resina epóxi e foram posteriormente vazados em aço laminado a frio. O dano ao sistema de revestimento provocou a liberação do siloxano e do catalisador na região danificada. O material autorreparado ficou protegido contra corrosão. A ilustração dos sistemas propostos por Cho e colaboradores encontra-se na Figura 3-2⁽¹³⁾.

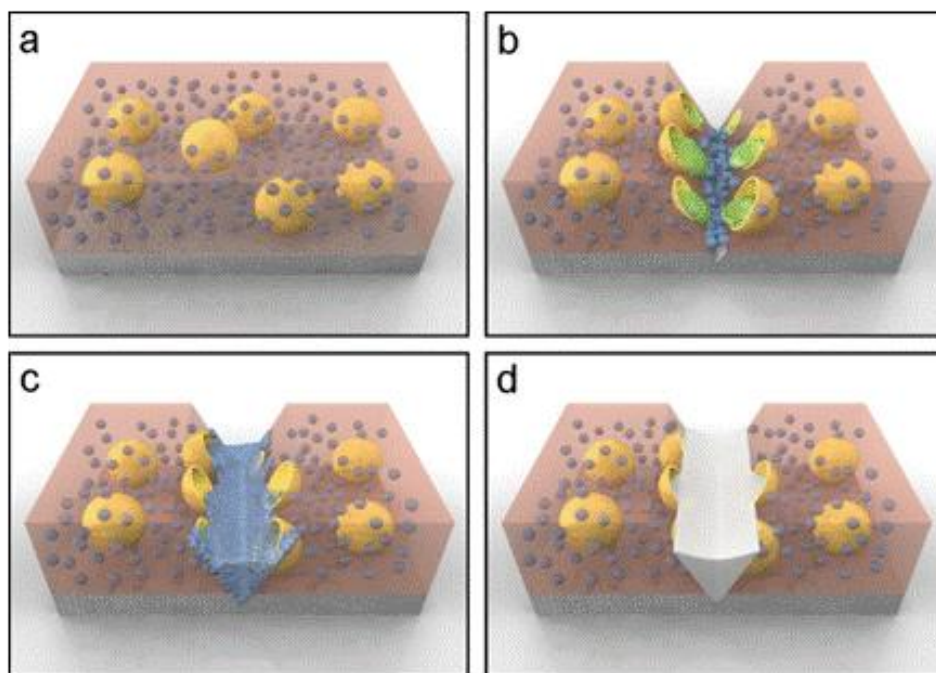


Figura 3-2: Esquema do processo de autocura. a) revestimento contendo catalisador microencapsulado (amarelo) e agente de cura em fase separada (azul) em uma matriz (laranja) em um substrato metálico (cinza). b) Danos à camada de revestimento liberando o catalisador (verde). c) Mistura do agente de cura e do catalisador na região danificada. d) Danos curados por reticulação protegendo o substrato do ambiente⁽¹³⁾.

3.2 Microcápsulas

As microcápsulas são partículas esféricas com um diâmetro típico de 10-200 μm , que podem ser constituídas por uma parede polimérica sólida e um material de núcleo líquido (Figura 3-3)⁽¹⁴⁾. As microcápsulas têm sido amplamente estudadas. Pode-se citar seu uso na liberação controlada de fármacos, na preservação dos sabores, na biotecnologia e no setor têxtil. Recentemente, tem havido crescente interesse na utilização de materiais microencapsulados para cura das trincas geradas durante o uso de um polímero⁽¹⁵⁾.

Quando a microcápsula tem a finalidade de promover a autocura dos materiais poliméricos, ela é utilizada para encapsular um agente de cura que será liberado durante

a propagação de uma microfissura. Para essa finalidade, as microcápsulas têm que atender aos seguintes requisitos⁽¹⁴⁾:

- Permanecerem intactas durante o armazenamento e aplicação;
- Conter quantidade suficiente de substâncias químicas com cinética de reação adequada;
- Ruptura imediata quando o material é danificado⁽¹⁴⁾.
- Apresentar uma boa aderência à matriz de polímero⁽¹⁴⁾.
- Não comprometer as propriedades mecânicas da matriz.

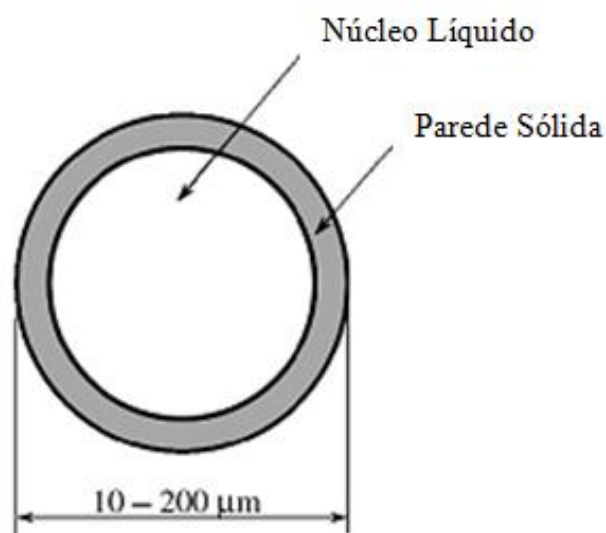


Figura 3-3: Representação simplificada de uma microcápsula⁽¹⁴⁾.

As microcápsulas podem ser preparadas por diversos métodos que incluem separação de fases, evaporação do solvente, spray drying, emulsão, suspensão, precipitação, dispersão, polimerização interfacial e policondensação⁽¹⁶⁾.

Devido ao crescente uso das microcápsulas, pode-se encontrar na literatura diferentes trabalhos que relatam a sua produção com distintos compostos encapsulados. Rule e

colaboradores estudaram o autorreparo de uma matriz epóxi com catalisador de Grubbs disperso e dicitopentadieno microencapsulado em cápsulas de poli(uréia-formaldeído) por polimerização *in-situ* em uma emulsão de óleo em água. O sistema de autorreparo desenvolvido apresentou um bom desempenho, entretanto os resultados obtidos não foram tão eficazes como o esperado devido à dificuldade de dispersar o catalisador na matriz epóxi, expondo apenas uma pequena fração dessas partículas ao plano de propagação das trincas⁽¹⁷⁾.

O trabalho descrito por Yuan e colaboradores mostrou a produção de microcápsulas de poli(uréia-formaldeído) contendo resina epóxi como material encapsulado. Foram preparadas microcápsulas utilizando-se diferentes parâmetros de processamento, entre eles a concentração do agente tensoativo e a taxa de aquecimento. Foi observado por MEV que aumentando-se a concentração de tensoativo, há redução do tamanho das microcápsulas e aumento na sua rugosidade (Figura 3-4). Já a taxa de aquecimento durante o processamento não teve nenhuma influência nas propriedades finais das microcápsulas produzidas. Também foi avaliada a resistência das microcápsulas à acetona, solvente mais utilizado no preparo de polímeros pelo método úmido. Por MEV foi observado que, quando o tempo de contato com a acetona é inferior a 24 h, as microcápsulas permanecem intactas, o que indica que as microcápsulas têm uma boa resistência à acetona. Em tempos acima de 24 horas, detectou-se um aumento da quantidade de microcápsulas deformadas, a qual foi atribuída à difusão do material do núcleo para fora cápsula e a contração da parede da mesma^(2,18).

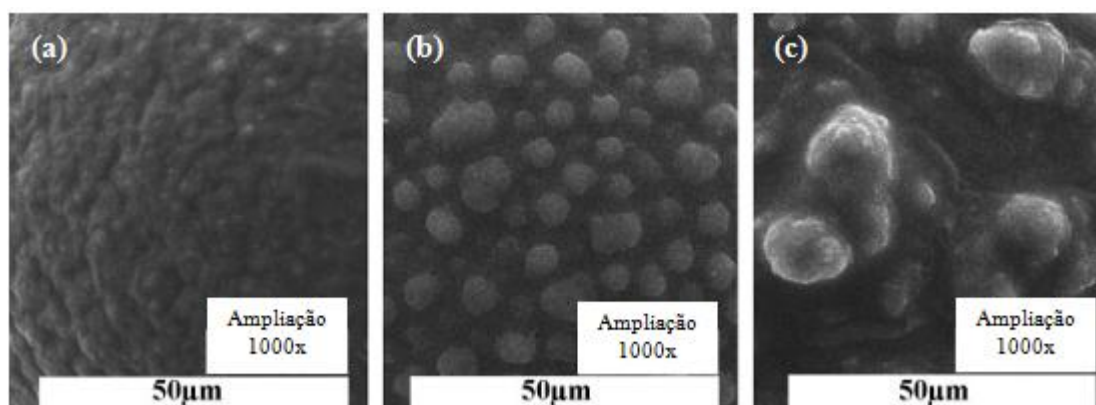


Figura 3-4: Morfologia da superfície de microcápsulas preparadas com diferentes concentrações de tensoativo: a) 0,25%; b) 1,0% e c) 1,5% (m/m)⁽¹⁸⁾.

3.2.1 Microcápsulas de PU

Os poliuretanos são produzidos pela reação de poliadição de um diisocianato com um polioliol ou diol (Figura 3-5), podendo ou não ser acrescentados outros reagentes como: agentes de cura, extensores de cadeia, catalisadores, agentes de expansão, surfactantes, retardantes de chama, desmoldantes, etc. Os extensores de cadeia são polióis ou poliaminas de baixas massas molares utilizados para melhorar as propriedades dos PU's. Os extensores de cadeia reagem com o isocianato para formar segmentos rígidos de poliuretano ou de poliuréia, que podem segregar, resultando em aumento na temperatura de transição vítrea (T_g). A natureza química bem como a funcionalidade dos reagentes possibilita a obtenção de materiais com diferentes propriedades físicas e químicas, sendo então, muito importante aliar a escolha dos reagentes às propriedades desejadas^(16,19).

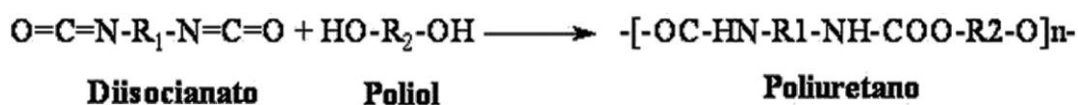


Figura 3-5: Reação de síntese típica de poliuretanos⁽²⁰⁾.

Atualmente, são encontrados diversos tipos de isocianatos: alifáticos e aromáticos. No entanto, aproximadamente 95% de todos os isocianatos consumidos são derivados do tolueno diisocianato (TDI) e do difenilmetano diisocianato (MDI)⁽²⁰⁾. A decisão entre o uso de um isocianato aromático ou alifático também depende da aplicação a que se destina o poliuretano a ser preparado. De uma maneira geral, os isocianatos alifáticos dão origem a poliuretanos mais flexíveis e resistentes às intempéries. Os isocianatos aromáticos formam pré-polímeros de poliuretanos mais viscosos. Isso, muitas vezes, dificulta a preparação de poliuretanos isentos de solventes⁽²¹⁾.

A maioria das reações dos isocianatos está baseada na alta reatividade do grupo isocianato (NCO) e acontece através da adição na dupla ligação C=N. A adição com álcoois forma uretanos e com aminas forma uréias. Os isocianatos também reagem com água para formar aminas. As aminas geradas vão, então, reagir com grupos isocianato

para formar uréias⁽²¹⁾. As propriedades do polímero final estão relacionadas à possibilidade de formação de ligações de hidrogênio intercadeias que se estabelecem entre os segmentos rígidos formados pelos diisocianatos e o extensor de cadeia, aumentando localmente a densidade dos grupos CO e NH⁽¹⁶⁾.

Os PUs podem ser obtidos por processos em uma etapa (*one-pot*), no qual todas as matérias primas são misturadas simultaneamente, ou processos em duas etapas (pré-polimerização), em que se faz a reação prévia do polioliol, normalmente com excesso de isocianato, formando um prepolímero com terminação NCO (Figura 3-6). Na segunda etapa do processo, ocorre a formação dos poliuretanos de alta massa molar pela reação dos pré-polímeros terminados em NCO com dióis, diaminas, ou umidade do ar, e com os agentes de cura mais o restante do polioliol⁽¹⁹⁾.

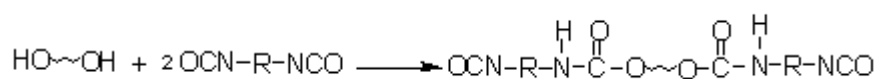


Figura 3-6: Reação de obtenção do pré-polímero⁽¹⁹⁾.

Os pré-polímeros são geralmente líquidos viscosos, fabricados em batelada em reatores com agitação. Inicialmente faz-se a adição a frio do diisocianato e do polioliol nas proporções previamente determinadas para a obtenção do teor de NCO livre desejado. A reação é conduzida em atmosfera inerte e em ausência de água, na temperatura de no máximo 100°C para evitar a formação de ligações cruzadas⁽¹⁹⁾.

3.2.2 Polimerização Interfacial

A polimerização interfacial é um dos métodos mais utilizados na produção das microcápsulas. Ela ocorre quando a reação é conduzida na interface de dois solventes, cada um contendo um dos reagentes. Quando essa técnica é realizada com agitação, ocorre a produção de gotículas dispersas, uma das possibilidades de se produzir microcápsulas utilizando esse método é dissolvendo o monômero multifuncional no material do núcleo (fase oleosa) e dispersando essa solução em uma fase aquosa. A adição de um reagente à fase aquosa faz com que a polimerização ocorra rapidamente nas superfícies das gotículas do núcleo, formando as paredes da cápsula⁽²²⁾.

As emulsões óleo/água são termodinamicamente instáveis e são propensas a desestabilizações, que podem ocorrer através de diversos processos, tais como a separação gravitacional, floculação e coalescência. Um dos métodos mais usados para melhorar a estabilidade do sistema é a utilização de emulsificantes, que são moléculas anfifílicas, ou seja, a mesma molécula possui uma porção polar, hidrofílica, e uma porção apolar, hidrofóbica. Esses agentes são compostos tensoativos que facilitam a estabilização da emulsão através da redução da tensão superficial, além de prevenirem a agregação de gotas através da geração de forças de repulsão entre as gotículas. A goma arábica é um polissacarídeo natural muito utilizado nas indústrias de alimentos e farmacêutica como um emulsificante, uma vez que a sua fração protéica fica adsorvida na interface óleo/água^(23,24).

Yang e colaboradores estudaram uma metodologia para encapsular um monômero de diisocianato em fase líquida através da polimerização interfacial em emulsão aquosa estabilizada (Figura 3-7). Foram produzidas microcápsulas de poliuretano, utilizando o tolueno 2,4-diisocianato (TDI) como o material de revestimento e o isoforona diisocianato (IPDI) como o material encapsulado. Nesse trabalho os autores avaliaram a influência da velocidade de agitação nas propriedades das microcápsulas produzidas, como diâmetro, espessura da parede de revestimento e nas propriedades mecânicas⁽²⁵⁾. A metodologia descrita por esses autores foi utilizada como base para a produção por polimerização interfacial das microcápsulas de poliuretano (PU) contendo isocianato que serão investigadas no presente trabalho.

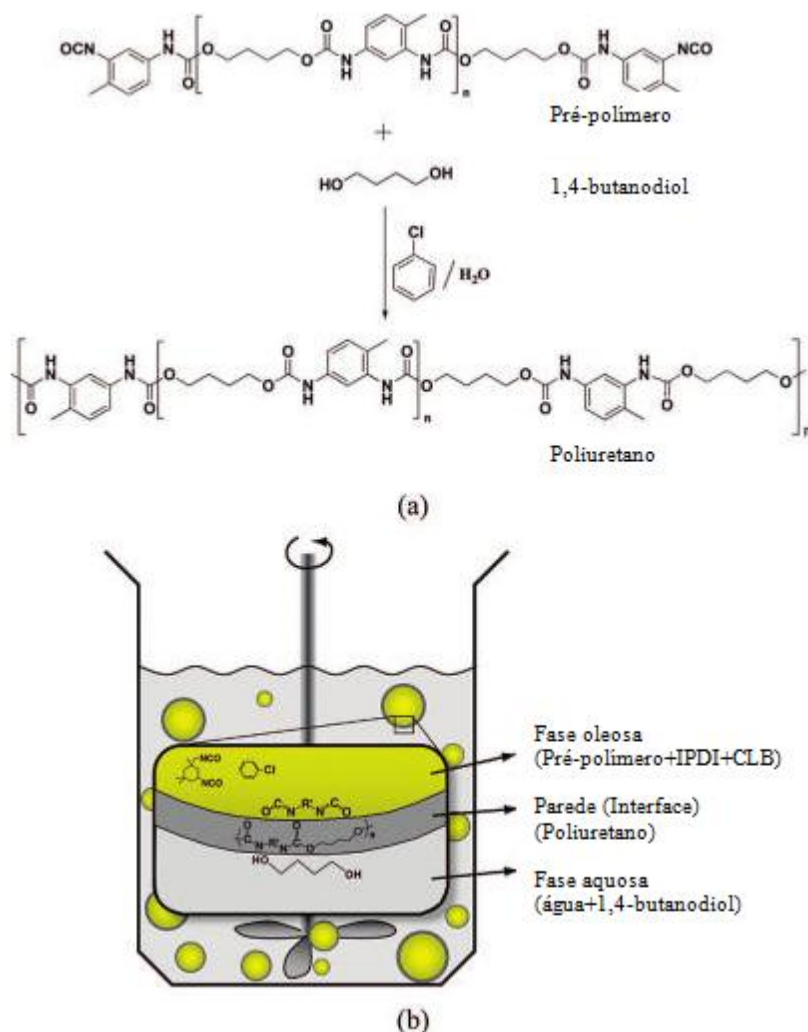


Figura 3-7: a) Reação de polimerização interfacial. b) Diagrama esquemático de formação da parede da microcápsula sob agitação mecânica⁽²⁵⁾.

3.3 Colágeno

O colágeno é uma classe de proteínas abundantes presentes em organismos animais sendo o principal elemento fibroso da pele, dentes, ossos e tendões. Compõe um terço da massa total de proteína nos seres humanos e exerce ação de suporte na estrutura geral dos tecidos, formando fibras insolúveis com alta força de sustentação^(26,27,28).

As fibras de colágeno são alongadas, paralelas e formadas a partir de moléculas de colágeno que são inicialmente sintetizadas como pró-colágenos e, após a sua excreção para o meio extracelular, são clivadas por enzimas conhecidas como colagenases. As

moléculas formadas pela clivagem se polimerizam e formam fibrilas que se agregam para constituir as fibras colagênicas^(27,29). De acordo com a especificidade dos tecidos e suas propriedades, as cadeias de colágeno se combinam produzindo diferentes formas de fibras para se adequarem a finalidade proposta^(27,28).

O colágeno possui tamanho, estrutura e sequência de aminoácidos específicos⁽³⁰⁾. Os tipos de colágeno conhecidos até hoje pela literatura chegam a 28 e são constituídos por pelo menos 46 cadeias polipeptídicas diferentes⁽²⁶⁾. Essas variações do colágeno são de grande importância, pois conferem características diferentes para os vários tipos de tecido do corpo. Estudos a respeito da estrutura química dos tipos de colágeno permitem afirmar que o colágeno compreende moléculas geneticamente distintas que possuem, em comum, uma configuração única de tripla hélice de três subunidades polipeptídicas (Figura 3-8b)⁽⁵⁾.

O colágeno tipo 1 é o mais conhecido química e estruturalmente, e tem se destacado pela sua abundância e pela sua importância na manutenção da resistência mecânica dos ossos^(26,30). A estrutura primária do colágeno tipo 1 é formada por três cadeias polipeptídicas caracterizadas pela repetição de um tripleto Glicina (Gly), Prolina (Pro) e Hidroxiprolina (Hyp) (Figura 3-8a) que conferem ao arranjo grande resistência à carregamentos em tração. A Gly que ocupa 65% das posições na unidade de repetição possui menor grupo lateral e permite fechar as cadeias em hélice, repetindo-se a cada terceira posição da sequência^(5,28,30).

A unidade básica do colágeno tipo 1 é conhecida como tropocolágeno: uma tripla hélice formada por duas cadeias iguais denominadas $\alpha 1$ e uma homóloga, mas diferenciada, chamada $\alpha 2$. O tropocolágeno tem a forma de um bastão, com comprimento aproximado de 300nm e diâmetro de 1,5 nm (Figura 3-8c)^(30,31).

