

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS**  
**MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DA BIODEGRADAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLI (3 -  
HIDROXIBUTIRATO -PHB) / MONTMORILONITA POR BACTÉRIAS DO RIO  
PARNAÍBA / TERESINA-PI**

**Mestranda: Avilnete Belem de Souza Mesquita**

**Orientadora: Prof. Dr<sup>a</sup>. Tatianny Soares Alves**

**Co-orientadora: Prof. Dr<sup>a</sup>. Josie Haydée Lima Ferreira**

**Teresina - Piauí**

**2016**

**AVILNETE BELEM DE SOUZA MESQUITA**

**AVALIAÇÃO DA BIODEGRADAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLI (3 -  
HIDROXIBUTIRATO -PHB) / MONTMORILONITA POR BACTÉRIAS DO RIO  
PARNAÍBA / TERESINA-PI**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito complementar à obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

**Orientadora: Prof. Dr<sup>a</sup>. Tatianny Soares Alves**

**Co-orientadora: Prof. Dr<sup>a</sup>. Josie Haydée Lima Ferreira**

**Teresina-Piauí**

**2016**

FICHA CATALOGRÁFICA  
Universidade Federal do Piauí  
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco  
Serviço de Processamento Técnico

M581a Mesquita, Avilnete Belem de Souza.  
Avaliação da biodegradação de nanocompósitos poli (3 -  
hidroxibutirato -PHB) / montmorilonita por bactérias do rio  
Parnaíba / Teresina-PI / Avilnete Belem de Souza Mesquita.  
-- 2016.

153 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) –  
Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2016.  
“Orientação: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Tatianny Soares Alves.”  
“Co-Orientação: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Josie Haydée Lima Ferreira.”

1. Polihidroxicanoato. 2. Biofilme. 3.  
Bionanocompósito. I. Título.

CDD 547.7

**AVILNETE BELÉM DE SOUZA MESQUITA**

**“AVALIAÇÃO DA BIODEGRADAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS PHB /  
MONTMORILONITA POR BACTÉRIAS DO RIO PARNAÍBA”**

Dissertação submetida à coordenação do curso de Pós-graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Piauí, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Ciência dos Materiais.

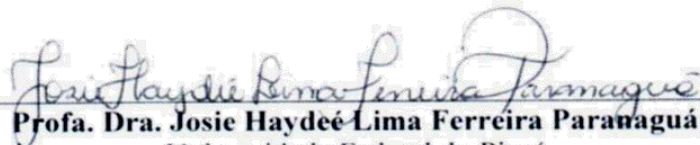
**Aprovada em:**

**29/09/2016**

**Banca Examinadora:**



**Profa. Dra. Tatianny Soares Alves**  
Universidade Federal do Piauí  
Orientadora



**Profa. Dra. Josie Haydeé Lima Ferreira Paranaaguá**  
Universidade Federal do Piauí  
Coorientador



**Profa. Dra. Renata Barbosa**  
Universidade Federal do Piauí  
Examinadora Interna



**Profa. Dra. Liline Maria Soares Martins**  
Universidade Estadual do Piauí  
Examinadora Externa

**Teresina-PI 2016**

## DEDICATÓRIA

A Deus todo poderoso, criador do céu e da terra, por estar sempre comigo nos momentos mais difíceis da minha vida, e dar proteção a todos os meus familiares. Aos meus pais José Belem de Sousa e Anaíde Alves Belem (*In memória*), pelo amor, apoio e pelos ensinamentos moral e ético demonstrado durante toda a vida.

A meu esposo Mesquita pela força, confiança e compreensão.

Aos meus filhos que amo muito Elliady, Ellizama e Edson, pela ajuda, compreensão e apoio incondicional.

Aos meus irmãos Teresinha, Jair e aos mais que especiais pela lição de vida, Maria, João e Cícero.

Aos meus netos amados e queridos, Esly, Erick, Eduardo e Evellyn Shara, as flores do meu jardim.

## AGRADECIMENTOS

- ✓ Agradeço a Deus pela dádiva da vida e oportunidade de estar aqui hoje, pois sem a sua proteção e amor seria impossível, obrigada meu Deus.
- ✓ Aos meus pais José Belem de Sousa e Anaíde Alves Belem (*In memória*) pelo apoio, amor e compreensão.
- ✓ Ao meu esposo Mesquita pelo apoio incondicional, aos meus filhos Elliady, Ellizama e Edson por me apoiar em tudo que faço.
- ✓ Aos meus irmãos Teresinha, Jair, Maria, João, e Cicero pelo carinho.
- ✓ Aos meus netos Esly, Erick, Eduardo e Evellyn Shara, que me dão ânimo após um dia de estudo e trabalho.
- ✓ A Cléia, mãe da minha neta querida, por sempre me apoiar.
- ✓ Ao meu genro Alex, pelas prestimosas ajudas.
- ✓ Agradeço a Professora Dra. Tatianny Soares Alves pela orientação, compreensão e pelos ensinamentos a mim dedicados ao longo desta pesquisa.
- ✓ Agradeço a professora Dra. Josie Haydée Lima Ferreira pela orientação e sugestões demonstradas durante a conclusão desta pesquisa.
- ✓ A professora Dra. Renata Barbosa pela participação na banca examinadora e pelas sugestões dadas na qualificação, na pesquisa e nos ensinamentos durante todo curso.
- ✓ A professora Dra. Liline Maria Soares Martins pelo aceite em participar da banca examinadora, pelas suas sugestões e contribuição crítica e construtiva de bastante relevância feita a este trabalho.

- ✓ A coordenação do laboratório interdisciplinar de materiais avançados – LIMAV, pelo espaço concedido para realização de parte da pesquisa experimental.
- ✓ Agradeço ao Laboratório Central do Estado do Piauí (LACEN) em parceria com o laboratório MEDIMAGEM e UFPI pela ajuda na identificação das amostras.
- ✓ Ao laboratório do departamento de parasitologia e microbiologia de UFPI, do qual faço parte pelo grande apoio e incentivo dispensado a mim por todos os professores e amigos de trabalho deste departamento.
- ✓ A todos do grupo de pesquisa do Laboratório de Polímeros e Materiais Conjugados (LAPCON) pelo incentivo e momentos de descontração e confraternização;
- ✓ Aos funcionários e técnicos do Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV): Kelson, Rimundo, Elton Marks, Luciano, Heldeney e Edgar pela colaboração;
- ✓ Aos meus colegas da Turma de Mestrado: Ariane, Fernando, Marcos Guilherme, Marcos Araújo, José, Josany, Joyce, Thátilla Wanessa pela amizade, companheirismo e colaborações;
- ✓ Durante este período pude conhecer pessoas que me acolheram e se tornaram muito importante na minha vida: Thainá, Thátilla, Israel, Raquel, Isaías e Dilson. Obrigada por tudo.
- ✓ Agradeço a todos os novos amigos que fiz e aos que reencontrei durante esta caminhada.
- ✓ A minha amiga Carla Adriana e Polyanna pelo incentivo e companheirismo nos momentos difíceis.

- ✓ A meu amigo Ricardo de Araújo e Iluska pelo intercâmbio com o Lacen.
- ✓ Aos meus amigos do Centro de Hematologia e Hemoterapia do Piauí (Hemopi): Aragão, Teresinha, Joana, Jeahn, Sr<sup>o</sup> Francisco, Francisca Nilvinha, Abílio, Leandra, D. Ana, Xavier e Quilson pelo apoio.
- ✓ Agradeço enfim, a todos que me acompanharam nesta jornada e que direta ou indiretamente contribuíram para realização desta pesquisa.



## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTA DE TABELAS .....	vii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	vii
RESUMO.....	xii
ABSTRACT .....	xiii
1. INTRODUÇÃO .....	1
REFERÊNCIAS.....	3
CAPÍTULO I - BIONANOCOMPÓSITOS DE POLI (3- HIDROXIBUTIRATO–PHB)/MONTMORILONITA ORGANOFÍLICA/PP- G-MA: REVISÃO.....	6
RESUMO.....	7
ABSTRACT.....	8
1. INTRODUÇÃO.....	9
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	10
2.1 POLÍMEROS SINTÉTICOS.....	12
2.2. POLÍMEROS NATURAIS.....	13
2.3. POLI(HIDROXIALCANOATOS) – PHAs .....	16
2.4. PHB.....	17
2.5. ARGILOMINERAIS.....	18
2.6. POLIPROPILENO GRAFTIZADO COM ANIDRIDO MALEICO - PP-G-MA.....	20
2.7. NANOCOMPÓSITOS.....	22
2.8. BIODEGRADAÇÃO .....	25

3. REFERÊNCIAS.....	29
CAPÍTULO II - PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIONANOCOMPÓSITOS DE PHB/MONTMORILONITA.....	41
RESUMO.....	42
ABSTRACT.....	44
1. INTRODUÇÃO.....	46
2.PARTE EXPERIMENTAL.....	54
2.1 MATERIAIS.....	54
2.1.1 MATRIZ POLIMÉRICA.....	54
2.1.2 COMPATIBILIDADE.....	54
2.1.3 ARGILA MONTMORILONITA.....	54
2.2 MÉTODOS.....	55
2.2.1 OBTENÇÃO DOS BIONANOCOMPÓSITOS.....	55
2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE PHB PURO BIONANOCOMPÓSITOS.....	57
2.3.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	57
2.3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	58
2.3.3 TERMOGRAVIMETRIA (TG).....	58
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE PHB PURO E BIONANOCOMPÓSITOS.....	59
3.1.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	59
3.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	63

3.1.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG).....	68
4. CONCLUSÃO.....	72
5. REFERÊNCIAS.....	73
CAPÍTULO III - AVALIAÇÃO DA BIODEGRADAÇÃO DE BIONANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS POR BACTÉRIAS DO RIO PARNAÍBA EM TERESINA-PIAUÍ.....	
	85
RESUMO.....	86
ABSTRACT.....	87
1.INTRODUÇÃO.....	88
2.CARACTERIZAÇÃO DO PARNAÍBA.....	93
3.PARTE EXPERIMENTAL.....	96
2.1 MATERIAIS.....	96
2.1.1 MATRIZ POLIMÉRICA.....	96
2.1.2 COMPATIBILIDADE.....	96
2.1.3 ARGILA MONTMORILONITA.....	96
2.2 MÉTODOS.....	97
2.2.1 OBTENÇÃO DOS BIONANOCOMPÓSITOS.....	97
2.2.2 ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO EM ÁGUA.....	99
2.2.3 ANÁLISE DE BIODEGRADAÇÃO DOS FILMES.....	101
2.2.3.1 INSPEÇÃO VISUAL.....	101
2.2.3.2 MICROSCOPIA ÓPTICA.....	102
2.2.3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	102
2.2.3.4 CONTAGEM DE BACTÉRIAS EM PLACAS 3M PETRIFILM AQUA HETEROTROFIC.....	102
2.2.3.5 IDENTIFICAÇÃO DAS BACTÉRIAS PRESENTES NO ENSAIO	

DE BIODEGRADAÇÃO.....	104
2.2.3.6 ANÁLISE DA PRESENÇA DE BIOFILME POR <i>Pseudomonas aeruginosa</i> .....	104
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	105
3.1 INSPEÇÃO VISUAL.....	106
3.2 MICROSCOPIA ÓPTICA (MO) E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	110
3.3 CONTAGEM DE BACTÉRIAS EM PLACAS 3M PETRIFILM AQUA HETEROTROFIC.....	114
3.4 IDENTIFICAÇÃO DAS BACTÉRIAS PRESENTES NO ENSAIO DE BIODEGRADAÇÃO.....	119
3.5 PRESENÇA DE BIOFILME FORMADO POR <i>Pseudomonas aeruginosa</i> .....	123
4.CONCLUSÃO.....	126
5.REFERÊNCIAS.....	129
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	145

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO I

Figura 1 – Esquema de obtenção de plásticos a partir do petróleo.....	13
Figura 2 - Estrutura dos filossilicatos 2:1 identificando suas camadas tetraedricas e sua camada octaédrica com cátions em sua galeria.....	19
Figura 3– Anidrido maleico.....	21
Figura 4 – Esquema de funcionamento da interação induzida pelos agentes compatibilizantes.....	22
Figura 5– Esquematização de biodegradação de um polímero em condições aeróbias e anaeróbias.....	27

### CAPÍTULO II

Figura 1 - Extrusora monorosca ax plásticos.....	55
Figura 2– Prensa hidráulica mh-08-mn da mh equipamentos Ltda.....	57
Figura 3 – Dimensões dos filmes.....	57
Figura 4– Espectros de infravermelho dos bionanocompósitos e polímero puro.....	59
Figura 5 –(A) Difrátogramas do PHB puro e dos bionanocompósitos bnt 1, bnt 3, bio 1 e bio 3; (b) difratograma das argilas organofílicas e sem modificação e (c) difratogramas do phb puro e dos bionanocompósitos (1,5 - 12°) .....	66
Figura 6 – Curvas TG/DTG do PHB puro e dos respectivos bionanocompósitos.....	68
Figura 7 – Processos de eliminação de Hofmann (a); ataque	

nucleofílico do cloro; (c) cisão de cadeia do PHB.....	71
<b>CAPÍTULO III</b>	
Figura 1 - Extrusora monorosca ax plásticos.....	97
Figura 2– Prensa hidráulica mh-08-mn da mh equipamentos Ltda.....	98
Figura 3 – Dimensões dos filmes.....	98
Figura 4 – Tratamento microbiano com húmus ativado.....	99
Figura 5 - Disposição dos béqueres dentro da estufa após início do ensaio.....	101
Figura 6 - Fotografias dos filmes após o ensaio de biodegradação.....	107
Figura 7 - Micrografia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (mev) dos filmes antes e depois da biodegradação.....	112
Figura 8 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes antes e depois da biodegradação.....	113
Figura 9 – <i>Pseudomonas aeruginosa</i> isoladas de biofilmes aderidos a superfícies dos bionanocompósitos.....	126

## LISTA DE TABELAS

### **CAPÍTULO II**

Tabela 1 - Legendas e composições dos bionanocompósitos organofilizados, bionanocompósitos naturais e o PHB puro.....	56
Tabela 2– Distância interplanar basal para o phb puro e os bionanocompósitos BNT 1, BNT 3, BIO 1 e BIO 3.....	67

### **CAPÍTULO III**

Tabela 1 - Legendas e composições dos bionanocompósitos organofílicos, bionanocompósitos naturais e o PHB puro.....	98
Tabela 2– Cronograma do ensaio de biodegradação.....	100
Tabela 3 – Contagem microbiana em unidades formadoras de colônias por ml de água do rio parnaíba antes e durante o processo de biotratamento dos filmes.....	116
Tabela 4 – Bactérias identificadas nos sistemas de biodegradação.....	120
Tabela 5 – Acompanhamento da formação de biofilme após cada tempo de retirada para cada um dos sistemas analisados em duplicata.....	124

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Å – Ångström

AIPEA – Associação Internacional para Estudos de Argilas

ABIQUIM – Associação Brasileira da indústria Química

$Al^{3+}$  -Íons de Alumínio

Ambev – Companhia de Bebidas das Américas

AN – Ágar Nutriente

$\beta$  - Beta

BAM – Manual analítico bacteriológico

BHI - Infusão decérebro e coração

BPM – Baixo Peso Molecular

BNT – Bionanocompósitos naturais

BIO – Bionanocompósitos organofílicos

°C – Celsius

CEC – Capacidade de troca iônica

COPERSUCAR – Cooperativa dos Produtores de Cana de Açúcar do Estado de São Paulo

CTC – Capacidade de troca de cátions



DRX – Difração de raios-X

DTG - Análise térmica diferencial

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

g/mol – grama por mol

HPA – Hidrocarboneto Aromático Policíclico

ICB – Instituto de Ciências Biomédicas

IN62 - Instrução Normativa Nº 62

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas

ISO - Organização Internacional para Padronização

Kgf.cm<sup>-2</sup> - Quilograma-Força por centímetro ao quadrado

LACEN – Laboratório Central do Piauí

LPM – Laboratório de pesquisa em microbiologia

LIMAV – Laboratório interdisciplinar de materiais avançados

M<sup>+</sup> - cátion monovalente

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura

MMT - Montmorilonita

MO – Microscópio Óptico

Nm – Nanômetro

PBS – poli (Butilenosuccinato)

PCL – poli (caprolactona)

PE – Polietileno

PET – Politereftalato de etileno

PGA – Poli (ácido glicólico)

PGLA – poli (ácido glicólico)

PI – Piauí

pH - Potencial Hidrogeniônico

PHAs – Polihidroxialcanoatos

PHB – Poli(hidroxitirato)

PHBV – Poli(3-hidroxitirato-co-3-hidrovalerato)

PHV – Poli(ácido hidroxivalérico)

PLA - polilactato

PP – Polipropileno

PP-g-MA – Polipropileno grafitizado com anidrido maleico

PS – Poliestireno

PVC – Policloreto de Vinila

RDC – Resolução da diretoria colegiada

RNA – Ácido ribonucleico

RPM – Rotação por minuto

SEMAR – Secretaria estadual de meio ambiente e recursos hídricos

T<sub>g</sub> – Temperatura de transição vítrea

TG – Termogravimetria

T<sub>1</sub> – Temperatura Inicial

T<sub>2</sub> – Temperatura Final

TNT – 2, 4, 6 Trinitrotolueno

UFC – Unidade Formadora de Colônia

UFPI – Universidade Federal do Piauí

## RESUMO

Os polihidroxialcanoatos (PHAs) são compostos que pertencem a família de polímeros biodegradáveis são produzidos e armazenados por uma grande variedade de bactérias. Os PHAs são poliésteres termoplásticos 100% biodegradáveis que vem despertando interesse acadêmico e industrial nas ultimas 3 décadas devido as suas propriedades de biodegradabilidade completa no ambiente, tanto aeróbio como anaeróbio, e por apresentar biocompatibilidade. Dentro da família dos PHAs, o poli – 3 – hidroxibutirato (PHB) é o membro mais comum e mais conhecido, o PHB oferece vantagens ecológicas em comparação aos polímeros produzidos a partir de fontes de carbono fósseis. O presente trabalho teve por objetivo estudar os bionanocompósitos de polihidroxialcanoatos (PHAs) e polihidroxibutirato (PHB) com a argila montmorilonita e compatibilizante (PP-g-MA), através da preparação de filmes por meio do método de intercalação por fusão. Os filmes dos bionanocompósitos foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X e análises térmicas (TG). Análises por inspeção visual bem como análise por microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura também foram avaliadas. Os resultados encontrados indicaram que o PHB puro teve uma perda de 98% de sua massa, com a sua completa decomposição, e os bionanocompósitos foram degradados por bactérias *Pseudomonas putida* e *Pseudomonas aeruginosas* sendo esta última presente em todos os sistemas, havendo também formação de biofilme. Em geral o bionanocompósito BIO 3 sofreu maior degradação do que todos os outros bionanocompósitos estudados. Palavras-Chave: Polihidroxialcanoato, biofilme, bionanocompósito.

## ABSTRACT

Polyhydroxyalkanoates (PHAs) are compounds that belong to the family of biodegradable polymers are produced and stored by a wide variety of bacteria. PHAs are 100% biodegradable thermoplastic polyesters that have been arousing academic and industrial interest in the last three decades due to their biodegradability properties, both aerobic and anaerobic, and biocompatibility. Within the family of PHAs, poly - 3 - hydroxybutyrate (PHB) is the most common and best known member, PHB offers ecological advantages compared to polymers produced from fossil carbon sources. The aim of the present work was to study the bionanocomposites of polyhydroxyalkanoates (PHAs) and polyhydroxybutyrate (PHB) with the montmorillonite and compatibilizing clay (PP-g-MA), through the preparation of films by means of the fusion intercalation method. Bionanocomposite films were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction and thermal analysis (TG). Analyzes by visual inspection as well as analysis by optical microscopy (MO) and scanning electron microscopy were also evaluated. The results showed that pure PHB had a loss of 98% of its mass, with its complete decomposition, and the bionanocomposites were degraded by bacteria *Pseudomonas putida* and *Pseudomonas aeruginosa*, the latter being present in all systems, and also biofilm formation . In general the bionanocomposite BIO 3 suffered more degradation than all the other bionanocomposites studied.

Keywords: Polyhydroxyalkanoate, biofilm, bionanocomposite.

## 1. INTRODUÇÃO

Desde a segunda metade do século XX, marcado pelo desenvolvimento de materiais poliméricos leves, resistentes e práticos, a comunidade mundial tem-se voltado para a preocupação em não agredir o meio ambiente, pela geração de resíduos plásticos descartados na natureza (P. Dave *et al.*, 1991). Na década de 90 surgiram estudos para o desenvolvimento de uma tecnologia para produção de polímeros biodegradáveis e que segundo Reddy, Ghai, & Kalia 2003, os plásticos biodegradáveis também chamados plásticos biológicos ou bioplásticos foram descobertos há cerca de 10 anos e são materiais ambientalmente amigáveis com propriedades equilibradas, tornou-se o foco principal na extensão da pesquisa.

Neste sentido surgiu um novo tipo de material em que a carga de reforço tem dimensões em escala nanométricas. O interesse por estes polímeros tem crescido grandemente nos últimos tempos, e as pesquisas como nano-enchimentos podem incluir desde argilas, prata, óxido de titânio, nanotubos de carbono, sílica, carbonato de nano cálcio, cristais de nano celulose e hidroxiapatita, que são reconhecidamente denominados de bionanocompósitos.

Neste ambiente de pesquisa, segundo Chiellini & Solaro 1996 e El-Hadi *et al.* 2002, surge um tipo de material polimérico que vem merecendo destaque, os polihidroxialcanoatos, principalmente o poli (3-hidroxibutirato) PHB e seu copolímero poli (hidroxibutirato – co – valerato) – PHB – HV. Estes poliésteres são sintetizados por vários tipos de microrganismos, tais como as bactérias *Alcaligenes eutrophus* (Koizumi, Abe, & Doi, 1995), *Ralstonia*

*eutropha*, (Du et. al., 2002), *Alcaligenes lótus*, *Comamonas acidvoras* (Amass, Amass e Tighe, 1998).

Hoje além do estudo busca-se o desenvolvimento de materiais em consonância com a perspectiva de crescimento industrial, sustentável e ambientalmente seguro, que possa reduzir o grande problema ambiental que é uma ameaça global, e isto se torna viável através da substituição de polímeros sintéticos por materiais biodegradáveis (Cornell, 2007). Segundo Jenorossenk e Handrick, 2002, estes polímeros são degradados por microrganismos aquáticos e do solo, e possuem enzimas específicas PHA despolimerase, que contribuem para esta degradação.

Os estudos avançam nesta área e os esforços estão sendo feitos para o desenvolvimento de polímeros biodegradáveis, importantes passos estão sendo dado nas aquisições de materiais biodegradáveis comercialmente viáveis para revitalização e preservação da economia e meio ambiente.

Este estudo está dividido em três capítulos: o primeiro apresenta uma revisão conceitual a respeito de bionanocompósitos de polihidroxicanoatos e polihidroxiбутирато com argila montmorilonita e compatibilizante (PP-g-MA). O segundo trata da preparação de filmes pelo método de intercalação por fusão, a base de polímeros biodegradável poli (3-hidroxiбутирато- PHB) com compatibilizante (PP-g-MA) e argila montmorilonita e a caracterização dos filmes produzidos por meio das técnicas de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX) e termogravimetria (TG). O terceiro capítulo abrange a avaliação e identificação das bactérias causadoras da biodegradação de

bionanocompósitos no rio Parnaíba / Teresina-PI, através da inspeção visual, microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura.

## REFERÊNCIAS

Amass, W.; Amass, A. & Tighe, B. (1998). A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. **Polymer International**, 47, 89.

Chiellini, E. & Solaro, R. (1996). Biodegradable polymeric materials. **Advanced materials**, 8, 305-313.

Cornell, D.D. (2007). Biopolymers in the existing postconsumer plastics recycling stream. **Journal of Polymers and the Environment**, 15, 295–299.

Du, G. C.; Chen, J.; Yu, J.; Lun, S.; (2001). Feeding strategy of propionic acid for production of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) with *Ralstonia eutropha*. **Biochemical Engineering Journal**, 8, 103 - 110.

El-Hadi, A.; Schnabel, R.; Straube, E.; Müller, G.; Henning, S.; (2002). Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly (3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends. **Polymer Testing**, 21, 665 - 674.

Jendrossek, D., Handrick R. (2002). Microbial degradation of polyhydroxyalkanoates. **Annual Review of Microbiology**, 56, 403–432

Kim, D.Y., Y.H. Rhee. (2003). Biodegradation of microbial and synthetic polyesters by fungi. **Applied Microbiology and Biotechnology**, 61, 300–308.



Koizumi, F.; Abe, H. & Doi, Y. (1995). Molecular weight of poly(3-hydroxybutyrate) during biological polymerization in *Alkaligenes eutrophus*. **Journal Of Macromolecular Science-Pure And Applied Chemistry**, 32, 759 - 774.

Koneman, W., Winn, W.C.; Allen, S.D.; Janda, W.M.; Koneman, E.W.; Procop.G.W.; Schreckenberger, P.C. (2012). Diagnóstico Microbiológico texto e atlas colorido, 6ª edição, Editora Koogan Guanabara – Rio de Janeiro.

Reddy.C. S. K., Ghai, R. & Kalia. V. C. R. (2003). Polyhydroxyalkanoates: an overview. **Bioresour Technol**, 87, 137 - 146.

**CAPÍTULO I**  
**BIONANOCOMPÓSITOS DE POLI (3 -HIDROXIBUTIRATO - PHB)/**  
**MONTMORILONITA ORGANOFÍLICA / PP-g-MA: REVISÃO**

**BIONANOCOMPÓSITOS DE POLI (3 -HIDROXIBUTIRATO - PHB)/  
MONTMORILONITA ORGANOFÍLICA / PP-g-MA: REVISÃO**

*Avilnete Belem de Souza Mesquita<sup>1\*</sup>, Josie Haydée Lima Ferreira<sup>2</sup>, Tatianny  
Soares Alves<sup>3</sup>.*

<sup>1</sup>Universidade Federal do Piauí – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos  
Materiais. Campus Universitário Ministro Petrônio Portella. Teresina-PI.

<sup>2</sup>Universidade Federal do Piauí – Departamento de Parasitologia e  
Microbiologia. Campus Universitário Ministro Petrônio Portella. Teresina-PI.

<sup>3</sup>Universidade Federal do Piauí – Curso de Graduação em Engenharia de  
Materiais/CT e Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

Campus Universitário Ministro Petrônio Portella. Teresina-PI.

[\\*avilnete@yahoo.com.br](mailto:*avilnete@yahoo.com.br)

## RESUMO

A melhoria das propriedades nos materiais poliméricos vem sendo pesquisada na última década visando um menor impacto no meio ambiente. Tem-se buscado a fabricação de materiais poliméricos que sejam biodegradáveis, reduzindo o tempo de exposição após o descarte, mas que apresentem desempenho adequado. Essas propriedades podem ser aprimoradas através da adição de cargas inorgânicas como, por exemplo, a argila montmorilonita, dando origem aos nanocompósitos poliméricos que têm suas propriedades influenciadas pela compatibilidade entre os componentes, e a dispersão da carga. Com o objetivo de melhorar a dispersão da carga na matriz polimérica são utilizados aditivos compatibilizantes, e dentre os mais utilizados, tem-se o polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA). Neste capítulo é apresentada uma revisão conceitual a respeito de bionanocompósitos de polihidroxialcanoato (PHAs) e polihidroxibutirato (PHB) com argila montmorilonita e compatibilizante (PP-g-MA).

**PALAVRAS-CHAVE:** polímero biodegradável, PP-g-MA, montmorilonita.

## ABSTRACT

The improvement of properties in polymeric materials has been researched over the past decade aimed at a smaller impact on the environment. It has been sought to manufacture polymer materials that are biodegradable, reducing the exposure time after disposal, but having adequate performance. These properties may be improved by addition of inorganic fillers such as, for example, montmorillonite clay, giving rise to polymer nanocomposites which have their properties influenced by the compatibility of the components, load dispersion. In order to improve the load dispersion in the polymer matrix compatibilizing additives are used, and among the most widely used, has the grafted polypropylene with maleic anhydride (PP-g-MA). This chapter presents a conceptual review about bionanocomposite of polyhydroxyalkanoate (PHAs) and polyhydroxybutyrate (PHB) with montmorillonite clay and compatibilizer (PP-g-MA).

Keywords: polymer biodegradable, PP-g-MA, montmorillonite.

## 1. INTRODUÇÃO

O problema da poluição ambiental está diretamente relacionado com o uso e descarte inadequado cada vez maior de materiais plásticos sintéticos que têm dentre suas características de maior destaque a resistência à degradação natural, levando séculos para se decompor. Esse problema tem levado a comunidade científica e industrial a direcionar suas pesquisas para estudos de reciclagem e produção de materiais biodegradáveis, uma vez que seus resíduos são degradados em um período de tempo menor e conseqüentemente causam menor impacto ao meio ambiente.

Os materiais plásticos possuem um papel fundamental na sociedade e devido a sua gama de aplicabilidade, e conseqüentemente aumenta a procura e a produção desses materiais, fazendo com que cresça o volume de resíduos sólidos acumulados em rios, lagoas (Fu, 2001). Esses resíduos geralmente são compostos por plásticos fabricados a partir de polímeros sintéticos derivados do petróleo que são resistentes a degradação biológica (Viana, 2010).

Como alternativa para minimizar os problemas ambientais causados pelos materiais sintéticos surge o interesse de substituição destes por materiais biodegradáveis como polímeros biodegradáveis, biopolímeros entre outros. Dentre os polímeros biodegradáveis destacam-se os poli(hidroxialcanoatos) (PHAs) e o poli(hidroxibutirato) (PHB) que pertencem a família de poliéster de ácidos hidroxialcanóicos, e que são de origem natural produzidos por diversos microrganismos. Uma forma de melhorar a aplicabilidade dos polímeros biodegradáveis é o uso de cargas de reforço, como por exemplo, argilas e fibras naturais (D' Amico, Manfredi, & Cyras, 2012).

Desta forma, este capítulo do trabalho teve como objetivo uma revisão de conceitos a respeito de bionanocompósitos de poli(hidroxicanoato) e poli(hidroxibutirato) com argila montmorilonita preparados com compatibilizante polar (PP-g-MA).