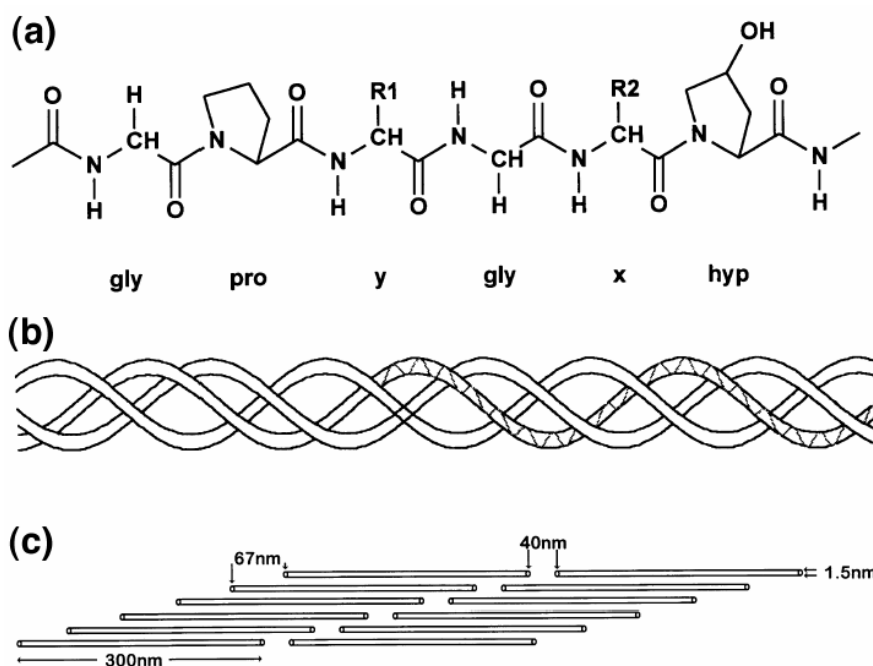


Figura 3-8: Estrutura química do colágeno do tipo I. (a) Seqüência primária de aminoácidos (cadeia peptídica); (b) Enovelamento em tripla hélice; (c) Estrutura quaternária (Microfibrilas)⁽⁵⁾.

Uma vez fora da célula, o tropocolágeno organiza-se, formando estruturas fibrilares⁽³²⁾. Através das interações entre as moléculas de tropocolágeno, tem-se a formação de microfibrilas, a menor unidade estrutural do tecido conjuntivo. Após a formação das microfibrilas, inicia-se o processo de agregação denominado fibrilogênese para formar fibrilas insolúveis. A agregação das fibrilas forma as fibras de colágeno (Figura 3-9)⁽³¹⁾.

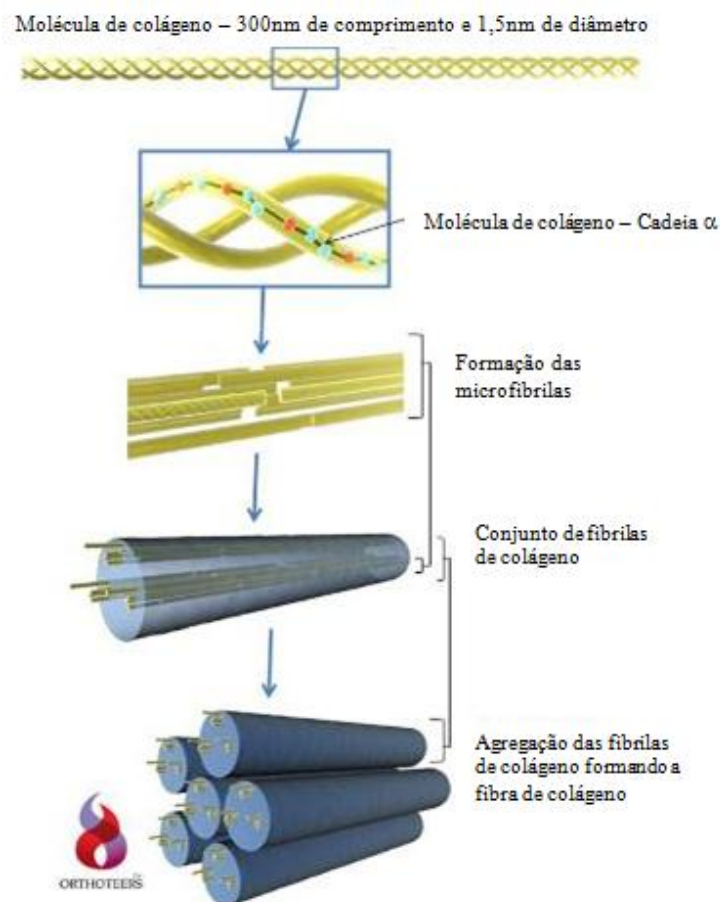


Figura 3-9: Formação da fibra de colágeno⁽³³⁾.

O colágeno que será utilizado para o desenvolvimento desse trabalho é do tipo 1. A motivação para sua utilização é baseada no fato do mesmo ser recuperado do resíduo de indústria de couro. Recentemente, os aspectos relacionados ao meio ambiente tornaram-se focos de discussões mundiais. A crescente preocupação da sociedade principalmente com fatores relacionados com a poluição ambiental levou à criação de normas e legislações ambientais cada vez mais restritivas. Tais normas têm sido adotadas a fim de minimizar o impacto ambiental das atividades produtivas.

A indústria coureira é um dos setores que gera enormes quantidades de resíduos, sendo que grande parte desses rejeitos contém Cromo III. Com isso, essa indústria tornou-se um dos ramos produtivos com maior potencial poluidor, pois é comprovada a periculosidade de resíduos contendo Cromo III.

Cerca de 80 a 95 % das fábricas do mundo utilizam Cr (III) no processo de curtimento. A toxicidade do Cr (III) está na possibilidade de sua oxidação a Cr (VI), o que pode ocorrer durante o despejo inadequado do efluente no corpo receptor. Uma boa parte do Cr (III) usada nos curtumes é reciclada ou reutilizada, e a maioria das espécies de cromo que vai aos efluentes é eliminada por precipitação como hidróxido, o que corresponde a aproximadamente 99% ⁽³⁴⁾. Porém, o resíduo sólido contendo cromo (raspas, aparas e serragens residuais após o curtimento) tem aplicações limitadas constituindo um sério nocivo ambiental. Uma vez tratado o couro, o produto principal que se deseja reutilizar é o colágeno.

Os tecidos colágenos apresentam rápida degeneração e necessitam ser estabilizados no sentido de prolongar a estrutura e integridade mecânica original. Esta estabilização consiste, basicamente, na criação de ligações suplementares nas moléculas de colágeno, que reforcem o tecido, sem alterar substancialmente as características originais⁽³⁵⁾.

O processo de estabilização mais utilizado é conhecido como reticulação, e envolve um agente químico que promove, de forma irreversível e estável, ligações químicas, intra e intermoleculares, preferencialmente entre os grupos funcionais dos resíduos dos aminoácidos que compõem a cadeia peptídica⁽³⁵⁾. A reticulação química do colágeno tem sido proposta como um método para melhorar suas propriedades mecânicas e retardar sua taxa de degradação⁽³⁶⁾.

3.4 Reticulação Química

As ligações cruzadas nada mais são que a interação ou ligação química entre as cadeias poliméricas. Quanto maior a densidade de ligações cruzadas em um polímero mais rígido será esse material. Esse tipo de ligação também pode ser chamado de reticulação⁽³⁷⁾. Os agentes reticulantes contêm extremidades reativas para grupos funcionais específicos de proteínas ou outras moléculas. Eles são selecionados de acordo com sua reatividade química, em relação aos grupos funcionais, e de acordo com a aplicação a que se destina⁽³⁸⁾.

Os métodos de reticulação são utilizados em sua grande maioria como uma forma de melhorar as propriedades térmicas e mecânicas dos materiais, acrescentando a eles estabilidade por meio de ligações cruzadas. Lima e colaboradores estudaram a influência da reticulação com formaldeído nas propriedades mecânicas em filmes de alginato de sódio. Os filmes foram caracterizados quanto às suas propriedades mecânicas através do ensaio de tração. Os resultados obtidos mostraram um aumento do valor de resistência à tração do filme de alginato de sódio não reticulado (49MPa) quando comparado ao filme reticulado (56MPa). O mesmo comportamento foi observado para o módulo de elasticidade, cujo valor foi de 480MPa para o alginato de sódio não reticulado e 524MPa para o filme reticulado. A porcentagem de deformação dos filmes diminuiu de 6,5% para 4,0%, do filme não reticulado para o filme reticulado, respectivamente. Esses resultados demonstraram um aumento na rigidez do material após a reticulação, evidenciado pelo aumento do módulo de elasticidade e diminuição na porcentagem de deformação. Os filmes reticulados apresentaram aumento de resistência em relação aos filmes não reticulados⁽³⁹⁾.

O colágeno pode ser reticulado por diferentes agentes: agentes contendo carbodiimida reticulam o colágeno através de duas de reações, uma com os grupos de ácido carboxílico e outra com os grupos amina. Devido à presença dos grupos amina na molécula de colágeno, também podem ser usados como agentes reticulantes aqueles com grupos químicos deficientes de elétrons, incluindo isocianatos, isotiocianatos, epóxidos e anidridos. Os isocianatos podem reagir com vários grupos funcionais presentes nas proteínas como a lisina, cisteína e histidina. Os grupos amina permitem ainda que o colágeno seja reticulado por grupos carbonila, como os aldeídos, formando bases de Schiff⁽⁴⁰⁾. Dentre os agentes reticulantes de colágeno, os mais utilizados são o glutaraldeído e os isocianatos.

Mitra e colaboradores avaliaram os efeitos da reticulação do colágeno com ácido tereftálico (TCL) nas propriedades mecânicas e térmicas desse material. Foram realizados ensaios de tração do colágeno nativo e de filmes de colágeno reticulados com diferentes concentrações de reticulante. Os resultados obtidos para a resistência a tração das amostras reticuladas não seguiram um padrão. As amostras reticuladas com 0,1 e

0,2% m/m de TCL apresentaram um aumento de resistência, se comparadas à amostra nativa, já as demais amostras não apresentaram nem aumento nem perda de resistência significativa. Em relação ao módulo de elasticidade todas as amostras apresentaram um aumento de rigidez, indicado por um aumento deste valor e por uma diminuição na porcentagem de deformação. A única amostra que fugiu a esse padrão foi a amostra reticulada com 0,2% m/m de TCL. A análise térmica dos materiais foi feita através da TG, e mostrou que as amostras reticuladas tornaram-se mais estáveis termicamente, apresentando uma perda de massa menor a uma determinada temperatura quando comparadas com a amostra não reticulada⁽⁴¹⁾.

O glutaraldeído (GA), também usado como agente reticulante para o colágeno, foi introduzido inicialmente na área biológica como agente de fixação de tecidos, posteriormente sua aplicação se estendeu a outras áreas que incluíram técnicas de imobilização de enzimas e a estabilização de matrizes colagênicas para vários tipos de aplicações. O uso do GA se deve à sua capacidade de interagir fortemente com compostos que possuem grupos amina na sua estrutura para formar ligações cruzadas por meio de bases de Schiff ($-\text{CH}=\text{N}-$)^(38,42,43).

O GA é facilmente encontrado, a um custo não elevado, e forma soluções aquosas que conseguem efetivamente promover ligações cruzadas no tecido em períodos relativamente curtos. Esse composto, quando em solução aquosa, apresenta tendência de se polimerizar, apresentando-se raramente em sua forma monomérica. Além disso, o glutaraldeído é capaz de reagir com grupos amina no colágeno formando ligações químicas e, sendo bifuncional, pode ligar-se a duas moléculas de colágeno diferentes, criando ligações cruzadas (Figura 3-10) a partir da união de peptídeos separados por distâncias significativas e levando a formação de longos polímeros⁽³⁵⁾.

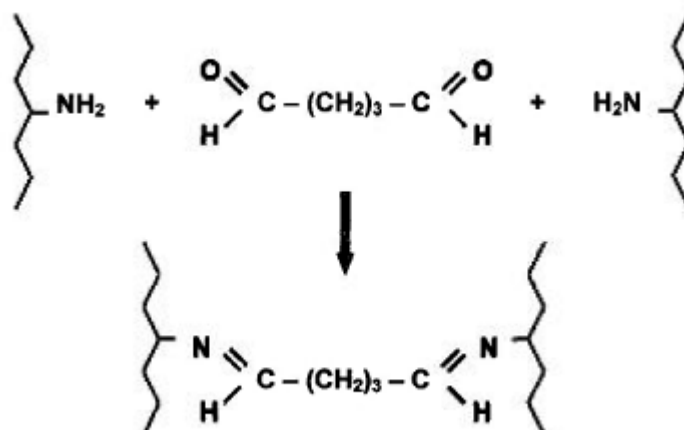


Figura 3-10: Representação esquemática da reação do GA em sua forma monomérica com grupos amins do colágeno⁽³⁵⁾.

Os isocianatos reagem rapidamente com grupos amina presentes no colágeno, portanto, diisocianatos podem ser utilizados como agentes de reticulação. Os estudos da reticulação de colágeno com isocianatos têm demonstrado que a reação ocorre à temperatura ambiente, resultando numa diminuição na solubilidade das amostras de colágeno reticuladas e um aumento da resistência à tração. Indicações estas que comprovam a formação de ligações cruzadas. Um diisocianato pode reagir com dois grupos amina, formando uma ligação cruzada (Figura 3-11)⁽⁴⁴⁾.

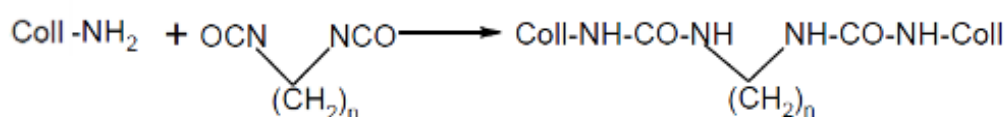


Figura 3-11: Reação entre os grupos amina do colágeno e o isocianato⁽⁴⁴⁾.

No caso de encapsulamento de diisocianato em microcápsulas, é necessário que o agente a ser encapsulado seja solúvel na fase orgânica. Com isso, o uso de diisocianatos como o IPDI e o MDI é ideal para a síntese proposta neste estudo, além de atender ao requisito para promover a reticulação da matriz de colágeno.

CAPÍTULO 4

4. METODOLOGIA

O colágeno utilizado neste trabalho foi cedido pelo Departamento de Química da UFMG em colaboração com professor Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira.

4.1 Preparo da solução de colágeno

O colágeno foi solubilizado em uma solução de ácido acético 3% (v/v) na concentração de 1% em massa do soluto por volume de solução. O objetivo dessa hidrólise foi a quebra parcial das ligações entre as hélices do colágeno. A solução foi mantida por duas horas à temperatura de 70°C, mediante agitação constante. Decorrido esse tempo foi realizada uma filtração a vácuo para remoção de possíveis impurezas provenientes do colágeno.

4.2 Determinação da concentração de colágeno na solução

Um volume de 5mL da solução obtida foi vertido em uma placa de petri e mantido na estufa a 60°C por um período de 24 horas. Após a total evaporação do solvente formou-se um filme de colágeno, o mesmo foi pesado e, através da equação 4.1, foi possível determinar-se a concentração de colágeno na solução. A determinação da concentração de colágeno foi realizada em triplicata. O valor da concentração de colágeno na solução corresponde à média das três medidas.

$$\text{Concentração (m/v)} = \frac{\text{Massa do filme (g)}}{5\text{mL de solução}} \quad (4.1)$$

4.3 Síntese das microcápsulas de poliuretano

As microcápsulas foram preparadas por polimerização interfacial em uma emulsão de óleo e água. Como extensor de cadeia para a parede de revestimento da cápsula, foi utilizado um diol solúvel em água, uma vez que a velocidade relativa da reação do diol com o isocianato é uma ordem de magnitude maior do que da água com o isocianato.

Além disso, o diol pode difundir-se e promover as reações de superfície antes da hidrólise significativa do isocianato com água^(25,45). A grande diferença de reatividade entre o IPDI e o pré-polímero de MDI (reatividade mais baixa do IPDI) levou à formação de uma parede estável e cápsulas contendo IPDI. Já para as cápsulas contendo MDI encapsulado, a diferença de reatividade entre o pré-polímero de MDI e o isocianato MDI livre, a ser encapsulado, foi responsável pela formação das cápsulas.

4.3.1 Síntese do pré-polímero

O preparo das microcápsulas foi baseado na metodologia modificada, descrita por Yang e colaboradores⁽²⁵⁾. Inicialmente 31,38g de MDI foram dissolvidos em 141,65g de ciclohexanona e colocados em banho de óleo a 80°C. Sob agitação magnética, 2,06g de 1,4 butanodiol foram adicionados lentamente à solução de MDI, a quantidade de MDI e 1,4 butanodiol foram calculadas para uma razão [NCO] / [OH] de 2,73. O sistema ficou sob atmosfera inerte (nitrogênio gasoso) durante 24 horas. O produto obtido foi destilado a baixa pressão a 100°C de 4 a 5 horas, gerando um pré-polímero amarelado e viscoso⁽²⁵⁾.

4.3.2 Síntese das microcápsulas

Em um béquer foi preparada uma solução de 30mL de água deionizada e 4,5g de goma arábica. O béquer foi levado ao banho-maria sobre uma placa de temperatura controlada e permaneceu sob agitação mecânica com uma hélice de três pás por 3 horas⁽²⁵⁾.

Para preparar a solução de microencapsulação, foram dissolvidos 2,9g do pré-polímero em 4g de clorobenzeno à temperatura de 68°C e adicionados 9,5g de diisocianato (IPDI ou MDI). Essa solução foi lentamente adicionada à solução aquosa de goma arábica. O banho de água foi programado para aquecer até 70°C, e, quando alcançou a temperatura de 50°C, foram adicionados 3,1g de 1,4 butanodiol. Após 45 minutos de agitação o sistema foi desligado. Em seguida, promoveu-se o resfriamento até a temperatura

ambiente, a suspensão de microcápsulas foi lavada com água deionizada e filtrada a vácuo⁽²⁵⁾.

Foram preparados dois tipos de microcápsulas, umas contendo IPDI e outras contendo MDI como os diisocianatos encapsulados (Figura 4-1). As velocidades de agitação utilizadas em cada síntese foram de 700, 1000 e 1500 rpm para ambos os tipos, com o intuito de se obter microcápsulas de diâmetros diferentes.

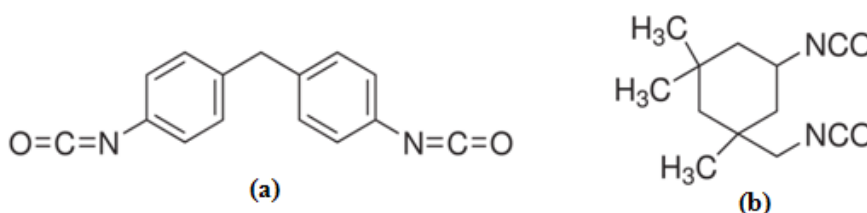


Figura 4-1: Estrutura química dos diisocianatos utilizados: a) 4,4'-difenilmetano diisocianato; b) Isoforona diisocianato.

Para que as análises de TG e FTIR fossem feitas exclusivamente da parede de revestimento, uma pequena quantidade de microcápsulas foi macerada até a fratura completa, lavada com diclorometano e filtrada, obtendo-se apenas o poliuretano formador da parede.

4.4 Preparo dos filmes de colágeno contendo microcápsulas

Os filmes de colágeno foram preparados segundo a técnica de *casting* que se baseia na evaporação do solvente utilizado, nesse caso a solução de ácido acético. Foram preparados filmes sem microcápsulas (Colágeno puro) e com composições de microcápsulas de 5% e 10% m/m em relação à massa de colágeno (Tabela 4-1). O glicerol foi utilizado como plastificante do colágeno na concentração de 5% em massa. As amostras foram preparadas e vertidas em moldes de polipropileno. Os moldes permaneceram em uma estufa a uma temperatura próxima de 50°C até a completa evaporação do solvente e formação dos filmes.

Tabela 4-1: Composições e tipos de microcápsulas utilizadas nos filmes preparados com 5g de colágeno e 0,5g de glicerol.

Amostra	Velocidade de agitação (rpm)	Isocianato encapsulado	Microcápsulas (%) m/m
Colágeno puro	-	-	-
MC5IPDI1500	1500	IPDI	5
MC5MDI1500	1500	MDI	5
MC5IPDI1000	1000	IPDI	5
MC5MDI1000	1000	MDI	5
MC5IPDI700	700	IPDI	5
MC5MDI700	700	MDI	5
MC10IPDI1500	1500	IPDI	10
MC10MDI1500	1500	MDI	10
MC10IPDI1000	1000	IPDI	10
MC10MDI1000	1000	MDI	10
MC10IPDI700	700	IPDI	10
MC10MDI700	700	MDI	10

4.5 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho

A análise de espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (FTIR), entre 4000 e 400 cm^{-1} , foi realizada no Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos (LEPCom III) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG. A análise foi realizada em um equipamento da marca Nicolet, modelo 6700, equipado com Transformada de Fourier e acessório ATR. O cristal utilizado foi ZnSe e o número de scans foi de 32 com resolução de 4 cm^{-1} . A análise de FTIR foi realizada com os objetivos de: confirmar a natureza dos materiais analisados; verificar se os isocianatos foram encapsulados com eficácia; verificar se houve a liberação dos mesmos mediante

solicitação mecânica e a reticulação do colágeno por esse produto liberado; verificar diferenças entre as amostras produzidas quando variou-se a velocidade de agitação do sistema e o tipo de isocianato encapsulado.

4.6 Análise Térmica

As análises termogravimétricas (TG) dos filmes de colágeno foram realizadas no Laboratório de Engenharia e Polímeros e Compósitos (LEPCom III) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG. A análise foi realizada em um equipamento Seiko - SII Nanotechnology Inc. modelo Exstar 7200, nas seguintes condições: Gás de purga: N₂; Vazão: 50mL/min; Taxa de aquecimento: 15°C/min; Temperatura inicial 20°C; Temperatura final: 600°C. A TG foi utilizada para investigar a estabilidade e o comportamento térmico das microcápsulas e também dos filmes produzidos.

4.7 Ensaio de Tração

Os ensaios de tração foram realizados no Laboratório de Engenharia e Polímeros e Compósitos (LEPCom I) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, em uma máquina da marca EMIC DL3000, utilizando-se uma célula de carga de 200N, a uma velocidade de 0,02m/min, seguindo as normas da ASTM D-882. O ensaio de tração dos filmes foi feito com o intuito de verificar a influência da adição de microcápsulas nas propriedades mecânicas da matriz de colágeno.

4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da UFMG. O equipamento utilizado é da marca FEI, modelo Inspect S50. As amostras foram recobertas por uma fina cama de ouro antes dos ensaios. Através da análise das microcápsulas por MEV foi possível uma investigação sobre sua forma, morfologia e estrutura interna. As imagens obtidas foram utilizadas para medir o diâmetro das microcápsulas pelo software de análise de imagem

ImageJ V1.3.8. Foram medidas no mínimo 100 microcápsulas para cada amostra. Para obter imagens dos filmes produzidos, foram realizadas fraturas criogênicas nos materiais antes da análise por MEV.

4.9 Microscopia Ótica

As amostras foram observadas em um equipamento da marca Leica, modelo dm2500m, com um aumento de 20x, e com dispositivo de registro de imagens acoplado. As imagens foram feitas antes e após o ensaio mecânico, com o objetivo de verificar as diferenças entre as amostras antes e após solicitação mecânica.

4.10 Avaliação do Autorreparo

Para permitir a confirmação da reação de reticulação entre o colágeno e o IPDI, foi realizado um dano a um filme de colágeno utilizando a ponta de uma agulha fina. Com o auxílio de um micropipetador, 10 μ L de IPDI foram depositados sobre o dano. As imagens do procedimento realizado em função do tempo foram coletadas por microscopia ótica.

Visando ainda o estudo do autorreparo, foi realizado nas amostras preparadas um segundo tipo de ensaio de tração, denominado tração pausada. Neste tipo de ensaio, corpos de prova foram colocados na máquina de ensaios e alongados em 20mm, correspondendo a 40% de deformação. Nesse ponto, o processo de deformação foi interrompido e o filme permaneceu tracionado por 20 minutos. Esse método foi desenvolvido para promover um esforço mecânico, forçando a propagação de microtrincas e conseqüentemente o rompimento das microcápsulas para a liberação do isocianato encapsulado, levando a reticulação do colágeno na região próxima à trinca. Após estes 20 minutos (tempo suficiente para efetivar quaisquer potenciais reações de reticulação), os corpos de prova foram novamente ensaiados usando o procedimento convencional de ensaio de tração.

CAPÍTULO 5

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das microcápsulas

5.1.1 Tamanho e morfologia das microcápsulas

Através das imagens obtidas por MEV e por microscopia ótica foi possível verificar a formação das microcápsulas para ambos os isocianatos encapsulados (Figuras 5-1 a 5-3). As microcápsulas apresentaram pequenas variações em relação à rugosidade das superfícies (Figura 5-4).

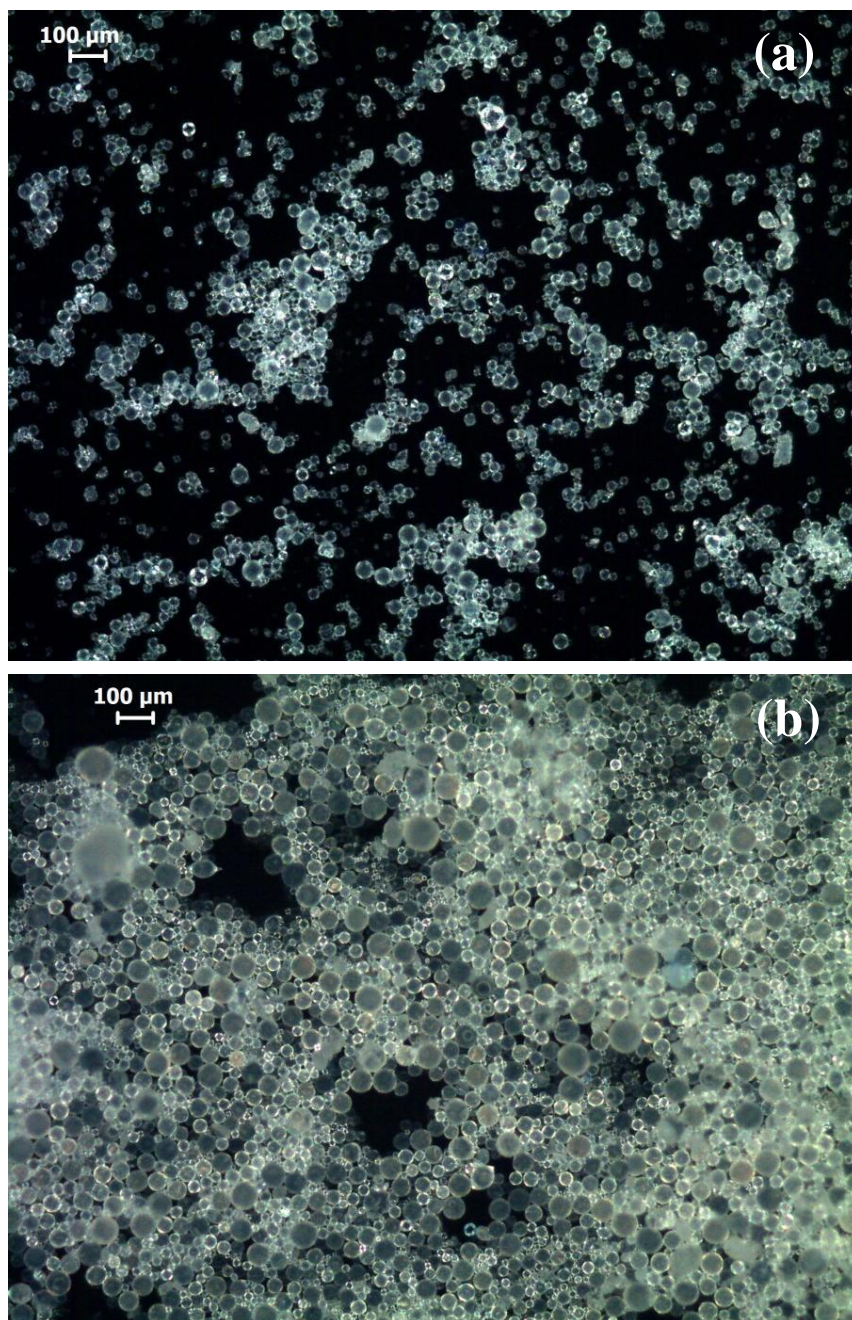


Figura 5-1: Imagens obtidas por MO das microcápsulas de poliuretano preparadas a 1500 rpm: a) microcápsulas contendo IPDI b) microcápsulas contendo MDI.

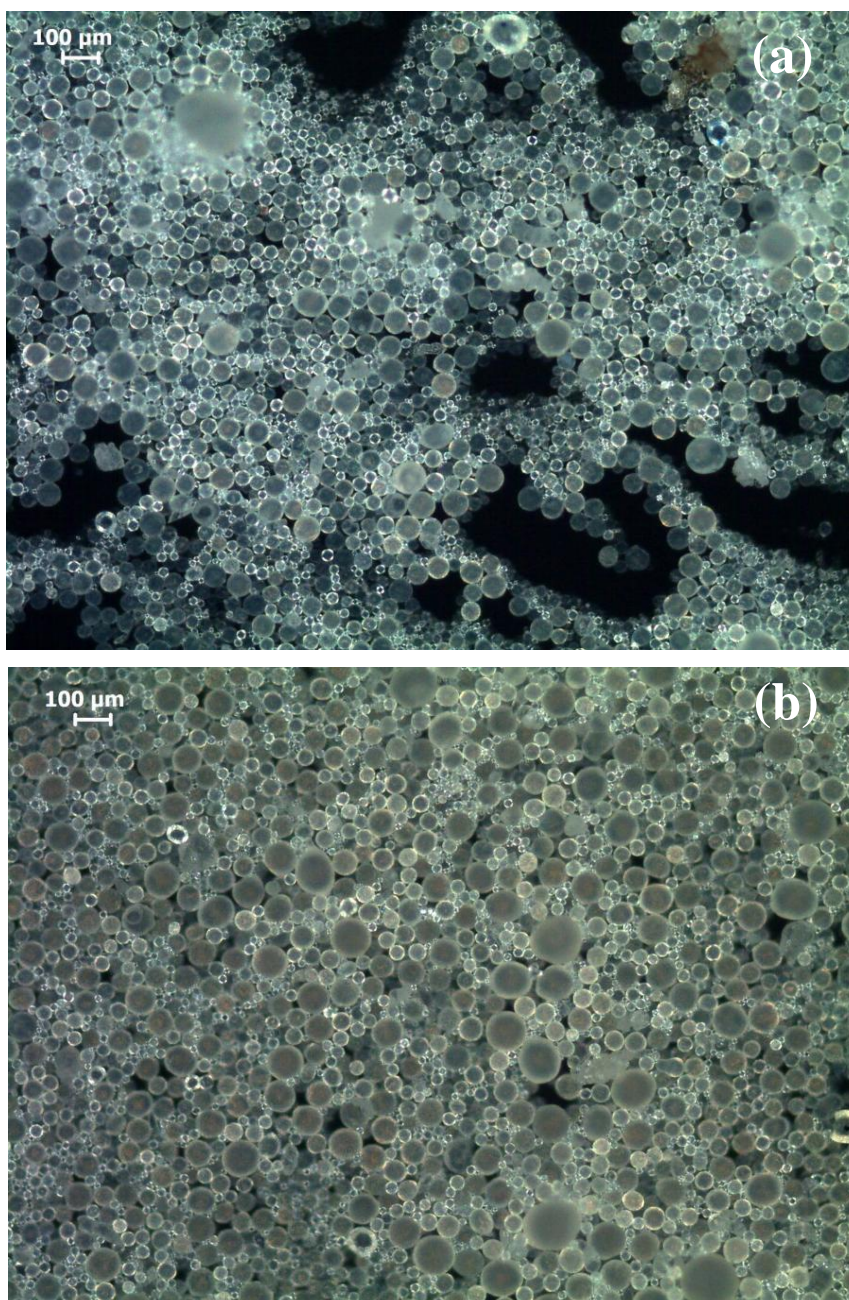


Figura 5-2: Imagens obtidas por MO das microcápsulas de poliuretano preparadas a 1000 rpm: a) microcápsulas contendo IPDI b) microcápsulas contendo MDI.

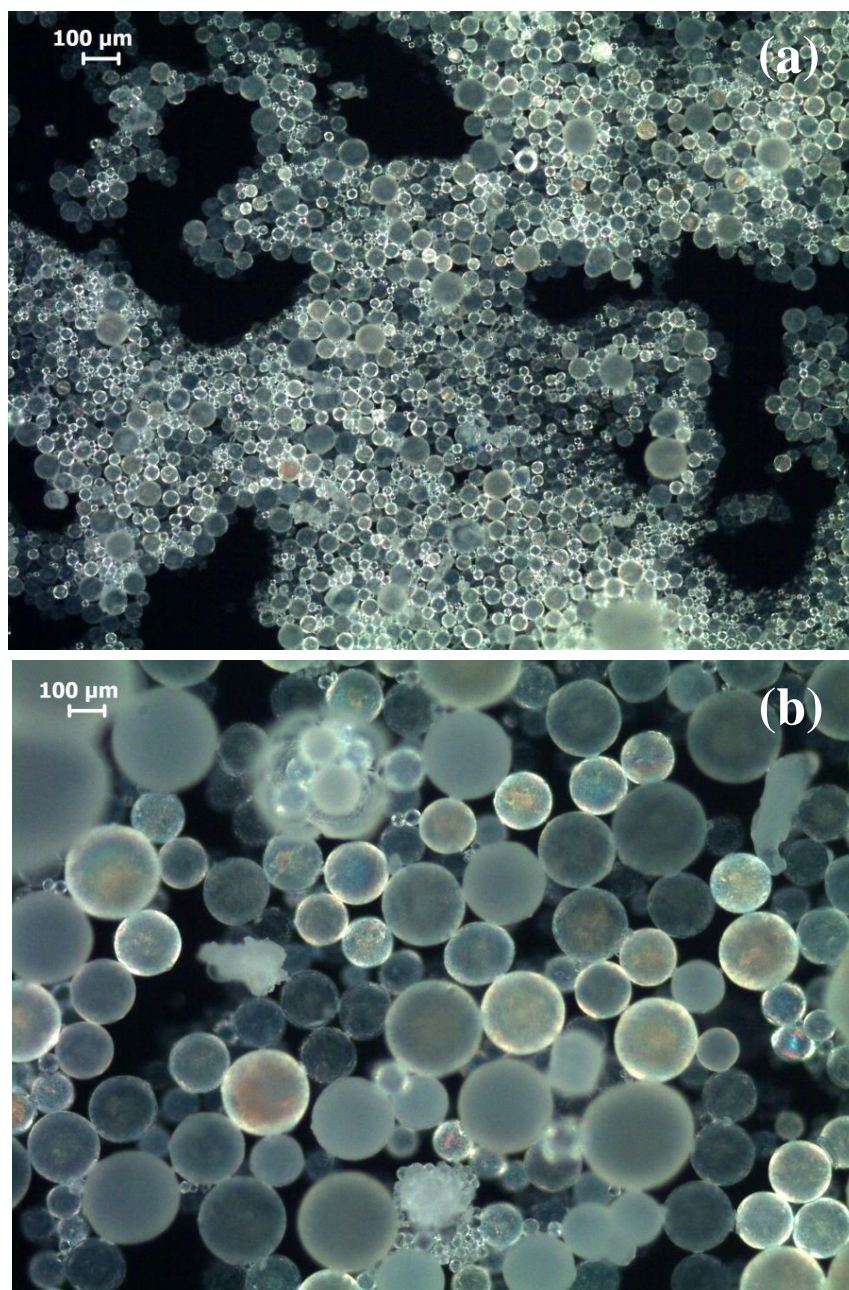


Figura 5-3: Imagens obtidas por MO das microcápsulas de poliuretano preparadas a 700 rpm: a) microcápsulas contendo IPDI b) microcápsulas contendo MDI.

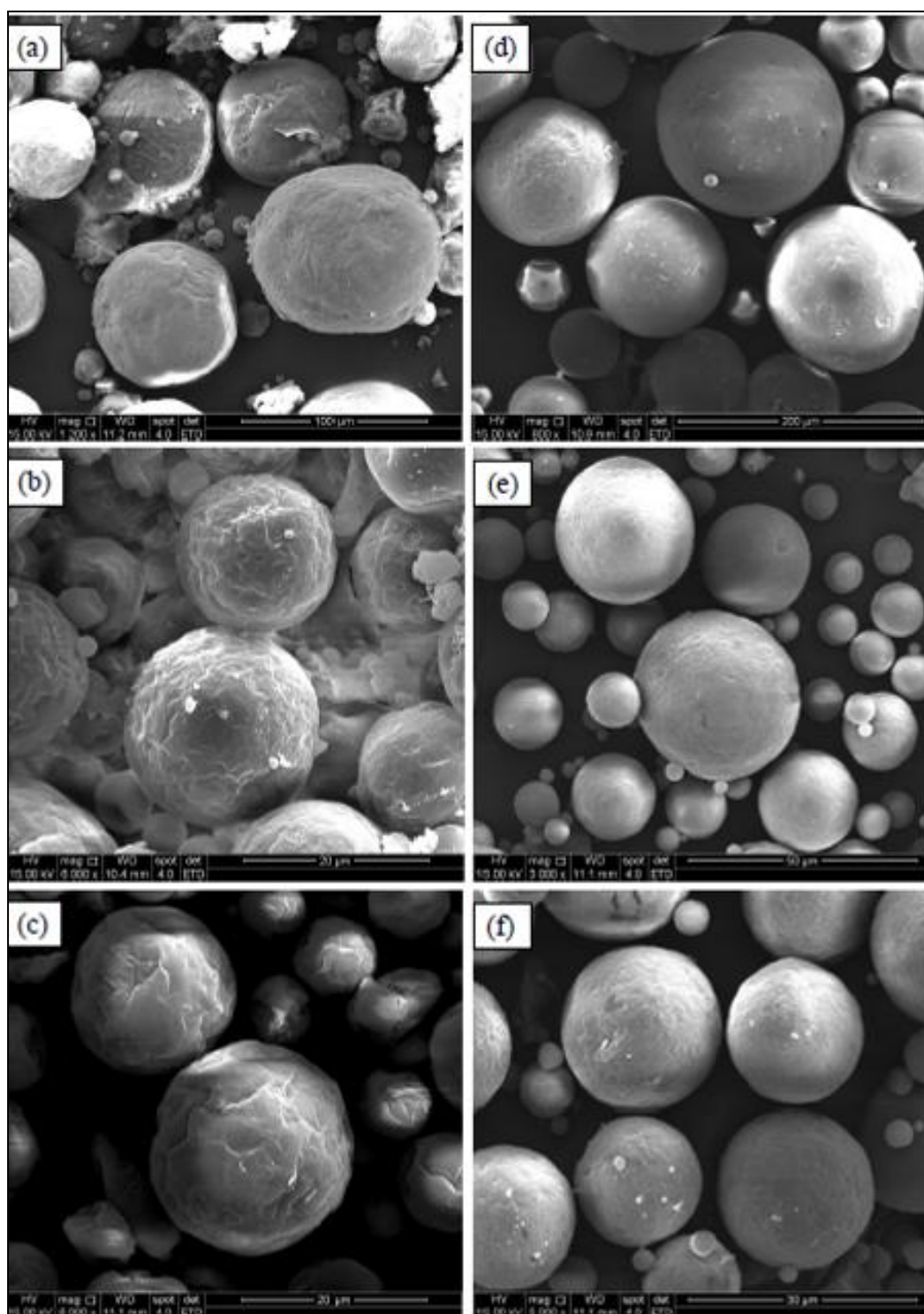


Figura 5-4: Imagens obtidas por MEV: a) microcápsula contendo IPDI preparada a 700 rpm (1200x), b) microcápsula contendo IPDI preparada a 1000 rpm (6000x), c) microcápsula contendo IPDI preparada a 1500 rpm (6000x), d) microcápsula contendo MDI preparada a 700 rpm (800x), e) microcápsula contendo MDI preparada a 1000 rpm (3000x), f) microcápsula contendo MDI preparada a 1500 rpm (5000x).

Em algumas amostras observadas por MEV foi possível visualizar microcápsulas abertas, e isso nos possibilitou confirmar que as mesmas são ocas com pequenas esferas em seu interior, e capazes de encapsular materiais (Figura 5-5). Também foi possível verificar nessas amostras que a espessura da parede de revestimento possui um valor aproximado de $2\mu\text{m}$.