## **2. REVISÃO DA LITERATURA**

Polímeros são macromoléculas compostas por unidades que se repetem ao longo da cadeia polimérica e que são chamadas de meros (Canevarolo, 2010). Os polímeros são formados através de um processo de polimerização, que é uma transformação química na qual moléculas pequenas (monômeros) fração derivada da nafta se unem para formar macromoléculas. Segundo Piatti e Rodrigues 2005, a polimerização lembra um jogo de encaixe onde a união de blocos pode formar cadeias de tamanhos variados, com ou sem ramificações (cadeias laterais ligadas as cadeias principais).

Dependendo dos monômeros e do modo de reação utilizado, pode-se conseguir uma gama de polímeros com propriedades específicas, pois quanto maiores são as macromoléculas, melhores serão suas propriedades mecânicas e que podem ser utilizadas nas mais diferentes aplicações, portanto os polímeros de interesse comercial geralmente possuem massas moleculares médias superiores a 10.000 (Piatti & Rodrigues 2005). Os polímeros podem ser diferenciados quanto a sua constituição sendo, homopolímero quando possui apenas um tipo de unidade química na sua cadeia ou copolímero quando constituído por duas ou mais unidades químicas diferentes na cadeia. Uma das razões da imensa resistência mecânica dos polímeros é a interação das cadeias que se entrelaçam formando fortemente um emaranhado, isto favorece

a utilização dos polímeros na confecção de móveis, peças automotivas e peças para construção civil (Piatti & Rodrigues 2005). Também fazem parte deste conjunto as blendas poliméricas, que são misturas físicas de diferentes polímeros, sem que ocorra ligação química entre eles, (Scott, 1999; Mano & Mendes, 1999).

Os polímeros ainda seguem uma classificação que se baseia no seu comportamento frente à elevação da temperatura: os termoplásticos que amolecem quando aquecidos e solidificam quando resfriados podendo ser moldado no formato desejado, sendo estes processos reversíveis e que podem ser repetidos. Como exemplo, tem-se o polietileno (PE), poliestireno e poli(cloreto de polivinila) (PVC) usados em embalagens e em filmes para empacotamento (Canevarolo, 2010). Os termofixos têm em suas estruturas ligações cruzadas e tornam-se permanentemente rígidos durante a sua formação fenômeno parecido como “cura” e não amolecem com aquecimento (Piatti & Rodrigues 2005). Este processo é irreversível e não pode ser repetido, tendo como desvantagem o fato de não ser reciclável. Estes polímeros são mais resistentes do que os termoplásticos e possui uma melhor estabilidade dimensional, permitindo a confecção de peças e objetos bastantes resistentes como por exemplo: as borrachas vulcanizadas, os epóxis, as resinas fenólicas e algumas resinas poliéster (Canevarolo, 2010). Segundo Piatti & Rodrigues 2005 estes polímeros conseguem suportar condições relativamente drásticas de uso, como choques, atritos ou tração, e o que irá determinar como o polímero será utilizado são suas propriedades como resistência a mecânica, resistência térmica, estabilidade frente a substâncias químicas, resistência



elétrica e permeabilidade a gases, podendo ser utilizado na fabricação de utensílios domésticos e lentes de óculos.

## **2.1 POLÍMEROS SINTÉTICOS**

Os polímeros podem ser de origem sintética ou de origem natural. Os polímeros sintéticos, em sua maioria, são derivados de petróleo, com diversidade de aplicações, mas com a característica de difícil biodegradação (Formolo et al., 2003).

Muitos plásticos, borrachas e fibras atualmente utilizados são polímeros sintéticos, como exemplo etileno, propileno, buteno, butadieno, isobutadieno designados como petroquímicos básicos, e estes são posteriormente transformados e denominados de petroquímicos finos, como exemplo polietileno, polipropileno, policloreto de vinila, que por sua vez são modificados quimicamente ou transformados em produtos de consumo, (Piatti & Rodrigues 2005) e desde o fim da Segunda Guerra Mundial, tiveram o campo de aplicação revolucionado. Em algumas aplicações, peças metálicas e de madeira foram substituídas por plásticos que possuem propriedades satisfatórias e reduzir custos, são materiais leves quando comparados aos metais, a madeira e a cerâmica, facilmente processáveis a baixas temperaturas quando comparados ao aço e ao alumínio e baixa condutibilidade elétrica e térmica, alta resistência ao ataque químico de substâncias como oxigênio, ácidos e bases. Esses polímeros sintéticos segundo Rosa et al., 2002, embora tenham trazido vantagens em relação a sua principal propriedade, que é a durabilidade, hoje geram um grande problema para sociedade devido a imensa quantidade de lixo produzido e acumulado após o descarte trazendo prejuízos

financeiros e à vida das pessoas. A Figura 1 ilustra o esquema de obtenção de plástico a partir do petróleo

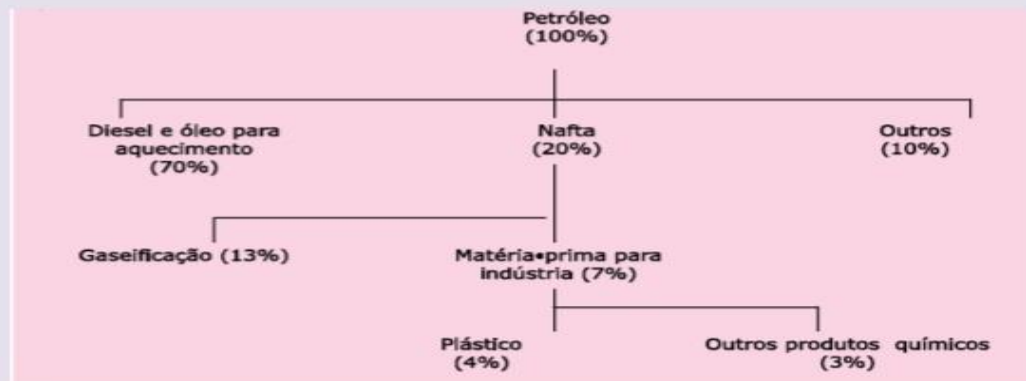


Figura1 - Esquema de obtenção de plásticos a partir do petróleo.

## 2.2 POLÍMEROS NATURAIS

Os polímeros naturais são aqueles encontrados normalmente na natureza, são derivados de plantas e de animais, e incluem desde madeira, borracha, algodão, lã, couro e a seda. Piatti & Rodrigues 2005 relatam que, segundo o historiador Tordesillas, o uso da borracha natural é anterior à descoberta do continente americano pelos europeus, e que a mesma era usada pelos índios que a chamavam de caucho (Caa – Significa madeira e chu significa que chora), portanto madeira que chora, como exemplo a seringueira (*Hevea brasiliensis*). Há ainda outros polímeros naturais, tais, como as proteínas, enzimas, amidos e a celulose, que são importantes em processos biológicos e fisiológicos nas plantas e nos animais, sendo produzidos por organismos vivos e chamados de biopolímeros ou plásticos biodegradáveis. Segundo Sorrentino, Gorrasi, & Vittoria, 2007 e Rhim, Park, & Ha, 2013 os

biopolímeros sofrem degradação através do metabolismo de organismos encontrados no ambiente. Dentre os polímeros biodegradáveis o mais conhecido é o poli (3 – hidroxibutirato) – PHB, possuindo características físicas e mecânicas semelhantes ao do polipropileno, um dos polímeros de maior produção e aplicação (Sudesh, Abe & Doi, 2000). O PHB é um composto da classe dos polímeros da família dos “Polihidroxicanoatos” (PHAs) (Coutinho et al., 2004).

Os PHAs por serem produzidos a partir de recursos renováveis, apresentarem um baixo consumo energético e possuírem comportamento e propriedades similares aos termoplásticos que despertam notável interesse, constituindo assim uma opção como substituto de polímeros derivados do petróleo, colaborando para o equilíbrio e preservação do meio ambiente (Sudesh, Abe & Doi, 2000; Chen et al., 2002; Brauzaud & Broumaud, 2007; Singh & Sharma, 2008, Squio & Aragão, 2004).

Além do aspecto ambiental, o esgotamento da principal fonte de matéria-prima para polímeros sintéticos, o petróleo, torna os polímeros da família dos PHAs um concorrente favorável em ascensão na escala de substituição dos polímeros convencionais (Serafim, Lemos e Reis, 2000). Bordes, Pollet & Avérous, 2009, relatam que os biopolímeros podem ser classificados em quatro categorias distintas, de acordo com os seus processos produtivos e origem de suas matérias-primas (Rhim, Park, & Ha, 2013): biopolímeros naturais, que são encontrados naturalmente na natureza como exemplo os de origem agrícola e carboidratos de plantas (amido, celulose, ágar, alginato, etc.) e de origem animal ou vegetal como a seda, o couro e a lã como também a proteína de soja, colágeno, glúten de trigo,

gelatina, batata e mandioca; polímeros sintéticos biodegradáveis onde o monômero é produzido por fermentação de carboidratos como por exemplo: polilactato (PLA), poli (butilenosuccinato) (PBS); poli (ácido glicólico) (PGA), poli (ácido glicólico –ácido lático) (PGLA) e poli (caprolactona) (PCL) (Chandra e Rustgi, 1998); biopolímeros produzidos a partir da fermentação microbiana: poli(hidroxiálconoato)(PHA) e poli(hidroxi butirato)(PHB) e os polímeros quimicamente sintetizados utilizando monômeros obtidos a partir de recursos fósseis (policaprolactona).

A formação e produção dos polímeros naturais ocorre durante o ciclo de crescimento de organismos vivos. Campos, 2010 relata que a síntese desses polímeros comumente implica em reações catalisadas por enzimas e reações de desenvolvimento de cadeias a partir de monômeros ativados, originado dentro das células por processos metabólicos complexos. Estes polímeros vêm se destacando pelo constante uso biomédico, como fixadores em cirurgias (suturas, clips, pinos para ossos), na fabricação de cápsulas para liberação controlada de fármacos, e em embalagens de produtos de higiene pessoal, fraldas descartáveis, sacolas. Por ser um material sintetizado por bactérias, o PHB possui uma estrutura altamente regular tornando-o altamente cristalino e quebradiço com temperatura de fusão entre 170 – 200°C (Quental et al, 2010).

A produção em grande escala do PHB ocorre por um processo de fermentação bacteriana, sendo um processo relativamente oneroso (Chiellini e Solaro, 1996). Segundo Machado et al, 2010, o PHB é um poliéster semicristalino, com grande potencial como polímero biodegradável de alto consumo, e a sua degradação ocorre por erosão da superfície. Pachekoski et

al 2014 relatam que bactérias como a *Alcaligenes eutrophus* produzem até 90% do seu peso seco de PHB, com cristalinidade superior a 80% e massa molar em torno de 400.000 g/mol.

### **2.3 POLI(HIDROXIALCANOATOS) – PHAs**

Os poli(hidroxicanoatos (PHAs) pertencem a família de poliéster de ácidos hidroxialcanóicos biodegradável de origem natural, produzido por diversos microrganismos na forma de grânulos intracelulares (Serafim, Lemos & Reis, 2000). Segundo Pradella 2006, esses polímeros são biocompatíveis, tornando-os uma alternativa em substituição aos plásticos convencionais derivados do petróleo. Por serem usados em várias áreas de aplicações colaboram para a conservação e preservação do meio ambiente (Chen et al., 2002; Brauzaud & Broumaud, 2007; Singh & Sharma, 2008; Squio & Aragão, 2004). Produção microbiana de polihidroxicanoato e seus copolímeros jornal internacional de macromoléculas biológica.

Os PHAs possuem importância significativa quando comparados a outros polímeros biodegradáveis, uma vez que quando degradados não requerem exigências ambientais aplicadas, podem ser dispostos em aterros sanitários e biodegradados sob condições anaeróbias ou aeróbias, tendo como produto final CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e componentes celulares, bem como outros resíduos produzidos por esses microrganismos (Tokiwa & Calabia, 2004). Também quando misturados a matéria orgânica podem ser reaproveitados como fertilizantes, e ainda viabilizar a possibilidade de reciclagem (Bucci, 2003).

As vias biossintéticas para obtenção dos PHAs estão divididas em três:

- ✓ Polimerização por abertura de anel da  $\beta$ -butirolactona racêmica (via sintética) (Muller & Seebach, 1993).
- ✓ Fermentação de fontes renováveis e não renováveis por microrganismos.
- ✓ Produção por plantas geneticamente modificadas (Suriyamongkol et al., 2007).

A síntese de PHAs por bactérias Gram-positivas e Gram-negativas encontradas na natureza (Byron, 1987) pode ocorrer em conformidade com o substrato de carbono e também do metabolismo do microrganismo utilizado, resultando assim na aquisição de diferentes tipos de monômeros, de polímeros e copolímeros (Bordes, Pollet & Avérous, 2009). Esses biopolímeros não possuem efeitos prejudiciais ou desfavoráveis sobre os sistemas biológicos, e segundo Marjadi & Dharaiya, 2014 e Sukan, Roy, & Keshavarz, 2015 as bactérias que dão origem aos biopolímeros são produzidos quer por resultados do seu mecanismo de defesa quer como material de armazenamento. Os principais PHAs produzidos industrialmente e mais conhecidos são o poli(3-hidroxi-butirato)(PHB), poli (3-hidroxi-valerato)(PHV) e poli (hidroxi-butirato-co-valerato) (PHB-V), conhecido comercialmente como biopol (Squio & Aragão, 2004).

## **2.4 PHB**

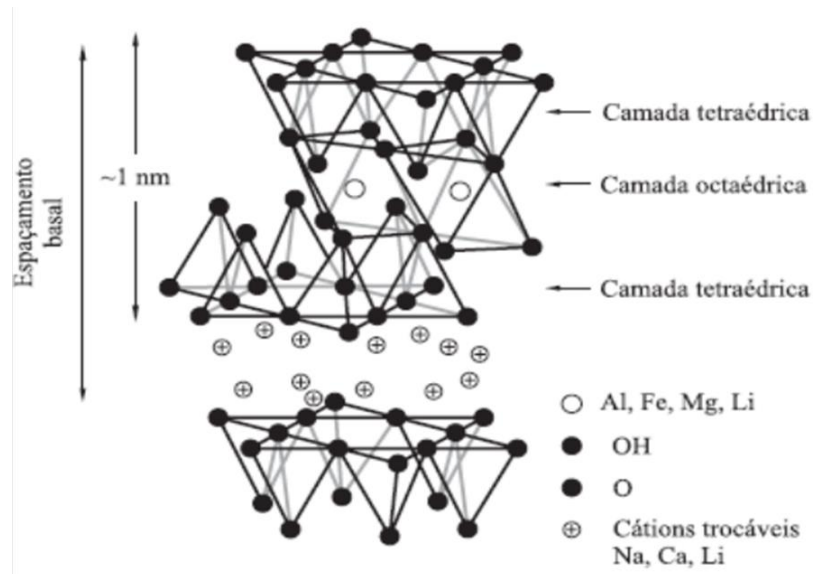
Pertencente à família dos PHAs, de cadeia curta, contendo monômeros de 4 a 5 átomos de carbono, o poli – 3- hidroxi-butirato (PHB), foi o primeiro PHA descoberto e identificado pelo cientista francês Maurice Lemoigne em 1926 ao estudar cultura de bactérias *Bacillus megaterium*. Ele

observou grânulos intracelulares insolúveis no fluido citoplasmático inerentes aos lipídeos, conhecido como poliéster alifático (com um grupo aquila  $R = CH_3$ ) que segundo Braunneg, Lefebvre & Genser 1998 por ser composto por unidades repetidas de 3 - hidroxibutirato (3HB), possui uma longa molécula com uma alta massa molar, que varia em torno de 10.000 a 3.000 g mol<sup>-1</sup>, apresenta alta temperatura de fusão (175°C), instabilidade térmica, fragilidade, e hidrofobicidade (Barud et al., 2011).

## 2.5 ARGILOMINERAIS

Os minerais que constituem as argilas são denominados de argilominerais, que são quimicamente compostos por silicatos hidratados de alumínio e ferro. Segundo a Associação Internacional Para Estudo de Argilas (AIPEA), os argilominerais foram definidos, como minerais que pertencem à família dos filossilicatos cuja estrutura é composta por duas unidades estruturais. Santos, 1989 citam que os argilominerais do grupo esmectita (montmorilonita, beidelita, nontronita, volconscoíta, saponita, sauconita, hectorita) são compostos por duas lamelas de silicato tetraédricas ( $SiO_2$ ), com uma lamela de óxido de alumínio central octaédrica ( $Al_2O_3$ ), unidas entre si por átomos de oxigênios comuns as lamelas, conforme ilustra a Figura 1, com estrutura dos filossilicatos de fórmula química geral  $M_x(Al_4 - XMg_x) Si_8O_{20}(OH)_4$ , sendo o "M" um cátion trocável (Santos, 1989; Utrack, 1999; Pavlidou & Papaspyrides, 2008).

Figura 2 - Estrutura dos filossilicatos 2:1 identificando suas camadas tetraedricas e sua camada octaédrica com cátions em sua galeria



Os argilominerais são classificados em diferentes grupos de acordo com similaridades presentes na sua composição química e na sua estrutura cristalina e estas por sua vez são classificadas em dois tipos: Estrutura 1:1 composta pelos grupos da caulinita, das serpentinas, dos argilominerais ferríferos (Coelho & Santos, 2004). A estrutura 2:1 presente na maioria dos silicatos lamelares comumente utilizados em bionanocompósitos consiste de camadas bidimensionais com uma folha de octaedros de alumínio ou magnésio localizada entre duas camadas de tetraedros de silício, e os íons de oxigênio da camada de tetraedros pertencem também a camada de octaedros. São compostas pelos grupos do talco, pirifilitas, das micas, esmectitas, das vermiculitas, das cloritas e atapulgita (Coelho & Santos, 2004).

A argila montmorililita é uma das mais utilizadas como carga de reforço, pela sua origem natural, alta capacidade de inchamento que pode chegar a 20 vezes do seu volume inicial em contato com água, e a capacidade de troca de cátions (CTC).



Segundo Santos, 1989 a composição química e a fórmula da célula unitária da montmorilonita teoricamente é  $(Al_3, 33Mg_{0,67})Si_8O_{20}(OH)_4, Mt_{1,0,67}$ , onde “M” é um cátion monovalente que balanceia a carga negativa e é chamado cátion trocável, podendo ser substituído reversivelmente por outros cátions.

A síntese de novos materiais com desempenho e propriedades melhoradas define a aplicação da montmorilonita para produção de nanocompósitos.

As argilas são utilizadas como carga em matriz polimérica, com inúmeras vantagens como por exemplo, resistência das partículas a solvente, boa plasticidade, resistência térmica e uma boa delaminação. Os materiais inorgânicos comumente não possuem uma boa interação com polímeros orgânicos, exigindo a necessidade de compatibilização entre os componentes de forma para que ocorra uma boa interação e alcançar boa dispersão. Para a compatibilização são necessários tratamentos de superfícies na argila como a organofilização ou a utilização de agentes compatibilizantes polares.

## **2.6 POLIPROPILENO GRAFTIZADO COM ANIDRIDO MALEICO - PP-G-MA**

Segundo Markaham, 1990; Nakason, Saiwari & Kaesaman, 2006, o agente compatibilizante é uma molécula orgânica que impreterivelmente deverá atuar na região da interface, isto é, entre o polímero e a argila. As cadeias do compatibilizante habitualmente possui uma estrutura em bloco ou grafitizada, sendo que uma parte compatível conjuntamente com a matriz polimérica e a outra com a carga utilizada.

Os compatibilizantes mais utilizados são: os silanos, alquilmaleatos, ácido acrílico, maleato de etila, acetato de vinila, metacrilato de glicidila, anidrido maleico, aminas e clorosulfonados. Destes agentes o mais utilizado em matrizes de PHB, polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP-g-M), por ter efeito de diminuir a tensão interfacial e melhorar a adesão entre a matriz e carga (Kotek, et al., 2005; Osman Rupp & Suter, 2005; Cui & Paul, 2007; Toro, et al., 2007). A Figura 2 ilustra a estrutura química do anidrido maleico.

Segundo Souza, Pessan & Rodolfo, 2006 o anidrido maleico é o monômero mais utilizado na funcionalização do PP, por diminuir a tensão interfacial melhorando a adesão entre as fases e a dispersão das partículas devido as duplas ligações. Os agentes compatibilizantes permitem uma maior adesão entre fases, seja de um sistema compósito ou uma blenda polimérica, de forma que ocorra a transferência de carga entre as fases (Hamielec, Gloor & Zhu, 1991).

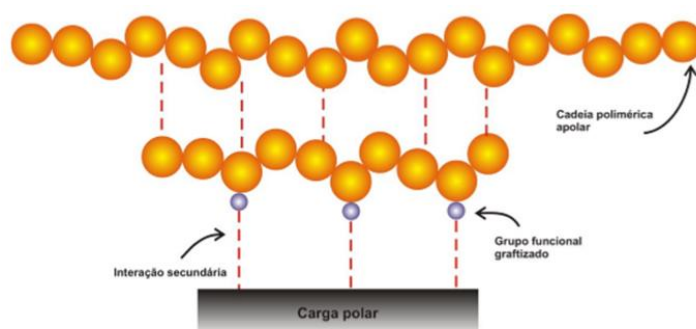
O PP-g-MA normalmente é preparado em estado fundido por modificação química por mecanismo radicalar. Devido à natureza inerte da estrutura do PP e do baixo controle da reação de radical livre, a grafitização de MA envolve também reações secundárias, como cisão- $\beta$ , transferência de cadeia e acoplamento (Krey, 2002).

Figura 3 - Anidrido maleico



A interação polímero / argila está proporcionalmente ligada a região interfacial entre eles, possibilitando assim uma transferência satisfatória ou não de tensão da matriz para a carga. A interação química do compatibilizante com as superfícies do polímero e da argila garantirá propriedades mecânicas ao bionanocompósito. Um esquema de funcionamento da interação induzida pelos agentes compatibilizantes é apresentado na Figura 3.

Figura 4 - Esquema de funcionamento da interação induzida pelos agentes compatibilizantes (Hamielec, Gloor, Zhu, 1991)



## 2.7 NANOCOMPÓSITOS

O interesse pelos bionanocompósitos tem crescido acentuadamente, uma vez que estes compostos tendem a apresentar melhores propriedades quando comparados com os compósitos convencionais, tendo um dos constituintes dimensões nanométricas (Moraes, Botan & Lona, 2014).

Para Rodrigues et al, 2007, os nanocompósitos polímero/argila tiveram maior importância de aplicação industrial a partir do desenvolvimento por um grupo de pesquisadores da Toyota. Eles obtiveram nanocompósitos de nylon-6/argila organofílica por meio do processo de polimerização in situ da  $\epsilon$ -

caprolactona. O resultado foi uma significativa melhoria nas propriedades quando comparadas às do polímero puro. Posteriormente, a empresa patenteou o processo de fabricação de nanocompósitos, e em 1995 se tornou a primeira empresa a utilizar comercialmente nanocompósitos em peças de carro (Alexandre e Dubois, 2000).

Os nanocompósitos poliméricos podem ser considerados como uma classe de compósitos caracterizados por conter pequenas quantidades, em geral abaixo de 5% em massa, de nanopartículas de reforço (Rodolfo Junior, Nunes & Ormanti, 2006). A estrutura do nanocompósito pode ser definida de três formas básicas: aglomerada ou de fase separada, caracterizada por ser semelhante a um compósito convencional; a estrutura intercalada, ou seja, separadas por cadeias poliméricas, porém com uma ordem estrutural possibilitando que o nanocompósito adquira propriedades superiores a um compósito convencional, a estrutura delaminada ou esfoliada, onde as camadas estruturais estão totalmente desorientadas na matriz, aumentando as interações polímero-argila e trazendo melhorias significativas nas propriedades físicas e mecânicas do compósito (Guimarães et al, 2006).

A nanotecnologia empregada hoje para a formação e obtenção de novos materiais como os bionanocompósitos, vem aumentando muito entre a comunidade acadêmica, o comércio e as indústrias em todo o mundo (Hamada, Fujihara & Harada, 2000). A formação de bionanocompósitos de polímero/argila tem se tornado viável, visto que este material possui uma maior estabilidade térmica e mecânica, melhor propriedade de barreira e de gases, favorecendo assim em sua produção e maior utilização.

Vários pesquisadores reportam a utilização de nanopartículas inorgânicas como aditivos para melhorar a funcionalidade dos polímeros (Giannelis, 1996, Ray e Okamoto, 2003, Bisway e Ray, 2001 e Lebaron, Wang & Pinnavaia, 1999). As argilas organicamente modificadas (argilas organofílicas), são largamente utilizadas para criação de nanocompósitos pelas suas significativas mudanças em suas propriedades como melhoria na estabilidade térmica e ambiental, e da taxa de biodegradação para os polímeros biodegradáveis (Ray e Okamoto, 2003).

Um bionanocompósito é conseguido pela incorporação de nanocargas aos biopolímeros, tendo como resultado melhoria nas propriedades com a conservação da biodegradabilidade, sem a produção de resíduos tóxicos ao meio ambiente. Estes materiais possuem aplicações diversas e a curto prazo como na agricultura, embalagens e em objetos de higiene, bem como em aplicações biomédicas (Bordes, Pollet & Avérous, 2009).

A obtenção de bionanocompósitos (nanocompósitos) de polímero/argila pode ser realizada através de três formas:

- A polimerização in situ, a argila organofílica é inchada com o líquido do monômero de tal forma que a reação ocorra entre as camadas da argila, e a esfoliação completa ocorre favoravelmente. Esta foi a primeira estratégia usada para produzir bionanocompósitos de polímero/argila.
- No método de dispersão por solução, tanto a argila organofílica como o polímero são dissolvidos em um solvente orgânico polar como, por exemplo: água, clorofórmio ou tolueno. Esta técnica sofre limitação pela utilização de grandes quantidades de solventes.

- O processo de intercalação no estado fundido, constitui-se na mistura da argila organofílica com a matriz polimérica em temperatura acima do seu ponto de fusão, as cadeias poliméricas se difundem entre as camadas de silicato da argila.

Para que ocorra a formação de um bionanocompósito, é necessário uma interação forte entre o polímero e a argila, para que haja a existência de uma das fases orgânica e inorgânica em escala nanométrica (Pavlidou & Papaspyrides 2008).

## **2.8 BIODEGRADAÇÃO**

O termo biodegradação é definido como um processo natural onde os compostos orgânicos, em contato com o meio ambiente, são decompostos através de ciclos elementares como dióxido de carbono, água, metano, compostos inorgânicos ou biomassa, tendo como mecanismo preponderante de decomposição a ação enzimática (Chandra & Rustigi, 1998; Tudorachi, et al. 2000; De Paoli, 2008).

A biodegradação é um procedimento degradativo que ocorre através de atividade biológica caracterizada como um processo irreversível quanto à estrutura do material e é evidenciada pela perda de propriedades físicas como: integridade, massa molar e deformações estruturais e mecânicas (Krzan et al., 2006). Segundo Assis 2009 a biodegradação de polímeros biodegradáveis só ocorrerá quando os polímeros estiverem em ambientes biologicamente ativos e terão como agentes biológicos decorrentes desse processo as bactérias, fungos e suas enzimas, que utilizam o polímero como alimento, eliminando vestígios de resíduo perigoso ou tóxico para o meio ambiente.

Conforme Chandra & Rustgi, 1998, a biodegradação é um processo natural pelo qual os compostos orgânicos no meio ambiente são convertidos em compostos simples, mineralizados e redistribuídos através dos ciclos do carbono, nitrogênio e enxofre. Este processo poderá ocorrer somente na biosfera, tendo como principais responsáveis pela biodegradação os microrganismos.

Para Franchetti & Marconato, 2006 a biodegradação é um processo que consiste na modificação física ou química, causada pela ação de microrganismos, sob certas condições de calor, umidade, luz, oxigênio e nutrientes orgânicos e minerais adequados.

Como alternativa para gerenciar ou ajudar a diminuir a quantidade de resíduos plásticos, a biodegradação é uma das alternativas que tem sido proposta (Rosa et al, 2002). Uma das etapas mais importante na biodegradação dos polímeros é a adesão e colonização microbiana sobre a superfície do material (Flemming, 1998), estando estes microrganismos distribuídos nos ecossistemas e são responsáveis pela manutenção dos ciclos biogeoquímicos, uma vez que degradam a matéria orgânica (Faria & Martins-Franchetti, 2010).

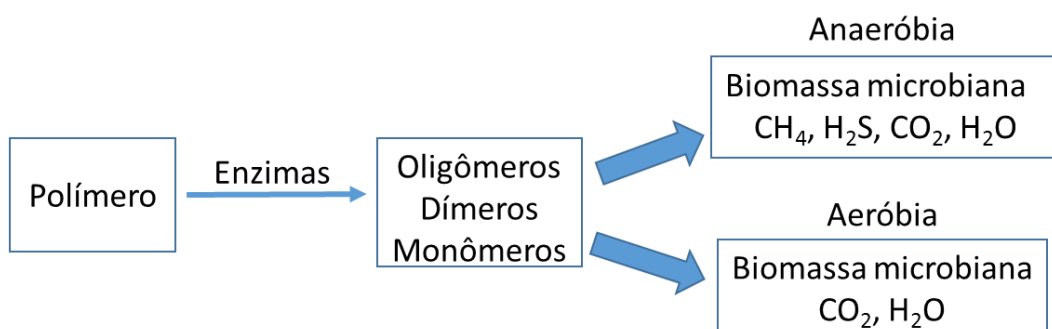
Chandra & Rustgi, 1998 reportam que para um polímero sintético ser degradável por catálise enzimática, a cadeia polimérica tem de ser satisfatoriamente flexível para que possa se ajustar ao sítio ativo de enzima. Isto possivelmente pode explicar “porque” que os poliésteres alifáticos flexíveis são facilmente degradados por “sistemas biológicos”. Segundo Lotto, et al 2004 a propriedade de maior interesse no PHB é a sua biodegradabilidade, pelo fato

de ser produzido por bactérias pode ser totalmente decomposto em dióxido de carbono e água, pela ação de microrganismo como bactérias e fungos.

Para que ocorra a biodegradação de um material é necessário que haja condições necessárias e favoráveis de temperatura, umidade, PH e disponibilidade de oxigênio, para a atuação dos microrganismos, estes por sua vez fazem uso de enzimas para quebrar algumas ligações químicas da cadeia principal do polímero (Bastioli, 2005, De Paoli, 2008).

A Figura 5 mostra o processo de biodegradação de um polímero, pela ação da enzima despolimease, em condições aeróbias e anaeróbias.