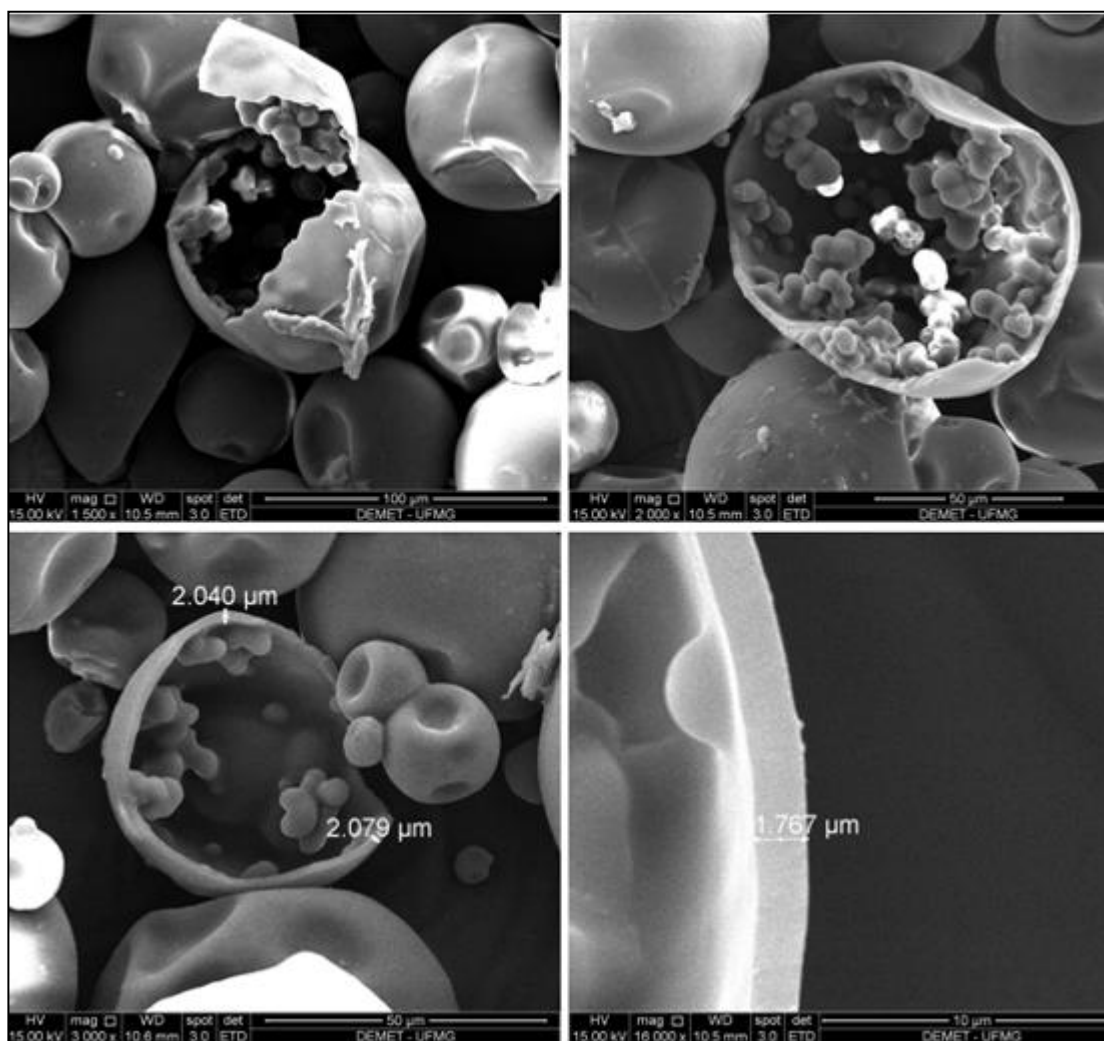


Figura 5-5: Imagens obtidas por MEV com diferentes ampliações de microcápsulas abertas produzidas com IPDI encapsulado.

O tamanho das microcápsulas pode ser influenciado por vários fatores, como a geometria da hélice utilizada, a velocidade de agitação, a temperatura da reação, o tipo de surfactante utilizado, dentre outros fatores⁽⁴⁶⁾. O diâmetro médio das microcápsulas, apresentado na Tabela 5-1, foi avaliado com relação às velocidades de agitação, uma

vez que a quantidade de surfactante, o tipo de hélice utilizada para agitação e a temperatura da reação foram os mesmos para todas as microcápsulas produzidas. Foi possível verificar que o aumento da velocidade de agitação proporcionou uma diminuição no valor do diâmetro médio das microcápsulas em todas as amostras. Os histogramas com a distribuição dos diâmetros encontrados em cada velocidade de agitação e para cada tipo de isocianato encapsulado encontram-se na Figura 5-6 e neles podemos observar uma grande dispersão dos valores.

Em trabalhos referentes à produção de microcápsulas, a grande dispersão de valores de diâmetro é justificada pela variação das condições de agitação dentro do reator: a agitação torna-se mais turbulenta quanto mais próxima da hélice e menos turbulenta em maiores distâncias. Além disso, as forças de cisalhamento variam de acordo com a velocidade de agitação, proporcionando diferentes tamanhos de microcápsulas para diferentes velocidades de agitação. Tanto a variação de tamanho com a velocidade de agitação, quanto a grande dispersão de diâmetros obtida também foram descritas em trabalhos com microcápsulas de TDI-IPDI, microcápsulas de MDI-HDI e microcápsulas de poli(ureia-formaldeído)-diciclohexadieno^(25,45,46).

Tabela 5-1: Diâmetro médio das microcápsulas produzidas.

Isocianato Encapsulado	Velocidade de Agitação (rpm)	Diâmetro médio (μm)
IPDI	1500	12 ± 8
IPDI	1000	15 ± 10
IPDI	700	61 ± 44
MDI	1500	9 ± 5
MDI	1000	34 ± 20
MDI	700	53 ± 35

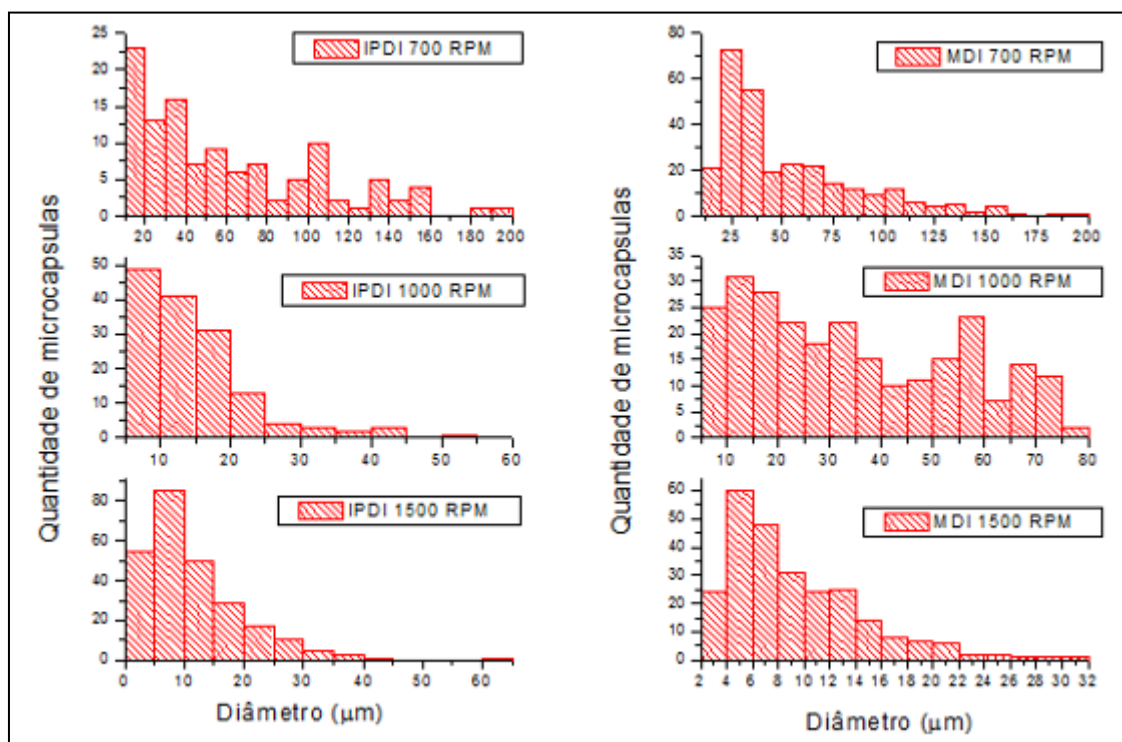


Figura 5-6: Histogramas com a distribuição do tamanho das microcápsulas em diferentes velocidades de agitação.

5.1.2 Caracterização térmica

As propriedades térmicas das microcápsulas bem como da parede de revestimento das mesmas foram obtidas por análise termogravimétrica (TG). Pelo estudo dos resultados apresentados nas Figuras 5-7 e 5-8 foi possível observar que as microcápsulas, mesmo sintetizadas em diferentes taxas de agitação, apresentaram um comportamento térmico semelhante.

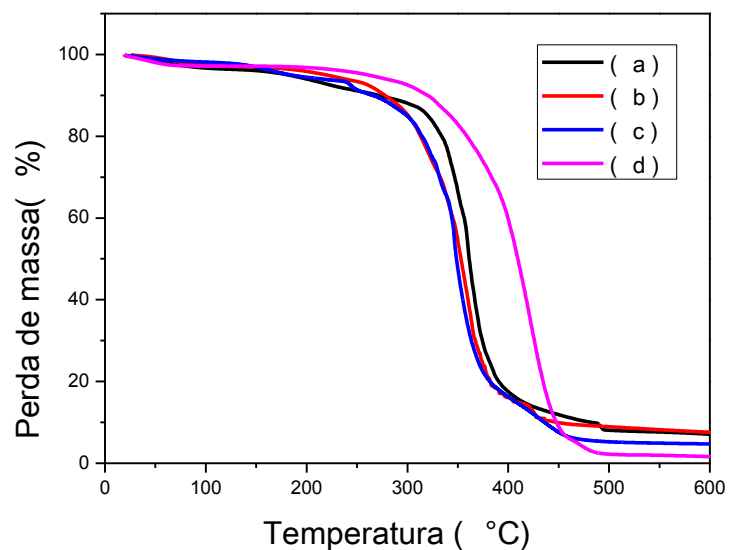


Figura 5-7: Curvas termogravimétricas obtidas para microcápsulas contendo IPDI: a) 1500 rpm; b) 1000 rpm; c) 700 rpm; d) material de parede.

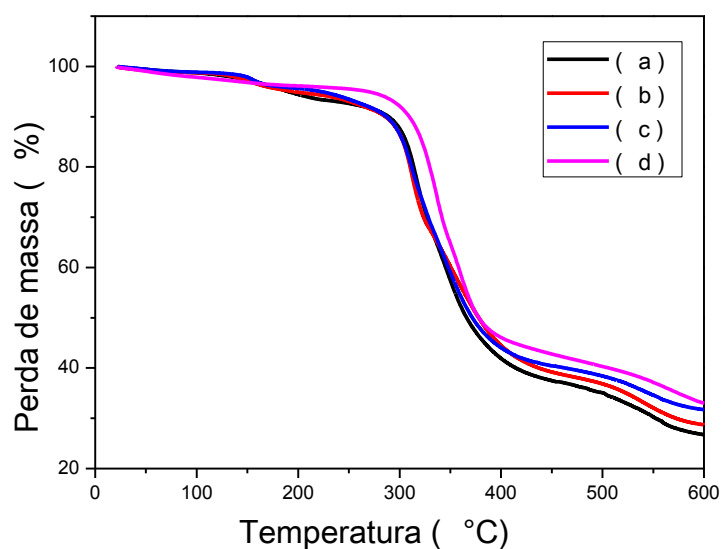


Figura 5-8: Curvas termogravimétricas obtidas para microcápsulas contendo MDI: a) 1500 rpm; b) 1000 rpm; c) 700 rpm; d) material de parede.

Yang e colaboradores descrevem o comportamento térmico dos componentes puros utilizados da seguinte forma: o clorobenzeno evapora completamente até 100°C, enquanto o IPDI começa a evaporar a partir de 120°C e termina em 240°C. Porém a liberação de materiais de núcleo líquido nas microcápsulas ocorre a uma temperatura

mais elevada quando comparada com os componentes não encapsulados⁽²⁵⁾. Em trabalhos que estudam o comportamento de microcápsulas cujo material de revestimento é produzido com MDI, os resultados obtidos por TG evidenciaram que esse componente inicia sua degradação em aproximadamente 240°C⁽⁴⁵⁾.

As Tabelas 5-2 e 5-3 representam a porcentagem de massa restante nas amostras em função da temperatura. Em todas as amostras, as perdas de massa a 100°C não são superiores a 3,2%, indicando uma pequena quantidade de água no sistema. Em ambos os gráficos, o material de parede perde cerca de 3% de massa abaixo de 200°C, presumivelmente, de água e abruptamente decompõe a partir de 330° C.

A perda de massa a 120°C se correlaciona com o início da difusão do clorobenzeno contido dentro da microcápsula⁽²⁵⁾. Ocorre nessa temperatura uma maior perda de massa nas microcápsulas, se comparadas ao material de revestimento das mesmas. A evaporação do IPDI se dá no intervalo de 200 a 330°C, a partir de então se inicia a degradação do material de parede. O MDI líquido presente nas cápsulas também evapora no intervalo de 200 a 330°C e, então, tem início a degradação do material de parede. Pelos resultados observados na Tabela 5-3, observa-se que as microcápsulas contendo MDI apresentam a partir de 400°C um comportamento distinto das microcápsulas contendo IPDI, apresentando ao final da análise uma porcentagem maior de resíduos característica de compostos aromáticos.

Tabela 5-2: Porcentagem de massa das amostras contendo IPDI em função da temperatura.

Amostra	Porcentagem de massa em função da temperatura					
	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
700 rpm	96,8	94,0	88,5	17,8	8,25	7,13
1000 rpm	97,6	95,6	86,0	16,0	9,22	7,78
1500 rpm	98,3	94,8	84,8	16,3	5,51	4,87
Parede da microcápsula	97,2	97,3	93,0	60,5	2,44	1,80

Tabela 5-3: Porcentagem de massa das amostras contendo MDI em função da temperatura.

Amostra MDI	Porcentagem de massa em função da temperatura					
	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
700 rpm	98,6	94,6	88,2	42,3	35,5	26,9
1000 rpm	98,8	95,3	86,3	44,7	37,2	29,1
1500 rpm	99,1	95,9	86,9	44,1	38,6	32,0
Parede da microcápsula	97,9	97,0	92,4	46,3	40,5	33,2

A partir das porcentagens de perda de massa obtidas nas curvas termogravimétricas foram calculadas as porcentagens de cada componente nas microcápsulas, os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5-4. As amostras produzidas a 1000 e 700rpm apresentaram microcápsulas com mesma composição em relação ao material de parede e núcleo. O tipo de isocianato encapsulado não influenciou na composição das microcápsulas em nenhuma das velocidade de agitação em que foram produzidas.

Tabela 5-4: Composição das microcápsulas obtidas em diferentes velocidades de agitação.

Velocidade de Agitação (rpm)	Composição da microcápsula (%) (m/m)		Composição do núcleo (%) (m/m)	
	Material de Parede	Material de núcleo	Clorobenzeno	Isocianato
1500	80	20	39	61
1000 e 700	70	30	25	75

5.1.3 Caracterização Estrutural

As análises por FTIR foram realizadas para verificar a presença e a reatividade dos diisocianatos utilizados no interior das microcápsulas. Na Figura 5-9, estão representados os espectros de absorção na região do infravermelho do pré-polímero, do IPDI puro, das microcápsulas contendo IPDI em seu interior e da parede dessas microcápsulas. Podemos observar que o IPDI foi encapsulado devido à presença da banda em aproximadamente 2250 cm^{-1} , característico de isocianatos ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$), observada no espectro de FTIR da microcápsula contendo IPDI e ausente naquela da parede da microcápsula. A presença desse grupo confirma a presença do isocianato, conforme mostrado no espectro de FTIR do IPDI puro. A ausência dessa banda no espectro de FTIR referente ao material de parede da microcápsula indica que o pré-polímero reagiu com o extensor de cadeia para a formação do poliuretano⁽⁴⁵⁾ com o consumo total dos grupos isocianato. Essa mesma análise pode ser feita para a Figura 5-10, onde o MDI encapsulado e reativo está indicado no espectro de FTIR da microcápsula pela banda característica de isocianatos, que também está ausente no espectro de absorção referente à parede da microcápsula.

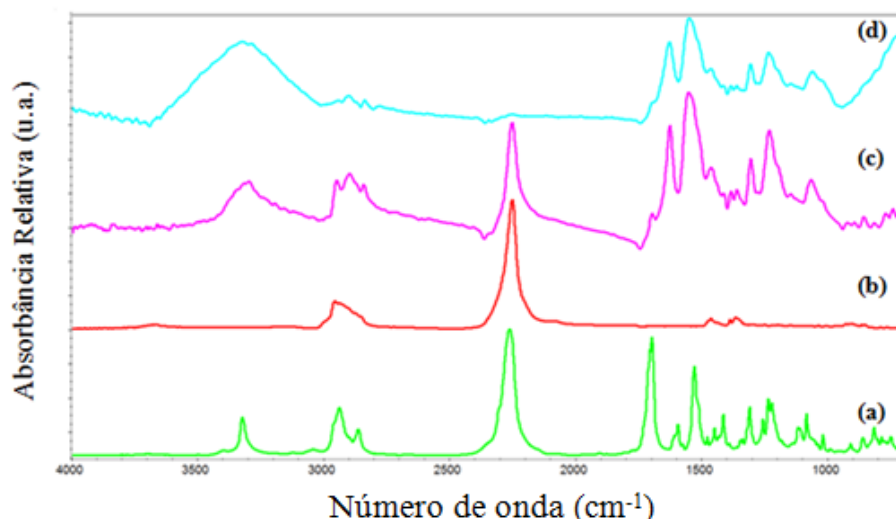


Figura 5-9: Espectros obtidos por FTIR: a) Pré-polímero; b) IPDI puro; c) Microcápsula contendo IPDI encapsulado; d) Parede da microcápsula.

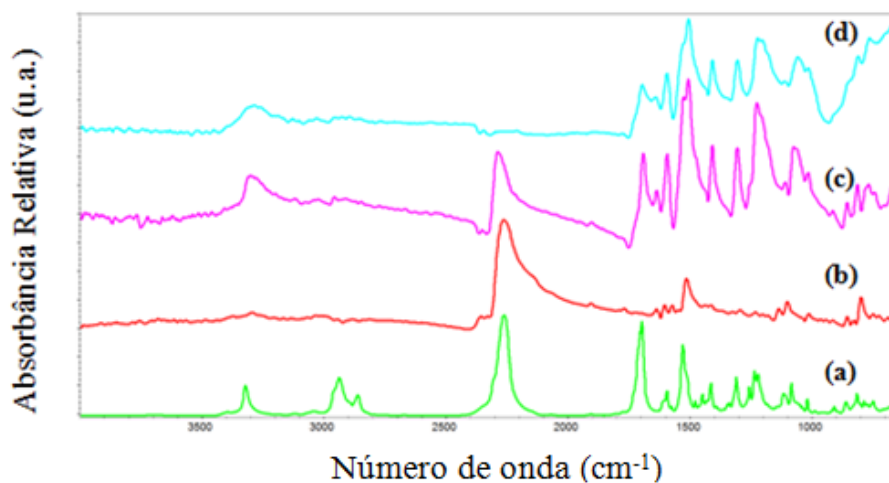


Figura 5-10: Espectros obtidos por FTIR: a) Pré-polímero; b) MDI puro; c) Microcápsula contendo MDI encapsulado; d) Parede da microcápsula.

As bandas mostradas nos espectros referentes às microcápsulas (Figuras 5-11 e 5-12) foram identificadas conforme o trabalho descrito por Ayres⁽²¹⁾. Tais bandas encontram-se descritas na Tabela 5-5 com as respectivas atribuições. Foi possível identificar as bandas associadas ao grupo isocianato e aos grupamentos de amidas I, II e III, além disso, no espectro de absorção na região do infravermelho obtido para as microcápsulas contendo MDI, foi possível verificar bandas de absorção característica de compostos aromáticos.

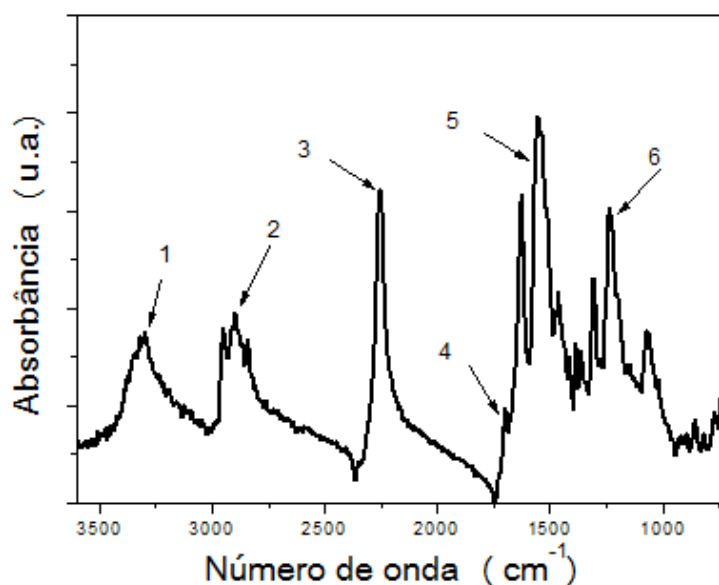


Figura 5-11: Espectro obtido por FTIR de microcápsulas contendo IPDI.

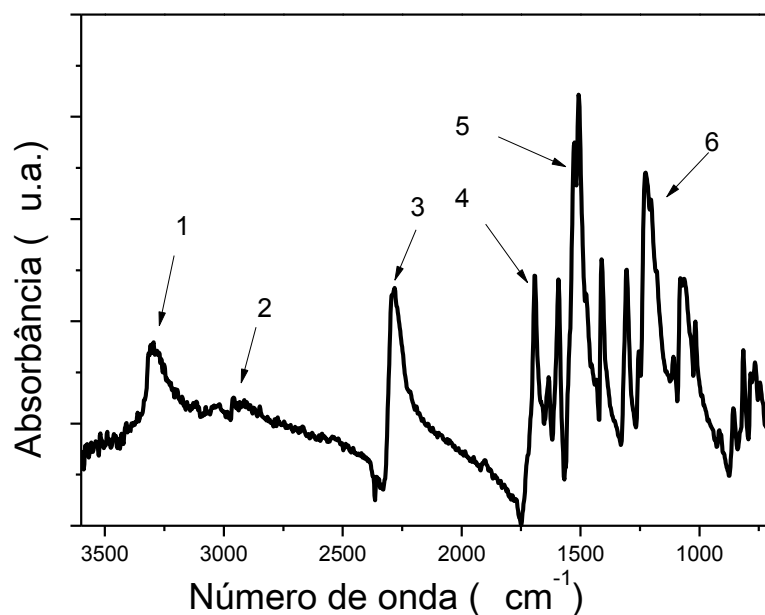


Figura 5-12: Espectro obtido por FTIR de microcápsulas contendo MDI.

Tabela 5-5: Principais bandas identificadas no espectro de FTIR para as microcápsulas contendo IPDI e MDI ⁽²¹⁾.

Banda	Comprimento de onda (cm ⁻¹)		Associações
	Microcápsulas com IPDI	Microcápsulas com MDI	
1	3309	3295	3150-3600 cm ⁻¹ (estiramento NH)
2	2896	2952	2800-3000 cm ⁻¹ (estiramento CH)
3	2262	2288	2270 ν N=C=O
4	1700	1689	1600-1760 cm ⁻¹ (amida I: estiramento C=O)
5	1552	1531	1540 cm ⁻¹ (amida II: δ N-H + ν C-N + ν C-C)
6	1235	1226	1226-1292 cm ⁻¹ (amida III: ν CN)

ν: estiramento, δ: dobramento.

5.2 Caracterização dos filmes

5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram obtidas imagens da fratura criogênica de filmes de colágeno puro e filmes dopados com as microcápsulas por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 5-13 contém imagens obtidas da fratura de um filme de colágeno puro, onde é possível observar que a matriz, em sua maior parte, é uniforme, contendo pequenos pontos de impurezas. Isso é esperado, uma vez que o colágeno utilizado é um resíduo industrial. Nas imagens obtidas para os filmes de colágeno, contendo microcápsulas, pode-se verificar que, após a fratura, há microcápsulas intactas e também fraturadas, conforme indicado nas Figuras 5-14 e 5-15.

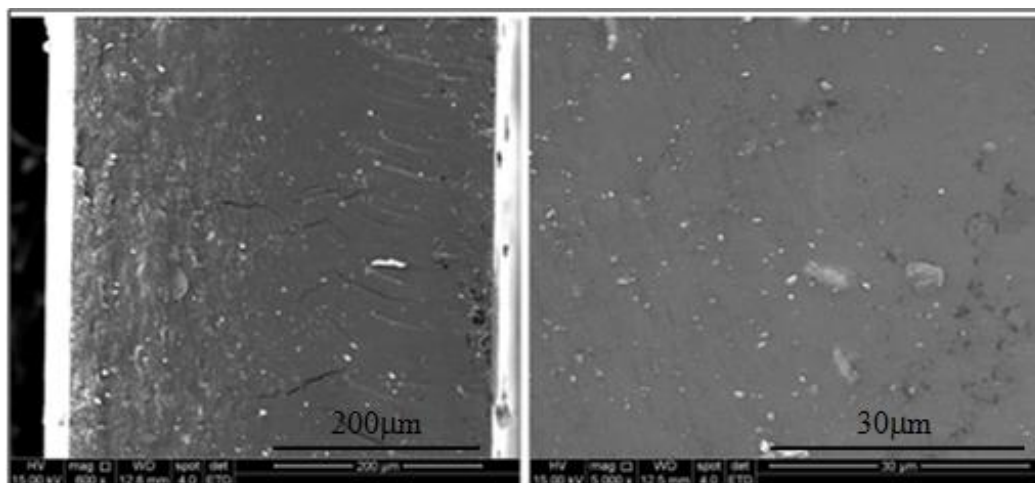


Figura 5-13: Imagem MEV da superfície de fratura de filmes de colágeno puro.

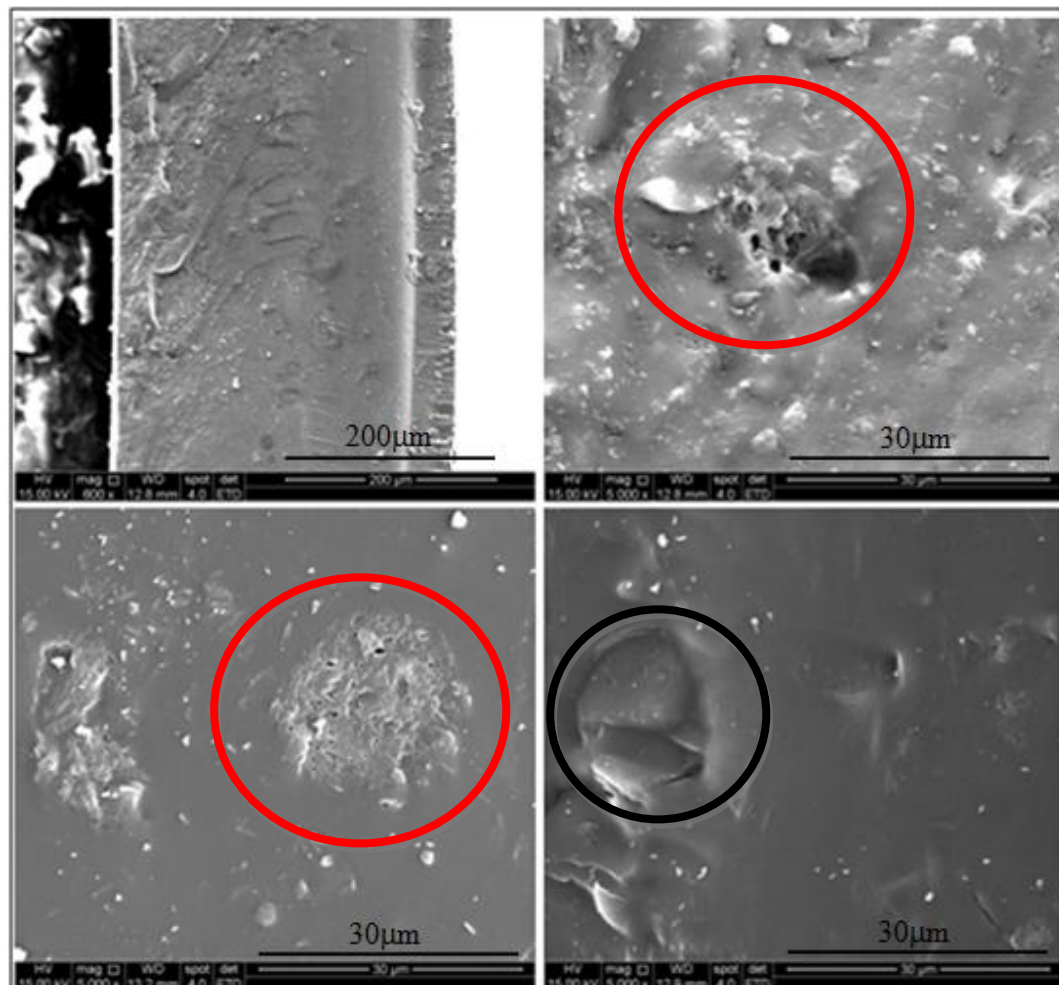


Figura 5-14: Imagem MEV com diferentes ampliações da superfície de fratura criogênica de filmes de colágeno com microcápsulas contendo IPDI. Circulo preto: microcápsulas intactas; Circulo vermelho: microcápsulas fraturadas.

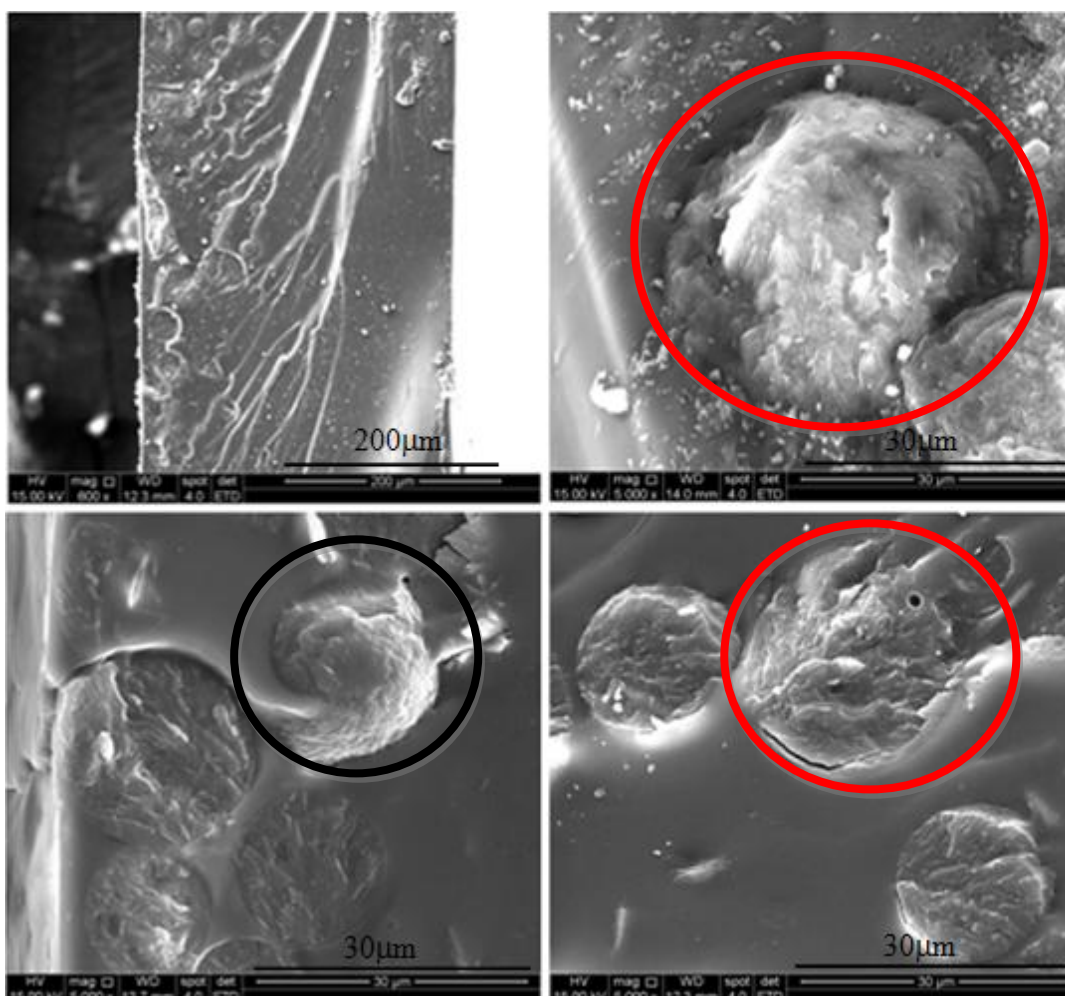


Figura 5-15: Imagem MEV com diferentes ampliações da superfície de fratura criogênica de filmes de colágeno dopados com microcápsulas contendo MDI. Circulo preto: microcápsulas intactas; Circulo vermelho: microcápsulas fraturadas.

5.2.2 Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram realizados para avaliar a influência da inserção das microcápsulas nas propriedades mecânicas da matriz de colágeno. Para cada filme preparado foram realizados cinco ensaios de tração. As curvas que mais se aproximaram do valor médio das medidas realizadas foram exportadas e transformadas em gráficos de Tensão x Porcentagem de deformação e apresentadas nesse trabalho. Os valores obtidos para Módulo de Elasticidade, Tensão Máxima e Porcentagem de Deformação máxima são valores médios obtidos durante o ensaio e, portanto, valores próximos, mas não totalmente idênticos aos representados graficamente.

O módulo de elasticidade corresponde à inclinação do segmento linear referente à deformação elástica, processo no qual a tensão e a deformação são diretamente proporcionais. O módulo de elasticidade está relacionado com a rigidez do material, ou sua resistência à deformação elástica. Quanto maior o seu valor, mais rígido será o material, ou menor será a deformação elástica resultante da aplicação de uma dada tensão^(47,48).

O limite de resistência à tração é a tensão máxima no ponto máximo da curva tensão em função da deformação. Ele corresponde à tensão máxima que o material sob tração suporta. Se essa tensão aplicada for mantida o resultado será uma fratura, nesse caso o valor da tensão máxima também é conhecido como resistência à fratura⁽⁴⁸⁾.

Pode-se observar nas Figuras 5-16 a 5-19, os gráficos de tensão x porcentagem de deformação das amostras ensaiadas. Os dados obtidos pelo ensaio de tração encontram-se nas Tabelas 5-6 a 5-9. Para todas as amostras, a inserção de microcápsulas à matriz de colágeno causou um aumento no valor do módulo de elasticidade, indicando um aumento na rigidez do material com a inserção das microcápsulas.

Além de todos apresentarem um aumento no valor do módulo de elasticidade, todos apresentaram redução na porcentagem de deformação. Em relação à resistência à tração, ou tensão máxima, os resultados obtidos foram inferiores ou bem próximos ao obtido pelo colágeno puro. Nenhum resultado foi indicativo do aumento de resistência à tração em relação à matriz pura.

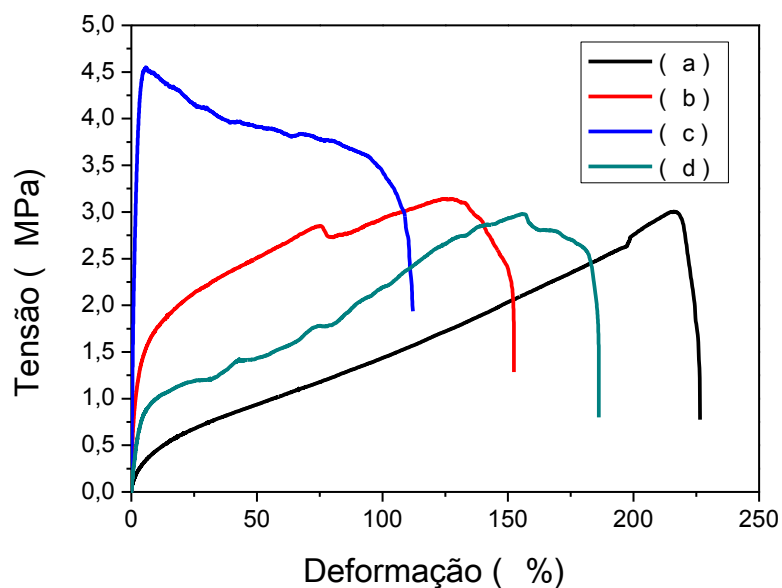


Figura 5-16: Curva de tensão em função da deformação de filmes de colágeno puro (a) e dos filmes MC5IPDI1500 (b), MC5IPDI1000 (c) e MC5IPDI700 (d).

Tabela 5-6: Valores obtidos no ensaio de tração de filmes de colágeno puro e dopados com 5% (m/m) de microcápsulas contendo IPDI.

Amostra	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Deformação Máxima (%)
Colágeno puro	25 ±14	3,3±1,4	223 ±65
MC5IPDI1500	86 ±37	2,9±0,4	141 ±56
MC5IPDI1000	173 ±49	3,7 ±0,9	112 ±4
MC5IPDI700	28 ±11	2,6 ±0,4	173 ±26

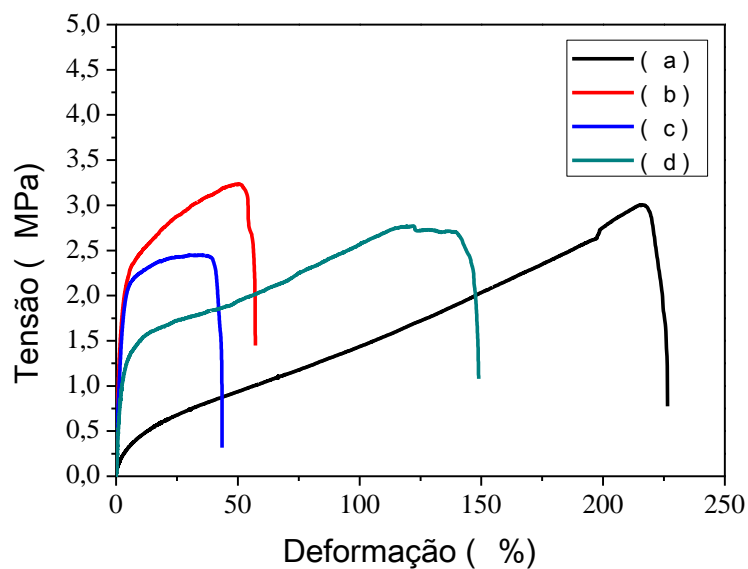


Figura 5-17: Curva de tensão em função da deformação de filmes de colágeno puro (a) e dos filmes MC5MDI1500 (b), MC5MDI1000 (c) e MC5MDI700 (d).

Tabela 5-7: Valores obtidos no ensaio de tração de filmes de colágeno puro e dopados com 5% (m/m) de microcápsulas contendo MDI.

Amostra	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Deformação Máxima (%)
Colágeno puro	25 ±14	3,3±1,4	223 ±65
MC5MDI1500	116 ±47	3,3 ±0,6	62 ±9
MC5MDI1000	107 ±35	2,5 ±0,3	50 ±5
MC5MDI700	66 ±16	2,9 ±0,1	137 ±11

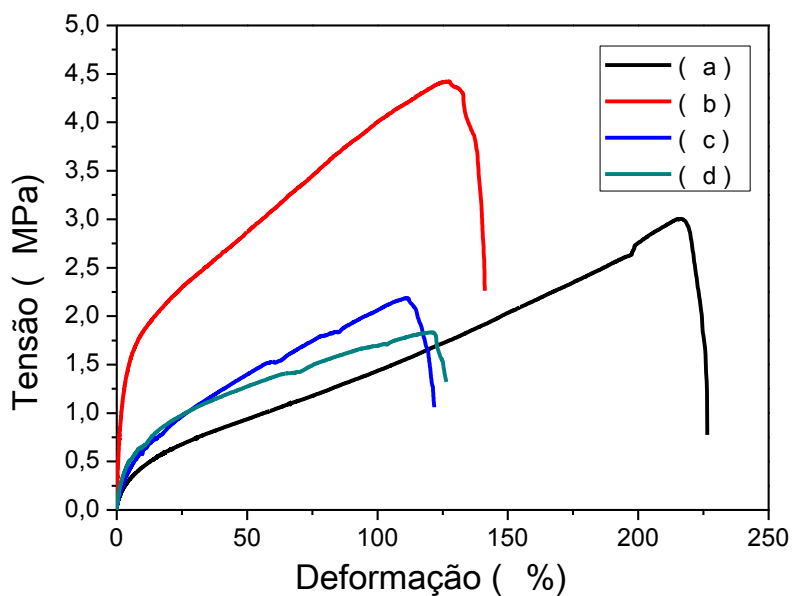


Figura 5-18: Curva de tensão em função da deformação de filmes de colágeno puro (a) e dos filmes MC10IPDI1500 (b), MC10IPDI1000 (c) e MC10IPDI700 (d).