Figura 5 - Esquemática de biodegradação de um polímero em condições aeróbias e anaeróbias (Gu, 2003).



A biodegradação ocorre por um processo natural e irreversível, e tem como resultado final o retorno desse processo aos ciclos essenciais da natureza como o ciclo do carbono, do enxofre e do nitrogênio. Sendo que esse processo pode ocorrer na presença de oxigênio (aeróbica) ou na ausência de oxigênio (anaeróbica), conforme representado abaixo pelas Equações 1.1 e 1.2 (Costa, 2012; Koizumi, et al, 1995).

Equação 1.1:Biodegração Aeróbica	Equação 1.2:Biodegradação Anaeróbica
$C. \text{ polímero} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + C$	$C. \text{ polímero} \rightarrow CO_2 + CH_3 + CH_4 + H_2O + C$
resíduo (1)	resíduo (2)



Os materiais poliméricos ao serem degradados sofrem mudanças perceptíveis nas suas propriedades físicas, como descoloração, fragilidade e fragmentação em etapas que correspondem ao processo de hidrólise e oxidação biológica (Krzan et al., 2006; Stevens, 2001; Lucas et al., 2008). Pode-se perceber também mudanças nas propriedades térmicas, mecânicas, cristalinidade e outros (Singh & Sharma, 2008). Este processo pode ser bem compreendido quando se conhece melhor a natureza e o meio em que este pode ser descartado (Scott, 1999).

Vários estudos revelam que a biodegradação do PHB tem sido estudada em diversos ambientes desde aterros, solo, rios, lagos, água do mar, espaço aéreo e no interior de aviões, como exemplo o Air bus, A-380, onde a maioria dos artigos é feita de plástico, dentre outros (Mergaert et al., 1995). Estudo como o de Sudesh, Abe & Doi, 2000, que avaliaram a degradação em solo simulado, constatou que o mecanismo de degradação do PHB ocorreu por meio das enzimas extracelulares secretadas por microrganismos do solo que hidrolisavam o PHB em monômeros e oligômeros solúveis em água. Esses microrganismos alimentavam-se também dos nutrientes resultantes. Pode-se ainda citar outros trabalhos que estudaram e analisaram a biodegradação de sistemas contendo PHB: Casarim et al. 2013 estudaram o comportamento biodegradativo em solo compostado de blendas de PHB/PP; Sadi, 2010 analisou a biodegradação de blendas de PP/PHB com diferentes compatibilizantes; Faria 2009, analisou também a biodegradação da blenda de PP / PHB por microrganismos do Rio Atibaia e efluente bruto de refinaria de petróleo.

### 3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alexandre, M. & Dubois, P. (2000) Polymer-Layered silicate nanocompósitos: Preparation, properties and use of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, 28.

Assis, E. C. (2009). Embalagens alimentícias produzidas em polihidroxido butirato (PHB), como alternativa ao gerenciamento dos resíduos sólidos urbanos. 2009, 96f, Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnólogo em Produção) – Faculdade de Tecnologia da Zona Leste, São Paulo, 2009.

Barud, H. S., Souza, J. L., Santos, D. B., Crespi, M. S., Ribeiro, C. A., Messaddeq, Y., Ribeiro, S. J. L., (2011). Bacterial cellulose/poly(3-hydroxybutyrate) composite membranes. **Carbohydrate Polymers**, 83, 1279–1284.

Bastioli, C. (2005). Handbook of biodegradable polymer. **Smither rapra publishing**, 534.

Bisway, M., Ray. S. R (2001). Recent progress in synthesis and evaluation of polymer montmoillonite nanocompósitos. **Advanced Polymer Science**, 155, 167-221.

Bordes, P; Pollet, E & Avérous, L. (2009). Nano-Biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems. **Progress in polymer science**, 34, 125-155.

Braunegg G., Lefebvre G. & Genser K.F. Polyhydroxyalkanoates, biopolyesters from renewable resources: Physiological and engineering aspects. **Journal of Biotechnology**, 65, 127-161.

Bruzaud, S.; Bourmaud, A. (2007). Thermal degradation and (nano) mechanical behavior of layered silicate reinforced poly (3-hidroxibutirato-co-valerate) nanocomposites. *Polymer Testing*. 26, 5, 652-659.

Bucci, D. Z. Avaliação de Embalagens de PHB (Poli ácido 3 – hidroxibutírico) para alimentos. (2003). Dissertação de Mestrado em Engenharia de Produção. Universidade Federal de Santa Catarina.

Byron, D. (1987). Polymer synthesis by microorganisms: technology and economics. **Trends in Biotechnology**, 5, 246-250.

Bucci, D. Z. Avaliação de Embalagens de PHB (Poli ácido 3 – hidroxibutírico) para alimentos. (2003). Dissertação de Mestrado em Engenharia de Produção. Universidade Federal de Santa Catarina.

Campos S.M. (2010). O plástico que vem da cana. Disponível em: <http://www.usp.br/jurusp>.

Canevarolo, J. S. V. (2010) Ciências dos polímeros. Editora Artliber.

Casarim, S.A., Agnelli, J.A.M., Malmonge, S.M., Rosario, F.(2013). Blendas PHB/copolíesters biodegradáveis – biodegradação em solo. **Polímeros**, 23, 115-122.

Chen, G. X., Hao, G. J., Guo, T., Zhang, B. H. (2002). Structure and mechanical properties of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)(PHBV)/clay nanocomposites. **Journal of Material Science Letters**, 21, 20, 1587-1589.

Coelho, A. & Santos, P. Argila especiais: o que são caracterização e propriedades. **Química nova**, 30, 146-152.

Costa, C. S. (2012) Avaliação da biodegradação de compósitos de poli (3-hidroxibutirato)/nanopartículas obtidas a partir de farelo de milho. Projeto de Graduação. Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Coutinho, H. D. M. (2004). A importância e as vantagens do polihidroxibutirato (plástico biodegradável). **Holos**, 38, 76-80.

Cui, L. & Paul, D. R. (2007). Evaluation of amine functionalized polypropylenes as compatibilizers for polypropylene nanocomposites. **Polymer**, 48, 1632-1640.

D' Amico, D. A., Manfredi, L. B & Cyras, V.P. (2012). Crystallization behavior of poly(3-hydroxybutyrate) nanocomposites based on modified clays: Effect of organic modifiers. **Thermochimica Acta**, 544, 47-53.

De Paoli, M. A. (2008). Degradação e estabilização de polímeros. São Paulo: Editora Artliber.

Faria, A. U. & Martins – Franchetti, S. M. (2010). Biodegradação de filmes de propileno (PP), poli (30 Hidroxibutirato) (PHB) e blendas de PP/PHB por microrganismos das águas do rio Atibaia. **Polímeros**, 20, 141–147.

Franchetti, S. M. M. & Marconato, J. C. (2006). Polímeros biodegradáveis: uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química nova**, 29, 811-816.

Flemming, H. C. (1998). Relevance of biofilms for the biodeterioration of surfaces of polymeric materials. **Polym. Degrad. Stabil.**, 59, 309-315.

Formolo, M. C., Duarte, M. A. T., Schneider, A. L. S., Furlan, S. A., Pezzin, A. P. T. (2003). Polihidroxial conoatos: biopoliesteres produzidos a partir de fontes renováveis. **Revista Saúde e Ambiente**, 4, 14-21.

Fu, X. S. Q. (2001). Polymer–clay nanocomposites: exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene. **Polymer**, 42, 807 – 813.

Giannelis, E. P. (1996). Polymer Layered silicate nanocompósitos. **Advanced materials**, 8, 9-35.

Gu, Ji-Dong. (2003). Deterioração microbiológica e degradação de material

polimérico sintético: Avanços recente na pesquisa. Elsevier, v. 52, p. 69-91.

Guimarães, T. R.; Morales, A. R.; Paiva, L. B. (2006). Nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita: Caracterização estrutural, morfológica e de opacidade; in: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência.

Hamada, H., Fujihara, K. & Harada, A. (2000).The influence of sizing conditions on bending properties of continuous glass fiber reinforced polypropylene composites. **Composites Parte A: Applied Science and Manufacturing**, 31, 979–990.

Hamielec, A. E.; Gloor, P. E. & Zhu, S. (1991).Kinetics of, free radical modification of polyolefins in extruders – chain scission, crosslinking and grafting.**The Canadian Journal of Chemical Engineering**, 69, 611-618.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, IBGE. (2011). Companhia de Desenvolvimento do Vale de São Francisco e do Parnaíba – Portal Brasil.

Kotek, J.; Kelnar, I.; Studenovský, M.; Baldrian, J. (2005). Chlorosulfonated polypropylene: preparation and its application as a coupling agent in polypropylene-clay nanocompósitos. *Polymer*. 47, 4876-4881.

Krzan, A., Hemjinda, S., Miertus, S., Corti, A., Chiellini, E., (2006). Standardization and certification in the área of environmentally degradable.Plastics. **Polymer degradation and stability**, 91, 2819-2833.

Krey, P. F. (2002). Obtenção de polipropileno modificado com metacrilato de glicidila e anidrido maleico e sua aplicação na compatibilização de blendas de polipropileno/poli (Tereftalato de etileno). Porto Alegre, 2002, 26-27p. Dissertação de Mestrado (mestrado em química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Koizumi, F.; Abe, H. & Doi, Y.; J. (1995). **Journal of Macromolecular Science -Pure and Applied Chemistry.Part A: V. 32, p. 759.**

Lebaron, P. C., Wang, Z. & Pinnavaia, T. J. (1999). Polymer-Layered Silicat Nanocompósitos: Anoverview. **Applied. Clay Science**, 15, 11-29.

Lotto, N. T., Calil, M. R., Guedes, C. G. F., Rosa, D. S., (2004).The effect of temperature on the biodegradation test.*Materials science engineering*, 24, 659-662.

Lucas, N., Bienaime, C. Belloy, C., Queneudec, M., Silvestre, F., Nava-Saucedo, J. E., (2008).**Polymer Biodegradation: Mechanisms and Estimation.**

Machado, A. R. T., Martins, P. F. Q, Fonseca, E. M. B., Reis, K. C. (2010). Compósitos biodegradáveis a base de polihidroxibutirato-hidroxicvalerato (PHB-HV) reforçados com resíduos do beneficiamento do café. **Revista matéria**, 15, 400-404.

Mano, E. B. & Mendes, L. C. Introdução a polímeros, 2ª ed. Editora Edgard Blücher LTDA, São Paulo, 1999.

Marjadi, D. & Dharaiya, N. (2014). Recovery and Characterization of Poly (3-Hydroxybutyric Acid) Synthesized in Staphylococcus epidermidis. **International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences**, 3, 350-360.

Mergaert, J., Webb, A., Anderson, C., Wouters, A., Swings, J., (1995) Microbial degradation of poly (3-hydroxybutyrate) and poly (4-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) in natura waters. **Canadian Journal Microbiology**, 41, 154-159.

Moraes, S., B., Botan, R. & Lona, L. M. F. (2014). Síntese e caracterização nanocompósitos de poliestireno/ hidroxissal/ lamelar. **Quim. Nova**, 37, 18-21.

Muller, H. M. & Seebach, D. (1993). Poly(hydroxyalkanoates): A Fifth Class of Physiologically Important Organic Biopolymers. **Angewandte Chemie**, 32, 477-502.

Nakason, C., Saiwari, S. & Kaesaman, A. (2006). Rheological properties of maleated natural rubber/polypropylene blends with phenolic modified polypropylene and polypropylene-g-maleic anhydride compatibilizers. **Polymer Testing**. 25, 413-423.



Osman, M. A., Rupp, J. E. P. & Suter, U. W. (2005). Effect of non-ionic surfactants on the exfoliation and properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites. **Polymer**. 46, 8202-8209.

Pavlidou, S. & Papaspyrides, C. D. A. (2008). Review on Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, 33, 1119-1198.

Piatti, Tânia Maria & Rodrigues, Reinaldo Augusto (2005). Plásticos: Características, usos, produção e impactos ambientais, Maceió: EDUFAL.

Pradella, J. G. C. (2006). Biopolímeros e Intermediários Químicos. Relatório Técnico nº 84 396-205. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, São Paulo, 119 p.

Quental, A. C., Carvalho, F. P., Tada, E. S., Felisberti, M. I. (2010). Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. **Química nova**, 33, 438-446.

Ray, S. S. & Okamoto, M. (2009), Polymer/Layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. *Progress in polymer science*, vol. 28.P. 1539-1641, 2003.

Rhim, J. W., Park, H. M. & Ha, C., S. (2013). Bionanocomposites for food packaging applications. **Progress in polymer science**, 38, 1629-1652.

Rodolfo Junior, A.; Nunes L. R. & Ormanti, W. (2006), Tecnologia do PVC. 2ª ed. Editora Pro-editores. São Paulo.

Rodrigues, A. W., Brasileiro, M. I., Araújo, W. D., Araújo, E. M., Neves, G. A., Melo, T. J. A. (2007). Desenvolvimento de nanocompositos polipropileno/argila betonítica brasileira: I tratamento da argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 17, 3, 219-227.

Rosa, D. S., Chui, Q. S. H., Pantano Filho, R., Agnelli, J.A.M. (2002). Avaliação da biodegradação de poli beta (hidroxibutirato), poli beta (hidroxibutirato-covalenato) e poli épsilon (Caprolactona) em solo compostado. **Polímeros**, 12, 311-317.

Sadi, R. K. (2010). Estudo de compatibilização e da degradação de blendas polipropileno/poli (3-hidroxibutirato) (PP-PHB). Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Santos, S. P. (1989) Ciência e Tecnologia de Argilas. Ed. Edgard Blucher, São Paulo, 1.

Scott, G. (1999). Polymers and the environment, RSC paperbacks, The Royal Society of Chemistry, UK.

Serafim, L. S., Lemos, P. C. & Reis, M. A. M. (2000). Produção de bioplásticos por culturas microbianas mistas. **Biotecnologia Microbiana**, 1, 16-21.

Singh, B. & Sharma, N. (2008). Mechanistic Implications of Plastic Degradation. **Polymer Degradation and Stability**, 93, 561-584.

Sorrentino, A., Gorrasi, G. & Vittoria, V. (2007). Potential Perspectives of Bio-Nanocomposites for Food Packaging Applications. **Trends in Food Science and Technology**, 18, 84-95.

Souza, M. A., Pessan, L. A. & Rodolfo, A. (2006). Bionanocompósitos de poli (cloreto de vinila) (pvc)/argilas organofílicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 16, 257-262.

Squio, C. R. & Aragão, G. M. F. (2004). Estratégias de cultivo para produção dos plásticos biodegradáveis poli(3-Hidroxi-butirato) e poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) por bactérias. **Química nova**, 27, 4.

Stevens, E.S. (2001). Green Plastics. Princeton, NJ: Princeton University Press.

Sudesh, K., Abe, E. H. & Doi, Y. (2000). Synthesis, Structure and properties of polyhydroxyalkanoates: Biological Polyesters. **Progress in Polymer Science**, 25, 10, 1503-1555.

Sukan, A., Roy, I. & Keshavarz, T. (2015). Dual production of biopolymers from bacteria. **Carbohydrate Polymers**, 126, 47-51.

Suriyamongkol, P., Weselake, R., Narine, S., Moloney, M., Shah, S. (2007). Biotechnological approaches for the production of polyhydroxyalcanoates in microorganisms and plants – a review. **Biotechnology Advances**, 25, 148-175.

Tokiwa, Y. & Calabia, B. (2004). Degradation of Microbial Polyesters. **Biotechnology Letters**, 26, 1181-1189.

Toro, P., Quijada, R., Peralta, R., Yazdani-Pedram, M. (2007). Influence of grafted polypropylene on the mechanical properties of mineral-filled polypropylene composites. **J. Applied Polymer Science**, 103, 2343-2350.

Tudorachi, N.; Cascavel, C. N.; Rusu, N.; Pruteanu, M.; (2000). Testing of biodegradable polyvinyl alcohol and starch mixtures as biodegradable polymeric materials polymer. **Testing**, 19, 785-799.

Viana, M. B. (2010). Sacolas plásticas: aspectos controversos de seu uso e iniciativas legislativas. Brasília, 3-6

Utrack, L. A. (1999). Polymer blends handbook. In: Pospisil, J. Degradation and aging of polymers blends. Thermomechanical and thermal degradation. **Polym. Degrad. Stabil**, 65, 405-414.

## **CAPÍTULO II**

### **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIONANOCOMPÓSITOS DE PHB /MONTMORILONITA**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIONANOCOMPÓSITOS DE PHB  
/MONTMORILONITA**

*Avilnete Belem de Souza Mesquita<sup>1\*</sup>, Josie Haydée Lima Ferreira<sup>2</sup>, Tatianny  
Soares Alves<sup>3</sup>.*

<sup>1</sup>Universidade Federal do Piauí – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos  
Materiais. Campus Universitário Ministro Petrônio Portella. Teresina-PI.

<sup>2</sup>Universidade Federal do Piauí – Departamento de Parasitologia e  
Microbiologia. Campus Universitário Ministro Petrônio Portella. Teresina-PI.

<sup>3</sup>Universidade Federal do Piauí – Curso de Graduação em Engenharia de  
Materiais/CT e Programa de de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

Campus Universitário Ministro Petrônio Portella. Teresina-PI.

[\\*avilnete@yahoo.com.br](mailto:*avilnete@yahoo.com.br)

## RESUMO

Nas últimas décadas a nanotecnologia vem merecendo destaque e atenção especial pela sua eficácia em melhoria de novos materiais, seu crescimento amplitude de pesquisa, de conhecimento e de desenvolvimento tanto no meio acadêmico, como no meio industrial tem havido um interesse constante. Além de sua vasta aplicabilidade em todas as áreas e em todos os campos da tecnologia e do comércio, destacando-se na medicina, utensílios domésticos, na veterinária, suportes para componentes elétricos, embalagens para alimentos, de tintas a peças para aeronaves, implantes em substituição de peças ósseas dentre outros. Nesse contexto surge uma nova família de materiais conhecida como nanocompósitos, materiais obtidos a partir de recursos naturais renováveis, que se degradam na natureza e dentre estes o polihidroxiбутirato (PHB) secretado por bactérias é o mais estudado, quanto a durabilidade e degradabilidade quando descartado no meio ambiente, para isso as propriedades do PHB podem ser melhoradas através da adição de nanocargas inorgânicas como a argila montmorilonita, onde o tipo morfológico formado influencia diretamente nas propriedades do material. O presente estudo teve por objetivo preparar filmes, por meio do método de intercalação por fusão, à base de polímero biodegradável Poli (3-hidroxiбутirato) (PHB) com compatibilizante (PP-g-MA) na proporção de 2,5%, argila montmorilonita nas formas organofilizada e sódica natural nas proporções de 1% e 3%. Os filmes produzidos foram caracterizados por meio das técnicas de Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios-X (DRX) e Termogravimetria (TG). Os resultados de FTIR indicaram que as bandas relacionadas ao PHB não foram alteradas quando adicionados PP-g-MA e

argila. Quanto à técnica de DRX, observou-se que houve apenas uma pequena diferença em  $d_{001}$  das composições analisadas o que pode significar uma boa intercalação da argila na matriz de PHB com auxílio do compatibilizante e agente de modificação da argila, levando a uma intercalação do bionanocompósito com o aumento do teor de argila. Os resultados de TG indicaram que o PHB puro teve uma perda de 98% de sua massa, com à completa decomposição, e que os bionanocompósitos apresentaram temperaturas máximas de degradação próximas à matriz de PHB puro.

**PALAVRAS-CHAVE:** PHB, montmorilonita, bionanocompósitos, polímeros biodegradáveis.



## ABSTRACT

In the last decades nanotechnology has been deserving attention and special attention for its effectiveness in improving new materials, its expansion of research, knowledge and development in both academic and industrial environments has been a constant interest. In addition to its wide applicability in all areas and in all fields of technology and commerce, highlighting medicine, household appliances, veterinary, electrical components, food packaging, paint to aircraft parts, implants in Replacement of bone pieces among others. In this context, a new family of materials known as nanocomposites, materials obtained from renewable natural resources, are degraded in nature and among these polyhydroxybutyrate (PHB) secreted by bacteria is the most studied, as for durability and degradability when discarded in the For this the properties of the PHB can be improved through the addition of inorganic nanocargas like the montmorillonite clay, where the formed morphological type directly influences in the properties of the material. The aim of the present study was to prepare films using the poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) biodegradable polymer blend with compatibilizer (PP-g-MA) in the proportion of 2.5%, clay Montmorillonite in organophilized and natural sodium forms in proportions of 1% and 3%. The films produced were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray Diffraction (XRD) and Thermogravimetry (TG) techniques. The FTIR results indicated that the bands related to PHB were not altered when PP-g-MA and clay were added. As for the XRD technique, it was observed that there was only a small difference in d001 of the analyzed compositions which can mean a good intercalation of the clay in the PHB matrix with the aid of the

compatibilizer and clay modification agent, leading to a bionanocomposite intercalation With increasing clay content. The results of TG indicated that pure PHB had a loss of 98% of its mass with complete decomposition, and that the bionanocomposites presented maximum degradation temperatures close to the pure PHB matrix.

KEYWORDS: PHB, montmorillonite, bionanocomposites, biodegradable polymers.

## 1. INTRODUÇÃO

Desde os primórdios o homem tem buscado meios para sobreviver: lascava pedras, produzia seus armamentos para caça e pesca, retirava da natureza os elementos e produtos necessários a sua existência, e sempre procurava materiais para melhoria de vida. Dentre estes materiais estão os polímeros (termo criado pelo químico alemão J. Berzelius, em 1832, mas que só veio a ser usado na sua essência após 1922) (Rodrigues *et al.*, 2007), que a partir da década de 40 têm sido cada vez mais utilizados, sendo os mais consumidos: o polipropileno (PP), polietileno (PE), poliestireno (PS), policloreto de vinila (PVC) e politereftalato de etileno (PET), todos de fonte não renovável (petróleo) (Franchetti e Marconato, 2006).

O uso de materiais poliméricos nas últimas décadas tem se tornado crescente, percorrendo caminhos que antes pertenciam a outros tipos de materiais como: metais, vidro, madeira e papel (Alexandre e Dubois, 2000; Ray e Okamoto, 2003; Rodrigues *et al.*, 2007). Características como baixo custo de produção, facilidade de processamento, versatilidade, durabilidade, um bom balanço de propriedades mecânicas tornaram os polímeros materiais essenciais para a sociedade contemporânea.

Por possuir propriedades e características diversas, os polímeros estão em todos os setores da nossa vida: utilizados na medicina, utensílios domésticos, embalagens, garrafas, pneus, suportes para componentes elétricos, carcaças de eletroeletrônicos, revestimentos para automóveis, latas de conservas, tintas e cobertores, dentre outros (Coutinho *et al.*, 2004; Hage Junior, 1998). Segundo Rhim, Park e Há (2013), os polímeros possuem uma demanda de produção para embalagem de alimento estipulada em torno de 40

% e por serem limitados, os métodos de descartes e os problemas ambientais são eminentes. A Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM) divulgou em 2010 que foram consumidas 5,9 mil toneladas de plásticos no Brasil. Barra *et al.* (2003) e Shrivram (2001) relatam que o consumo de plásticos *per capita* no mundo é de 19 kg, sendo os Estados Unidos os maiores consumidores com 80 kg.

Ainda com a evolução das características e aplicações, esses materiais embora resistentes e com durabilidade estendida, demandam centenas de anos para se decomporem, originando em contrapartida inúmeros problemas, principalmente de natureza ambiental devido ao descarte inadequado, trazendo impacto no funcionamento dos ecossistemas, interferindo diretamente na saúde das pessoas e animais (Rosa e Pantano Filho, 2008; Fiori *et al.*, 2014). Quando os polímeros são descartados em meio aquático, se torna difícil removê-los, por falta de uma política pública de limpeza de córregos e rios (Faria e Franchetti, 2010).

Por conta desse consumo indiscriminado de materiais poliméricos, a qualidade dos sistemas aquáticos encontra-se comprometida pela poluição causada por dois tipos de resíduos: os orgânicos que normalmente tem origem animal ou vegetal e provêm dos excessos de esgotos domésticos lançados sem tratamento nos corpos hídricos e de diversos processos industriais ou agropecuários, e os resíduos inorgânicos que são originários das indústrias químicas e petroquímicas, que liberam substâncias altamente tóxicas para os microrganismos, plantas e animais, fazendo com que essa água se torne imprópria para o consumo humano (Rosa, Lotto e Guedes, 2004).

Para o gerenciamento dos problemas decorrentes da poluição ambiental gerada pelos resíduos plásticos são propostas soluções tais como: incineração, reciclagem e o uso de polímeros biodegradáveis. A incineração diminui rapidamente a quantidade de material descartado em até 80 %, mas não é um método recomendável, principalmente pelo alto custo com fornos de aquecimento e a liberação de gases tóxicos na atmosfera contribuindo assim para fenômenos como a chuva ácida, por exemplo (Karlson e Albertson, 1998). A reciclagem para tratamento de resíduos, dos três métodos citados é o mais difundido (Karlson e Albertson, 1998), por possuir a vantagem de reduzir a quantidade de resíduos sólidos, economia de matéria-prima e energia (Varma, 1999), mas ainda gera problemas como: o não reaproveitamento total do material produzido e descartado, a necessidade de separação desses materiais, contaminação, perda na qualidade das propriedades, fazendo com que os produtos sejam de baixo custo e valor agregado. Por outro lado, os polímeros biodegradáveis sofrem degradação devido a ação de microrganismos como fungos, bactérias ou mesmo sob ação de agentes físicos como luz, calor ou condições ambientais (Vinhas *et al.*, 2007). Estes polímeros são convertidos em compostos de baixa massa molar, como dióxido de carbono, água e biomassa, sendo atóxicos ao meio ambiente (Barra *et al.*, 2003; Rosa, Lotto e Guedes, 2004; Passos, Marconato e Franchetti, 2015).

Dentre essas alternativas, os polímeros biodegradáveis tem sido alçados a uma posição de destaque, além do aspecto ambiental e também pelo esgotamento da principal fonte de matéria-prima para os polímeros sintéticos, o petróleo, favorecendo assim o surgimento de um mercado promissor e

ecologicamente produtivo para os materiais poliméricos (Kumar *et al*, 2004; Ojumu, 2004; Rosa, Lotto e Guedes, 2004,).

O desenvolvimento de tecnologia para produção de plásticos biodegradáveis no Brasil, surgiu na década de 90, por meio de parceria firmada entre a Copersucar (Cooperativa dos Produtores de Cana-de-Açúcar do Estado de São Paulo), o IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas) e pelo ICB (Instituto de Ciências Biomédicas da USP), onde tiveram início os estudos com os polímeros da família dos poli (hidroxialcanoatos) – PHAs (Chandra e Rustgi, 1998; Squio e Aragão, 2004; Velho e Velho, 2006; Frachetti e Marconato, 2006). A partir dos anos 2000, iniciou-se a produção comercial de PHB, com a criação da empresa PHB INDUSTRIAL (Velho e Velho, 2006).

Os PHAs são poliésteres alifáticos, de origem natural tendo como fonte de produção materiais de reserva intracelular, produzidos por uma ampla variedade de bactérias (Chandra e Rustgi, 1998; Serafim *et al*, 2000; Reddy *et al*, 2003). Possui variedade das suas propriedades de acordo com os monômeros constituintes encontrados nas diversas bactérias, podendo variar de materiais rígidos e quebradiços a polímeros com propriedades de impacto ou até mesmo elastômeros resistentes. As propriedades apresentam semelhanças com as dos polímeros derivados do petróleo, além de terem como vantagem a completa biodegradação sob condições aeróbias ou anaeróbias pouco tempo após o descarte (Chen *et al*, 2002; Tokiwa e Calabia, 2004; Squio e Aragão, 2004; Pradella, 2006; Franchetti e Marconato, 2006; Bruzard e Bourmaud, 2007; Singh *et al.*, 2008). Mas estes polímeros biodegradáveis ainda representam um percentual pequeno diante do mercado internacional, devido ao alto custo de produção, aplicações limitadas em

relação aos polímeros sintéticos frente a altas temperaturas (Chandra e Rustgi, 1998; Reddy *et al*, 2003; Korner, Redemann e Stegmann, 2005).

Dentro da família dos PHAs, os mais conhecidos são poli (3-hidroxi-butirato) (PHB), poli (3 - hidroxi-valerato) (PHV) e poli- (hidroxi-butirato-co-valerato) (PHB-V), sendo poliésteres de origem natural com características semelhantes a termoplásticos sintéticos (Squio e Aragão 2004). Sua síntese nas últimas duas décadas tem sido uma das áreas de maior interesse (Silva e Gomez, 2007), e, segundo Suriyamongkol *et al.* (2007), a via biossintética é considerada a mais simples. O processo de manufatura de PHB foi desenvolvido e patenteado pela empresa Imperial Chemical Industrie (ICI), em 1981, baseado na fermentação de açúcares pela bactéria *Alcaligenes eutrophus* (Bucci, 2003; Ghanbarzadeh e Almasi, 2013). Chandra e Rustgi (1998) relatam que as propriedades termoplásticas do PHB permitem que ele seja moldado ou transformado em filmes com aplicações diversas. Podendo ser utilizado em vários campos como: agricultura, produtos de higiene pessoal, fármacos, apresentação de remédios e nos ramos de embalagens alimentícias. Pela sua biocompatibilidade, possui potencial para aplicações médico-veterinárias, como em suturas, suportes de culturas de tecido para implantes e matriz para liberação controlada de fármacos e até moldes da área médica (Bucci, 2003).

O PHB é 100% biodegradável, possui alta cristalinidade, é hidrofóbico e por ser um termoplástico, pode ser processado via extrusão, injeção, sopro e compressão (Pachecosk, Agnelli e Belem, 2013). Mas como poliéster biodegradável, o PHB apresenta algumas limitações, tais como: é instável quimicamente a altas temperaturas; possui baixa estabilidade por se decompor

a temperaturas por volta de 200°C, próxima a sua temperatura de fusão (Squio e Aragão, 2004; Wessler, 2007; Reddy *et al*, 2013). Uma possibilidade ou alternativa para melhorar as propriedades do PHB e superar essas limitações é a incorporação de pequenas quantidades de argilominerais ao polímero, dando origem a compósitos ou bionanocompósitos polímero/argila (Choi *et al.*, 2003). Esta incorporação à matriz polimérica melhora as propriedades mecânicas e térmicas do material quando comparadas ao polímero puro (Pan e Chen, 2007; Singh *et al*, 2008).

Bionanocompósitos polímero/argila são uma classe de compósitos em que as matrizes poliméricas tem como fase dispersa o silicato, constituída por partículas elementares, e destas partículas minerais, as mais utilizadas são as argilas do grupo esmectitas (montmorilonita, saponita e hectorita), sendo a montmorilonita a mais abundante entre as esmectitas e a mais difundida para preparação de bionanocompósitos poliméricos. Muito utilizada como carga de reforço em virtude de sua origem natural, possui alta capacidade de inchamento em água e a troca de íons contidos na região interlamelar, chegando até 20 vezes o seu volume inicial em contato com a água, uma boa margem de capacidade de troca de cátions (CTC) (De Paiva, Morales e Diaz, 2008). Possui um diâmetro aproximadamente de 100 nm com dimensões laterais que variam até a uma ordem de microns, tendo como efeito uma amplitude razão de aspecto (relação do comprimento vezes largura da partícula) (Alexandre e Dubois, 2000).

Segundo Papadopoulo e Kalfoglou 2000; Shieh, *et al* (2001) a utilização do PP-g-MA como um bom compatibilizante em matrizes poliméricas, reduz a tensão interfacial e melhora as propriedades mecânicas e morfológicas. Muitas



vezes os agentes compatibilizantes como polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP-g-MA) são adicionados, permitindo uma maior adesão entre as fases e uma melhor dispersão das partículas devido as duplas ligações de um sistema compósito ou uma blenda polimérica (Souza, Pessan e Rodolfo, 2006).

Conforme Chandra e Rustgi (1998), a biodegradação é um processo natural pelo qual os compostos orgânicos no meio ambiente são convertidos em compostos simples, mineralizados e redistribuídos através dos ciclos do carbono, nitrogênio e enxofre. Podendo este processo ocorrer somente na biosfera, tendo como principais responsáveis pela biodegradação os microrganismos (Franchetti e Marconato, 2006). Uma das etapas mais importantes na biodegradação dos polímeros é a adesão e colonização microbiana sobre a superfície do material e estes microrganismos estão distribuídos nos ecossistemas e são responsáveis pela manutenção dos ciclos biogeoquímicos, uma vez que degradam a matéria orgânica (Faria e Franchetti, 2010).

A degradação de polímeros biodegradáveis, ocorre quando os polímeros estão em ambientes ecologicamente (em atividade) ricos em nutrientes. Os polímeros biodegradáveis serão consumidos por agentes biológicos como bactérias, fungos e suas enzimas, quando estes são descartados em ambientes com agentes biológicos responsáveis pela decomposição das substâncias poliméricas. Em um estudo realizado por Faria e Franchetti (2010), teve o propósito de investigar a biodegradação de filmes de PHB, PP e blenda de PP/PHB (1:1) por microrganismos de águas de rio poluído que recebeu vários tipos de descartes inclusive de refinaria de petróleo. Os resultados provaram que a degradação do PHB ocorre tanto na sua fase amorfa como

cristalina, sendo mais significativa na água do rio que recebeu efluente da refinaria de petróleo, contendo microrganismos reconhecidos como potencialmente degradadores de substâncias persistentes no meio ambiente.

Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo preparar bionanocompósitos de PHB e PP-g-MA com adição de argila natural e organofílica em diferentes percentuais. E os respectivos bionanocompósitos foram avaliados por meio de diferentes técnicas, tais como Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Difração de raios-X (DRX) e por Termogravimetria (TG).

## **2. PARTE EXPERIMENTAL**

### **1.1. MATERIAIS**

#### **1.1.1. Matriz Polimérica**

O polímero biodegradável utilizado foi o poli (3-hidroxibutirato) produzido e fornecido pela PHB Industrial S/A - São Paulo, apresentando índice de fluidez de 40g/10min a 190°C/2,16Kg, com massa molar de 524.000 g.mol<sup>-1</sup> e ponto de fusão entre 170 e 180 °C.

#### **1.1.1. Compatibilizante**

O compatibilizante utilizado foi o polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP-g-MA), Polybond<sup>®</sup>3200, fornecido pela CHEMTURA - São Paulo/SP, que contém aproximadamente 1% em massa de anidrido maleico e MFI de 115 g/10min (230 °C/2,16 Kg).

#### **1.1.2. Argila Montmorilonita**

Foram empregadas dois tipos de argilas para a produção dos bionanocompósitos, sendo a primeira a argila montmorilonita sódica natural apresentando capacidade de troca de cátions (CTC) de 92,6 meq/100g e distância interplanar basal ( $d_{001}$ ) em torno de 1,17 nm. A montmorilonita organicamente modificada cujo nome comercial é Cloisite 20A, segunda argila utilizada neste trabalho, possui CTC de 95 meq/100g e distância interplanar ( $d_{001}$ ) de aproximadamente 2,47 nm. Ambas fornecidas pela Southern Clay

Products, Inc. - Texas, EUA. Estas informações estão de acordo com estudos da literatura, como relatado por Cunha *et al.* (2012) e Puglia *et al.* (2014).

## 2.2. MÉTODOS

### 2.2.1. Obtenção dos Bionanocompósitos

Inicialmente o polímero biodegradável, o compatibilizante e a argila foram secos, separadamente, em estufa a 60°C por um período de 24h. Os bionanocompósitos foram preparados nas proporções de 96,5 % e 94,5 % de PHB, 2,5 % de compatibilizante, e 1 e 3 % de argila sódica natural ou organofílica (Cloisite 20A) em extrusora monorosca AX Plásticos – Figura 1. Todos os sistemas foram preparados sob temperaturas variando entre 160°C, 165°C e 175°C, da primeira para a terceira zona, respectivamente, e velocidade de rosca de 50 rpm, sendo resfriados em água e em seguida peletizados. Todos os componentes foram adicionados simultaneamente ao funil de alimentação da extrusora.

Figura 1 – Extrusora monorosca AX plásticos



FONTE: ARQUIVO PESSOAL 2016

A Tabela 1 apresenta as legendas e composições dos bionanocompósitos organofilizados, bionanocompósitos naturais e da matriz pura de PHB que foram utilizados neste trabalho.

**Tabela 1** – Legendas e composições dos bionanocompósitos organofilizados, bionanocompósitos naturais e o PHB puro.

Legendas	Composições		
	PHB	PP-g-MA	Argila Sódica Natural
<b>BNT 1</b>	96,5 %	2,5 %	1 %
<b>BNT 3</b>	94,5 %	2,5 %	3 %
	PHB	PP-g-MA	Argila Organofílica
<b>BIO 1</b>	96,5 %	2,5 %	1 %
<b>BIO 3</b>	94,5 %	2,5 %	3 %
<b>PHB puro</b>	100 %	0%	0 %

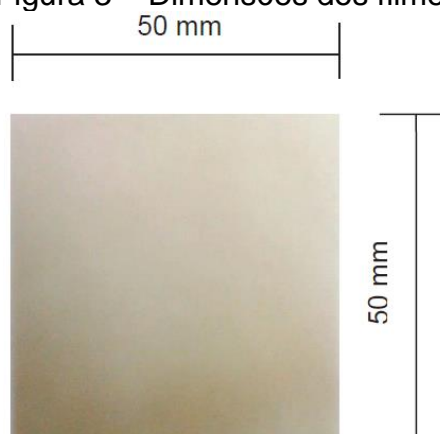
Todos os sistemas na forma de filmes foram moldados por compressão em prensa hidráulica MH-08-MN da MH Equipamentos LTDA. A Figura 2 ilustra a prensa hidráulica utilizada para conformar os bionanocompósitos.

Para a obtenção dos filmes, todos os sistemas na forma de *pellets* foram secos em uma estufa à 60°C durante 12 horas, para a retirada do excesso de umidade. Em seguida, foram utilizados 3g de cada composição para moldagem por compressão, sob as seguintes condições: temperatura de 180°C e carga aplicada de 4 – 4,5 toneladas durante um tempo de 20 segundos. Os filmes foram confeccionados com dimensões de 50mm X 50mm como mostra a Figura 3 e todas as amostras foram pesadas e identificadas.

Figura 2 – Prensa hidráulica MH-08-MN da MH equipamentos Ltda.



Figura 3 – Dimensões dos filmes



## 2.3. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE PHB PURO BIONANOCOMPÓSITOS

### 2.3.1. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia no infravermelho (FTIR) é um tipo de espectroscopia de absorção amplamente utilizada para a verificação e determinação dos grupos funcionais presentes nos sistemas. As análises de PHB puro e dos bionanocompósitos foram realizadas em equipamento da marca SPECTRUM 400 (FT-IR/FT-NIR) da Perkin Elmer com varredura de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram analisadas no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – LIMAV na Universidade Federal do Piauí – UFPI.

### **2.3.2 Difração de Raios-X (DRX)**

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas e distância interplanar basal de nanosistemas. O PHB puro e os bionanocompósitos foram caracterizados por difração de raios-X em um difratômetro da marca Shimadzu XDR 6000, operando na faixa angular ( $2\theta$ ) entre  $1,5^\circ$  a  $30^\circ$ , utilizando  $K\alpha$  de Cu como radiação incidente. As análises foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – LIMAV na Universidade Federal do Piauí – UFPI.

### **2.3.3 Termogravimetria (TG)**

O método de Termogravimetria foi utilizado com o objetivo de identificar a temperatura de degradação dos bionanocompósitos e polímero puro.

A análise foi realizada sob atmosfera de argônio com fluxo de 100 ml/min, taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  e com variação da temperatura ambiente a  $600^\circ\text{C}$  em equipamento de marca SDT Q600 V 20.9 Build 20. A referida análise foi realizada no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – LIMAV na Universidade Federal do Piauí – UFPI.

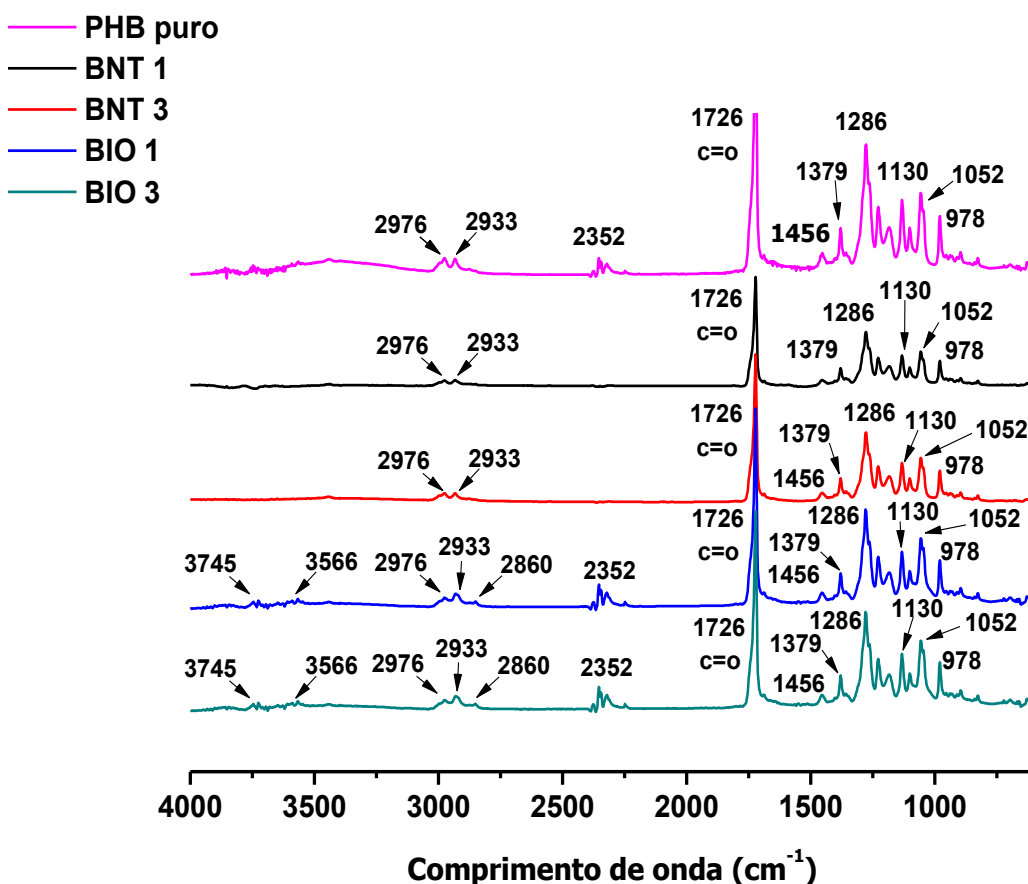
### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE PHB PURO E BIONANOCOMPÓSITOS

##### 3.1.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 4 apresenta os espectros por FTIR dos filmes de PHB puro e dos bionanocompósitos com argila montmorilonita organicamente modificada (BIO 1, BIO 3) e argila natural (BNT 1, BNT 3).

Figura 4 -Espectros de infravermelho dos bionanocompósitos e polímero puro.



No espectro de infravermelho do PHB puro as bandas de absorção, características do respectivo polímero, são vistas em 2976 e 2933 cm<sup>-1</sup> que são



correspondentes aos estiramentos vibracionais do metileno, outra banda de forte intensidade característica do estiramento cristalino do éster presente no polímero, que correspondem as regiões cristalinas e amorfas, respectivamente, foi associada ao alongamento C=O na região  $1726\text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas apresentadas no espectro do PHB puro foram relatadas no estudo de Sindhu *et al.* (2011), que avaliaram as propriedades do PHB produzido por bactérias do tipo *Bacillus sphaericus* NII 0838, assim como Hong *et al.* (1999) também descreveram bandas semelhantes as encontradas neste estudo, em sua análise por infravermelho para o PHB.

Uma banda em  $2352\text{ cm}^{-1}$ , não identificada em outros trabalhos, foi identificada neste estudo e associada ao preparo da amostra, levando ao aprisionamento de gases ( $\text{CO}_2$ ) ou contaminações no ambiente de teste, conforme indicado por Pavia, (2009).

Foram observadas ainda bandas de estiramento vibracional C-O-C simétrico presente na fase amorfa em  $1286\text{ cm}^{-1}$ , e do estiramento assimétrico em  $1130\text{ cm}^{-1}$ . Também constatou-se as bandas  $1379\text{ cm}^{-1}$  e  $1456\text{ cm}^{-1}$ , correspondentes às deformações simétricas e assimétricas do grupo  $\text{CH}_3$ , respectivamente, e também uma banda correspondente ao estiramento C-C em  $978\text{ cm}^{-1}$  característica do PHB. Esses dados corroboram com os encontrados em espectro de PHB apresentado nos trabalhos de Xu *et al.* (2002), como também nos estudos de Bloemderg *et al.* (1986) e Padermshoke *et al.* (2004).

Com a inserção da argila montmorilonita sódica natural à matriz polimérica ocorreu uma diminuição na intensidade das bandas características do PHB, nos bionanocompósitos BNT 1 e BNT 3: redução dos grupos

metilenos C-H representados pelas bandas 2976 e 2933  $\text{cm}^{-1}$ , assim como um estreitamento e menor intensidade do pico referente ao grupo estér C=O do polímero em 1726  $\text{cm}^{-1}$ , aproximadamente. As reduções de intensidade das bandas não foram significativas, indicando falta de interação entre os componentes. As bandas relativas aos comprimentos de onda entre 900 e 1250  $\text{cm}^{-1}$  representam as vibrações de estiramento Si-O-Si e Si-O-Al da argila montmorilonita, indicando a presença da carga nos bionanocompósitos avaliados.

Bandas de absorção entre 1730  $\text{cm}^{-1}$  a 1830  $\text{cm}^{-1}$  são associadas a carbonila presente no PP-g-MA, segundo Morelli e Ruvolo Filho (2010), mas que não foram observadas para os espectros dos bionanocompósitos neste trabalho, apontando que as possíveis interações entre PHB, a argila natural e o PP-g-MA podem não ter sido identificadas devido à sobreposição das bandas de maior intensidade correspondente às vibrações da argila e PHB. Esta sobreposição de bandas foi evidenciada em outros estudos, como em Bikiaris *et al.* (2005) e Santos, Oréfice e Patrício (2012).

Nos espectros dos bionanocompósitos com argila organofílica (BIO 1 e BIO 3) foi observado o aparecimento de bandas de absorção nas regiões próximas de 2860  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde aos estiramentos vibracional assimétricos e simétricos das ligações C-H alifáticos (dos grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ ). A presença desses grupos nos bionanocompósitos evidencia uma intercalação eficiente do sal quaternário de amônio nas lamelas da argila, encontrado também por Araújo *et al.* (2004) e Rodrigues *et al.* (2007) que estudaram o processo de organofilização de argilas bentonitas.

Observa-se um pequeno aumento na faixa entre as bandas 3745 a 3566  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída possivelmente a vibrações de estiramento N-H com a inserção da argila organofílica, o que representa a presença do sal quaternário de amônio na argila modificada. Resultados próximos foram relatados por Paiva, Morales e Diaz, (2008), quando encontraram bandas nas regiões de 1469  $\text{cm}^{-1}$  e 3253  $\text{cm}^{-1}$  correspondendo a deformações angulares do grupo metileno e estiramento da ligação N-H respectivamente, indicando que o cátion de amônio foram intercalados entre as galerias da montmorilonita.

Pode-se observar que as bandas relacionadas ao PHB não foram alteradas suas estruturas químicas quando inseridos o compatibilizante e a argila, mas ainda assim a não identificação de alterações ou modificações nos perfis dos espectros com adição do PP-g-MA não significa dizer que não houve ação mútua entre os componentes dos sistemas, pode ter ocorrido à sobreposição das bandas de maior intensidade correspondentes as vibrações da argila às do PHB, Silva, (2010) encontrou resultados semelhantes ao estudar nanocompósitos de PHBV e atapulgita, podendo estas serem determinadas com auxílio de outras técnicas.

Por fim, a banda que aparece em destaque (2352  $\text{cm}^{-1}$ ) nos espectros do PHB puro e dos bionanocompósitos com argila modificada representa a deformação axial simétrica do  $\text{CO}_2$  que possivelmente foi decorrente de um manuseio inadequado do equipamento e/ou das amostras no momento da realização das análises. No entanto, o gás carbônico não altera o resultado da análise e nem interfere negativamente nas amostras.

### 3.1.2 Difração de Raios-X (DRX)

As propriedades dos bionanocompósitos dependem tanto da miscibilidade de seus componentes quanto de sua morfologia e estrutura cristalina. O PHB é um polímero semicristalino de estrutura organizada, onde os cristais se apresentam em uma estrutura ortorrômbica e com parâmetros de rede da célula unitária:  $a = 0,56$  nm,  $b = 1,32$  nm e  $c = 0,59$  nm Zhijiang, Hou e Yang, (2011). Com a finalidade de observar as possíveis mudanças estruturais no PHB com incorporação da argila e do compatibilizante polar, também foram realizadas análises por difração de raios-X dos bionanocompósitos e argila modificada e sódica natural.

A Figura 5 ilustra os difratogramas dos filmes de PHB puro e bionanocompósitos (BIO 1, BIO 3, BNT 1 e BNT 3). A análise do espectro de raios-X do PHB mostra que o material apresenta cristalinidade característica da referida matriz com picos intensos correspondentes à fase cristalina do PHB localizados em  $2\theta = 13,31^\circ$  e  $16,77^\circ$  para os planos (020) e (110), respectivamente. Os picos menos intensos localizam-se em  $2\theta = 19,92^\circ$ ,  $22,16^\circ$ ,  $25,31^\circ$ ,  $27,04^\circ$  com planos (021), (111), (121) e (040) respectivamente (Suttiwijitpukdee *et al*, 2011). Observa-se que os bionanocompósitos BIO 1 e BIO 3 exibem picos elevados nas mesmas regiões PHB puro, podendo deduzir que não houve modificação na estrutura cristalina da matriz com a inserção da argila organicamente modificada.

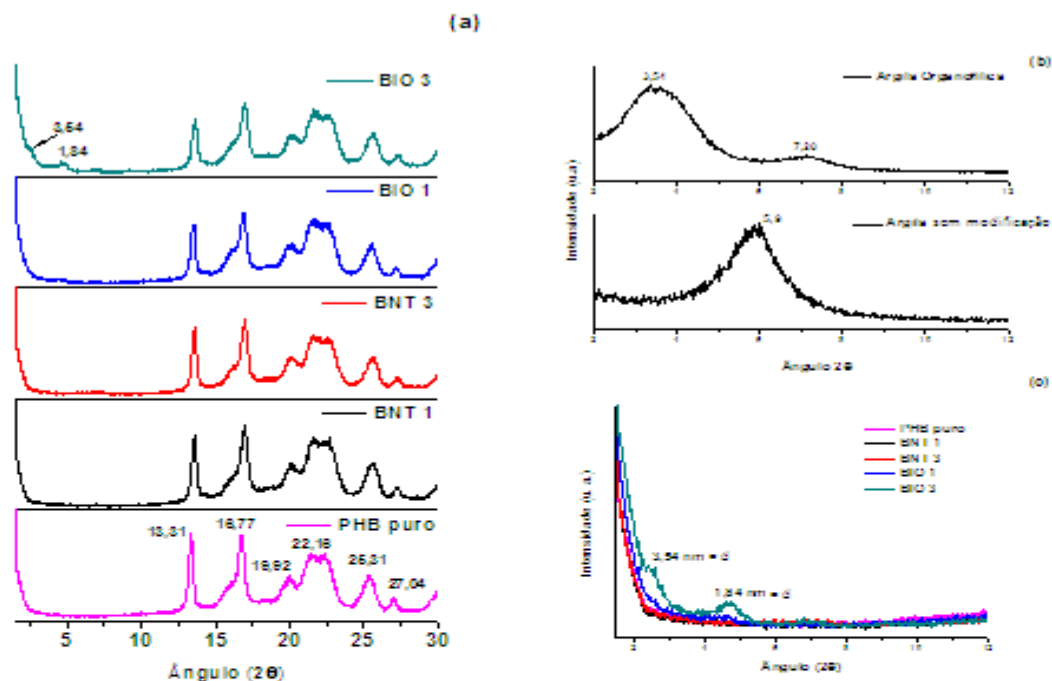
De acordo com o difratograma mostrado na Figura 5 (b) da argila modificada, observa-se um pico de difração com intensidade máxima em  $2\theta = 3,54^\circ$ , o qual está relacionado a  $d_{001}$  da argila organofílica com distância basal de 2,47 nm. Um segundo pico em  $2\theta$  de menor intensidade em torno de  $7,20^\circ$ ,

relacionado a distância basal  $d_{002}$  de 1,21 nm também foi identificado, apontando a intercalação do sal nas lamelas da argila em diferentes proporções. Para a amostra da argila sem modificação observou-se um único pico de difração com intensidade máxima em  $2\theta$  em torno de  $5,9^\circ$  com distância basal de 1,49 nm. A identificação dessas distâncias interplanar basal torna-se necessária como parâmetro de comparação das distâncias basais dos bionanocompósitos em estudo.

Os picos de difração de maior interesse na caracterização dos bionanocompósitos são os que aparecem em regiões de  $2\theta$  entre  $0,5^\circ$  e aproximadamente  $8^\circ$ , por indicarem os níveis de intercalação das cadeias do polímero nas lamelas da argila, levando a formação de diferentes estruturas para os bionanocompósitos. Na figura 5 (c) observa-se apenas para o BIO 3 um pico de menor intensidade na região entre  $2^\circ$  e  $3^\circ$ , com uma distância basal de 3,54 nm característico da adição da argila, e o deslocamento de um segundo pico para  $4,80^\circ$  com espaçamento basal de 1,84 nm indicando que ocorreu a intercalação do polímero entre as camadas de argila. O mesmo resultado foi obtido por Botana *et al.* (2010) em estudos semelhantes com bionanocompósitos de PHB. Para o BIO 1 não foram observados picos em baixos ângulos, apenas uma pequena inflexão do bionanocompósito BIO 1 próximo a  $4,68^\circ$ . Esse comportamento pode ser atribuído ao baixo percentual de argila que pode não ter favorecido a detecção com maior precisão de picos a baixos ângulos ou uma possível tendência a esfoliação. Devido às limitações do equipamento de DRX, observa-se a impossibilidade de uma interpretação mais detalhada quanto a existência ou não de picos em ângulos abaixo de  $1,5^\circ$ .

Para os bionanocompósitos com argila sódica natural não foram observados picos característicos da argila nos sistemas em nenhuma das proporções avaliadas apontando para a possibilidade de formação de aglomerados ou má dispersão da carga da argila. Carli, et al (2013) em seus estudos com nanocompósitos de PHBV/montmorilonita organicamente modificada, observaram pelas técnicas de DRX e MEV que a maior dispersão da argila deu-se na matriz polimérica com 3 e 5% de argila, enquanto que para apenas 1% de argila observaram a formação de grandes agregados de argila, o que pode justificar os resultados encontrados neste trabalho para os bionanocompósitos com argila sódica natural mostrando que a mesma não interfere na dispersão das nanopartículas. Segundo Paiva, Morales e Diaz (2008) quando uma molécula orgânica é intercalada entre as galerias das camadas de argila para formar uma argila organofílica a medida do espaçamento basal aumenta. O valor do espaçamento basal adquirido varia de acordo com o tipo de concentração e orientação do surfactante empregado e metodologia de preparação.

**Figura 5**—(a) Difratomogramas do PHB puro e dos bionanocompósitos BNT 1, BNT 3, BIO 1 e BIO 3; (b) difratograma das argilas organofílicas e sem modificação e (c) difratogramas do PHB puro e dos bionanocompósitos (1,5 - 12 °).



A Tabela 2 apresenta os valores dos picos e respectivas distâncias basais. Pode-se observar que há apenas uma pequena diferença entre os ângulos das cinco composições analisadas o que pode significar uma discreta intercalação da argila na matriz de PHB com auxílio do compatibilizante. Liu e Wu (2001) relataram que essa interação entre os grupos do anidrido maléico do polipropileno graftizado nas galerias de argila leva à intercalação ou esfoliação do bionanocompósito.

Tabela 2– Distância interplanar basal para o PHB puro e os bionanocompósitos BNT 1, BNT 3, BIO 1 e BIO 3.

PHB		BNT 1		BNT 3		BIO 1		BIO 3	
2 $\theta$	d (nm)	2 $\theta$	d (nm)	2 $\theta$	d (nm)	2 $\theta$	d (nm)	2 $\theta$	d (nm)
								2,49	3,54
								4,80	1,84
13,31	0,66	13,48	0,656	13,58	0,652	13,51	0,65	13,61	0,65
16,77	0,52	16,77	0,529	16,94	0,523	16,87	0,52	16,97	0,52
19,92	0,44	20,18	0,440	20,21	0,439	20,02	0,44	20,23	0,43
22,16	0,40	22,57	0,394	22,55	0,393	22,37	0,39	22,67	0,39
25,31	0,35	25,58	0,348	25,41	0,350	25,51	0,34	25,62	0,34
27,04	0,33	27,24	0,327	27,25	0,327	27,14	0,32	27,35	0,32

\*d = distância interplanar basal

Observa-se também que os maiores valores para  $d_{001}$  foram encontrados mais claramente para o bionanocompósito contendo 3% de argila (BIO 3). Este aumento nos valores da distância interplanar basal em relação a argila modificada corresponde a intercalação de um número maior de moléculas da matriz PHB e do compatibilizante PP-g-MA nas camadas da argila. Segundo Rodrigues *et al.* (2012) a tendência é que, em função da formação do bionanocompósito, haja um deslocamento do pico correspondente ao plano  $d_{001}$  para ângulos menores, provocando um aumento desse espaçamento entre as lamelas da argila. A desordem causada na organização cristalina da argila, devido à penetração das cadeias poliméricas em sua estrutura, aumenta ainda mais este espaçamento, podendo levar à esfoliação das lamelas.

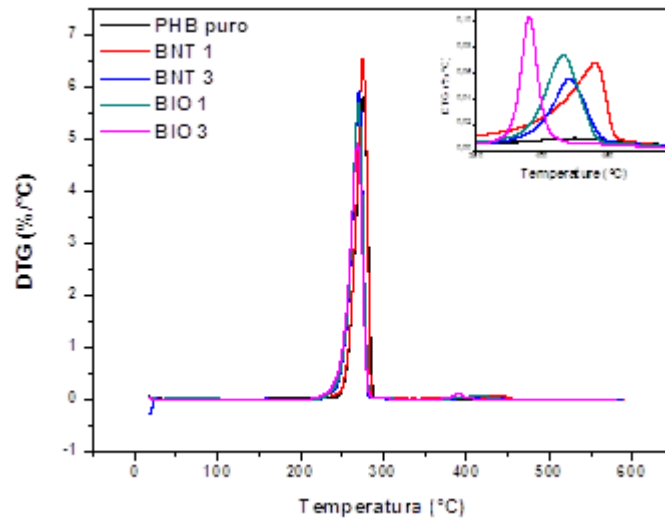
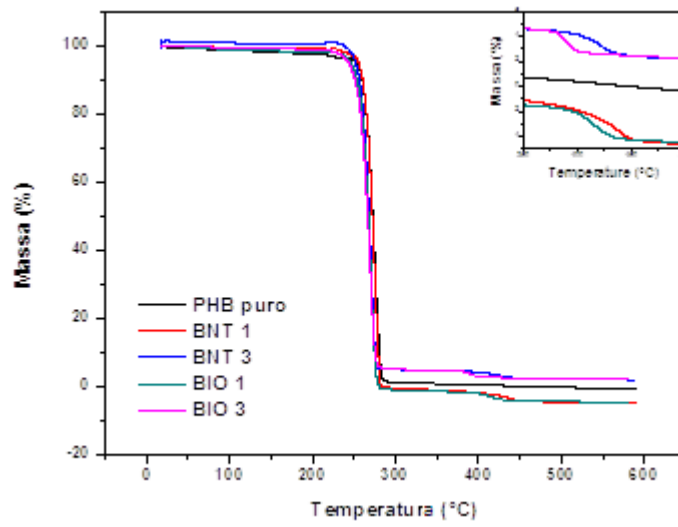
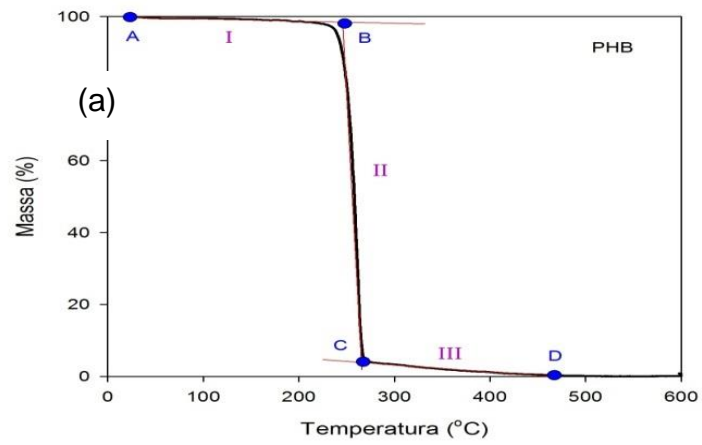


### 3.1.3 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica permitiu verificar a influência da argila modificada e da argila sódica natural na estabilidade térmica dos bionanocompósitos, sua temperatura de degradação, a variação de massa (perda ou ganho) determinada em função da temperatura ou do tempo, no período em que a amostra estiver sob uma programação controlada de temperatura Canevarolo (2003), conforme as análises de TG e de sua derivada (DTG) ilustradas na Figura 6. Segundo Ajayan, Schadler e Braun, (2004); Barbosa et al (2010), quanto maior for o grau de intercalação das cadeias poliméricas nas lamelas da argila, maior será a estabilidade térmica do material, significando assim que a presença da argila organofílica pode melhorar a estabilidade térmica da matriz polimérica.