Tabela 5-8: Valores obtidos no ensaio de tração de filmes de colágeno puro e dopados com 10% (m/m) de microcápsulas contendo IPDI.

Amostra	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Deformação Máxima (%)
Colágeno puro	25 ±14	3,3±1,4	223 ±65
MC10IPDI1500	69 ±6	3,5 ±1,8	137 ±22
MC10IPDI1000	30 ±17	2,0 ±0,2	114 ±17
MC10IPDI700	49 ±9	2,1 ±0,2	134 ±16

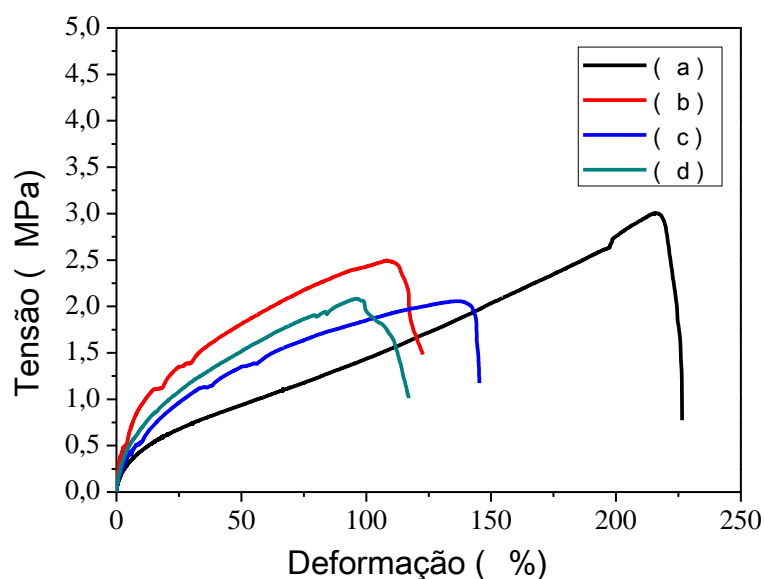


Figura 5-19: Curva de tensão em função da deformação de filmes de colágeno puro (a) e dos filmes MC10MDI1500 (b), MC10MDI1000 (c) e MC10MDI700 (d).

Tabela 5-9: Valores obtidos no ensaio de tração de filmes de colágeno puro e dopados com 10% (m/m) de microcápsulas contendo MDI.

Amostra	Módulo Elástico (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Deformação Máxima (%)
Colágeno puro	25 ±14	3,3±1,4	223 ±65
MC10MDI1500	32 ±7	2,6 ±0,1	90 ±45
MC10MDI1000	38 ±1	2,0 ±0,1	127 ±18
MC10MDI700	34 ±2	2,2 ±0,2	120 ±10

5.2.3 Análise Térmica

Os filmes preparados foram analisados por TG para verificar a influência da adição das microcápsulas sobre as propriedades térmicas da matriz de colágeno. A curva termogravimétrica do colágeno, Figura 5-20, permitiu verificar que a perda de massa ocorre em dois estágios diferentes. O primeiro identificado para o intervalo de 120 a 180°C e está

relacionada principalmente com a perda de água ligada a estrutura colagênica. Já o segundo entre 240 e 390 °C pode ser atribuído à degradação térmica das cadeias poliméricas do colágeno⁽⁵⁾. O comportamento térmico do filme de colágeno puro foi equivalente aos resultados obtidos no trabalho descrito por Tonhi e colaboradores⁽⁴⁹⁾.

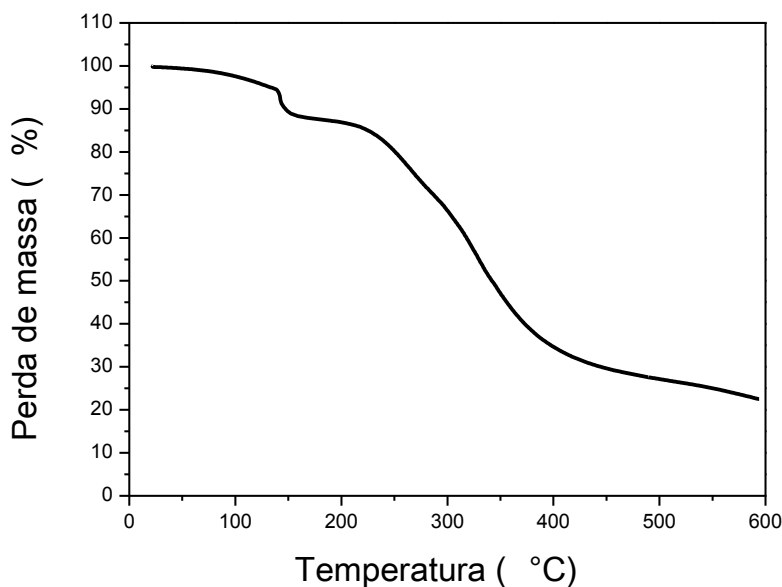


Figura 5-20: Curva termogravimétrica obtida para o filme de colágeno puro.

É possível observar nas Figuras 5-21 e 5-22 que o formato da curva obtida por TG para os filmes de colágeno com microcápsulas se assemelha à curva apresentada na Figura 5-20 para o colágeno puro. A adição de microcápsulas ao filme de colágeno não apresentou alterações significativas em suas propriedades térmicas. Pela Tabela 5-10 pode-se concluir que as maiores taxas de perda de massa ocorrem nas faixas de temperatura entre 200°C a 300°C e 300°C a 400°C para todas as amostras. De acordo com os resultados pode-se verificar que pela porcentagem de massa a 120°C, próxima a 97%, as amostras apresentaram uma pequena quantidade de água adsorvida. A presença de microcápsulas nos filmes não alterou a estabilidade térmica dos mesmos.

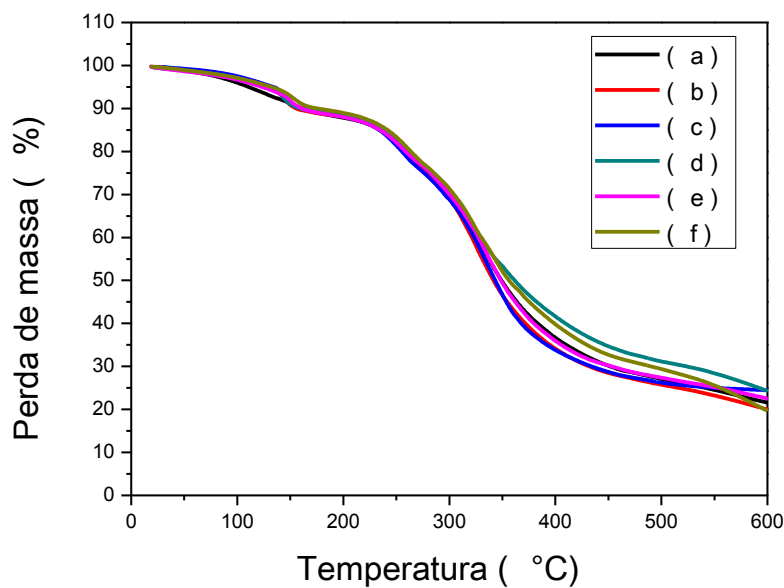


Figura 5-21: Curvas termogravimétricas obtidas para filmes de colágeno dopados com microcápsulas contendo IPDI: a) MC5IPDI1500; b) MC5IPDI1000; c) MC5IPDI700; d) MC10IPDI1500; e) MC10IPDI1000; f) MC10IPDI700.

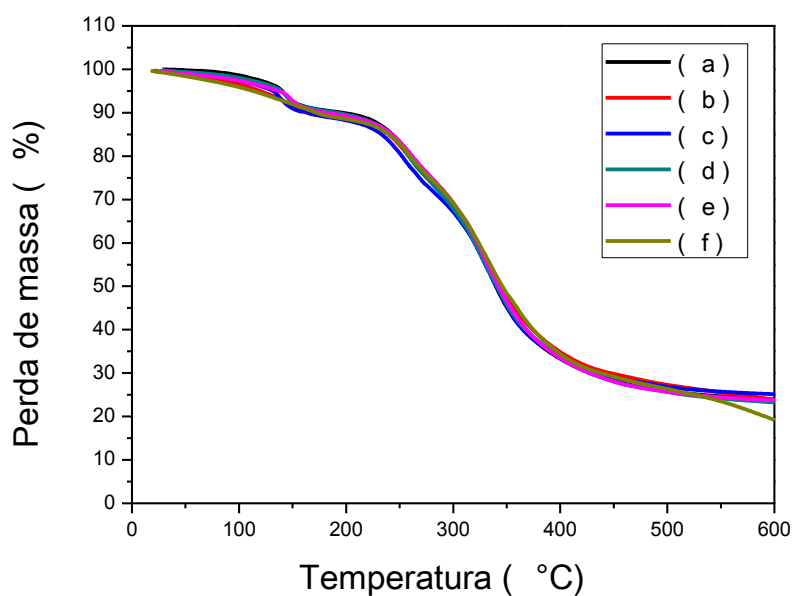


Figura 5-22: Curvas termogravimétricas obtidas para filmes de colágeno dopados com microcápsulas contendo MDI: a) MC5MDI1500; b) MC5MDI1000; c) MC5MDI700; d) MC10MDI1500; e) MC10MDI1000; f) MC10MDI700.

Tabela 5-10: Porcentagem de massa dos filmes de colágeno puro e dopados com microcápsulas, em função da temperatura.

Amostra	Porcentagem de massa em função da temperatura (%)					
	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
Colágeno	98,0	87,4	66,9	35,0	27,6	23,0
MC5IPDI1500	95,9	87,8	69,5	36,6	27,1	21,6
MC5MDI1500	98,6	89,8	68,8	33,2	25,8	23,9
MC5IPDI1000	97,0	88,1	69,0	34,0	25,7	19,9
MC5MDI1000	96,6	88,5	68,4	34,8	27,3	23,9
MC5IPDI700	97,5	88,2	68,7	33,7	26,2	24,5
MC5MDI700	97,4	88,2	67,0	33,6	26,9	25,1
MC10IPDI1500	97,0	88,3	70,6	41,5	31,1	24,3
MC10MDI1500	98,0	89,5	67,9	33,8	25,7	23,2
MC10IPDI1000	96,7	88,0	70,1	35,9	27,4	22,5
MC10MDI1000	97,4	89,2	69,2	33,3	25,7	23,7
MC10IPDI700	97,1	89,0	71,2	39,8	29,4	19,6
MC10MDI700	95,9	88,5	69,1	34,4	26,3	19,2

5.2.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

A análise por FTIR foi realizada com o intuito de avaliar a influência da adição das microcápsulas de poliuretano na natureza química da matriz de colágeno. Foi realizada a identificação das principais bandas características do colágeno puro e feita a comparação com as bandas visualizadas nos espectros de absorção referentes aos filmes contendo microcápsulas.

O espectro de absorção obtido por FTIR para o filme de colágeno puro, representado pela Figura 5-23, permitiu observar as principais bandas de absorção do colágeno, listadas na Tabela 5-11. Essas bandas estão relacionadas com as amidas I, II e III. Além disso, o colágeno tipo I tem uma conformação de tripla-hélice e uma estrutura helicoidal secundária composta por duas cadeias iguais denominadas $\alpha 1$ e uma homóloga, mas diferenciada, chamada $\alpha 2$, as quais apresentam fortes ligações de hidrogênio e um alto conteúdo de amida. As ligações de hidrogênio nas proteínas de colágeno ocorrem entre os grupos hidroxila e carboxila presentes nas três cadeias peptídicas e são responsáveis pela manutenção da estabilidade da tripla hélice. Verificou-se também a presença das bandas de absorção correspondentes à vibração de estiramento C-N dos anéis pirrolídicos da prolina e hidroxiprolina, as quais têm intensidade independente de variações estruturais das moléculas de colágeno ⁽⁵⁰⁾.

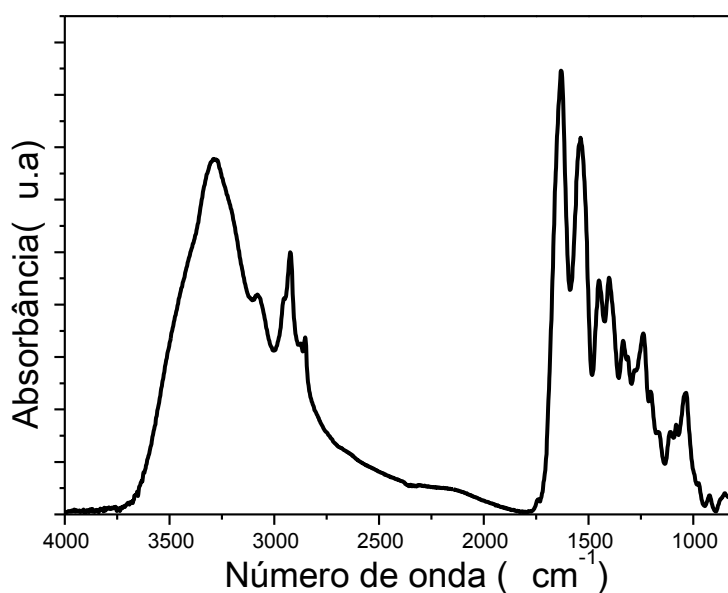


Figura 5-23: Espectro de absorção obtido por FTIR referente ao colágeno puro.

Tabela 5-11: Principais bandas identificadas no espectro de FTIR para o filme de colágeno puro⁽²¹⁾.

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Associado com
1238	1226-1292 cm ⁻¹ (amida III: ν C-N)
1447	1450 cm ⁻¹ ν (C-H) do anel pirrolídico
1542	1540 cm ⁻¹ (amida II: δ N-H + ν C-N + ν C-C)
1628	1600-1760 cm ⁻¹ (amida I: ν (C=O))
2854, 2920, 3082	2800-3000 cm ⁻¹ ν (C-H)
3290	3400-3200 cm ⁻¹ O-H / 3600-3150 cm ⁻¹ ν (N-H)

ν : estiramento, δ : dobramento.

Comparando-se a Tabela 5-11 à Tabela 5-5, pode-se observar que as bandas de absorção que aparecem nos espectros de FTIR do colágeno e das microcápsulas de poliuretano são semelhantes, já que os grupamentos químicos presentes na estrutura desses compostos são os mesmos, embora arranjados de modo diferente. Entretanto, eles se diferenciam apenas pela presença do grupo isocianato e do anel pirrolídico, presentes nas estruturas químicas das microcápsulas e do filme de colágeno, respectivamente. Portanto, como pode ser observado nas Figuras 5-24 a 5-27 referentes aos espectros de absorção na região do infravermelho para filmes de colágeno puro e dopados com microcápsulas, a inserção das mesmas à matriz não causou grandes alterações. Além disso, não há, nos espectros obtidos por FTIR dos filmes, a presença da banda de absorção referente ao isocianato encapsulado. Uma das hipóteses possíveis poderia estar relacionada a capacidade de penetração do infravermelho do acessório ATR (reflexão total atenuada) utilizado. Conforme especificações do fabricante, o caminho que a radiação percorre (também conhecido como *optical pathlength*) dentro do material durante as múltiplas reflexões pode ser de aproximadamente 10 μ m (dependendo de alguns parâmetros, como o índice de refração). As microcápsulas

apresentam espessura de parede em torno de $2\mu\text{m}$ o que permitiria que o feixe incidisse no material encapsulado. Entretanto, o filme de colágeno possui uma espessura superior a $300\mu\text{m}$, impedindo que o feixe alcance não somente o interior das microcápsulas, mas também uma grande parte das mesmas que se encontram dispersas a uma profundidade superior à capacidade de penetração do feixe.

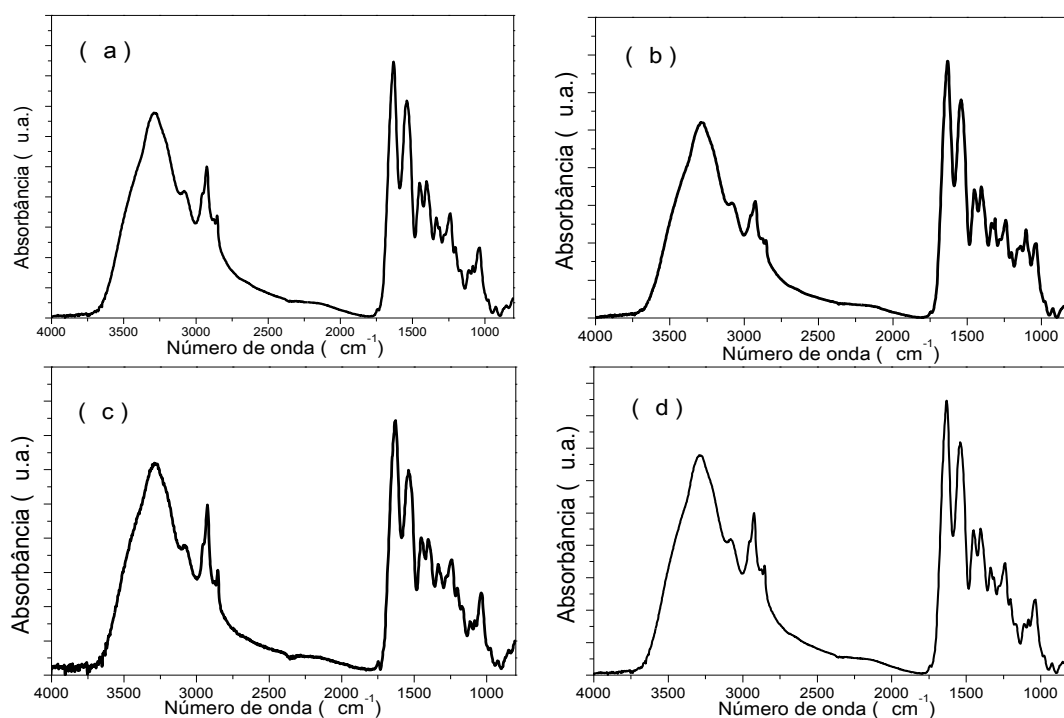


Figura 5-24: Espectros obtidos por FTIR dos seguintes filmes: a) colágeno puro; b) MC5IPDI1500; c) MC5IPDI1000; d) MC5IPDI700.

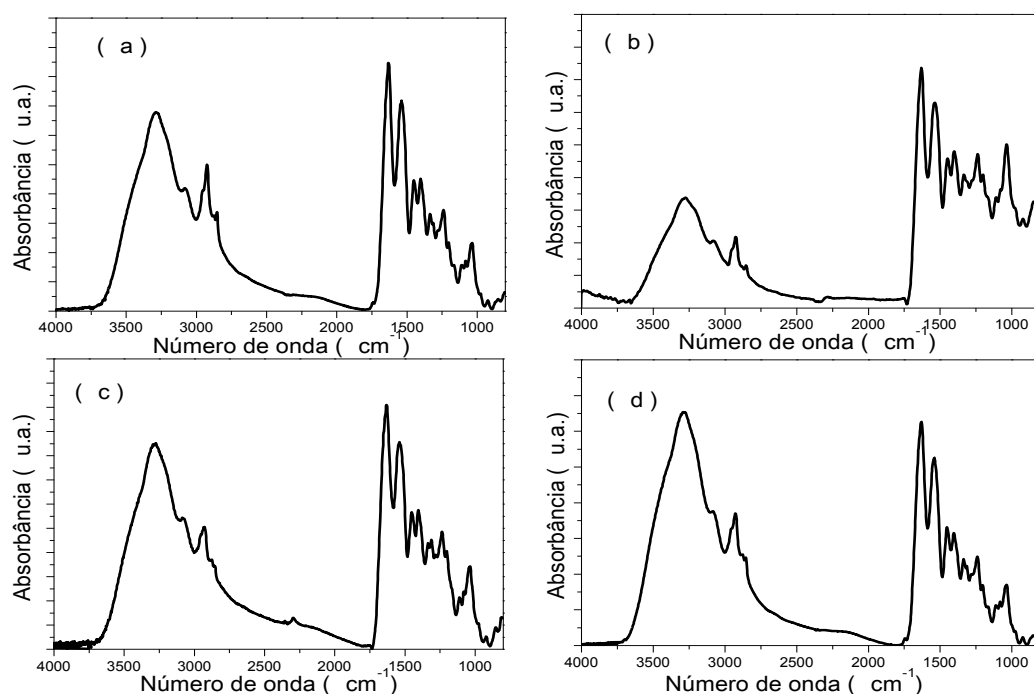


Figura 5-25: Espectros obtidos por FTIR dos seguintes filmes: a) colágeno puro; b) MC5MDI1500; c) MC5MDI1000; d) MC5MDI700.