Na Figura 6 (a) é representado o esquema para determinação dos estágios de perda de massa do PHB puro, e na figura 6 (b) e 6 (c) são apresentadas as curvas TG para a matriz de PHB puro e respectivos bionanocompósitos com argila organofílica e sem modificação.

**Figura 6** - Curvas TG / DTG do PHB puro e dos respectivos bionanocompósitos.



(c)

Diante dos resultados de termogravimetria foi possível observar, em consonância com outros estudos, um evento de maior intensidade um único estágio de degradação para a matriz de PHB puro na faixa de temperatura entre 210°C e 310°C, com temperatura de pico em 270°C, correspondendo a uma perda de massa de aproximadamente 98%.

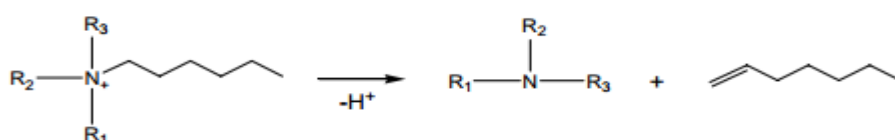
De uma maneira geral, com a incorporação de argila natural o perfil de degradação não apresentou variações significativas nas temperaturas de início e fim para o evento de maior perda de massa, com discreto deslocamento da temperatura de pico, independente dos teores de argila. Na faixa de temperatura entre 320 e 400°C foi observado um evento de perda de massa atribuído a queima de possíveis contaminantes da argila, remoção da água de constituição aprisionada em suas camadas e degradação de segmentos das cadeias do modificador orgânico presente na argila Cloisite 20A.

Há uma discreta perda de massa, em temperaturas próximas a 100°C, é atribuído a perda de água superficial, que segundo a ficha técnica do fabricante pode apresentar até 2% de umidade. O primeiro evento de acentuada variação de perda de massa para os bionanocompósitos com argila organofílica, teve início em temperaturas inferiores às do polímero puro ou na presença de argila sódica natural, o que pode ser associado ao efeito catalítico do modificador orgânico presente na estrutura da argila, tendo sua degradação iniciado em temperaturas próximas a 250°C (Xie *et al* 2001, He *et al* 2005). Na faixa de temperatura entre 330°C e 415°C um segundo evento de perda de massa foi registrado com um teor superior de resíduos oriundo de material inorgânico como aluminossilicatos e óxidos metálicos como o Fe<sub>2</sub> e MgO, bem como sais

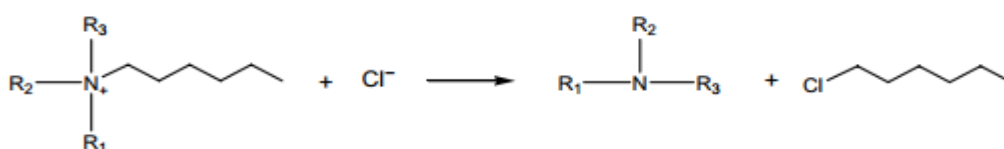
de amônio proveniente da decomposição. Resultado também encontrado por Paiva, Morales e Diaz (2008).

De acordo com Bordes, P; Pollet, E & Avérous, L. (2009) e Hablot *et al* (2008) a presença do surfactante aumenta a degradação da matriz de PHB: o surfactante começa a decompor-se de acordo com a eliminação de Hofmann, revelando que os produtos formados podem catalisar a degradação de matrizes poliméricas (Xie *et al* 2001) ou de um ataque nucleófilo do contra-íon de amônio e os produtos de decomposição poderiam então, catalisar a reação de cisão de cadeia aleatória do PHB, como ilustrado na Figura 7.

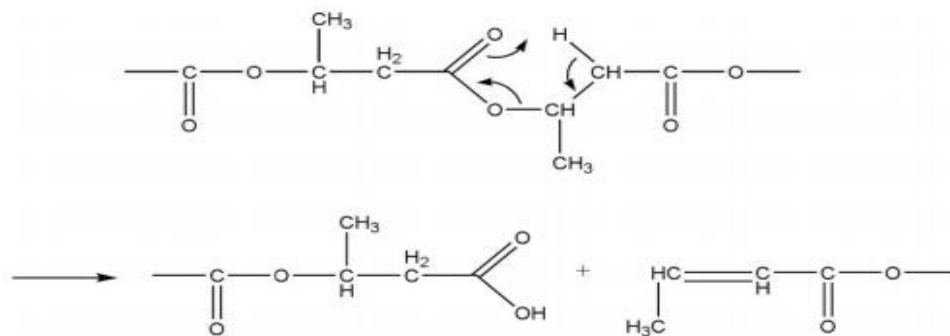
Figura 7 - Processo de eliminação de Hofmann (a); ataque nucleofílico do cloro; (c) cisão de cadeia do PHB.



(a)



(b)



(c)

## 4 CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados foi possível concluir que não ocorreram modificações significativas no aspecto das bandas vibracionais dos bionanocompósitos BIO 1 e BIO 3, BNT 1 e BNT 3 em relação ao PHB puro.

A partir dos resultados de difração raios-X dos bionanocompósitos pode-se observar que houve apenas para o BIO 3 inflexões basais entre 2° e 3° graus que caracterizam picos referente a argila modificada e estrutura de bionanocompósitos intercalado.

Nos termogramas da matriz de PHB puro foi observado um único estágio de degradação correspondendo a uma perda de 98% de sua massa, indicando à completa decomposição. Para os bionanocompósitos observou-se uma diminuição nas temperaturas iniciais e finais de degradação.

## 5 REFERÊNCIAS

Ajayan, M., Schadler, L. S., Braun, P. V. (2004). Nanocomposites Science and Technology. Wiley-VCH Verlag GmbH e Co. KGaA.

Alexandre, M., Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials science and engineering**, 28, 1-63.

Araújo, S. S., Paiva, G. P., Carvalho, L. H., Silva, S. M. L. (2004). Bionanocompósitos PP/Bentonita empregando uma bentonita de Wyoming tratada com três diferentes tipos de sais quaternários de amônio. **Revista Matéria**, 9, 4, 426-436.

Barbosa, R.; Souza, D. D.; Araújo, E. M.; Melo, T. J. A. Avaliação da estabilidade térmica de sais quaternários de amônio para uso em argilas organofílicas nacionais-Parte I (Evolution of thermal stability of quaternary ammonium salts for use in national organoclays-Part I). **Cerâmica**, v. 56, p. 376-380, 2010.

Barra, G. M. O., Roeder, J., Solo, I. V., Pires, A. T. N., Nelli, J. A. M. (2003). Blendas de poliamida 6/elastômero: propriedades e influência da adição de agente compatibilizante. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 13, 94.

Bikiaris, D. N., Vassiliou, A., Pavlidou, E., Karayannidis, G. P. (2005). Compatibilization effect of PP-g-MA copolymer on iPP/SiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared by melt mixing. **European Polymer Journal**, 41, 1965-1978.

Bloembergen, S., Holden, D. A., Hamer, G. K., Bluhm, T. L., Marchessault, R. H. (1986). Studies of composition and crystallinity of bacterial poly (( $\beta$ -hydroxybutyrate-co--( $\beta$ -hydroxyvalerate)). **Macromol.**, 19, 2865-2871.

Botana, A.; Mollo, M.; Einsenberg, P.; Sanchez, R. M. T.(2010) Effect of modified montmorillonite on biodegradable PHB nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 47, p 263-270.

Bucci, D. Z. Avaliação de Embalagens de PHB (Poli ácido 3 – hidroxibutírico) para alimentos. (2003). Dissertação de Mestrado em Engenharia de Produção. Universidade Federal de Santa Catarina.

Bruzaud, S.; Bourmaud, A. (2007). Thermal degradation and (nano) mechanical behavior of layered silicate reinforced poly (3-hidroxibutirato-co-valerate) nanocomposites. **Polymer Testing**. 26, 5, 652-659.

Canevarolo, JR. S. V. (2003). Técnicas de caracterização de polímeros. 1ª ed. Artliber, Editora Ltda: São Paulo.

Chandra, R., Rustgi. R. (1998). Biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, 23, 1273.

Chen, G. X., Hao, G. J., Guo, T., Zhang, B. H. (2002). Structure and mechanical properties of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/clay nanocomposites. **Journal of Material Science Letters**, 21, 20, 1587-1589.

Choi, W. (2003). Preparation and characterization of poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)- organoclay. **Journal of applied polymer science**, v 90, p. 525-520.

Coutinho, B. C., Miranda G. B., Sampaio, G. R., Sousa, L. B. S., Santana W. J., Coutinho, H. D. M. (2004). A importância e as vantagens do polihidroxibutirato (plástico biodegradável). **Holos**, 38, 76-80.

Cunha, B. B., Lima, J. C. C., Alves, A. M., Araújo, E. M., Mélo, T. J. A. (2012). Organofilização e caracterização de argilas bentoníticas comerciais. In: 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica.

De Paiva, L. B., Morales, A. R., Diaz, F. R. V. (2008). Organoclays: Properties, Preparation and Applications. **Applied Clay Science** 2008, 42, 8.

Faria, A. U., Franchetti, S. M. M. (2010). Biodegradação de filmes de propileno (PP), poli (30 Hidroxibutirato) (PHB) e blendas de PP/PHB por microrganismos das águas do rio Atibaia. **Polímeros**, 20. 141–47.

Fiori A. P. S. M., Gabiraba, V. P., Praxedes, A. P. P., Nunes, M. R. S., Balliano T. L., Silva, R. C., Tonholo J., Ribeiro, A. S. (2014). Preparação e



caracterização de bionanocompósitos poliméricos baseados em quitosana e argilo minerais. **Polímeros**, 24, 5, 628-635.

Franchetti, S. M. M.; Marconato, J. C. (2006). Polímeros biodegradáveis: uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química nova**, 29, 4, 811-816.

Ghanbarzadeh, B., Almasi, H. (2013). Biodegradation - Life of Science. (Chapter 6). Omiyaensis SSM 5670. **Polymer Degradation and Stability**. 94, 267-271.

Hage Júnior, E. (1998). Aspectos históricos sobre o desenvolvimento da ciência e tecnologia de polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 6-9.

Hablott, E.; Bordes, P.; Pollet, E.; Avérous, L. Thermal and thermo-mechanical degradation of poly (3-hydroxybutyrate) – based multiphase systems. **Polymer Degradation and Stability**. Amsterdam: Elsevier, v. 93, n. 2, p. 413-421, 2008.

He, H.; Duchet, J.; Galy, J.; Gerard, J. F. Grafting of swelling clay materials with 3-aminopropyltriethoxysilane. **Journal of Colloid Interface Science**, vol. 288, p. 171, 2005.

Hong, K.; Sun, S.; Tian, W.; Chen, G. Q.; Huang, W. (1999). A rapid method for detecting bacterial polyhydroxyalkanoates in intact cells by Fourier transform infrared spectroscopy. **Applied Microbiology and Biotechnology**, 51, 4, 523-526.

Karlsson, S. Albertson, A. C. (1998). Biodegradable polymers and environmental interaction. **Polymer Engineering and Science**, 38, 1251.

Korner, I., Redemann, K., Stegmann, R. (2005). Behaviour of biodegradable plastics in composting facilities. **Waste Manorg**, 25, 4, 409-415.

Kumar, M., Mudliar, S., Reddy, K., Chakrabart, T. (2004). Introduction of biodegradable plastics from activated sludge generated from a food processing industrial wastewater treatment plant. **Bioresource technology**, 95, 327-330.

Liu, X., Wu, Q. (2001). PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation. **Polymer**, 42, 10013-10019.

Morelli, F. C., Ruvolo Filho, A. (2010). Bionanocompósitos de polipropileno e argila organofílica: difração de raio x, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e permeação ao vapor d'água. **Polímeros**, 20, 2, 121-125.

Pachekoski, W. M., Agnelli, J. A. M., Belem, L. P. (2013). Thermal, mechanical and morphological properties of poly (hydroxybutyrate) and polypropylene blends after processing. **Materials Research**, 12, 159-164.

Padermshoke, A., Sato, H., Katsumoto, Y., Ekgasit, S., Noda, I. Ozaki, Y. (2004). Crystallization behavior of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) studied by 2D IR correlation spectroscopy. **Polymer**, 45, 21, 7159-7165.

Paiva, L.B.; Morales, A. R.; Diaz, F. R. V. (2008) Argilas Organofílicas: Características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*, 213-226.

Pan, H., Chen, D. (2007). Preparation and characterization of waterborne polyurethane/attapulgite nanocomposites. **European Polymer Journal**, 43, 3766-3772.

Papadopolulo, C. P., Kalfaglou, N. K. (2000) Comparacion of compatibilizer effectiveness for pet/pp blends: their mechanical, thermal and morphology characterization. **Polymer**, 41. 2543 – 2555.

Passos, T. M., Marconato, J. C., Franhetti, S. M. M. (2015). Biodegradation of films of low density polyethylene (Ldpe), poly (hidroxibutyrate-co-valerate) (phbv), and Ldpe/phbv (70/30) blend with paecilomyces variotic. **Polímeros**, 25, 29-34.

Pradella, J. G. C. (2006). *Biopolímeros e Intermediários Químicos*. Relatório Técnico nº 84 396-205. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, São Paulo, 119 p.

Pavia D. (2009) Introduction to spectroscopy. Ed. Cengage learning, 4<sup>o</sup> ed.

Puglia, D., Fortunati, E., D'Amico, D. A., Manfredi, L. B. Cyras, V. P., Kenny, J. M. (2014). Influence of organically modified clays on the properties and disintegrability in compost of solution cast poly(3-hydroxybutyrate) films. **Polymer Degradation and Stability**, 99, 127-135.

Ojumo, T. V. (2004). Production of polyhydroxyalcanates, a bacterial biodegradable polymer. **African Journal of biotechnology**, 3, 2, 18-24.

Ray, S. S., Okamoto, M. (2003). Polymer-layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, 28, 1539–1641.

Reddy.C. S. K., Ghai, R., Kalia. V. C. R. (2003). Polyhydroxyalkanoates: an overview. **Bioresour Technol**, 87, 137.

Reddy, M. M., Vivekhanandhan, S., Misra, M., Bhatia, S. K., Mohanty, A. K. (2013). Biobased plastics and bionanocomposites: current status and future opportunities. **Progress in Polymer Science**, 8, 1653-1689.

Rhim, J. W., Park, H. M., Ha, C., S. (2013). Bionanocomposites for food packaging applications. **Progress in polymer science**, 38, 1629-1652.

Rodrigues, E. J. R., Nascimento, S. A. M., Tavares, M. I. B., Merat, P. P. (2012). Investigação da influência do processamento na dinâmica molecular de bionanocompósitos de policarbonato e argila organofílica obtidos via intercalação por fusão. **Polímeros**, 22, 5, 436-439.

Rodrigues, A. W., Brasileiro, M. I., Araújo, W. D., Araújo, E. M., Neves, G. A., Melo, T. J. A. (2007). Desenvolvimento de nanocompositos polipropileno/argila betonítica brasileira: I tratamento da argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 17, 3, 219-227.

Rosa, D. S., Lotto, L. T., Guedes, C. G. F. (2004). The use of roughness for evaluating the biodegradation of poly $\beta$ -(hydroxybutyrate) and poly- $\beta$ -(hydroxybutyrate-co- $\beta$ -valerate). **Polymer Testing**, 23, 3.

Rosa, D. S., Pantano Filho, R. (2008). *Biodegradação: um ensaio com polímeros*. Itatibais –SP: Moara Ed., P. 111.

Santos, M. C., Oréfice, R. L., Patrício, P. S. O. (2012). Obtenção e caracterização de nanomateriais de PHB, PEG e argila organofílica. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.

Serafim, L. S., Lemos, P. C., Reis, M. A. M. (2000). Produção de bioplásticos por culturas microbianas mistas. **Biotecnologia Microbiana**, 1, 16-21.

Shieh, Y. T., Liad, T. N., Chang, F. C. (2001) reactive compatibilization of pp-g-ma and epoxy resin. **Journal of Applied Polymer Science**. 79, 2272 – 2285.

Silva, L.; Gomes, J. (2007). Produção biotecnológica de poli-hidroxicanoatos para geração de polímeros biodegradáveis no Brasil. *Química Nova*, v. 30, p. 1732-1743.

Silva, L. C. A.; (2010). Obtenção e caracterização de nanocompósitos à base de polihidroxicanoato/atapulgita. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Sergipe.

Sindhu, R., Ammu, B. Binod, P., Deepthi, S. K., Ramachandran, K. B., Soccol, C. R., Pandey, A. (2011). Production and characterization of poly-3-hydroxybutyrate from crude glycerol by *Bacillus sphaericus* NII 0838 and improving its thermal properties by blending with other polymers. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, 54, 4, 783-794.

Singh, S., Sugie T., Mohanty A., Hamada H. (2008). Renewable resource based biocomposites from natural fiber and polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) bioplastic composites. **Composites Part A Applied Science and Manufacturing**, 39, 875-886.

Shrivram, D. (2001). International symposium on biodegradation polymers, Hyderabad-Índia.

Silva, L., Gomez, J. (2007). Produção biotecnológica de poli-hidroxicanoatos para a geração de polímeros biodegradáveis no Brasil. **Química Nova**, 30, 1732-1743.

Silva, M. B. R., Maria, I. B. T., Emerson O. S., Roberto P. C. N. (2013). Dynamic and structural evaluation of poly (3-hydroxybutyrate) layered nanocomposites. **Polymer Testing**, 32, 1, 165-174.

Squiao, C. R., Aragão, G. M. F. (2004). Estratégias de cultivo para produção dos plásticos biodegradáveis poli(3-Hidroxibutirato) e poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) por bactérias. **Química nova**, 27, 4.

Souza, M. A., Pessan, L. A., Rodolfo, A. (2006). Bionanocompósitos de poli (cloreto de vinila) (pvc)/argilas organofílicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 16, 1, 110-257-262.

Suriyamongkol, P., Weselake, R., Narine, S., Moloney, M., Shah, S. (2007). Biotechnological approaches for the production of polyhydroxyalcanoates in microorganisms and plants – a review. **Biotechnology Advances**, 25, 148-175.

Tokiwa, Y., Calabia, B. (2004). Degradation of Microbial Polyesters. **Biotechnology Letters**, 26, 1181-1189.

Varma, A. J. (1999). A comparative study of the thermal behavior of PVC, a series of synthesized chlorinated polyethylenes and HDPE. **Polymer Degradation and Stability**, 63, 1.

Vinhas, G. M., Almeida, Y. M. B. M., Lima, M. A. G. A., Santos, L. A. (2007). Estudo das propriedades e biodegradabilidade de blendas de poliéster-amido submetidos ao ataque microbiano. **Química nova**, 30, 1584-1588.

Velho, L., Velho, P. *Resumos da technology transfer society conference*. Atlânta, Geórgia. USA, 2006.

Xie, Wei.; Gao, Zongmig.; Pan, Wei-Ping.; Hunter, Doug.; Singh, Anant.; Vaia, Richard (2001). Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 9, p. 2979-2990.

Xu, J.;Guo, B-H.; Yang, R.; Wu, Q.; Chen, G-Q.; Zhang, Z-M. (2002). In situ FTIR study on melting and crystallization of poly (hydroxyalkanoates). **Polymer**, 43, 6893-6899.

Zhijiang C.; Hou Chengwei.; Yang Guang.(2011). Crystallization behavior, thermal property and biodegradation of poly (3-hydroxybutyrate)/poly (ethylene glycol) grafting copolymer.**Polymer Degradation Stability**, Elsevier. v. 96, p. 1602- 1609.

Wessler, K.; Nishida, M. H.; Silva, J. J.; Pezzin, A. P. T.; Pezzin, S. H. (2006). Thermal Properties and Morphology of Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) with Poly(Caprolactone Triol) Mixtures. **Macromolecular Symposia**, 245-246.



### **CAPÍTULO III**

## **AVALIAÇÃO DA BIODEGRADAÇÃO DE BIONANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS POR BACTÉRIAS DO RIO PARNAÍBA EM TERESINA - PIAÚÍ**

**AVALIAÇÃO DA BIODEGRADAÇÃO DE BIONANOCOMPÓSITOS  
POLIMÉRICOS POR BACTÉRIAS DO RIO PARNAÍBA EM TERESINA -  
PIAUI**

*Avilnete Belem de Souza Mesquita<sup>1\*</sup>, Josie Haydée Lima Ferreira<sup>2</sup>, Tatianny  
Soares Alves<sup>3</sup>.*

<sup>1</sup>Universidade Federal do Piauí – Programa de Pós-Graduação em Ciência  
dos

Materiais. Campus Universitário Ministro Petrônio Portella. Teresina-PI.

<sup>2</sup>Universidade Federal do Piauí – Departamento de Parasitologia e  
Microbiologia.

Campus Universitário Ministro Petrônio Portella. Teresina-PI.

<sup>3</sup>Universidade Federal do Piauí – Curso de Graduação em Engenharia de  
Materiais/CT e Programa de de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

Campus Universitário Ministro Petrônio Portella. Teresina-PI.

[\\*avilnete@yahoo.com.br](mailto:*avilnete@yahoo.com.br)

## RESUMO

Nas últimas décadas, os polímeros tradicionais foram extensamente utilizados devido suas características de durabilidade, resistência e baixo custo. Entretanto, a maioria desses polímeros não são biodegradáveis e se tornaram os maiores responsáveis pela poluição ambiental e acúmulo de lixo. A busca por novos polímeros que aliem resistência, durabilidade e que sejam biodegradáveis surge como uma proposta importante, tanto no meio industrial como no campo da pesquisa. Esse estudo teve como objetivo avaliar a biodegradação de bionanocompósitos poliméricos por bactérias do rio Parnaíba após descarte do rejeito da fábrica de bebidas AMBEV –Teresina –PI. Os resultados comprovaram que microrganismos presentes na água desse rio foram capazes de degradar os filmes de bionanocompósitos (PHB puro, BNT1, BNT3, BIO1 e BIO3). Entre as diversas bactérias identificadas, destaca-se as espécies *Pseudomonas putida* e *Pseudomonas aeruginosa*, sendo esta última amplamente bem distribuída em todos os sistemas. As análises de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) corroboraram com os resultados obtidos por inspeção visual, contagem de bactérias. Observou-se que os bionanocompósitos BIO1 e BIO3 foram colonizados mais rapidamente pela bactéria *Pseudomonas aeruginosa* que os demais bionanocompósitos, apesar de haver formação de biofilme por esta bactéria em todos os filmes. Pode-se concluir que os bionanocompósitos testados são biodegradáveis, sendo o BIO 3 o filme com melhor decomposição nas condições testadas.

PALAVRAS-CHAVE: biodegradação, bionanocompósito poliméricos, bactérias.

## ABSTRACT

In recent decades, traditional polymers have been widely used because of their durability, strength and low cost characteristics. However, most of these polymers are not biodegradable and have become the main culprits for environmental pollution and garbage accumulation. The search for new polymers that combine resistance, durability and that are biodegradable appears as an important proposal, both in the industrial environment and in the field of research. The objective of this study was to evaluate the biodegradation of polymeric bionanocomposites by bacteria from the Parnaíba river after discarding the waste from the AMBEV -Teresina -PI beverage plant. The results showed that microorganisms present in the water of this river were able to degrade bionanocomposite films (pure PHB, BNT1, BNT3, BIO1 and BIO3). Among the several bacteria identified, the species *Pseudomonas putida* and *Pseudomonas aeruginosa* are outstanding, the latter being widely distributed in all systems. The analysis of optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) corroborated with the results obtained by visual inspection, bacterial count. It was observed that the BIO1 and BIO3 bionanocomposites were colonized more rapidly by the bacterium *Pseudomonas aeruginosa* than the other bionanocomposites, although biofilm formation by this bacterium was observed in all the films. It can be concluded that the bionanocomposites tested are biodegradable, with BIO 3 being the best decomposition film under the conditions tested.

**KEYWORDS:** biodegradation, polymeric bionanocomposite, bacteria.

## 1. INTRODUÇÃO

O principal objetivo dos compósitos é a formação de um novo material, e que esse material possa ter um melhor desempenho frente aos seus constituintes em uma posição própria. Segundo Guimarães e colaboradores (2015), os compósitos podem ser considerados ou referenciados como uma classe de materiais composto por duas ou mais fases intituladas ou nomeadas de matriz (fase contínua) e reforço (fase dispersa). Pesquisadores relatam a utilização de nanopartículas inorgânicas como aditivos para melhorar a funcionalidade dos polímeros (Giannelis, 1996; Ray & Okamoto, 2003; Biswas & Ray, 2001 e Lebaron, Wang & Pinnavaia, 1999). As argilas organicamente modificadas (argilas organofílicas) são largamente utilizadas para criação de bionanocompósitos pelas significativas mudanças em suas propriedades, tais como melhoria na estabilidade térmica e ambiental, elevada taxa de biodegradação para os polímeros (Ray & Okamoto, 2003). Dessa forma, nanocompósitos de polímero/argila tem alcançado um interesse e atenção especial por possuir inúmeras vantagens em comparação aos compósitos conhecidos como tradicionais.

Os bionanocompósitos poliméricos podem ser considerados como uma nova classe de nanocompósitos, onde pelo menos um dos componentes disperso está em uma faixa de dimensão de um 1-100nm (Zhao et al, 2003), caracterizados por conter pequenas quantidades, em geral abaixo de 5% em massa, de nanopartículas de reforço (Rodolfo, Nunes & Ormanti, 2006). A matriz é formada por um polímero biodegradável (PHB) mais polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP-g-ma), que confere estrutura ao material

compósito e a sua fase dispersa constituídos por materiais particulados (argila organofílica), responsável por destacar as propriedades mecânicas, químicas e térmicas dos novos materiais. A estrutura do bionanocompósito pode ser definida de três formas básicas: a estrutura aglomerada ou de fase separada, caracterizada por ser semelhante a um compósito convencional; a estrutura intercalada, ou seja, separadas por cadeias poliméricas, porém com uma ordem estrutural possibilitando que o bionanocompósito adquira propriedades superiores a um compósito convencional, a estrutura delaminada ou esfoliada, onde as camadas estruturais estão totalmente desorientadas na matriz, aumentando as interações polímero-argila e trazendo melhorias significativas nas propriedades físicas e mecânicas do compósito (Guimarães; Morales & Paiva, 2006).

Os bionanocompósitos apresentam um grande potencial com inúmeras aplicações nos mais diversos setores como: automobilístico, embalagens, na agricultura, na saúde entre outros. A busca pela sustentabilidade aliados a materiais com características e propriedades que apresentam alternativas de aplicação em campos diversos e que possam atender também à necessidade crescente de se conservar o meio ambiente tem estimulado vários pesquisadores, a realizarem trabalhos na área de materiais poliméricos e compósitos de fontes renováveis, mostrando assim um notável potencial de aplicabilidade diversa destes produtos.

A biodegradação de polímeros biodegradáveis, só ocorre quando os polímeros estiverem em ambientes biologicamente ativos, e os agentes biológicos responsáveis por esse processo são as bactérias, fungos e suas enzimas, que utilizam o polímero como alimento, eliminando vestígios de

resíduos perigosos ou tóxicos para o meio ambiente (Assis, 2009). Como alternativa para gerenciar ou ajudar a diminuir a quantidade de resíduos plásticos, a biodegradação é uma das alternativas que tem sido proposta (Rosa et al, 2002).

Uma das etapas mais importante na biodegradação dos polímeros é a adesão e colonização microbiana sobre a superfície do material (Flemming, 1998), e estes microrganismos estão distribuídos nos ecossistemas sendo responsáveis pela manutenção dos ciclos biogeoquímicos, uma vez que degradam a matéria orgânica (Faria; Martins; Franchetti, 2010). Águas poluídas por hidrocarbonetos derivados de petróleo podem constituir um perigo a saúde humana e ao meio ambiente, tornando esse ambiente propício à presença de microrganismos potencialmente degradadores de uma variedade de moléculas recalcitrantes lançadas no meio, inclusive polímeros (Costa, 2011). A biodegradação por microrganismos capazes de produzir enzimas que hidrolisam os polímeros constitui uma alternativa para o tratamento dos resíduos plásticos, a adesão desses microrganismos à superfície do material, como também a sua colonização é uma etapa importante na biodegradação dos polímeros (Faria; Martins – Franchetti, 2010).

Os microrganismos, ao colonizar a superfície, formam biofilmes que são células envolvidas em uma matriz de biopolímeros constituída de polissacarídeos e proteínas produzidas por eles mesmos, onde estes biofilmes contêm populações de bactérias, fungos e protozoários. A adesão e colonização são essenciais para a formação de biofilmes e dependerá de fatores como: hidrofobicidade, umidade e nutrientes (Flemming, 1998). Os

principais fatores que controlam as comunidades microbianas no ambiente aquático são misturas e movimentos de nutrientes, intensidade de luz, oxigênio dissolvido, produtos do metabolismo (excreção), bem como o grau e tipo de poluição. A interação desses fatores cria nichos específicos para microrganismos especializados. Portanto um ambiente com muita matéria orgânica e pouco oxigênio dissolvido cria condições favoráveis para a predominância de bactérias anaeróbicas (Von, 2005). Estudos da década de 90 mostraram que as bactérias têm sido utilizadas para degradar o Hidrocarboneto Aromático Policíclico (HPA), onde se presume que elas desempenham papel chave na remoção destes contaminantes do ambiente (Denome et al, 1993; Takizawa et al, 1994; Bosch, Garcia-Valdés & Moore, 1999). As vias bioquímicas bacterianas para degradação de Baixo Peso Molecular (BPM) e (HPA), tais como o naftaleno e fenantreno têm sido extensivamente estudadas em várias estirpes de *Pseudomonas* (Denome et al, 1993; Takizawa et al, 1994; Bosch, Garcia-Valdés & Moore, 1999). Ecologicamente, microrganismos degradadores de hidrocarbonetos são amplamente distribuídos. A evolução das pesquisas científicas tem gerado e disponibilizado lista de dados de microrganismos degradadores de hidrocarbonetos visto que técnicas para isolamento e identificação de microrganismos responsáveis pelo metabolismo destes compostos tem avançado. A literatura tem mostrado que vasto grupo de microrganismos são fundamentais para biorremediação de ambientes poluídos (Van Hamme; Singh & Ward, 2003). Segundo Tokiwa e colaboradores (2009) a degradação dos Poli (ácido lático) - PLA por microrganismos foi demonstrada pela primeira vez por Pranamuda, Tokiwa & Tanaka (1997) que isolaram uma estirpe de



*Amycolatopsis* sp. capaz de degradar aproximadamente 60% da sua película no prazo de 14 dias. Um estudo sobre biorremediação de solos contaminados por TNT (2,4,6 trinitrotoluenos), um explosivo, revela que os microrganismos demonstram potencialidades em degradar o TNT no solo, e que este explosivo é considerado altamente tóxico já em pequenas concentrações e também está na lista como possível carcinógeno humano ( Letzel et. al., 2003; Rezael et al, 2010; Erkelens et al, 2012). Análise da degradação de polihidroxilcanoatos (PHA's) em águas costeiras tropicais observaram que o grau de cristalinidade permaneceu inalterado durante a degradação, isto é, tanto a fase amorfa como cristalina foram igualmente degradadas por espécies de *Enterobacter* (quatro cepas distintas), *Bacillus* sp e *Gracilibacillus* sp (Volova et. al, 2010). Faria (2009) mostra que a biodegradação de filmes de polipropileno (PP), Poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e Blenda de PP/PHB ocorrem de forma diferente por bactérias presentes na água do Rio Atibaia. Os filmes de PHB, bem como a fração PHB presente na blenda foram biodegradados. O trabalho mostra que ambientes impactados como o Rio Atibaia são significativos na prospecção de microrganismos capazes de degradar uma vasta diversidade de moléculas. Tendo-se, nesse trabalho, destacado a actinobactéria *Gordonia polyisoprenivorans* como o principal microrganismobiodegradador. Em um estudo realizado por Jacques e colaboradores (2007), com bactérias degradadoras de hidrocarboneto, a maioria pertencem aos gêneros *Pseudomonas*, *Beijerinckia*, *Flavobacterium*, *Nocardia*, *Corynebacterium* e *Gordonia*, verificou-se que o gênero *Pseudomonas* degradaram em até 51% o antraceno no meio de cultura mineral. Em um outro estudo, Otenio e colaboradores (2005) verificaram a capacidade da *Pseudomonas putida* em

degradar componentes na gasolina, como benzeno, tolueno e o xileno (BTX), e que essa espécie se mostrou eficaz na degradação de tolueno e xileno, menos do benzeno. A maioria dos trabalhos sobre biodegradação de polímeros avalia apenas a degradação em solos compostados, degradação de hidrocarboneto, polímeros verdes, produção microbiana de PHB, avaliação física e química de embalagem de PHB. Mas, até o presente estudo há poucos trabalhos publicados relatando a argila/PHB na biodegradação aquática (Volova et al, 2010; Warr et al, 2016; Faria, 2010; Walczak et al 2015; Arum et al 2009).

Dado a importância e relevância destes estudos para minimizar os problemas ambientais relacionados à resistência de materiais à degradação, resolveu-se realizar este estudo, cujo objetivo foi verificar a potencialidade da degradação de polímeros por bactérias presentes na água do Rio Parnaíba/PI.

## **CARACTERIZAÇÃO DO RIO PARNAÍBA**

Com base nos estudos realizados por Faria (2009), os bionanocompósitos preparados neste trabalho foram avaliados quanto ao processo degradativo em água do Rio Parnaíba e posteriormente caracterizados por diferentes técnicas. O nome Parnaíba foi dado a partir de 1820 pelo bandeirante paulista Domingos Jorge Velho. O Rio tem suas origens na Serra da Tabatinga, que limita o Piauí com a Bahia, Maranhão e Tocantins. O vale do Rio Parnaíba possui uma superfície de 325.834,80 km<sup>2</sup>, abrangendo 279 municípios e uma população de 4.800.934 pessoas (IBGE, 2011). Esse é um dos maiores rios do nordeste brasileiro tendo um importante papel

socioeconômico, constatado pela potencialidade de seus recursos naturais que propiciam aptidão para o desenvolvimento de inúmeras atividades: pesqueiras e agropastoris, de navegabilidade, de energia elétrica, de abastecimento urbano, de lazer, dentre outras (Nordeste do Brasil, 2013). Além de intenso tráfico de animais e descontrolada caça de subsistência, desmatamento de suas margens para pastagem de gado, acarretando acúmulo de produtos residuais e tóxicos em quantidades maiores do que as que podem ser integradas ao ciclo natural de nutrientes (GTZ, 1995). De acordo com a Secretaria Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos (SEMAR) a ocupação e o conseqüente uso produtivo dos cerrados piauiense é algo irreversível, face à grande quantidade de terras potencialmente produtivas, a mão de obra abundante e recursos hídricos que garantem a viabilidade econômica da região (Portal Brasil, 2014). O Parnaíba é a ponte da zona ecotonal entre o sertão e a Amazônia (Delta do Rio Parnaíba, 2013). A partir da formação do território da província do Piauí em 1718, o Rio Parnaíba passou a ser o divisor geográfico com o Maranhão (Delta do Rio Parnaíba, 2013).

Em um trecho de sua faixa urbana o Rio Parnaíba possui um cemitério desativado e logo após uma estação de tratamento de água. E ainda recebe grande aporte de esgoto urbano, bem como resíduos de uma indústria de cerveja – AMBEV, também em toda a sua margem urbana encontram-se lavadores de carro, que despejam seus efluentes no rio, além de sacos e sacolas plásticas lançados no seu leito, causando profundos problemas de drenagem, agravados pela deposição inadequada de lixo, assoreamento dos corpos d'água e conseqüentemente a diminuição das

velocidades de escoamento das águas (Magalhães, 1995), fazendo com que a água deste rio se torne imprópria para consumo humano. Em outros trechos do rio encontra-se redes de esgotos domésticos, comercial e hospitalar neles lançados, favorecendo assim o aparecimento de bactérias prejudiciais à saúde humana, mas que podem ser de grande importância ecológica por fixarem o nitrogênio da atmosfera na forma de nitratos, e as bactérias desnitrificantes que devolvem o nitrogênio dos nitratos e da amônia para atmosfera. Também existem muitas bactérias úteis para o homem na indústria de laticínios e na indústria farmacêutica (Portal Ambiente Brasil, 2014), e na atualidade bactérias degradadoras de materiais poliméricos como os bionanocompósitos. Por isso optou-se por realizar esse estudo da potencialidade de degradação dos bionanocompósitos por bactérias presentes nas águas do Rio Parnaíba – Teresina/PI pelo seu grande aporte de rede de esgoto, aliado ao grande acúmulo de lixo plástico lançado e acumulado no seu leito.

## **2. PARTE EXPERIMENTAL**

### **2.1 Materiais**

#### **2.1.1 Matriz Polimérica**

O polímero biodegradável utilizado foi o poli (3-hidroxi-butilato) produzido e fornecido pela PHB Industrial S/A – São Paulo, apresentando índice de fluidez de 40g/10min a 190°C/2, 16Kg, com massa molar de 524.000 g·mol<sup>-1</sup> e ponto de fusão entre 170 e 180°C.

### **2.1.2 Compatibilizante**

O compatibilizante utilizado foi o polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP-g-MA), Polybond<sup>®</sup>3200, fornecido pela CHEMTURA – São Paulo/SP, que contém aproximadamente 1% em massa de anidrido maleico e MFI de 115 g/10min (230 °C/2,16 Kg).

### **2.1.3 Argila Montmorilonita**

Foram empregadas dois tipos de argilas para a produção dos bionanocompósitos, sendo a primeira a argila montmorilonita sódica natural apresentando capacidade de troca de cátions (CTC) de 92,6 meq/100g e distância interplanar basal ( $d_{001}$ ) em torno de 1,17 nm. A montmorilonita organicamente modificada cujo nome comercial é Cloisite 20A, segunda argila utilizada neste trabalho, possui CTC de 95 meq/100g e distância interplanar ( $d_{001}$ ) de aproximadamente 2,47 nm. Ambas fornecidas pela Southern Clay Products, Inc. - Texas, EUA. Estas informações estão de acordo com estudos da literatura, como relatado por Cunha *et al.* (2012) e Puglia *et al.* (2014).

## **2.2 Métodos**

### **2.2.1 Obtenção dos Bionanocompósitos**

Inicialmente o polímero biodegradável, o compatibilizante e a argila foram secos, separadamente, em estufa a 60°C por um período de 24h. Os bionanocompósitos foram preparados nas proporções de 96,5 % e 94,5 % de PHB, 2,5 % de compatibilizante, e 1 e 3 % de argila sódica natural ou organofílica (Cloisite 20A) em extrusora monorosca AX Plásticos - Figura 1.

Todos os sistemas foram preparados sob temperaturas variando entre 160°C, 165°C e 175°C, da primeira para a terceira zona, respectivamente, e velocidade de rosca de 50 rpm, sendo resfriados em água e em seguida peletizados. Todos os componentes foram adicionados simultaneamente ao funil de alimentação da extrusora.

Figura 1 – Extrusora monorosca AX plásticos



FONTE: ARQUIVO PESSOAL 2016

A Tabela 1 apresenta as legendas e composições dos bionanocompósitos organofilizados, bionanocompósitos naturais e da matriz pura de PHB que foram utilizados neste trabalho. Todos os sistemas na forma de filmes foram moldados por compressão em prensa hidráulica MH-08-MN da MH Equipamentos LTDA. A Figura 2 ilustra a prensa hidráulica utilizada para conformar os biocompósitos.

Para a obtenção dos filmes, todos os sistemas na forma de pellets foram secos em uma estufa à 60°C durante 12 horas, para a retirada do excesso de umidade. Em seguida, foram utilizados 3g de cada composição para moldagem por compressão, sob as seguintes condições: temperatura de 180°C e carga aplicada de 4 – 4,5 toneladas durante um tempo de 20 segundos. Os filmes foram confeccionados com dimensões de 50mm X 50mm como mostra a Figura 3 e todas as amostras foram pesadas e identificadas.

**Tabela 1** – Legendas e composições dos bionanocompósitos organofilizados, bionanocompósitos naturais e o PHB puro.

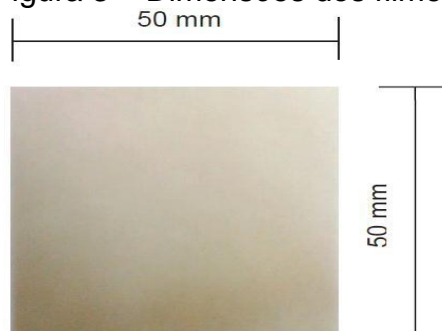
Legendas	Composições		
	PHB	PP-g-MA	Argila Sódica Natural
<b>BNT 1</b>	96,5%	2,5%	1%
<b>BNT 3</b>	94,5%	2,5%	3%
	PHB	PP-g-MA	Argila Organofílica
<b>BIO 1</b>	96,5%	2,5%	1%
<b>BIO 3</b>	94,5%	2,5%	3%
<b>PHB puro</b>	100%	0%	0%

Figura 2 – Prensa hidráulica MH-08-MN da MH equipamentos Ltda.



FONTE: ARQUIVO PESSOAL 2016

Figura 3 – Dimensões dos filmes

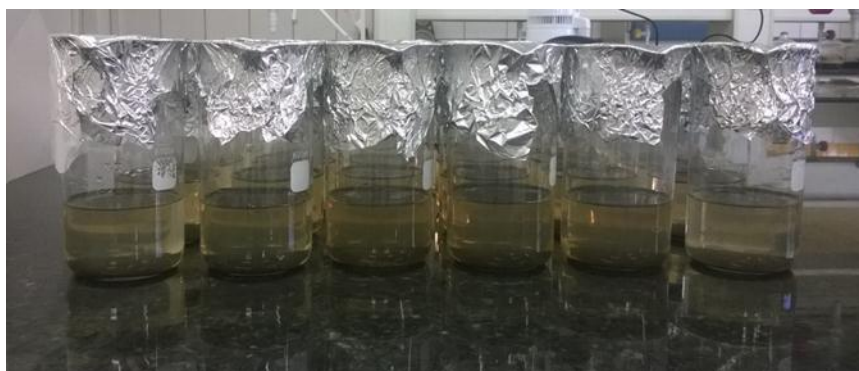


FONTE: ARQUIVO PESSOAL 2016

### 2.2.2 Ensaio de Biodegradação em água

Para análise da biodegradação os filmes foram mantidos em frascos contendo água do Rio Parnaíba coletada à jusante (após o descarte do rejeito tratado da fábrica de bebidas AMBEV/Teresina –PI). A metodologia utilizada foi baseada no trabalho de Faria e colaboradores 2010 e com adaptações da norma IN62 2003 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. As bactérias envolvidas no ensaio foram as autóctones presentes nas águas do Rio Parnaíba. Em cada béquer foi adicionado 225 mL de meio líquido (água do Rio Parnaíba) e 1,2 g de húmus de minhoca esterilizado. O meio líquido não foi esterilizado, pois se pretende verificar a biodegradação dos polímeros promovida pelas bactérias do rio. O húmus foi esterilizado a uma temperatura de 170°C durante 3h, sua função é servir de fonte inicial de carbono para o aumento populacional das bactérias presentes no meio líquido. A Figura 4 ilustra os recipientes após a colocação do húmus no meio líquido. Todas as misturas foram ensaiadas e realizadas em duplicata.

Figura 4- Tratamento microbiano com húmus ativado



FONTE: ARQUIVO PESSOAL 2016

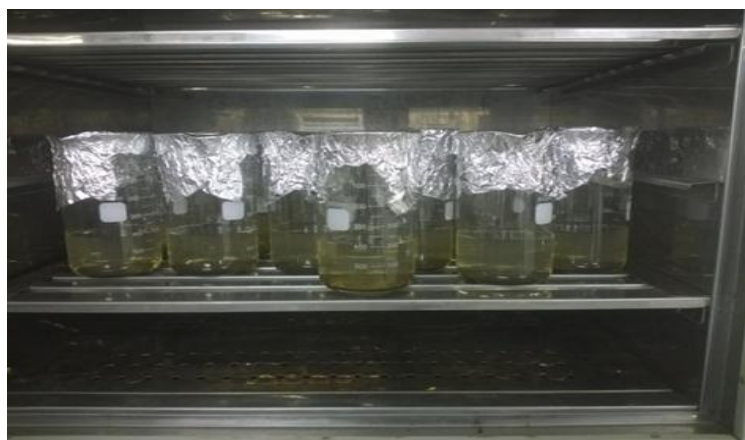


Todos os béqueres foram mantidos fechados com papel alumínio em estufa bacteriológica (Figura 5) a 35°C. Após o período de cinco dias de incubação, tempo necessário para que a população bacteriana aumentasse pela incorporação da fonte de carbono oferecida pelo húmus, fez-se o monitoramento e acompanhamento do pH do meio aquoso a cada 24 horas. Transcorrido os cinco dias, os filmes foram imersos horizontalmente no meio (água do rio Parnaíba) e permaneceram por períodos de retiradas equivalentes a 20, 40, 60 e 80 dias consecutivos em estufa bacteriológica com temperatura controlada de 35°C e os sistemas foram retirados para caracterização conforme o cronograma na Tabela 2.

Tabela 2 – Cronograma do Ensaio de Biodegradação.

<b>CRONOGRAMA</b>	
<b>Análises Realizadas em Cada Retirada</b>	<b>Períodos de Retirada</b>
- Análise por Inspeção Visual	1ª Retirada – 20 dias
- Contagem de bactérias	2ª Retirada – 40 dias
- Análise de biofilme	3ª Retirada – 60 dias
	4ª Retirada – 80 dias

Figura 5 – Disposição dos béqueres dentro da estufa após início do ensaio.



FONTE: ARQUIVO PESSOAL 2016

### **2.2.3 Análise da biodegradação dos filmes**

Após cada período de tempo pré-estabelecido, os filmes foram retirados do biotratamento e analisados pelos métodos de inspeção visual; microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV), contagem total de bactérias heterotróficas; identificação das bactérias prevalentes e formação de biofilme por *Pseudomonas aeruginosa*.

#### **2.2.3.1 Inspeção visual**

Com o objetivo de visualizar as modificações macroscópicas ocorridas nos filmes de PHB puro e nos bionanocompósitos após o ensaio de biodegradação, os filmes foram fotografados com auxílio de uma câmera digital Sony Cyber – shot, bem como a visualização da incorporação dos microrganismos através da mudança de coloração dos filmes, aspectos morfológicos, grau de crescimento das manchas nas amostras e formação de biofilme.

### **2.2.3.2 Microscopia Óptica(MO)**

Com a finalidade de avaliar as mudanças ocorridas na superfície dos filmes submetidos ao ensaio de biodegradação, foi realizada análise por microscopia óptica em microscópio óptico MEDILUX, objetiva com aumento de 4x (40 micrômetros), com câmera digital AM SCOPE MU 14 mega pixelacoplada. As amostras foram analisadas no Laboratório de Parasitologia e Microbiologia (LPM) na Universidade Federal do Piauí (UFPI).

### **2.2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A partir das amostras selecionadas de PHB puro e dos bionanocompósitos, foram feitas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) onde os filmes foram colocados em suportes de alumínio e recobertos com uma camada fina de ouro, as análises procederam antes e após o ensaio de biodegradação no biotratamento, com objetivo de avaliar a estrutura dos filmes. As amostras foram analisadas no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – LIMAV na Universidade Federal do Piauí (UFPI).

### **2.2.3.4 Contagem de bactéria em placas 3M Petrifilm AquaHeterotrofic**

Para monitorar a quantidade de microrganismos presentes na água do Rio Parnaíba no início e no final dos tratamentos dos filmes, utilizou-se a técnica de contagem por membrana de 3M Petrifilm Aqua Heterotrofic, analisando-se a quantidade de microrganismos totais heterotróficos após cada

retirada (20, 40, 60 e 80 dias de incubação). Para tanto, procedeu-se o semeio de 1 mL do meio líquido de cada sistema nas membranas de Petrifilm, seguindo regras de diluição conforme estabelecido na IN62 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Após o plaqueamento da amostra de água do sistema de biodegradação, seguiu-se o método de “stomacher” por aproximadamente 60 segundos para homogeneizar o meio líquido junto a placa 3M petrifilm água heterotrófica. Os reagentes utilizados para a diluição foram água tamponada, fosfato de potássio, água destilada e cloreto de sódio. Em seguida, as membranas de Petrifilm foram colocadas em placas estéreis e mantidas em estufa por 48 horas, a temperatura de 35°C. Após esse período procedeu-se a contagem de pequenos pontos avermelhados que apareceram devido à reação do meio líquido com os nutrientes encontrados na placa. Os pontos foram contados seguindo-se a divisão dos quadrantes. As contagens foram expressas em unidades formadoras de colônias (UFC).

No cálculo da contagem das bactérias, utilizou-se o valor expresso em UFC/g ou mL, levando-se em conta a diluição empregada, da seguinte maneira:

$$R = a \times 10^b \text{ UFC/g ou mL}$$

- R = resultado
- a = os dois primeiros algarismos significativos, números de 0 a 9
- b = expoente (0 a 10)
- UFC = unidade formadora de colônias
- g = grama e mL = mililitro

### **2.2.3.5 Identificação das bactérias presentes no ensaio de biodegradação**

Para a identificação das bactérias presentes no ensaio de biodegradação foram analisadas amostras de água de cada béquer do sistema e também das colônias presentes nas placas de Petrifilm (3M Petrifilm Acqua). As amostras de água foram colhidas com pipeta estéril e semeadas em placas de Ágar BHI (Brain Heart Infusion, Difco) com a ajuda de uma alça de Drigalki. As colônias de bactérias isoladas do Petrifilm foram semeadas em Caldo BHI (Brain Heart Infusion, Difco). Os meios foram incubados por 48hs a 37°C para crescimento bacteriano. O procedimento de identificação das bactérias presentes no ensaio foi realizado a cada retirada dos filmes (20, 40, 60 e 80 dias de incubação). Após o isolamento em cultura pura, cada amostra foi submetida a identificação fenotípica realizada pela técnica de coloração de Gram e semeio em meios diferenciais para a identificação de bactérias Gram-positivas e Gram-negativas. Em seguida, realizou-se provas bioquímicas convencionais e específicas para cada Gênero isolado, seguindo o preconizado em Koneman e colaboradores (2012). Em decorrência da dificuldade de identificação de algumas espécies e com o intuito de confirmar a identificação obtida no Laboratório de Pesquisa em Microbiologia – LPM/UFPI, as amostras foram enviadas para identificação por automação em parceria com o Laboratório Central do Piauí (LACEN) e com o Laboratório MedImagem.

### **2.2.3.6 Análise da presença de biofilme por *Pseudomonas aeruginosa***

Em cada período de retirada (20, 40, 60 e 80 dias de incubação), os filmes foram retirados cuidadosamente dos béqueres, com ajuda de uma pinça estéril, lavados com água deionizada estéril e apoiados em uma placa

de petri esterilizada para a coleta de amostras de material aderido ao filme com o auxílio de swab e/ou alça de platina. O material colhido foi semeado em caldo BHI e crescido em estufa bacteriológica à 37°C por 48 horas. Em seguida, a amostra foi semeada em Ágar Cetremide (Difco) pela técnica de esgotamento por estrias e crescido em estufa bacteriológica à 37°C por 48 horas. As colônias foram observadas quanto a morfologia e coloração pela técnica de Gram. As amostras identificadas como bacilos gram-negativos, não fermentadores de glicose, que formaram colônias grandes amarelo-esverdeado ou amarronzadas (produção de piocianina, pioverdina, piomelanina e/ou piorrubina) ou sem pigmento e com odor frutal em Ágar Cetremide, foram submetidas a outros testes bioquímicos: teste de oxidase, crescimento à 42°C, alcalinização da acetamida, desnitrificação de nitratos e nitritos e motilidade para a confirmação da presença de *Psuedomonas aeruginosa*.

### **3. RESULTADO E DISCUSSÃO**

Após o período de 80 dias de incubação, os filmes de PHB puro, e os bionanocompósitos (BNT1, BNT3, BIO1 e BIO3) foram analisados macroscopicamente para verificação das possíveis mudanças ocorridas durante o biotratamento. Verificou-se em todos os béqueres que os microrganismos haviam aderido à superfície dos filmes, logo na primeira semana de incubação pela formação de uma camada fina e clara de biofilme, e que com o passar do tempo a camada tornou-se mais espessa e mais escura. Essa observação está de acordo com o descrito pela Revista Virtual de Medicina (Medonline 2014), que descreve que a adesão dos microrganismos ocorre quase imediatamente após a água entrar em contato

com uma superfície lisa e limpa, nesse caso, segundo as informações as moléculas orgânicas a aderem a superfície e neutralizam a carga de superfície que pode repelir com alguma bactéria que procure aproximar-se.

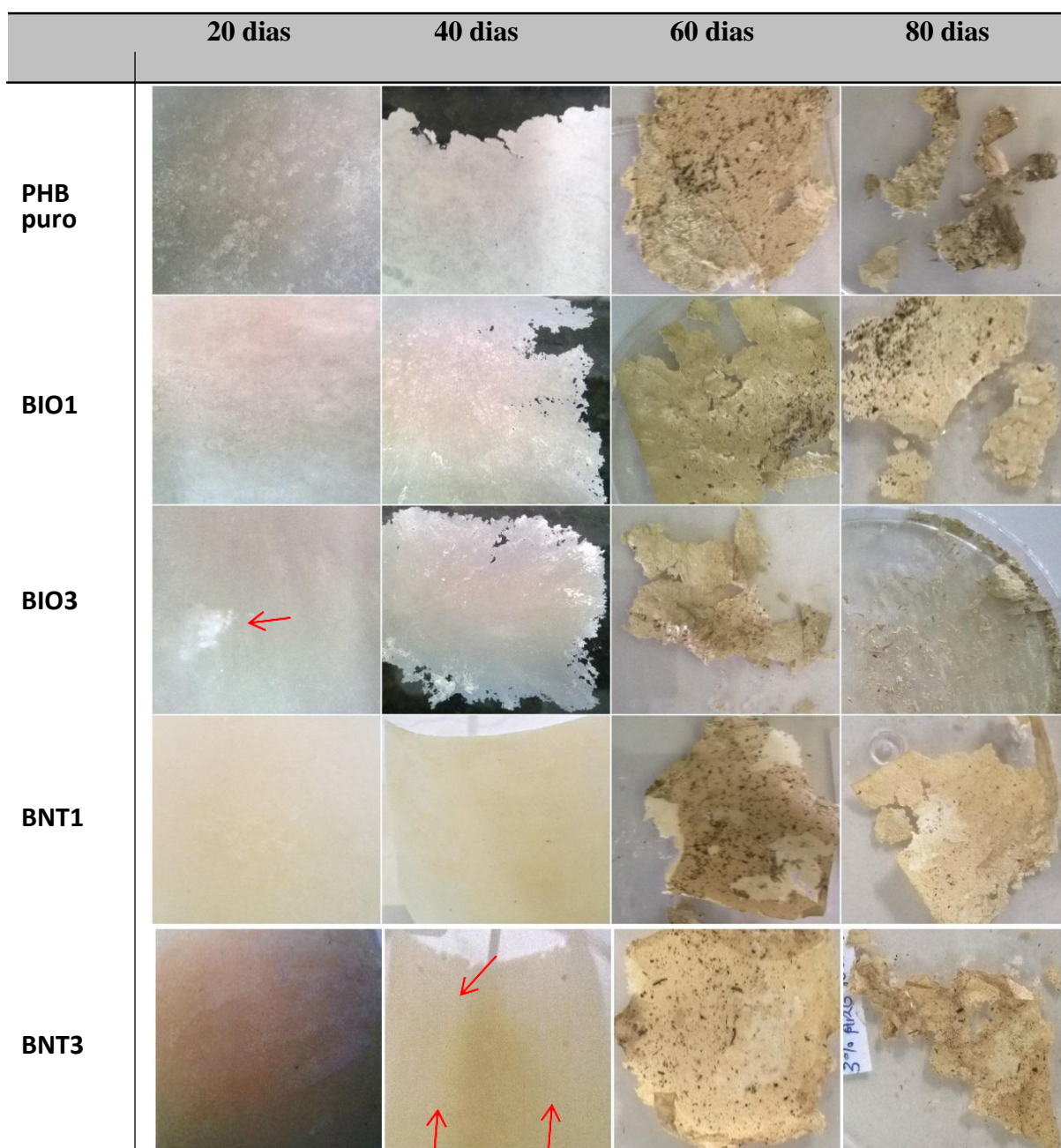
### **3.1 Inspeção Visual**

A análise macroscópica foi realizada por meio da fotografia dos filmes a cada período de retirada, conforme cronograma ilustrado na Tabela 2, com o objetivo de acompanhamento da degradação. A Figura 6 apresenta as fotografias dos filmes de PHB puro, BIO1, BIO3, BNT1 e BNT3, após o período de exposição de 20, 40, 60 e 80 dias. Em todos os casos observou-se o mesmo perfil de ataque, pois todas as amostras apresentaram manchas esbranquiçadas em partes ou em toda sua extensão, sendo possível sugerir que os microrganismos aderiram à superfície das amostras e que com o passar do tempo o biofilme foi se formando de maneira mais acentuada.

Pôde-se observar que aos 40 dias começou a ocorrer uma biodegradação mais O filme de PHB ficou recoberto com pequenas manchas sem sinal aparente de biodegradação no 20º dia de exposição. No mesmo período de tempo o BIO1 apresentou manchas esbranquiçadas em praticamente toda a extensão do filme, já o BIO3 apresentou apenas uma mancha acentuada em parte do filme. No mesmo período de 20 dias de exposição ao meio aquoso de biotratamento, o BNT1 não apresentou manchas significativas no filme, ao contrário do BNT3 que teve boa parte da sua superfície recoberta por manchas acentuada nos filmes, o PHB sofreu uma degradação bem significativa onde parte do filme foi degradado totalmente. O mesmo aconteceu para BIO1 e BIO3, que tiveram parte do filme

biodegradado. No entanto, para o mesmo período de incubação o sistema BNT1 não obteve uma biodegradação relevante em nenhuma parte do filme, mas é possível se observar na indicação da seta que parte do filme teve sua espessura reduzida dando ao filme um aspecto de transparência e sugerindo que houve perda de massa. Já o sistema BNT3 não apresentou biodegradação acentuada, como nos demais filmes, porém na parte superior do filme é possível observar que está ocorrendo uma pequena biodegradação.

Figura 6 – Fotografias dos filmes após o ensaio de biodegradação.





Aos 60 dias em todos os filmes ocorreu a formação do biofilme com matéria orgânica proveniente do meio aquoso, o PHB apresenta uma completa adesão do biofilme a sua superfície podendo ser visualizado a deposição de matéria orgânica oriunda do húmus e há também redução da sua área de superfície o que indica que o processo de biodegradação está acontecendo eficientemente. O mesmo pode ser visto nos biocompósitos BNT1, BNT3, BIO1 e BIO3, e neste último pode-se perceber uma biodegradação mais intensa em relação a todos os outros sistemas.