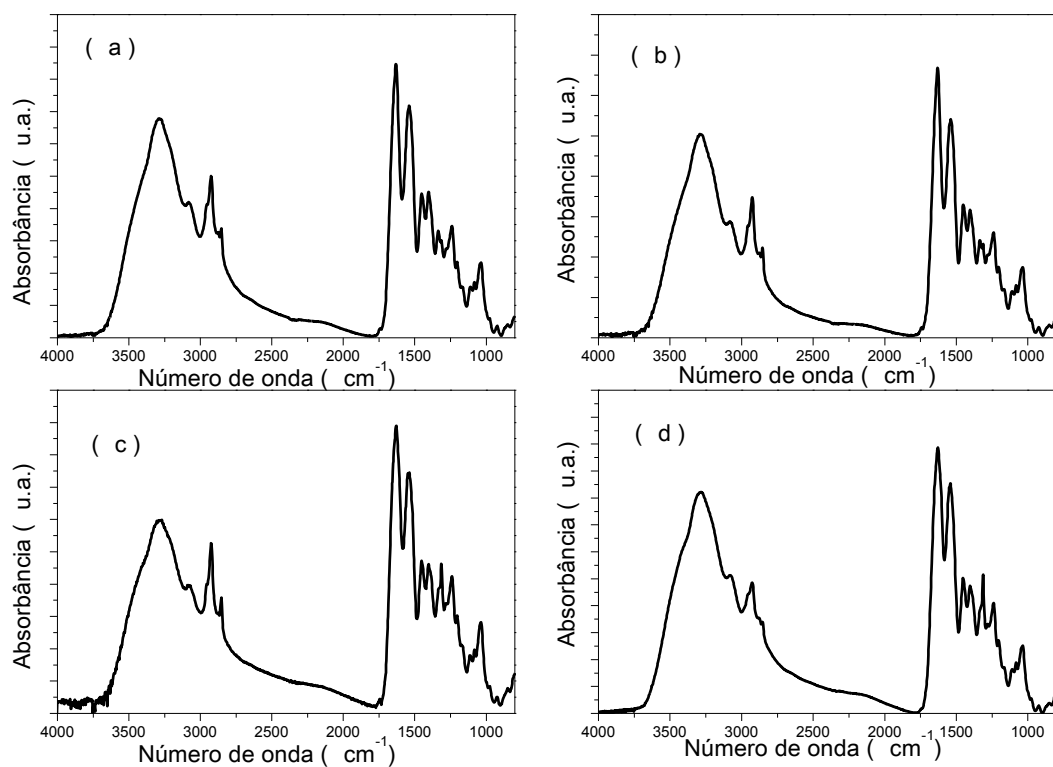


Figura 5-26: Espectros obtidos por FTIR dos seguintes filmes: a) colágeno puro; b) MC10IPDI1500; c) MC10IPDI1000; d) MC10IPDI700.

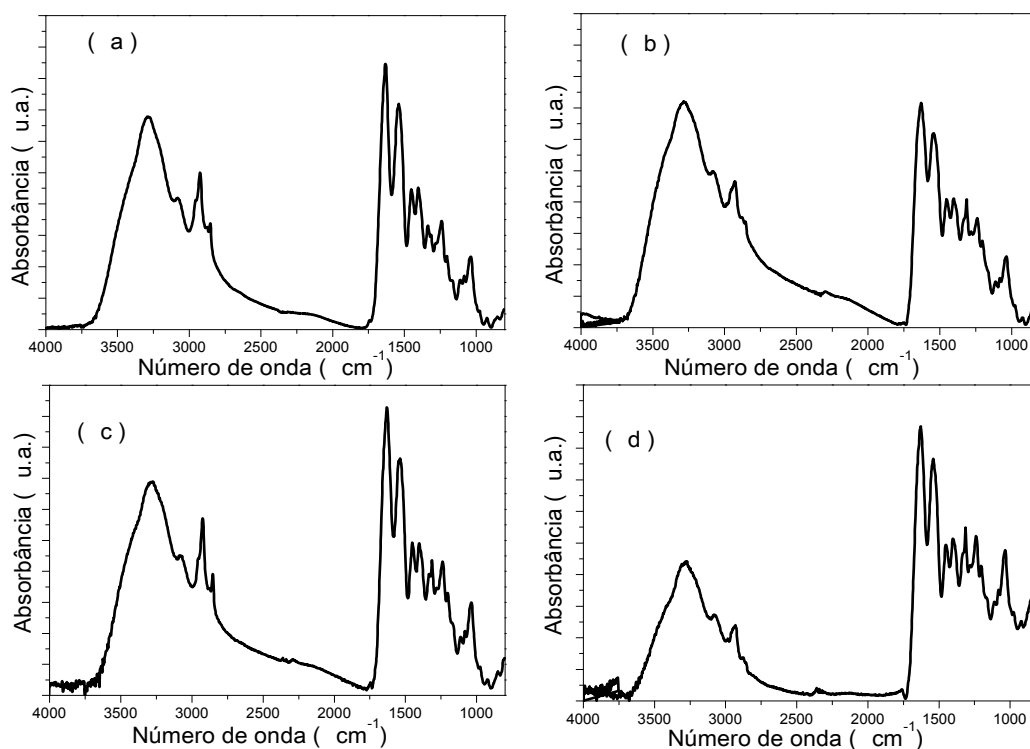


Figura 5-27: Espectros obtidos por FTIR dos seguintes filmes: a) colágeno puro; b) MC10MDI1500; c) MC10MDI1000; d) MC10MDI700.

Os espectros de FTIR dos filmes contendo colágeno foram investigados para se avaliar o efeito da inserção das microcápsulas na integridade estrutural da molécula de colágeno, que é comprovada pela existência da tripla hélice, dada pela razão entre as intensidades das bandas $1235/1450\text{ cm}^{-1}$ (referentes à amida terciária e ao anel pirrolídico, respectivamente). O valor encontrado no espectro referente ao filme de colágeno puro foi de 0,77. Se esse valor se aproxima de 0,6 é indicativo de que ocorreu desnaturação do colágeno⁽⁵⁰⁾, caso contrário o mesmo deve estar próximo de 1,0^(51,52). Não foram observados, entre os valores obtidos para os filmes dopados com microcápsulas, valores inferiores a esse (Tabela 5-12), indicando que a inserção das mesmas não comprometeu a integridade estrutural da molécula de colágeno.

Tabela 5-12: Razão obtida entre as intensidades das bandas 1235/1450 cm^{-1} .

Amostra	Razão obtida
Colágeno Puro	0,77
MC5IPDI1500	0,77
MC5MDI1500	1,0
MC5IPDI1000	0,83
MC5MDI1000	0,85
MC5IPDI700	0,79
MC5MDI700	0,74
MC10IPDI1500	0,78
MC10MDI1500	0,84
MC10IPDI1000	0,89
MC10MDI1000	0,87
MC10IPDI700	0,80
MC10MDI700	1,0

5.2.5 Avaliação do autorreparo

Para avaliar a reatividade do colágeno em relação aos reagentes do grupo isocianato, foi realizado, na matriz de colágeno puro, um pequeno dano com uma agulha fina. Após a fabricação do dano, foi pipetado sobre a matriz 10 μL de IPDI. O teste foi acompanhado por imagens de microscopia ótica apresentadas nas Figuras 5-28 e 5-29. Pode-se observar que a adição de IPDI à matriz danificada proporcionou uma resposta de recuperação rápida, ocorrendo uma recuperação em 5 minutos após a aplicação do isocianato. Este teste foi realizado com o objetivo de comprovar a reatividade dos componentes utilizados e foi utilizado apenas para o IPDI, pois o MDI, também usado como isocianato encapsulado, encontra-se em forma sólida à temperatura ambiente.

Entretanto, pode-se considerar a reatividade do sistema com MDI também válida, uma vez que se trata de um diisocianato, também capaz de reagir com os grupos amina presentes no colágeno e também mais reativo que o IPDI.

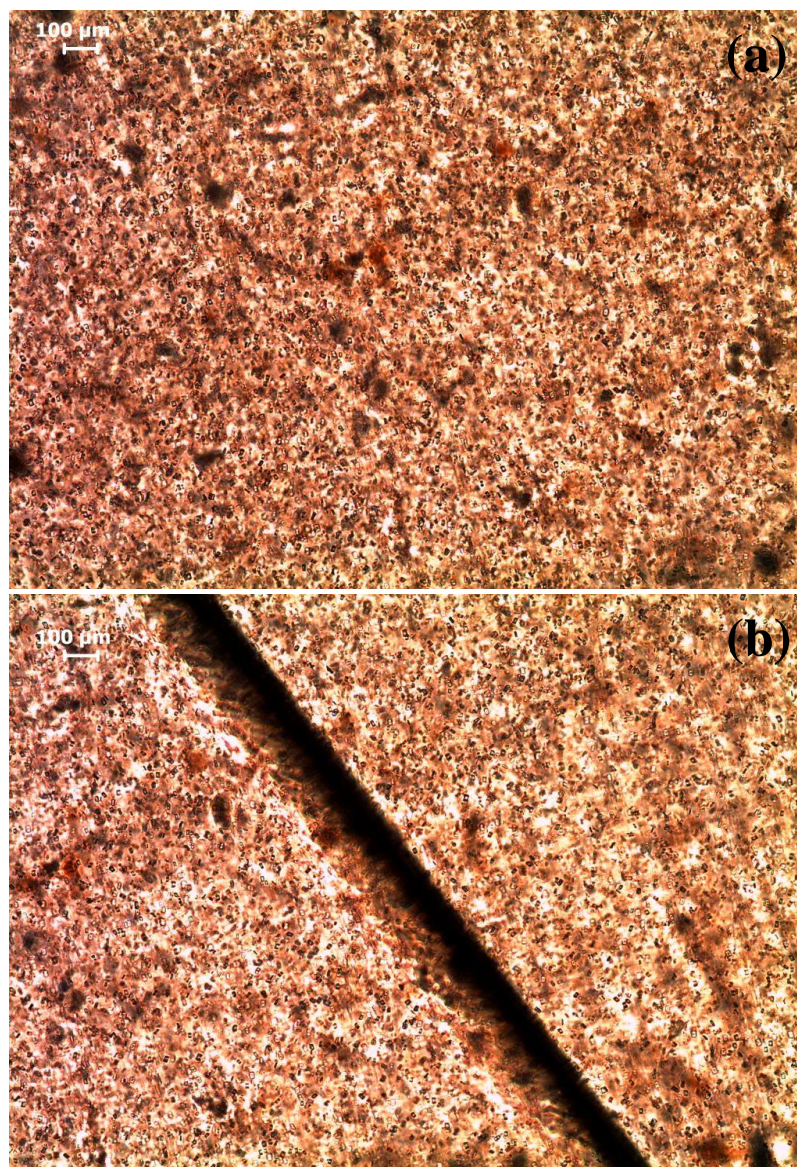


Figura 5-28: Imagem obtida por MO da matriz de colágeno intacta (a) e após o dano provocado com uma agulha (b).

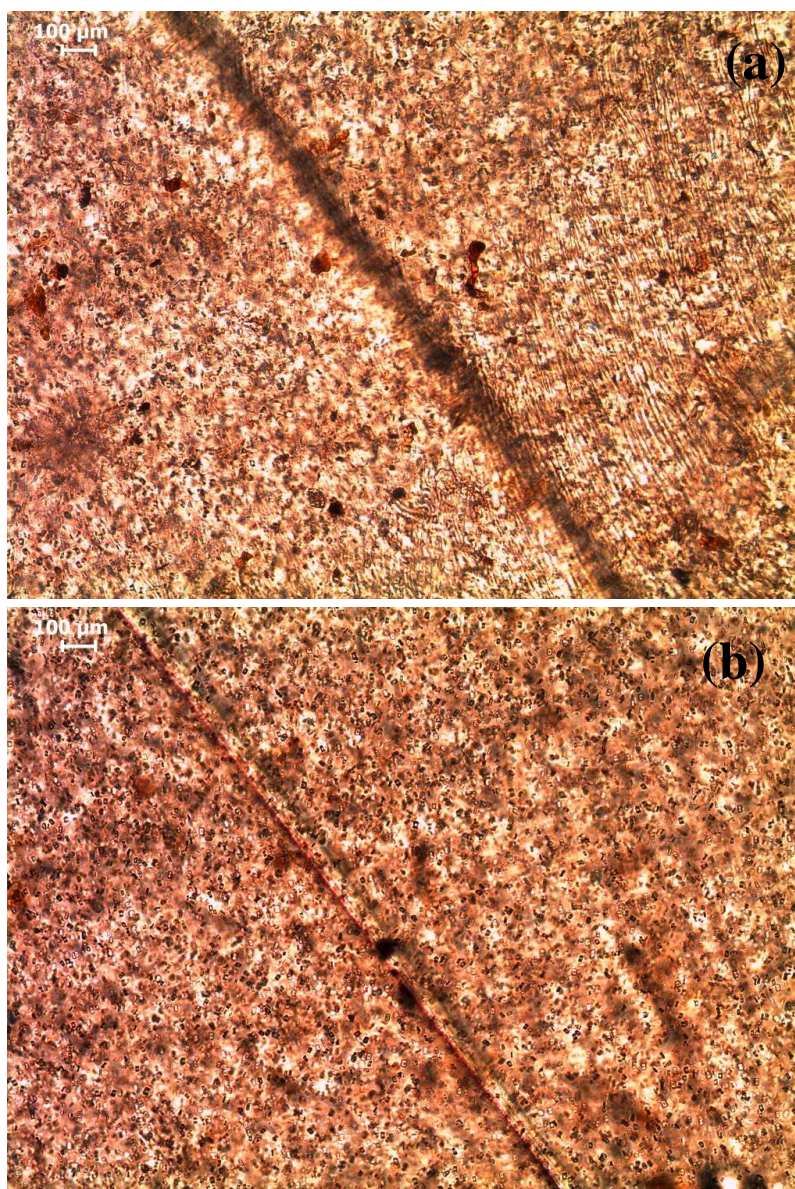


Figura 5-29: Imagens obtidas por MO do processo de recuperação da matriz de colágeno com a adição de gotas de IPDI: a) ação imediata de recuperação com a adição de IPDI e b) após 5 minutos com IPDI.

Os filmes preparados foram avaliados quanto às propriedades de autorreparo através do ensaio de tração pausada. Os resultados obtidos nesse tipo de ensaio foram comparados aos resultados obtidos no ensaio de tração discutido no item 5.2.2 e estão apresentados nas Tabelas que se seguem.

Os resultados obtidos pela tração pausada foram avaliados conforme o trabalho escrito por Lima e colaboradores, descrito no item 3.4. Nele os resultados mostraram um aumento na rigidez do material após a reticulação evidenciado pelo aumento do módulo de elasticidade e diminuição na porcentagem de deformação em relação aos filmes não reticulados⁽³⁹⁾. Considerando que o ensaio de tração pausada força uma reticulação na ponta da trinca formada, isso irá gerar um aumento da resistência mecânica do material. Entretanto, devido a reticulação muito localizada, e não geral, não será tão eficiente para aumentar o módulo de elasticidade, embora isso ainda possa ser observado em algumas amostras.

Os resultados obtidos para os filmes de colágeno puro e dopados com 5% (m/m) de microcápsulas contendo IPDI são mostrados na Tabela 5-13. Pode-se observar que, pela comparação dos dois ensaios de tração realizados, que houve uma leve redução das propriedades mecânicas dos filmes de colágeno puro no ensaio de tração pausada. Com isso, pode-se assumir que o tracionamento de 20mm realizado em todas as amostras antes do ensaio de tração pausada não compromete drasticamente a estrutura da matriz de colágeno, portanto, quaisquer alterações nos demais resultados poderão ser atribuídos às microcápsulas presentes nessa matriz. Os filmes MC5IPDI1500, MC5IPDI1000 e MC5IPDI700 apresentaram diferentes comportamentos no ensaio de tração pausada. Os filmes MC5IPDI1000 e MC5IPDI700 apresentaram comportamento característico da reticulação do sistema, apresentando aumento nos valores de resistência à tração e diminuição da porcentagem de deformação máxima. Para essas amostras apenas a MC5IPDI700 apresentou aumento no módulo de elasticidade.

Tabela 5-13: Valores obtidos por ensaio de tração direta e pausada para filmes de colágeno puro e dopados com 5% m/m de microcápsulas contendo IPDI.

Amostra	Módulo de		Tensão máxima		Deformação	
	elasticidade (MPa)		(MPa)		Máxima (%)	
	Tração direta	Tração pausada	Tração direta	Tração pausada	Tração direta	Tração pausada
Colágeno	25 ±14	22 ±6	3,3 ±1,4	2,7 ±0,9	223 ±65	175 ±58
MC5IPDI1500	86 ±37	79 ±13	3,1 ±0,4	2,0±0,1	141 ±56	52 ±33
MC5IPDI1000	173 ±49	92 ±9	3,7 ±0,9	4,8 ±1,1	112 ±3	93 ±21
MC5IPDI700	28 ±11	109 ±31	2,6 ±0,4	5,9 ±0,1	173 ±26	92 ±29

A Tabela 5-14 apresenta os resultados obtidos para os filmes com 5% m/m de microcápsulas contendo MDI. Os resultados dessas amostras se assemelham muito aos obtidos na tabela anterior, uma vez que os filmes MC5MDI1000 e MC5MDI700 apresentaram aumento nos valores de tensão máxima e diminuição da porcentagem de deformação, onde apenas o filme MC5MDI700 apresentou aumento no módulo de elasticidade. O filme MC5MDI1000 não apresentou variação significativa em relação a porcentagem de deformação máxima. Entre os filmes MC5IPDI1000, MC5IPDI700, MC5MDI1000 e MC5MDI700, tem-se como semelhança que ambas as velocidades de agitação utilizadas na metodologia, geraram microcápsulas com o conteúdo interno semelhante, em termos de porcentagem de isocianato, conforme descrito no item 5.1.2. Como descrito por Yang e colaboradores, o conteúdo de isocianato nas microcápsulas é maior para as produzidas em menores taxas de agitação, portanto com maiores diâmetros. Essa seria uma hipótese para justificar a maior eficiência dos filmes contendo microcápsulas produzidas em menores taxas de agitação quando comparadas às demais⁽²⁵⁾.

Tabela 5-14: Valores obtidos por ensaio de tração direta e pausada para filmes de colágeno dopados com 5% m/m de microcápsulas contendo MDI.

Amostra	Módulo de		Tensão		Deformação máxima	
	elasticidade (MPa)		máxima (MPa)		(%)	
	Tração direta	Tração pausada	Tração direta	Tração pausada	Tração direta	Tração pausada
MC5MDI1500	116 ±47	98 ±22	3,3 ±0,6	2,6 ±0,3	62 ±9	59 ±7
MC5MDI1000	107 ±35	53 ±17	2,5 ±0,3	5,4 ±0,4	50 ±5	53 ±7
MC5MDI700	66 ±16	98 ±24	2,9 ±0,1	4,5 ±0,3	137 ±11	72 ±29

Os resultados apresentados nas Tabelas 5-15 e 5-16 mostraram comportamentos bem semelhantes, onde todas as amostras obtiveram aumento nos valores de módulo de elasticidade; aumento da resistência à tração; e redução da porcentagem de deformação.

Tabela 5-15: Valores obtidos por ensaio de tração direta e pausada para filmes de colágeno dopados com 10% (m/m) de microcápsulas contendo IPDI.

Amostra	Módulo de		Tensão		Deformação na	
	elasticidade (MPa)		máxima (MPa)		fratura (%)	
	Tração direta	Tração pausada	Tração direta	Tração pausada	Tração direta	Tração pausada
MC10IPDI1500	69 ±6	111 ±13	3,5 ±1,8	4,8 ±2,4	137 ±22	77 ±8
MC10IPDI1000	30 ±18	83 ±9	2,0 ±0,2	6,6 ±0,8	114 ±17	85 ±10
MC10IPDI700	49 ±9	130 ±18	2,1 ±0,2	3,6 ±0,4	134 ±16	90 ±19

Tabela 5-16: Valores obtidos por ensaio de tração direta e pausada para filmes de colágeno dopados com 10% (m/m) de microcápsulas contendo MDI.