Ao final dos 80 dias foi possível perceber que os filmes estavam muito bem fragmentados e que o biofilme formado da deposição orgânica encrostou-se na superfície formando uma massa mucoide semelhante a uma gelatina, o PHB se fragmentou em partes menores e boa parte do filme foi degradado, assim como o sistema BIO1. Constatou-se que ao final do biotratamento que o sistema BIO3 foi o que perdeu mais massa, e que é possível observar pequenos fragmentos restantes do filme indicando que este sistema foi o mais eficaz quando se trata de biodegradação de bionanocompósitos. O sistema BNT1 teve o mesmo comportamento dos sistemas PHB, BIO1 e BIO3, em que filme se fragmentou em partes menores.

É possível observar através das fotografias que os filmes sofreram alterações significativas em sua superfície, conhecidamente segundo Flemming (1998) como biodeterioração, correspondendo a um processo interfacial em que os microorganismos atacam e colonizam a superfície do polímero causando modificações superficiais por deposição de material extracelular excretado por eles, acúmulo de água, penetração na matriz com filamentos microbianos e excreção de pigmentos microbianos lipofílicos que

colorem o polímero. Baseando-se no aspecto visual Pachekoski e co-autores 2014, observaram no PHB um tipo de modificação significativa, com o aparecimento de uma película branca na superfície do corpo de prova. Esta modificação superficial, aparentemente, é resultante do crescimento de uma colônia de microrganismos (fungos/bactérias) interagindo com o poli(hidroxibutirato) em condições nutricionais propícias. E que esse processo metabólico envolve a necessidade de consórcios microbianos de diferentes gêneros e espécies, onde cada um degrada uma ou várias frações do bionanocompósito, corroborando com dados obtidos por Jacques et al, 2007 e Alexander 1999, que descreveram que a complexidades dos processos metabólicos levam a necessidade de consórcios microbianos. Estes estudos indicam que a biodegradação se inicia superficialmente, e é caracterizada pelo aumento da rugosidade superficial devido a gradativa erosão superficial do polímero e pela formação do biofilme. Rhim e colaboradores (2006) relataram que a melhoria da biodegradabilidade é mantida, já que ao final da degradação os minerais da argila serão deixados no meio aquoso (biotratamento) como matéria inorgânica e o polihidroxibutirato é a parte orgânica consumida pelos microrganismos. Segundo Azizi Samir; Alloin; Dufresne, 2005; Dalmas et al., 2007; Dubief; Samain; Dufresne, 1999, mostram que a dispersão das nanocargas uniformemente propicia a adesão interfacial entre a matriz/nanocarga, proporcionando mudanças no comportamento de relaxação, na degradabilidade na mobilidade molecular, bem como nas propriedades térmicas e mecânicas do material.

### 3.2 Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia óptica e a microscopia eletrônica de varredura permitiram visualizar e comparar as condições dos filmes antes e após a biodegradação e a presença do ataque bacteriano que ocorreu na superfície do PHB e dos seus bionanocompósitos.

Os critérios utilizados para descrever os efeitos da degradação incluem a incorporação das bactérias e observação de rugosidade da superfície, formação de fissuras, de fragmentação, alterações na cor ou formação de biofilmes na superfície (Shah et al., 2008). Estas alterações demonstram a presença de um processo de biodegradação em condições de metabolismo, e o parâmetro de alterações visuais pode ser usado como um primeiro sinal de qualquer ataque microbiano (Shah et al., 2008). A Figura 7 e Figura 8 ilustram as micrografias dos filmes de PHB, BIO1, BIO3, BNT1 e BNT3 antes da exposição ao biotratamento (0 dias) e após os (80 dias) do biotratamento.


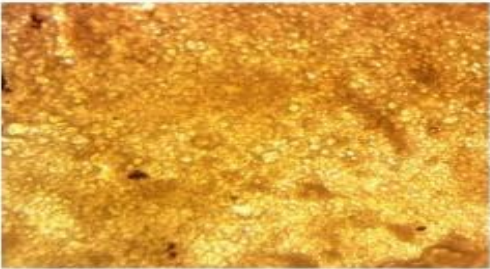
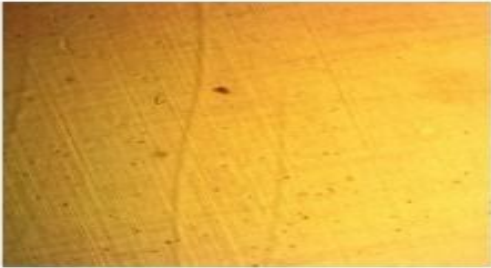
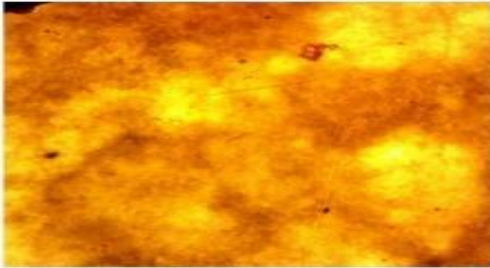



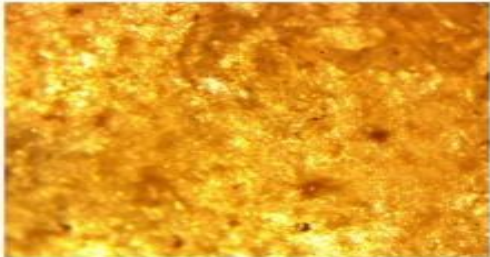
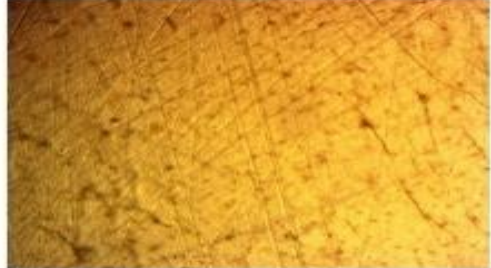

Observa-se que para o filme de PHB puro a superfície apresenta aparência rugosa e com marcas provenientes do processamento de prensagem e que as mesmas não foram mais visualizadas após o biotratamento, indicando que essas camadas com as marcas da prensagem foram removidas do filme revelando as camadas mais internas do material.

Nos bionanocompósitos BIO1 e BIO3 percebe-se que a adição de argila organofílica tornou a superfície do filme mais lisa quando comparado ao PHB puro, provavelmente pela boa adesão das nanopartículas à matriz polimérica. Já para os bionanocompósitos BNT1 e BNT3, estes apresentam uma superfície com mais rugosidade do que o PHB, evidenciando que a argila

montmorilonita na forma natural sódica tem efeito contrário à sua forma organicamente modificada e conseqüentemente as nanopartículas não aderiram totalmente à matriz do homopolímero.

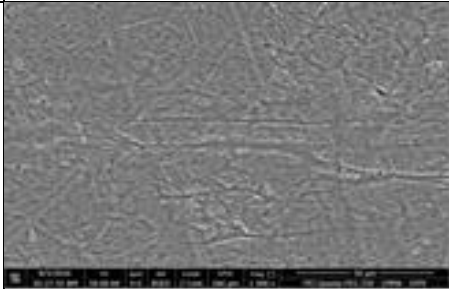
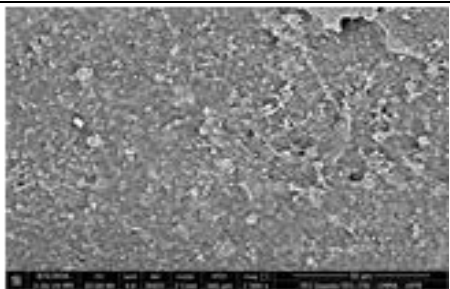
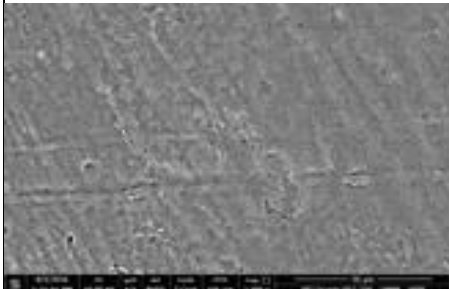
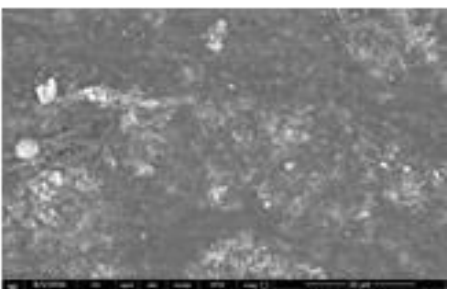
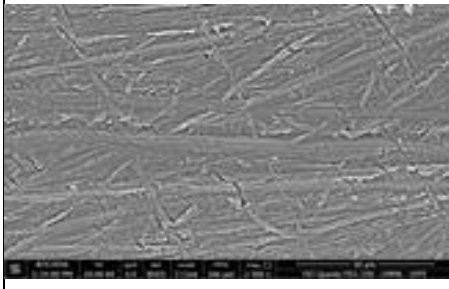
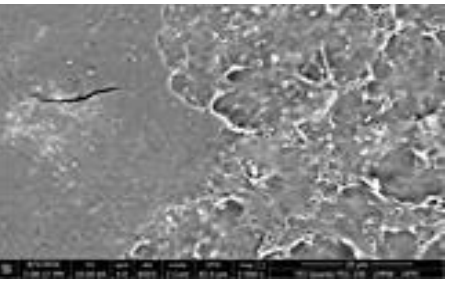
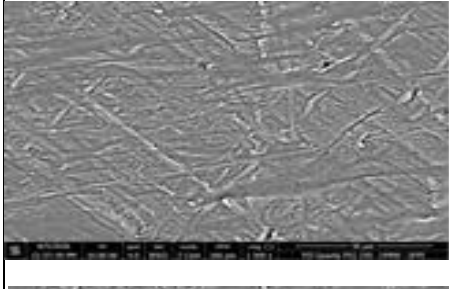
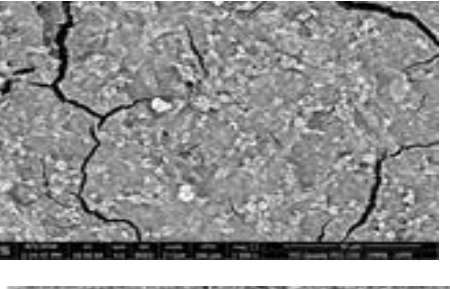
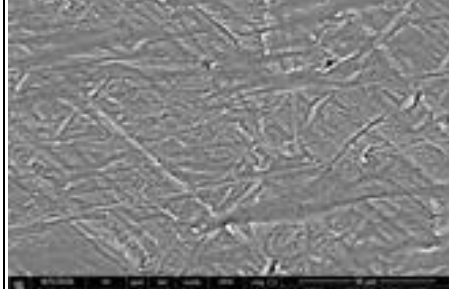
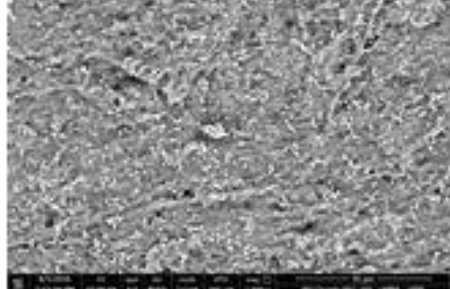
Como pode ser observado nas micrografias M.O, após 80 dias do biotratamento, foi possível observar que a degradação ocorreu predominantemente na superfície das amostras, isto porque a degradação enzimática procede na superfície do substrato, onde a enzima adequa-se sobre a conformação estereoquímica do polímero, que sofre então erosão superficial (Herzog, Muller e Deckwer, 2006). E ao passar dos dias aprofunda-se com intensidade nos filmes. Aos 80 dias de biodegradação, percebe-se que todos os filmes tiveram sua rugosidade alterada, assim como a deposição de manchas escuras resultantes do biofilme formado pelos microrganismos do meio aquoso, que pelo MEV todos os filmes perderam a sua superfície original e que as camadas mais profundas sofreram alterações significativas de degradação por bactérias, sendo que de todos os filmes BIO 3 foi o mais biodegradado. Segundo Flemming (1998), biofilmes podem conter microrganismos que produzem pigmentos. Alguns destes pigmentos, em particular aqueles formados por algumas linhagens de bactérias, são lipofílicos e tendem a se difundir para dentro da matriz lipofílica do polímero.

Figura 7– Micrografia óptica (MO) dos filmes antes e depois da biodegradação.

Amostras	MO	
	Antes (0 dias)	Depois(80 dias)
PHB puro		
BIO1		
BIO3		
BNT1		
BNT3		

FONTE: ARQUIVO PESSOAL 2016

Figura 8– Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes antes e depois da biodegradação.

Amostras	MEV	
	Antes (0 dias)	Depois(80 dias)
PHB puro		
BIO 1		
BIO3		
BNT1		
BNT3		

FONTE: ARQUIVO PESSOAL 2016

Além das manchas escuras, os filmes após 80 dias de biodegradação tanto na MO quanto no MEV, apresentaram vazios, fissuras e crateras bem visíveis indicando que a ação das bactérias contidas no biofilme estão agindo na quebra das ligações do polímero e provavelmente consumindo a parte amorfa da matriz polimérica. Também foi possível visualizar nos filmes a adesão de bactérias após a alteração da superfície do filme (primeira camada). Faria e Martins-Franchetti, (2010) ao estudarem filmes de PP/PHB atacados por microrganismos das águas do rio Atibaia, observaram que após o biotratamento do filme de PHB em água do rio antes e após o descarte do efluente, que nos filmes surgiu uma estrutura porosa com furos, sugerindo a degradação. A alteração da superfície, devido à ação microbiana no filme intensifica a colonização do mesopor microrganismos expondo o polímero ao contato com enzimas que agem sobre os carbonos dos grupos carbonila, os sítios característicos de ataque destas enzimas.

### **3.3 Contagem de bactérias em placas 3M Petrifilm ÁguaHeterotrófico**

Na Tabela 3 estão representados os valores relativos à contagem microbiana em unidades formadoras de colônias (UFC). O método seguiu a contagem por placas 3M Petrifilm AquaHeterotrófico. Observa-se que a maior contagem de bactérias ocorreu no filme de PHB puro evidenciando que a matriz polimérica PHB constitui uma fonte de carbono para o desenvolvimento microbiano (Shimao, 2001). Como em todos os filmes há uma grande porcentagem de PHB puro, sendo este o componente prioritário, verificou-se baixa variação na quantidade de microrganismos entre os diferentes bionanocompósitos testados. Faria e colaboradores (2010), também

verificaram que após 120 dias de biotratamento nos meios em que havia filme de PHB a população microbiana manteve-se maior do que nos demais filmes, evidenciando que o PHB serve de fonte de carbono para o crescimento microbiano.

Ao longo do ensaio de biodegradação, observa-se uma diminuição gradativa na quantificação de microrganismos que provavelmente decorre da diminuição do carbono disponível no meio à medida que os bionanocompósitos foram sendo degradados e o carbono consumido pelo crescimento bacteriano. Não se observou diferenças significativas na quantificação de bactérias heterotróficas entre os diferentes tipos de filmes ao longo do tempo. A razão dessa pequena diferença nas quantificações bacterianas, deve-se, provavelmente, a fonte de bactérias e quantidade inicial de microrganismos terem sido as mesmas entre os grupos e as semelhanças na composição dos filmes testados. Segundo Costa et al., 2014 a biodegradação de polímeros de origem renovável como os da classe dos polihidroxicarboxilatos (PHAs), ainda necessita de estudos mais aprofundados.



Tabela 3 – Contagem microbiana em unidades formadoras de colônias por mL de água do rio Parnaíba antes e durante o processo de biotratamento dos filmes.

Unidades Formadoras de Colônias ( $mL^{-1}$ )					
Tempo (dias)	PHB	BIO1	BIO3	BNT1	BNT3
0 (Inicial)	3,6 x	3,6 x	3,6 x	3,6 x	3,6 x
20	$3,2 \times 10^3$	$2,5 \times 10^3$	$3,1 \times 10^3$	$2,9 \times 10^3$	$2,7 \times 10^3$
40	$2,1 \times 10^2$	1,8 x	1,9 x	$1,7 \times 10^2$	$1,8 \times 10^2$
60	1,7 x	1,4 x	1,2 x	$1,1 \times 10^2$	$1,2 \times 10^2$
80	$7,6 \times 10$	$5,7 \times 10$	$6,3 \times 10$	$6,5 \times 10$	$7,0 \times 10$

FONTE: ARQUIVO PESSOAL 2016

Poucos trabalhos consultados quantificaram as bactérias, apenas se detém na preparação e caracterização, trabalhos de revisão, avaliação física de embalagens de PHB, produção de PHB, testes de degradação em solos compostados entre outros.

Alguns trabalhos pesquisados estão listados com ou sem PHB/argila organofílica, mostrando apenas bactérias degradadoras no quadro abaixo:

TRABALHOS	PESQUISADORES
Biodegradação bacteriana de petróleo e seus derivados.	Wetler-Tonini, Resende e Gravitól, 2011.
Isolamento e seleção de microrganismos degradadores de derivados de petróleo.	Souza et al, 2005.
Isolamento de bactérias degradadoras de petróleo e produtoras de biossurfactantes a partir do sedimento do manguezal Rio Paraíba do Sul – Rio de Janeiro.	Maciel, 2009.

Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes.	Brito et al, 2011.
Degradação microbiológica e enzimática de polímeros: uma revisão.	Costa et al, 2015.
Sacolas plásticas: destinações sustentáveis e alternativas de substituição	Santos, Freire e Costa 2011.
Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos.	Franchetti e Marconato, 2006.
Blendas de PHB e seus polímeros: miscibilidade e compatibilidade.	Quental et al, 2010.
Panorama setorial e perspectivas na área de polímeros biodegradáveis.	Falcone, Agnelli e Faria 2007.
A degradação biológica de plásticos: uma análise abrangente.	Shah et al, 2007.
Estudo das propriedades e biodegradabilidade de blendas de poliéster/amido submetidas ao ataque microbiano.	Vinhas, Almeida e Lima 2007.
Poli-hidroxialcanoato atividade degradantes das hidrolases-like por pseudomonas sp. Isolada a partir do solo.	Colak e Güner 2003.
Avaliação da eficiência de degradação de hidrocarbonetos aromáticos por bactérias provenientes de estação de tratamento de efluente de refinaria de petróleo.	Pinhati et al 2014.
Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporação de solvente, automontagem ou eletrofiação.	Pereira et al, 2014.
Colonização microbiana de materiais poliméricos para aplicações espaciais e mecanismos de biodegradação: uma revisão.	Gu 2007.
Eficiência da utilização de bactérias no processo de tratamento de efluentes (ETE).	Gorgozinho 2010.
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> como indicador de qualidade de água.	Almeida 2010.

Degradabilidade de polilactida e a sua mistura com poli[(R, S)-3-hidroxi-butirato] em compostagem industrial e extrato de compostagem.	Sikorska et al, 2015.
Avaliação da biodegração de biodegradação de poli-β-(hidroxi-butirato), poli-β-(hidroxi-butirato-co-valerato) e poli-ε-(caprolactona) em solo compostado.	Rosa et al, 2002.
Biorremediação de solos contaminados com TNT fungos em condições de laboratório e as condições em escala piloto.	Anasonye et al, 2015.
Biodegradação de polihidroxi-alcanoatos por comunidade microbiana em solo de diferentes estruturas e detecção de PHA microrganismos degradadores de PHA.	Boyandina 2011.
Expressão diferencial de gene nahAc catabólica e o seu efeito sobre degradação HAP em <i>Pseudomonas</i> isoladas de contaminante na costa da Patagônia.	Isaac et al, 2015.
Óleo epoxidado vegetal biodegradável e biocompatível poli termoestável (cloreto de vinila): características térmicas e ao desempenho pós biodegradação com <i>Pseudomonasaeruginosa</i> a <i>Achromobacter sp.</i>	Gautam Das et al, 2012.
Plásticos de base biológica e bionanocompósitos: situação atual e oportunidade futuras.	Reddy et al, 2013.
Preparação de biocompósitos e nanocompósitos com matriz de poli (ácido-láctico).	Alberton 2014.
Desenvolvimento de bionanocompósitos utilizando nanofibras celulósicas como agente de reforço em matriz de amido e álcool polivinílico.	Guimarães 2015.
Nano-biocompósitos: sistemas de poliéster/nanoargila.	Bordes, Pollet e Averous, 2009.

Estratégia de processamento em bionanocompósitos.	Ojijo e Ray 2013.
Desenvolvimento de filmes de nanocompósitos polipropileno/argila organofílica para embalagens.	Araújo et al, 2012.
Biodegradação e avaliação física de embalagem PHB.	Bucci 2007.
Aumento da produção de polihidroxialcanoatos de cadeia de comprimento médio (PHA) por mutante PHA despolimerase de <i>Pseudomonas putida</i> KT 2442.	Cai et al, 2008.

### 3.4 Identificação das bactérias presentes no ensaio de biodegradação

Diversas bactérias foram identificadas no ensaio de biodegradação em meio líquido, como mostrado na Tabela 04. A identificação das bactérias presentes nos sistemas de biodegradação foi realizada após cada retirada (20, 40, 60 e 80 dias de incubação) para cada tipo de filme testado (PHB puro, BIO1, BIO3, BNT1 e BNT3) a partir de amostras de água do sistema e de colônias isoladas das membranas de Petrifilm. As amostras foram analisadas sempre em duplicata e precedeu-se a identificação de pelo menos três colônias obtidas do isolamento em cultura pura das bactérias isoladas dessas amostras. A frequência relatada foi calculada considerando o número de colônias de cada espécie identificada no total de amostras analisadas, e determinada pela sequência de 04 tempos (20, 40, 60 e 80 dias), multiplicado pelos sistemas (PHB, Bio 1, Bio 3, BNT 1 e BNT 3) montados em meio aquoso, perfazendo assim um total de 20 amostras, estas por sua vez foram realizadas em duplicatas que totalizaram em 40 amostras, destas colheu-se 03 colônias sugestivas, totalizando assim em 120 amostras, como segue a equação e a tabela demonstrativa.

$$\text{EQUAÇÃO: } 4 \times 5 = 20 \times 2 = 40 \times 3 = 120$$

↓                      ↓                      ↓                      ↓                      ↓                      ↓                      ↓  
 TEMPOS            SISTEMAS                      AMOSTRAS            DUPLICATAS            AMOSTRAS<sup>Nº</sup> DE COLÔNIAS            TOTAL  
 DIAS                      PHB, BIO 1, BIO 3, BNT 1, BNT 3  
 (20, 40, 60, 80)

Tabela 4 - Bactérias identificadas nos sistemas de biodegradação.

Bactérias	Frequência (%)
<i>Pseudomonas aeruginosas</i>	28,3
<i>Pseudomonas putida</i>	18,3
<i>Stenotrophomonas maltophilia</i>	14,1
<i>Enterobacter cloacae</i>	11,6
<i>Yersinia enterocolitica</i>	8,3
<i>Aeromonas salmonicida</i>	7,5
<i>Brevindimonas diminuta</i>	6,6
<i>Rhizobium radiobacter</i>	5,0

FREQUÊNCIA (%)

A espécie mais frequente no sistema de biodegradação utilizando-se água do Rio Parnaíba foi *Pseudomonas aeruginosa*. A espécie *P. putida* foi a segunda mais comum. Se considerarmos o gênero *Pseudomonas*, observa-se que aproximadamente metade das amostras (46,6%) analisadas foram pertencentes a este gênero. Bactérias pertencentes ao gênero *Pseudomonas* são amplamente encontradas no ambiente aquático (Ringer e Drake, 1952; Wheeler et al., 1980) e são frequentemente responsáveis, como bactérias oportunistas, por vários episódios de graves infecções. *P. aeruginosa* é a espécie mais frequentemente envolvida nas infecções com ampla localização

e severidade, como aquelas do trato respiratório, trato urinário e da corrente sanguínea (Pitten et al., 2001). A capacidade de *P. aeruginosa* de crescer em água com baixos níveis de sólidos dissolvidos e compostos orgânicos confirma sua habilidade de adaptar-se perfeitamente a ambientes nutricionalmente muito pobres. Atualmente, a presença de *Pseudomonas* na água para consumo humano é caracterizada como indicador de contaminação, a legislação vigente (RDC Nº 54, de 15 de junho de 2000) estabelece como padrão de qualidade da água a ausência desse microrganismo ou quantidades inferiores a 1,0 UFC em 100 mL de água. Segundo Favero, Bond e Petersen (1971) a alta incidência de *Pseudomonas aeruginosa* aos diversos ambientes pode ser atribuída a diversas propriedades como fácil adaptação às condições ambientais de nutrição, temperatura e umidade. Brito e colaboradores (2006) estudaram a degradação de polímeros e encontraram diversos grupos de bactérias já conhecidas por sua capacidade de degradar os hidrocarbonetos (tais como *Pseudomonas*, *Marinobacter*, *Alcanivorax*, *Microbulbifer*, *Sphingomonas*, *Micrococcus*, *Cellulomas*, *Dietzia*, e grupos *Gordonia*). Segundo Spyros e colaboradores (1997) que também estudaram a degradação de filmes de PHB por *Pseudomonas lemoignei* em meio líquido, constataram que a biodegradação ocorria pela enzima PHB-despolimeraseB. Não houve diferenças entre sistemas contendo os filmes de PHB puro e os bionanocompósitos (BIO 1, BIO 3, BNT 1 e BNT 3), tendo em vista que cada filme teve pelo menos uma amostra das bactérias identificadas e relatada na Tabela 4. Acredita-se que essa similaridade entre as bactérias identificadas nos filmes testados, deve-se ao fato da origem da água ter sido a mesma para todos (água do Rio

Parnaíba), as mesmas condições de manutenção e incubação dos sistemas de biodegradação e a pequena variação de composição dos filmes. Foi possível observar que as bactérias identificadas nos sistemas de biodegradação, são todas bacilos Gram-negativas, a maioria considerados patógenos oportunistas e que a presença na água está relacionada com a poluição das águas do Rio Parnaíba. Não houve diferença nos microrganismos identificados para cada sistema, porque foram as mesmas amostras de água e as mesmas condições de tratamento. A espécie *Aeromonas salmonicida* é um patógeno de peixes raramente encontrado em águas de clima quente e seu isolamento não era esperado (Reith et al., 2008). As espécies *Brevibacterium diminuta* e *Stenotrophomonas maltophilia* são intimamente relacionadas com o Gênero *Pseudomonas* podendo serem isolados da água e apresentarem enzimas capazes de ação de degradação de polímeros e outros materiais (Segers et al, 1994; Costa et al., 2015). As espécies *Stenotrophomonas maltophilia* e *Pseudomonas putida* foram relatados por Passos (2010) como degradadoras de fenol presentes em couro contaminado e suas enzimas são promissoras para serem utilizadas em processos de biorremediação. Loredó-Trevino e colaboradores (2012), relataram que a espécie *Pseudomonas putida* foi capaz de degradar 92% do poliuretano comercial Impranil DLN após a incubação por 4 dias à 25°C e identificaram a atividade de uma esterase e de uma enzima com atividade poliuretanolítica no meio de cultivo da bactéria, contribuindo assim para o entendimento do processo de degradação desse polímero. Podemos afirmar que as bactérias identificadas no trabalho foram capazes de promover a degradação dos bionanocompósitos testados.

### 3.5 Presença de biofilme formado por *Pseudomonas aeruginosa*

A Tabela 5 ilustra a presença de biofilme por *Pseudomonas aeruginosa* nos bionanocompósito em todos os sistemas, para cada tempo de retirada. Os resultados mostraram, através da inspeção visual, manuseio dos filmes a cada retirada, aspectos morfológicos e os resultados obtidos na microscopia ótica e de varredura, pôde-se confirmar a formação de biofilme nas amostras. A análise da presença de *P. aeruginosa* aderidos na superfície dos filmes testado confirmam a formação de biofilme por estemicroorganismo. A cada tempo de retirada os bionanocompósitos foram analisados em duplicatas quanto a formação ou não de biofilme e após esta análise chegou-se ao resultado conforme identificado na tabela 5, onde mostra como ocorreu a formação de biofilmes em todos os tempos e sistemas. Segundo Irvin et al (1989), a mediação da adesão por *Pseudomonas* às células epiteliais se dá através de fimbrias ou pili. Hoiby (1975) relatou que o polímero de polissacarídeo (o alginato) confere a bactéria uma aparência mucoide que funciona como mediador de aderência a mucina, fato comprovado nos filmes estudados que revelaram um aspecto mucoso e gelatinoso, impossível de manuseá-los por tornar-se extremamente escorregadio, aspecto semelhante ao que foi observado visualmente nos filmes testados neste trabalho. A micrografia do BIO3 após 80 dias na Figura 7 mostrou a presença de uma massa mucoide gelatinosa. O biofilme nesta fase segundo IST 2014, apresenta alta rotatividade metabólica. Segundo a revista Medonline 2014, bactérias planctônicas que estão suspensas livremente na água, primeiramente adere a superfície por forças eletrostáticas e forças de Van de



Walls, essas forças devem ser mais fortes que as repulsivas, interações hidrofóbicas e ligações químicas fazem com que a bactéria *Pseudomonas aeruginosa* seja a bactéria “pioneira” nesse processo, aderindo em aço inoxidável, superfícies eletropolidas, em até 30 segundos de exposição. Segundo Oliveira 2010, microrganismos que possuem estilo de vida plactônico, recebem algum estímulo que os fazem aderir em alguma superfície, e que esse processo ainda necessite de maior esclarecimento, alguns fatores que podem influenciá-lo já são relatados como: PH, concentração e biodisponibilidade de nutrientes, auto indutores de quórum sensing, presença de compostos orgânicos, inorgânicos e temperatura. Propriedades da superfície da célula, como a presença de flagelo, fímbrias, pili, proteínas adesivas, lipopolissacarídeos, ácido lipoteicoico e cápsula, influencia substancialmente na aderência a superfície.

Tabela 5 - Acompanhamento da formação de biofilme após cada tempo de retirada para cada um dos sistemas analisados em duplicata.

<b>Tempo (dias)</b>	<b>PHB</b>	<b>BIO1</b>	<b>BIO3</b>	<b>BNT1</b>	<b>BNT3</b>
20	+ (2)	+ (1)	+ (2)	-	-
40	+ (2)	+ (1)	+ (2)	-	+(1)
60	+ (2)	+ (2)	+ (2)	+(2)	+(2)
80	+ (2)	+ (2)	+ (2)	+(2)	+(2)

-: Sem presença de biofilme

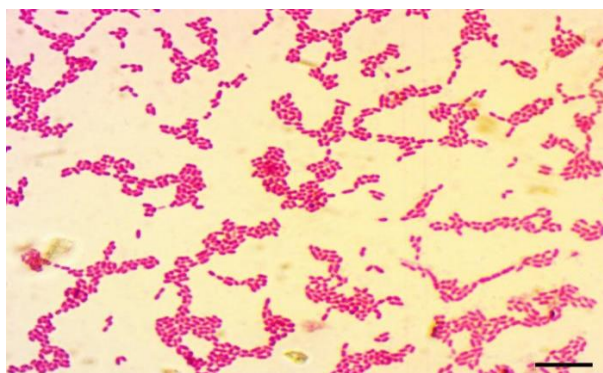
+(1): Presença de biofilme em um dos filmes testados.

+(2): Presença de biofilme nos dois filmes testados.

Na tabela 5, podemos destacar que o bionanocompósito BIO3 apresentou a composição mais propícia para a adesão do biofilme formado

por *P. aeruginosa*, tendo sido observado a formação de biofilme por este microrganismo nos dois filmes analisados (duplicata) desde a primeira retirada (20 dias de incubação) até a última retirada com (80 dias de incubação) de forma semelhante ao que ocorre com o PHB puro. Mostrando assim, que a incorporação de 3% de argila organofílica ao PHB confere além de uma maior carga de reforço ao polímero também permite maior e mais rápida formação de biofilme por *P. aeruginosa*. Corroborando com Parizzi et al., 2004 que relataram em seus estudos o benefício e a importância do biofilme para a indústria, como na produção e degradação de matéria orgânica, degradação de poluentes ou na reciclagem de nitrogênio, enxofre e vários metais. Macêdo 2006 listou que os biofilmes são usados em tratamentos aeróbios e anaeróbios de efluentes domésticos e industriais, metabolizando esgotos e águas contaminadas. No processamento e tratamento de água potável, remoção de nitrogênio, carbono biodegradável e precursores de trihalometanos, estes podem ser obtidos por biofilmes microbianos submersos. Estes resultados estão de acordo com os dados obtidos pela análise por microscopia ótica e de varredura, onde constatou-se que o BIO3 foi o filme que degradou mais rapidamente. A Figura 9 mostra a identificação fenotípica através da coloração de gram em microscopia ótica evidenciando claramente as *Pseudomonas aeruginosa* isolada do biofilme.

Figura 9 - *Pseudomonas aeruginosa* isolada de biofilmes aderidos a superfícies dos bionanocompósitos.



FONTE: ARQUIVO PESSOAL 2016

#### 4. CONCLUSÃO

Os resultados encontrados nesse estudo através das análises da biodegradação dos filmes comprovaram que a água do rio Parnaíba após descarte do rejeito tratado da fábrica de bebida AMBEV/ Teresina – PI, possuem microrganismos com potencial para degradar os filmes de PHB e bionanocompósitos (BNT 1, BNT 3, BIO 1, BIO 3), e que os bionanocompósitos (1% e 3%) apresentaram maior potencial com argila organofílica devido a melhoria na adesão com a matriz do polímero. As bactérias identificadas e envolvidas nesta degradação são principalmente as *Pseudomonas aeruginosas*, *Pseudomonas putida*, *Stenotrophomonas maltophilia*, *Enterobacter cloacae*, *Yersinia enterocolítica*, *Aeromonas salmonicida*, *Brevindimonas diminuta*, *Rhizobium radiobacter*, sendo a *Pseudomonas aeruginosa* amplamente bem distribuída em todos os sistemas estudados encontrando condições favoráveis para o seu desenvolvimento. Os resultados de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura,

corroboram com os resultados obtidos por inspeção visual, a contagem de bactéria em placa Petrifilm Heterotrofic confirmaram a presença de biofilme bem como também revelaram que os bionanocompósitos BIO1 e BIO3 foram facilmente mais degradados do que os bionanocompósitos BNT1 e BNT3, sendo que o bionanocompósito BIO3 foi o mais intensamente degradado. A *Pseudomonas aeruginosa* mostrou ser capaz de degradar os filmes de PHB e os seus bionanocompósito (BNT1, BNT3, BIO1) e potencialmente o filme BIO3, nas situações e condições estudadas e testadas.

Os bionanocompósitos com matriz de PHB-puro, foram preparados e caracterizados como uma alternativa tecnológica aos procedimentos com polímeros tradicionais de fonte não renovável. As proporções testadas experimentalmente nos sistemas (BIO1, BIO3, BNT1 e BNT3) podem ser utilizadas com aplicabilidade em diversas áreas como: embalagens para alimentos, na agricultura, área biomédica e variados processos produtivos que considerem significativos resultados obtidos nesse estudo.

Dado a sua importância o trabalho apresenta a possibilidade de se produzir bionanocompósitos para atender as necessidades de diversos setores pela utilização de materiais biodegradáveis, de baixo custo e de maneira sustentável nas suas etapas de produção e execução, em substituição a polímeros sintéticos. O grande diferencial desse trabalho está na inserção da argila organofílica e do compatibilizante PP-g-MA a matriz do PHB nas proporções (1%, 3% e 2,5%) respectivamente, conferindo ao bionanocompósito uma estabilidade térmica, características físicas e mecânicas semelhantes ao polipropileno, mas diferindo deste por possuir vantagens de se degradar significativamente aos 80 dias de biotratamento. Em seu estudo sobre

biodegradação Faria 2010 sugere que na Blenda o PHB encontra-se circundado por PP, o que o torna menos disponível à degradação, neste caso o PP encapsula o PHB, funcionando como uma barreira e impedindo que os microrganismos e/ou suas enzimas tenham acesso ao PHB na blenda. O que não ocorre neste estudo, onde a argila fará parte do meio aquoso, sem causar nenhum dano e o PHB é a parte orgânica consumida pelos microrganismos.

## 5. REFERÊNCIAS

Alberton, J. (2014). Preparação e caracterização de biocompósitos e bionanocompósitos com matriz de poli (ácido láctico). Tese de Doutorado – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Alexander, M. (1999). Biodegradation and bioremediation. 2. Ed. New York: Academic Press, 1999. 453 p.

Almeida, R. G. (2010). Trabalho de Conclusão de Curso: *Pseudomonas aeruginosa* como indicador de qualidade de água. Centro Universitário Metodista Izabela Hendrix. Belo Horizonte – MG.

Anasonye, F.; Winqvist, E.; Räsänen, M.; Kontro, J.; Björklöf, K.; Vasilyeva, G.; Jørgensen, K. S.; Steffen, K. T.; Tuomela, M. (2015). Biorremediação de solos contaminados com TNT fungos em condições de laboratório e as condições em escala piloto. Elsevier, v. 105, p. 7-12.

Anjum, A.; Zuber, M.; Zia, K. M.; Noreen, A.; Naveed, M.; Tabasum, A. S. (2016). Produção microbiana de polihidroxicanoatos (PHAs) e seus copolímeros: Uma revisão dos avanços recentes. *Jornal Internacional de Macromoléculas Biológicas*, v. 89, p. 161-174.

Araújo, A. R. A.; Mesquita, W. B.; Canedo, E. L.; Raposo, C. M. O.; Andrade, D. L. A. C. S.; Carvalho, L. H.; Silva, S. M. L. (2012). Desenvolvimento de filmes de nanocompósitos polipropileno / argila organofílica para embalagens. *Polímeros*, v. 22, nº 3, p. 238-244.

Arun, A.; Arthi, R.; Shanmugabalaji, V.; Eyini. M. (2009). Produção microbiana de poli-hidroxibutirato- $\beta$  por micróbios marinhos isolados a partir de vários ambientes marinhos. *Tecnologia Bioresource*, v. 100, p. 2320-2323.

Assis, E. C. (2009). Embalagens alimentícias produzidas em polihidroxido butirato (PHB), como alternativa ao gerenciamento dos resíduos sólidos urbanos. 2009, 96f, Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnólogo em Produção) – Faculdade de Tecnologia da Zona Leste, São Paulo, 2009.

Azizi Samir, M. A. S.; Alloin, F.; Dufresne, A. (2005). Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules*, v. 6, n. 2, p. 612-626.

Biswas, M., Ray. S. R (2001). Recent progress in synthesis and evaluation of polymer montmoillonite nanocompósitos. **Advanced Polymer Science**, 155, 167- 221.

Bordes, P.; Pollet, E.; Averous, L. (2009). Nano-biocompósitos: Sistemas de polyester / nanoargila biodegradáveis. *Revista Progresso da Ciência de Polímeros*, v. 34, p. 125-155.

Bosh, R.; Garcia-Valdés, E.; Moore, E. R. B. (1999). Genetic characterization and evolutionary implications of a chromosomally encoded naphthalene-degradation upper-pathway from *Pseudomonas stutzeri* AN10. *Gene* 236, 149-157.

Boyandina, A. N.; Prudnikovab, S. V.; Filipenkoc, M. L.; Khrapovc, E. A.; Vasil'evd, A. D.; Volova, T. G. (2011). Biodegradação de polihidroxialcanoatos

por comunidades microbiana do solo de diferentes estruturas e detecção de PHA degradante microorganismos.

Brito, E. M. S.; Goni-Urriza, M.; Guyoneaud, R.; Ranchou-Peyruse, A.; Verbaere, A.; Crapez, M. A. C.; Wasserman, J. C. A.; Duran, R. (2006). Characterization of Hydrocarbonoclastic bacterial communities from mangrove sediments in Guanabara Bay, Brazil. *Research in microbiology*, v. 157, n. 8, p. 752-762.

Brito, G. F.; Agrawal, P.; Araújo, E. M.; Mélo, T. J. A. (2011). Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande – PB. *Revista Eletrônica de materiais e processos (REMAP)*, v. 06, nº 02, p. 127-139.

Brito, G. F.; Agrawal, P.; Araújo, E. M.; Mélo, T. J. A. (2013). De efeito compatibilizante de uma argila organofílica na blenda PLA/ terpolímero (Etileno/ acrilato de metila/ metacrilato de glicidila). **Polímeros**, 23, 531-537.

Bucci, D.; Tavares, LBB. (2007). Biodegradação e avaliação física de embalagem PHB. *Polymer Testing*, v. 26, p. 908-915.

Cai, L.; Yuan, Mei-Qing.; Liu, F.; Jian, J.; Chen, Guo-Qiang.(2009). Aumento da produção de polihidroxicanoatos de cadeia de comprimento médio (PHA) por mutante PHA despolimerase nocaute de *Pseudomonas putida* KT2442. *Tecnologia Bioresource*, v. 100, p. 2265-2270.

Costa, C. S. (2012). Avaliação da degradação de compósitos de poli (3-hidroxi-butirato) nanopartículas obtidas a partir de farelo de milho. Projeto de



Graduação. Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Colak, A.; Güner, S. (2003). Poli-hidroxicanoato atividade degradante das hidrolases-like por *Pseudomonas sp.* Isolado a partir do solo. Elsevier, v. 53, p. 103-109.

Costa, C. Z.; Albuquerque, M. C. C.; Brum, M. C.; Castro, A. M. (2014). Degradação Microbiológica e Enzimática de Polímeros: Uma Revisão.

Costa, M. D. (2011). Notas de aula: Biorremediação de solos contaminados. MBI. 650 Microbiologia do Solo. Universidade Federal de Viçosa.

Cunha, B. B.; Lima, J. C. C.; Alves, A. M.; Araújo, E. M.; Melo, T. J. A. (2012). Organofilização e caracterização de argilas betoníticas comerciais. In: 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica.

Denome, S. A.; Stanley, D. C.; Olson, E. S.; Young, K. D. (1993). Metabolism of dibenzothiophene and naphthalene in *Pseudomonas strains*: complete DNA sequence of an upper naphthalene catabolic pathway. J. Bacteriol. 175, 6890-6901.

Dubief, D.; Samain, E.; Dufresne, A. (1999). Polysaccharide microcrystals reinforced amorphous poly ( $\beta$ -hydroxyoctanoate) nanocomposite materials. **Macromolecules**, v. 32, n. 18, p. 5765-5771.

Falcone, D. M. B.; Agnelli, J. A. M.; Faria, L. I. L. (2007). Panorama setorial e perspectivas na área de polímeros biodegradáveis. Departamento de Engenharia de Materiais – UFSCar. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, nº 01, p. 5-9.

Faria, A. U.; Martins – Franchetti, S. M. (2010). Biodegradação de filmes de propileno (PP), poli (30 Hidroxibutirato) (PHB) e blendas de PP/PHB por microrganismos das águas do rio Atibaia. **Polímeros**, 20.141–47.

Favero, M. S.; Carson, L. A.; Bond, W. W.; Petersen, N. J.(1971). *Pseudomonas aeruginosa*: Growth in distilled water from hospitals. *Science*, 173,836-838.

Flemming, H. C. (1998). Relevance of biofilms for the biodeterioration of surfaces of polymeric materials. **Polym. Degrad. Stabil.**, v. 59, p. 309-315,.

FONTE: Delta do Parnaíba – por Nordeste do Brasil, 12/01/ 2013.

Franchetti, S. M. M.; Marconato, J. C. (2006). Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, 29, p. 811-816.

Fuentefria, D. B.; Ferreira, A. E.; Graf, T.; Corção, G. (2008). *Pseudomonas aeruginosa*: disseminação de resistência antimicrobiana em efluente hospitalar e água superficial. *Revista da Sociedade Brasileira de Medicina Tropical*, v. 41, nº 5.

Gautam Das.; Bordoloi, N. K.; Rai, S. K.; Mukherjee, A. K.; Karak, N. (2012). Óleo epoxidado vegetal biodegradável e biocompatível modificada poli termoestável (cloreto de vinila): características térmicas e ao desempenho pós biodegradação com *Pseudomonas aeruginosa* e *Achromobacter* sp. Elsevier, v. 209, p. 434-442.

Giannelis, E. P. (1996). Polymer Layered silicate nanocompósitos. *Advanced materials*, 8, 9-35.

Gorgozinho, G. O. (2010). Trabalho de Conclusão de Curso: Eficiência da Utilização de Bactérias no Processo de Tratamento de Efluentes (ETE). Centro Universitário Metodista Izabela Hendrix. Belo Horizonte – MG.

Gu, Ji-Dong. (2003). Deterioração microbiológica e degradação de material polimérico sintético: Avanços recente na pesquisa. Elsevier, v. 52, p. 69-91.

Gu, Ji-Dong. (2007). Colonização microbiana de materiais poliméricos para aplicações espaciais e mecanismos de biodegradação: uma revisão. Elsevier, v. 59, p. 170-179.

Guimarães, J. M. (2015) Desenvolvimento de bionanocompósitos utilizando nanofibras celulósicas de bambu como agente de reforço em matriz de amido e álcool polivinílico. Ouro Preto 2015, 38p. Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais da Rede Temática em Engenharia de Materiais – REDEMAT. Universidade Estadual de Minas Gerais.

Guimarães, T. R.; Morales, A. R.; Paiva, L. B. (2006). Nanocompósitos de

polipropileno e montmorilonita: Caracterização estrutural, morfológica e de opacidade; in: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência.

Herzog, K.; Muller, R. J.; Deckwer, W. D. (2006). Mechanism and kinetics of the enzymatic hydrolysis of polyester nanoparticles by lipases. *Polymer Degradation and Stability*, Inglaterra, v. 91, p. 2498.

Hoiby, N. (1975). Prevalence of mucoid strains of *Pseudomonas aeruginosa* in bacteriological specimens from patients with cystic fibrosis and patients with other diseases. **APMIS**, v. 83, p. 549-552.

Hu, G.; Li, H.; Feng, L. F.; Pessan, L. A. (2003). Strategies for maximizing free-radical grafting reaction yields. **Journal of applied polymer Science**, 88, 1799- 1807.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2011) Fonte: Companhia de Desenvolvimento dos Vales de São Francisco e do Parnaíba – Portal Brasil, 15/08/2014.

Irvin, R. T.; Dorin, P.; Lee, K. K.; Sastry, P. A.; Pranchych, W.; Todd, T.; Hodges, R. S. (1989). Characterization of the *Pseudomonas aeruginosa* pilus adhesion: Confirmation that the pili structural proteins subunit contains a human epithelial cell-binding domain. **Infect Immun**, v. 57, p. 3720-3766.

Isaac, P.; Lozada, M.; Dionisi, H. M.; Estévez, M. C.; Ferrero, M. A. (2015). Expressão diferencial do gene *nahAc* catabólica e o seu efeito sobre a degradação HAP em *Pseudomonas* isoladas de contaminante da costa d

Patagônia. Elsevier, v. 105, p. 1-6.

IST. Grupo de Ciências Biológicas do Instituto Superior Técnico. Universidade Técnica de Lisboa. **Crescimento microbiano em biofilmes**. Publicado em 18/11/2005, Revisto em 03/04/2008. Disponível em: <<http://www.eescola.pt/topico.asp?id=354>>. Acesso em 21 de novembro de 2014.

Jacques, R. J.; Bento, F. M.; Antonioli, Z. I.; Camargo. F. A. O. (2007). Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. *Ciência Rural*, 2007, vol. 37, n. 4, p. 1192-1201.

Koneman, W.; Winn, W. C.; Allen, S. D.; Janda, W. M.; Koneman, E. W.; Procop, G. W.; Shreckenberber, P. C. (2012). Diagnóstico Microbiológico texto e atlas colorido, 6ª edição, Editora Koogan Guanabara – Rio de Janeiro.

La Mantia, F. P. (1999). Handbook of polymer degradation. In: Pospisil J. Degradation and aging of polymer blends. Thermomechanical and thermal degradation. **Polym. Degrad. Stabil.**, v. 65, p.405-414.

Lebaron, P. C.; Wang, Z. & Pinnavaia, T. J. (1999). Polymer-Layered Silicat Nanocompósitos: Anoverview. **Applied. Clay Science**, 15, 11-29.

Liu, X.; Wu, Q. (2001). PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation. **Polymer**, 42, 10013-10019.

Loredo- Trevino, A.; Sánchez, G. G.; Herrera, R. R.; Aguilar, C. N.; J. (2012). Polym. Environ. 20, 258.

Macêdo, J. A. B. (2006). Milknet. Biofilmes **Bacterianos: Uma Preocupação para a Indústria de Alimentos**. 18 de julho de 2006. Disponível em: <www.milknet.com.br>. Acesso em 12 de novembro de 2014.

Maciel, A. B. (2009). Isolamento de bactérias degradadoras de petróleo e produtoras de biossurfactantes a partir do sedimento do manguezal Rio Paraíba do Sul – Rio de Janeiro. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darci Ribeiro. Campos dos Goytacazes.

Medonline. Medicina on Line. Biofilme: um velho problema, uma nova batalha. **Revista Virtual de Medicina**. 2008. Disponível em: <www.medonline.com.br>. Acesso em 12 de novembro de 2014.

Moraes, D. S. L.; Jordão, B. Q. (2002). Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana. Revista Saúde Pública, v. 36, nº 3, p. 370-374.

Ojijo, V.; Ray, S. S. (2013). Estratégias de processamento em bionanocompósitos. Revista Progresso da Ciência de Polímeros, v. 38, p. 1543-1589.

Oliveira, M. M. M. Bruguera. DF, Picoli. (2010). RH. Biofilmes microbianos na indústria de alimentos: uma revisão. **Revista Instituto Adolfo Lutz**. São Paulo. 69 (3):277-84.

Otenio, M. H.; Silva, M. T. L.; Marques, M. L. O.; Roseiro, J. C.; Biddia, E. D. (2005). Benzene, Toluene and Xylene Biodegradation by *Pseudomonas putida* CCMI 852. *Brazilian Journal of Microbiology*, n. 36, p. 258-261.

Pachekoski, W. M.; Dalmolin, C.; Agnelli, J. A. M. (2014). Blendas Poliméricas Biodegradáveis de PHB e PLA para Fabricação de Filmes. **Polímeros**, v. 24, n. 4, p. 501-507.

Parizzi, S. Q. F., et al. (2004). Bacterial adherence to different inert surfaces evaluated by epifluorescence microscopy and plate count method. **Brazilian Archives of Biology Technology**. Mar. 2004, v. 47, n. 1, p. 77-83. ISSN 1516-8913.

Passos, C. T. (2010). Isolamento de bactérias e caracterização das enzimas envolvidas na degradação de fenol. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Passos, C. T. (2010). Isolamento de bactérias e caracterização das enzimas envolvidas na degradação de fenol. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Pereira, F. V.; Paula, E. L.; Mesquita, J. P.; Lucas, A. A.; Mano, V. (2014). Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporação de solvente,

automontagem ou eletrofição. Revista Química Nova, v. 37, nº 7, p. 1209-1219.

Pitten, A, F.; Panzig, B.; Schröder, G.; Tietze, K.; Kramer, A.(2001).Transmission of a multiresistant *Pseudomonas aeruginosa* strain at a GermanUniversity Hospital.Elsevier, v. 47, Issue2, 2001, p. 125-130.

Pinhati, F. R.; Del Aguila, E. M.; Tôrres, A. R.; Sousa, M. P.; Santiago, V. M. J.; Silva, J. T.; Paschoalin, V. M. F. (2014). Avaliação da eficiência de degradação de hidrocarbonetos aromáticos por bactérias provenientes de estação de tratamento de efluente de refinaria de petróleo. Revista Química nova, v. 37, nº 8, p. 1269-1274.

Pranamuda, H.; Tokiwa, Y.; Tanaka, H. (1997). Polylactide degradation by na amycolatopsis sp. Appl. Environ. Microbiol. 63, 1637-1640.

Puglia, D.; Fortunati, E.; D'Amico, D. A.; Manfredi, L. B.; Cyras, V. P.; Kenny, J. M. (2014). Influence of organically modified clays on the properties and disintegrability in compost of solution cast poly(3-hydroxybutyrate) films. **Polymer Degradation and Stability**, 99, 127-135.

Quental, A, C.; Carvalho, F. P.; Tada, E. S.; Felisberti, M. I. (2010). Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. Revista Química Nova, v. 33, nº 02, p. 438-446.



Ray, S. S. & Okamoto, M. (2003). Polymer/Layered silicate nanocompósitos: A review from preparation to processing. **Progress in polymer science**, 28, 1539-1641.

Ray, S. S.; Bousmina, M. (2005). Polímeros biodegradáveis e seus nanocompósitos silicato em camadas: a tornarem mais ecológicas do mundo materiais do século 21. *Progresso em Ciência dos Materiais*, v. 50, p. 962-1079.

Reddy, M. M.; Vivekanandhan, S.; Misra, M.; Bhatia, S. K.; Mohanty, A. (2013). Plásticos de base biológica e bionanocompósitos: Situação atual e oportunidades futuras. *Revista Progresso da Ciência de Polímeros*, v. 38, p. 1653-1689.

Reith, M.; Singh, R.; Curtis, B.; Boyd, J. & Bouevitch, A. (2008). The genome of *Aeromonas salmonicida* subsp. *salmonicida* A449: insights into the evolution of a fish pathogen. **BMC Genomics**, 9, 1-15.

Rezaei, M. R.; Abdoli, M. A.; Karbassi, A.; Baghvand, A.; Khalilzadeh, R. (2010). Bioremediation of TNT contaminated soil by composting with municipal solid wastes. *Soil Sediment Contam.* 19. 504-514.

Rhim, Jong-Whan.; Hong, S. I.; Park, H. M.; Ng, P. K. (2006). Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite films with antimicrobial activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 16, p.5814-5822.

Ringer, L. M.; Drake, C. H. (1952). A study of the incidence of *Pseudomonas aeruginosa* from various sources. *J. Bacteriol.*, Washington, D. C., v. 64, p. 841-845.

Rodolfo, J. A.; Nunes L. R.; Ormantl, W. *Tecnologia do PVC*. 2ª ed. Editora Proeditores. São Paulo, 2006.

Rosa, D. S.; Chui, Q. S. H.; Pantano F., R.; Agnelli, J. A. M. (2002). Avaliação da biodegradação de poli beta (Hidroxibutirato), poli beta (Hidroxibutirato-covalenato) e poli épsilon (Caprolactona) em solo compostado. **Polímeros**, São Carlos, 12, 311- 317.

Rosa, D. S.; Filho, R. P. *Biodegradação – um ensaio com polímeros*. Editora Noana, Itatiba, São Paulo e Editora Universitária São Francisco, Bragança Paulista, São Paulo, 2003.

Rosa, D. S.; Franco, Bruno L. M.; Calil, M. R. (2001). Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 11, 82-88.

Santos, A. S. F.; Freire, F. H. O.; Costa, B. L. N.; Manrich, Sati. *Sacolas plásticas: Destinações sustentáveis e alternativas de substituição*. Departamento de engenharia de materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN.

Santos, G.; Colombo, T. E. (2015) Prevalência de *pseudomonas aeruginosa* em águas e superfície. *Revista do Instituto de Ciências da Saúde*, v. 33, nº 4, p. 314-318.

Segers, P.; Vancanneyt, M.; Pot, B.; Torck, U.; Hoste, B.; Dewettinck, D.; Falsen, E.; Kersters, K.; and De Vos, P. (1994). "Classification of *Pseudomonas diminuta* Leifson and Hugh 1954 and *Pseudomonas vesicularis* Busing, Doll, and Freytag 1953 in *Brevundimonas* gen. nov. as *Brevundimonas diminuta* comb. nov. and *Brevundimonas vesicularis* comb. nov., Respectively". **International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology**, 44, 499-510., 30, 8218-8225.

Shah, A.; Hasan, F.; Hammed, A.; Ahmed, S. (2008). Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances*, v. 26, n. 3, p. 246-265.

Shimao, M. (2001). Biodegradation of plastics, **Curr. Opinion in Biotechnology**, v. 12, p. 242-247.

Sikorska, W.; Musiol, M.; Nowak, B.; Pajak, J.; Labuzek, S.; Kowalczyk, M.; Adamus, G. (2015). Degradabilidade de polilactida e a sua mistura com poli[(R,S)-3-hidroxi butirato] em compostagem industrial e extrato de compostagem. *Elsevier*, v. 101, p. 32-41.

Singh, B.; Sharma, N. (2008). Mechanistic Implications of Plastic Degradation.

Spyros, A.; Kimmich, R.; Briese, B. H.; Jendrossek, D. (1997). H NMR imaging study of enzymatic degradation in poly (3-hydroxybutyrate) and poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). Evidence for preferential degradation of the amorphous phase by PHB depolymerizes B from *Pseudomonas lemoignei*. **Macromolecules**, v. 30, n. 26, p. 8218-8225.

Takizawa, N.; Kaida, N.; Torigoe, S.; Moritani, T.; Sawada, T.; Satoh, S.; Kiyohara, H. (1994). Identification and characterization of genes encoding polycyclic aromatic hydrocarbon dioxygenase and polycyclic aromatic hydrocarbon dihydrodiol dehydrogenase in *Pseudomonas putida* OUS82. *J. Bacteriol.* 176, 2444-2449.

Tokiwa, Y. & Calabia, B. (2004). Degradation of Microbial Polyesters. **Biotechnology Letters**, 26, 1181-1189.

Van Hamme, J. D.; Singh, A.; Ward, O. P. (2003). Microbiology and Molecular Biology Reviews – MMBR. 67, 503.

Vinhas, G. M.; Almeida, Y. M. B.; Lima, M. A. G.; Santos, L. A. (2007). Estudo das propriedades e biodegradabilidade de blendas de poliéster/amido submetidas ao ataque microbiano. *Revista Química Nova*, v. 30, nº 07, p. 1584-1588.

Volova, T. G.; Boyandin, A. N.; Vasiliev, A. D.; Karpov, V. A.; Prudnikova, S. V.; Mishukova, O. V.; Boyarskikv, U. A.; Filipenko, M. L.; Rudnev, V. P.; Xuân, Búi Bá; Dung, Vu Viet; Gitelson, I. I. (2010). Biodegradation of polyhydroxyalkanoates (PHAs) in tropical coastal waters and identification of PHA-degrading bacteria. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 12, p. 2350-2359.

Von Sperling, M. (2005). **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento dos esgotos**. Vol. 1. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. DESA/UFMG, 3ª edição.

Walczak, M.; Brzezinska, M. S.; Sionkowska, A.; Michalska, M.; Jankiewicz, U.; Deja-Sikora, Edyta. (2015). Formação de biofilmes na superfície de polilactido durante a sua biodegradação em ambientes diferentes. Elsevier, v. 136, p. 340-345.

Warr, L. N.; Friesi, A.; Schauer, F.; Portier, R. J.; Basirico, L. M.; Olson, G. M. (2016). **Estudo experimental das interações argila hidrocarbonetos para a biodegradação do petróleo em águas profundas do Horizon do Golfo do México**. Chemosphere, v. 162, p. 208-221.

Wetler-Tonini, R. M.C.; Rezende, C. E.; Gravitol, A. D. (2011). Revista virtual de Química, v. 03, nº 02, p. 78-87.

Wheater, D. W. F.; , Mara, D. D., Luzan Jawad.; Oragui, J. (1980). *Pseudomonas aeruginosa* and *Escherichia coli* in sewage and fresh water Elsevier, v. 14, Issue 7, 1980, p. 713-721.

Zhao, Z.; Yu, W.; Liu, Y.; Zhang, J.; Shao, Z. (2003). Isothermal crystallization behavior of nylon 6 and nylon 6 / montmorillonite nanocomposite. Elsevier Science, Materials.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conforme o PHB tem sido utilizado no avanço de novas tecnologias, cria-se novas abordagens e perspectivas de trabalhos futuros que visa:

- Avaliar a viabilidade da utilização dos bionanocompósitos em embalagens para diferentes produtos, como hortifrutigranjeiro, carnes, pães, biscoitos e queijos, avaliando suas propriedades funcionais dos produtos envolvidos.
- Testar a utilização dos bionanocompósitos para ensacagem na pré-colheita de frutos e ou sacos para muda de plantas, analisando tanto as propriedades mecânicas, quanto as propriedades funcionais desses produtos.
- Produção de bionanocompósitos como filme plástico (película), que através da absorção se tornem impregnados de antibióticos, para serem usados como curativos cicatrizantes em feridas da pele.
- Estudo das propriedades mecânicas de tração (Tensão e alongamento na ruptura) e punctura dos bionanocompósitos antes da utilização do mesmo na fabricação e ou preparação de sacolas plásticas descartáveis.
- A produção de bionanocompósito para encapsulamento de fertilizantes e de medicamentos veterinários para liberação controlada.
- Teste de transmissão de luz para investigar a eficácia dos bionanocompósitos como uma barreira à radiação UV e luz visível em embalagens.

- Teste de migração parcial e/ou total dos componentes da embalagem de bionanocompósitos em alimentos.