Amostra	Módulo de elasticidade (MPa)		Tensão máxima (MPa)		Deformação na fratura (%)	
	Tração direta	Tração pausada	Tração direta	Tração pausada	Tração direta	Tração pausada
	MC10MDI1500	32 ±7	89 ±8	2,6 ±0,1	5,0 ±0,1	90 ±46
MC10MDI1000	38 ±1	168 ±12	2,0 ±0,1	5,7 ±0,2	127 ±18	95 ±13
MC10MDI700	34 ±2	110 ±9	2,2 ±0,2	4,4 ±0,4	120 ±10	85 ±10

Os resultados indicam que a concentração de 5% (m/m) de microcápsulas nos filmes não foi suficiente para promover a reticulação das amostras contendo microcápsulas produzidas a 1500, com menor teor de isocianato encapsulado se comparadas às preparadas com velocidade de 1000 e 700rpm. Portanto, para essa concentração, apenas microcápsulas com diâmetros maiores foram capazes de gerar reticulação na ponta de trincas. Já com 10% (m/m) de microcápsulas nos filmes, todas as amostras responderam à solicitação mecânica com aumento na resistência mecânica do material, sem influência do tipo de isocianato encapsulado ou no tamanho das microcápsulas usadas nessa concentração.

As Figuras 5-30 a 5-33 são referentes à comparação entre os resultados obtidos no ensaio de tração direta e no ensaio de tração pausada de algumas amostras. Nelas está representado o comportamento das amostras que apresentaram aumento do módulo de elasticidade e da tensão máxima, e diminuição da porcentagem de deformação máxima.

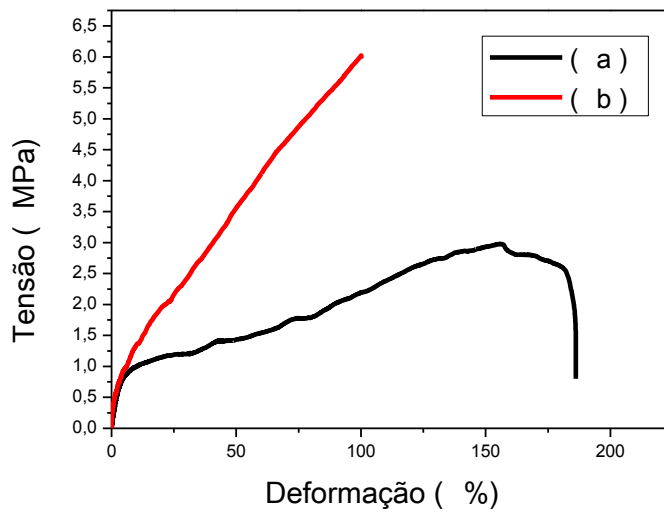


Figura 5-30: Curvas de tensão em função da deformação da amostra MC5IPDI700: a) Tração direta; b) Tração pausada.

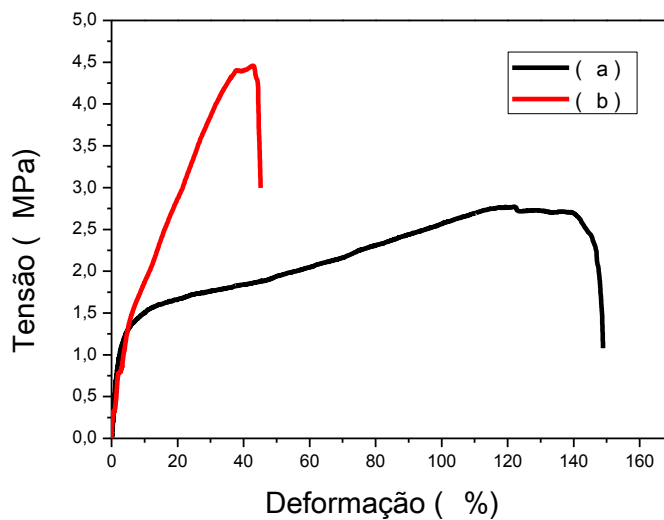


Figura 5-31: Curvas de tensão em função da deformação da amostra MC5MDI700: a) Tração direta; b) Tração pausada.

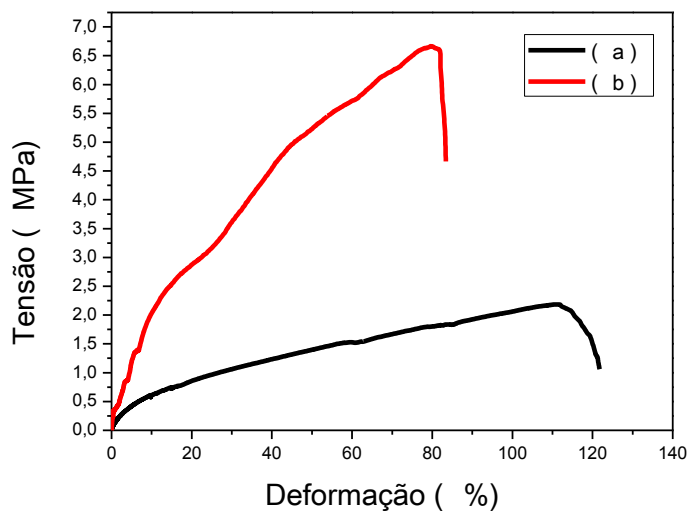


Figura 5-32: Curvas de tensão em função da deformação da amostra MC10IPDI1000:
a) Tração direta; b) Tração pausada.

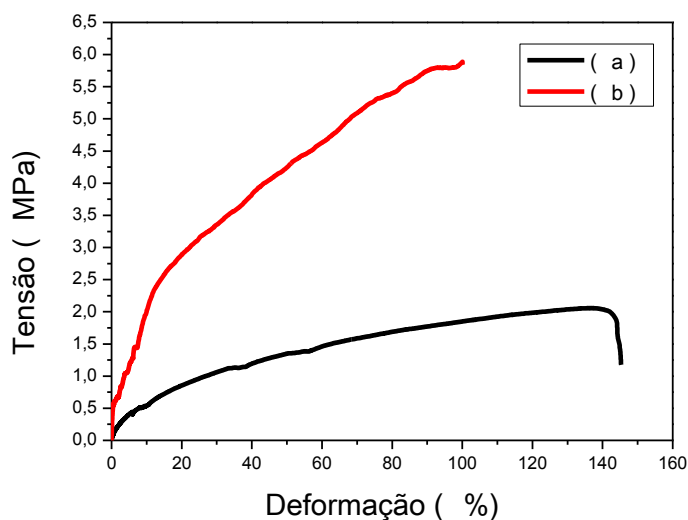


Figura 5-33: Curvas de tensão em função da deformação da amostra MC10MDI1000:
a) Tração direta; b) Tração pausada.

Utilizando as curvas de tensão-deformação obtidas no ensaio de tração convencional e no ensaio de tração pausada foi possível calcular a tenacidade dos materiais produzidos. Essa propriedade reflete a energia gasta durante o processo de deformação e fratura e corresponde à área sob a curva tensão-deformação⁽⁴⁷⁾. Os valores de tenacidade obtidos (Tabela 5-17) mostram uma diminuição na quantidade de energia gasta durante o ensaio de tração na amostra de colágeno puro utilizando o método de tração pausada. Para as amostras

contendo 5% (m/m) de microcápsulas o comportamento no ensaio de tração pausada mostrou uma diminuição no valor de tenacidade para as amostras contendo microcápsulas produzidas a 1500 e a 700 rpm, nessa concentração, apenas as amostras contendo microcápsulas produzidas a 1000 rpm apresentaram um aumento no valor de tenacidade no ensaio de tração pausada. As amostras contendo 10% (m/m) apresentaram uma tendência no aumento do valor de tenacidade, exceto pela amostra de MC10IPDI1500.

Tabela 5-17: Valores de tenacidade obtidos nos ensaios de tração direta e pausada.

Amostra	Tenacidade (J)	
	Tração Direta	Tração Pausada
Colágeno	366,97	169,95
MC5IPDI1500	392,01	60,61
MC5IPDI1000	428,69	542,1
MC5IPDI700	375,08	349,1
MC5MDI1500	158,35	32,78
MC5MDI1000	96,97	233,68
MC5MDI700	322,73	133,52
MC10IPDI1500	452,21	240,48
MC10IPDI1000	175,36	359,03
MC10IPDI700	166,35	208,25
MC10MDI1500	221,55	238,5
MC10MDI1000	214,3	404,34
MC10MDI700	170,81	226,71

CAPÍTULO 6

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho demonstrou a possibilidade de produção de microcápsulas contendo diisocianato em seu interior e o preparo de filmes de colágeno dopados com as mesmas. Foi possível, através do método de polimerização interfacial, produzir microcápsulas com diferentes tamanhos, a partir da variação da velocidade de agitação, e diferentes tipos de isocianatos encapsulados, MDI e IPDI. As caracterizações realizadas por MEV e MO permitiram verificar a morfologia das microcápsulas e o diâmetro das mesmas. Por FTIR foi possível confirmar a efetividade do encapsulamento dos isocianatos e por TG concluiu-se que, mesmo com diferentes diâmetros, as microcápsulas apresentaram propriedades térmicas semelhantes. A caracterização por MEV dos filmes de colágeno dopados com as microcápsulas possibilitou verificar a presença das microcápsulas e o rompimento das mesmas mediante fratura criogênica. Os resultados obtidos por FTIR e TG evidenciaram a integridade estrutural da matriz de colágeno assim como a preservação de suas propriedades térmicas. Ensaio de tração em amostras pré-danificadas (danificação, esta, obtida através de deformação uniaxial) foram realizados e revelaram a capacidade das microcápsulas, particularmente as de maior diâmetro, de ampliar a resistência mecânica e em alguns casos o módulo de elasticidade dos materiais. Tal resultado permitiu comprovar a hipótese de que a incorporação de microcápsulas contendo agentes reticulantes em colágeno é capaz de promover o autorreparo no sistema, com o consequente aumento de propriedades mecânicas e desempenho de materiais a base de colágeno.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ KESSLER, M. R.; SOTTOS, N. R.; WHITE, S. R. Self-healing structural composite materials. **Composites Part a-Applied Science and Manufacturing**, v. 34, n. 8, p. 743-753, 2003.
- ² WU, D. Y.; MEURE, S.; SOLOMON, D. Self-healing polymeric materials: A review of recent developments. **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 5, p. 479-522, 2008.
- ³ SIONKOWSKA, A. Modification of collagen: films by ultraviolet irradiation **Polymer Degradation and Stability**, v. 68, n. 2, p. 147-151, 2000.
- ⁴ DI, Y.; HEATH, R. J. Collagen: stabilization and modification using a polyepoxide, triglycidyl isocyanurate **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 10, p. 1684-1692, 2009.
- ⁵ FRIESS, W. Collagen: biomaterial for drug delivery (review article). **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 45, p. 113-136, 1998.
- ⁶ NAIMARK, W. A. et al. HMDC crosslinking of bovine pericardial tissue: a potential role of the solvent environment in the design of bioprosthesis materials. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 6, n. 4, p. 235-241, 1995/04/01 1995.
- ⁷ TONG, X. M. et al. Preparation and characterization of novel melamine modified poly(urea-formaldehyde) self-repairing microcapsules. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 371, n. 1-3, p. 91-97, Nov 2010.

- 8 SOTTOS, N.; WHITE, S.; BOND, I. Introduction: self-healing polymers and composites. **Journal of the Royal Society Interface**, v. 4, n. 13, p. 347-348, Apr 2007.
- 9 COILLOT, D. et al. Autonomic Self-Repairing Glassy Materials. **Advanced Functional Materials**, v. 20, n. 24, p. 4371-4374, Dec 2010.
- 10 JUD, K.; KAUSCH, H. H. Load transfer through chain molecules after interpenetration at interfaces. **Polymer Bulletin**, v. 1, n. 10, p. 697-707, 1979.
- 11 TAKEDA, K.; TANAHASHI, M.; UNNO, H. Self-repairing mechanism of plastics. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 4, n. 5, p. 435-444, 2003.
- 12 CHUNG, C. M. et al. Crack healing in polymeric materials via photochemical 2+2 cycloaddition. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 21, p. 3982-+, Oct 2004.
- 13 CHO, S. H.; WHITE, S. R.; BRAUN, P. V. Self-Healing Polymer Coatings. **Advanced Materials**, v. 21, n. 6, p. 645-649, 2009.
- 14 NESTEROVA, T.; DAM-JOHANSEN, K.; KIIL, S. Synthesis of durable microcapsules for self-healing anticorrosive coatings: A comparison of selected methods. **Progress in Organic Coatings**, v. 70, n. 4, p. 342-352, 2011.
- 15 SURYANARAYANA, C.; RAO, K. C.; KUMAR, D. Preparation and characterization of microcapsules containing linseed oil and its use in self-healing coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 63, n. 1, p. 72-78, 2008.
- 16 ZANETTI-RAMOS, B. *Evaluation du pontetiel d'utilisation d'un polyurethane obtenu a partir d'un polyol d'origine naturel comme materiel polymerique pour la micro et nano encapsulation d'agents actifs*. Santa Catarina: Universidade

- Federal de Santa Catarina, Departamento de Química: 2006. 262p (Tese, Doutorado em Química).
- ¹⁷ RULE, J. D. et al. Wax-Protected Catalyst Microspheres for Efficient Self-Healing Materials. **Advanced Materials**, v. 17, n. 2, p. 205-208, 2005.
- ¹⁸ YUAN, L.; GU, A.; LIANG, G. Preparation and properties of poly(urea–formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins. **Materials Chemistry and Physics**, v. 110, n. 2–3, p. 417-425, 2008.
- ¹⁹ VILAR, W. Química e Tecnologia dos Poliuretanos. Disponível em: www.poliuretanos.com.br/livro/livro.htm. Acesso em: 05/04/2012.
- ²⁰ CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M. D.; NETO, S. C. Poliuretano: De Travesseiros a Preservativos, um Polímero Versátil. **Química Nova na Escola**, v. 31, n. 3, 2009.
- ²¹ AYRES, E. *Poliuretanos e Nanocompósitos Biodegradáveis derivados de dispersões aquosas projetados para aplicações biomédicas*. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia: 2006. 213p (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).
- ²² JI, J.; CHILDS, R. F.; MEHTA, M. Mathematical model for encapsulation by interfacial polymerization. **Journal of Membrane Science**, v. 192, n. 1–2, p. 55-70, 2001.
- ²³ WANG, B. et al. Effect of gum Arabic on stability of oil-in-water emulsion stabilized by flaxseed and soybean protein. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 1, p. 343-351, 2011.

- ²⁴ YADAV, M. P. et al. Chemical investigation of the structural basis of the emulsifying activity of gum arabic. **Food Hydrocolloids**, v. 21, n. 2, p. 297-308, 2007.
- ²⁵ YANG, J. et al. Microencapsulation of Isocyanates for Self-Healing Polymers. **Macromolecules**, v. 41, n. 24, p. 9650-9655, 2008.
- ²⁶ SHOULDERS, M. D.; RAINES, R. T. Collagen Structure and Stability. **The Annual Review of Biochemistry**, v. 78, p. 929-958, 2009.
- ²⁷ RIBEIRO, M. E. *Hidrolizado de colágeno: Utilização Biológica em Misturas Proteicas e seu Efeito no Tecido Cutâneo*. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas: 1994. 140p (Tese, Doutorado em Ciência dos Alimentos).
- ²⁸ SILVA, E. E. D. *Síntese e Aplicação de Nanotubos de Carbono em Biotecnologia*. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física: 2007. 198p (Tese, Doutorado em Física).
- ²⁹ RODRIGUES, V. *Análise dos Efeitos do Colágeno Bovino e Derivados na Proliferação Celular e Biossíntese de Colágeno em Fibroblastos Humanos*. São Paulo: Universidade de São Paulo, Programa de Pós Graduação em Biotecnologia: 2009. 74p (Dissertação, Mestrado em Biotecnologia).
- ³⁰ SENA, L. Á. D. *Produção e Caracterização de Compósitos Hidroxiapatita-Colágeno para Aplicações Biomédicas*. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais: 2004. 107p (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais).
- ³¹ VULCANI, V. A. S. *Matrizes de Colágeno para Liberação Controlada de Progesterona*. São Carlos: Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia: 2004. 77p (Dissertação, Mestrado em Bioengenharia).

- 32 GOISSIS, A. P. A. *Análise Estrutural do Colágeno Tipo I. Correlação Estrutura: Atividade Biológica*. São Carlos: Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia: 2007. 112p (Dissertação, Mestrado em Bioengenharia).
- 33 TATLOW, W.; O'DONNELL, S. Orthoteers. Disponível em: www.orthoteers.com. Acesso em: 22/08/2011.
- 34 CASSANO, A. et al. Membrane treatment by nanofiltration of exhausted vegetable tannin liquors from the leather industry. **Water Research**, v. 37, n. 10, p. 2426-2434, May 2003.
- 35 BAUCIA, J. A. *Tratamentos anticalcificantes do pericárdio bovino fixado com glutaraldeído empregado na confecção de válvulas cardíacas: Comparação e avaliação de possíveis efeitos sinérgicos*. São Paulo: Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas energéticas e nucleares: 2005. 79p (Tese, Doutorado em Ciências).
- 36 HART, J. C. A. *An in vivo evaluation of a naturally derived cytocompatible and architecturally optimized tendon allograft in the horse* Palmerston North: New Zealand, Veterinary Science: 2002. 74p (Dissertação, Mestrado em Ciências).
- 37 BROWN, E. N.; WHITE, S. R.; SOTTOS, N. R. Microcapsule induced toughening in a self-healing polymer composite. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 5, p. 1703-1710, 2004.
- 38 YOSHIOKA, S. A. et al. Reticulação de Matrizes Colagênicas com Diacetais de Glutaraldeído para a Preparação de novos Biomateriais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 39-47, 1995.

- 39 LIMA, A. M. F. et al. Influência da adição de plastificante do processo de reticulação na morfologia, absorção de água e propriedades mecânicas de filmes de alginato de sódio. **Química Nova**, v. 30, p. 832-837, 2007.
- 40 BURDICK, J. A.; MAUCK, R. L. **Biomaterials for Tissue Engineering Applications: A Review of the Past and Future Trends**. New York: Springer Wien New York, 2011.
- 41 MITRA, T. et al. Cross-linking with acid chlorides improves thermal and mechanical properties of collagen based biopolymer material. **Thermochimica Acta**, v. 525, n. 1-2, p. 50-55, 2011.
- 42 JÚNIOR, E. D. S. C. *Desenvolvimento de matriz de Quitosana/PVA, quimicamente reticulada para aplicação potencial em engenharia de tecido epitelial*. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia: 2008. 151p (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas).
- 43 YOSHIOKA, S. A. *Caracterização in vitro e in vivo do pericárdio bovino reticulado com acetais do glutaraldeído para manufatura de biopróteses valvulares cardíacas*. São Carlos: Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia: 2000. 122p (Tese, Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais).
- 44 PAUL, R. G.; BAILEY, A. J. Chemical Stabilisation of Collagen as a Biomimetic. **The Scientific World Journal** v. 3, p. 138-155, 2003, Disponível em: www.thescientificworld.com. Acesso em: 18/07/2012.
- 45 HUANG, M.; YANG, J. Facile microencapsulation of HDI for self-healing anticorrosion coatings. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 30, p. 11013-11440, 2011.

- 46 BROWN, E. N. et al. In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene. **Journal of Microencapsulation**, v. 20, p. 719-730, 20031103 DCOM- 20040217 2003.
- 47 ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. D. M.; MANSUR, H. S. **Biomateriais: Fundamentos e Aplicações**. Rio de Janeiro: 2006.
- 48 CALLISTER, W. D. J. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- 49 TONHI, E.; PLEPIS, A. M. D. G. Obtenção e caracterização de blendas colágeno-quitosana. **Química Nova**, v. 25, p. 943-948, 2002.
- 50 SADER, M. S. *Fosfato Tricálcio Substituído por Magnésio e Compósito Magnésio - Carbonato de Apatita - Colágeno Aniônico Como Potencial Substituto Ósseo*. Rio de Janeiro: UFRJ / COPPE, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais: 2010. 73p (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais).
- 51 SILVA, D. D. J.; D'ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de Celulose. **O Papel**, v. 70, n. 7, p. 34-52, 2009.
- 52 E'GUES, M. A. M.; PAULA, M. D.; GOISSIS, G. Compósito de colágeno com silicato e hidroxiapatita como material para endodontia: preparação e caracterização **Rev. odonto ciênc.** , v. 23, n. 2, p. 134-140, 2008.