



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

INFLUÊNCIA DO TEOR DE PLASTIFICANTE E DA ARGILA
VERMICULITA ORGANOFÍLICA NO ESTUDO DA DEGRADAÇÃO
HIDROLÍTICA DA MATRIZ POLIMÉRICA DE POLIHIDROXIBUTIRATO
(PHB)

Raquel do Nascimento Silva

Orientador (a): Prof^ª Dr^ª. Renata Barbosa

Teresina - Piauí

2017

RAQUEL DO NASCIMENTO SILVA

**INFLUÊNCIA DO TEOR DE PLASTIFICANTE E DA ARGILA
VERMICULITA ORGANOFÍLICA NO ESTUDO DA DEGRADAÇÃO
HIDROLÍTICA DA MATRIZ POLIMÉRICA DE POLIHIDROXIBUTIRATO
(PHB)**

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.

Orientador (a): Prof^a. Dr^a. Renata Barbosa

Teresina - Piauí

2017

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

S586i Silva, Raquel do Nascimento.
Influência do teor de plastificante e da argila vermiculita organofílica no estudo da degradação hidrolítica da matriz polimérica de Polihidroxibutirato (PHB) / Raquel do Nascimento Silva. -- 2017.
140 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2017.

“Orientação: Prof^a. Dr^a. Renata Barbosa.”

1. Polihidroxibutirato (PHB). 2. Biomaterial. 3. Bionanocompósitos.
4. Degradação hidrolítica. 5. Filmes. 6. Blendas.I. Título.

CDD 547.7

RAQUEL DO NASCIMENTO SILVA

**“INFLUÊNCIA DO TEOR DE PLASTIFICANTE E DA ARGILA
VERMICULITA ORGANOFÍLICA NO ESTUDO DA DEGRADAÇÃO
HIDROLÍTICA DA MATRIZ POLIMÉRICA DE POLIHIDROXIBUTIRATO
(PHB)”**

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: 24/01/2017

Banca Examinadora:



Profa. Dra. Renata Barbosa
Universidade Federal do Piauí
Orientadora



Profa. Dra. Tatianny Soares Alves
Universidade Federal do Piauí
Examinadora Interna



Prof. Dr. Haroldo Reis Alves de Macêdo
Instituto Federal do Piauí
Examinador Externo

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente a **Deus**, pois sem ele nada seria possível.

Aos meus pais, **Rosa Maria** e **Raimundo Nonato**, pelo incentivo e dedicação. Em especial a **Pedro Henrique**, por todo apoio, incentivo e por está sempre ao meu lado em minha formação e em minha vida.

Aos meus amigos que foram imprescindíveis na realização deste trabalho.

Às minhas professoras **Dra. Renata Barbosa** e **Dra. Tatianny Soares Alves** pela orientação na elaboração desta pesquisa e por serem exemplos de profissionais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a **Deus** por ser quem eu sou, por tudo que ele me permitiu superar e por me abençoar sempre.

À minha mãe **Rosa Maria** e ao meu pai **Raimundo Nonato**, pela formação como ser humano, a ter honestidade e dedicação. À minha Família e aos meus irmãos pelo incentivo a ter coragem, não desanimar e saborear a vitória.

Agradeço em especial a **Pedro Henrique**, meu amor e companheiro de conquistas, por está ao meu lado sempre me incentivando me dando força em mais essa conquista e nas demais que estão por vim. Obrigada!

Agradeço à **Prof^ª. Dr^ª. Renata Barbosa** pelo apoio, ensinamentos, orientação, por mostrar a importância da continuação da vida acadêmica e pelo exemplo de professora e pesquisadora.

À **Prof^ª. Dr^ª. Tatianny Soares Alves** pela contribuição na construção deste trabalho, também pela amizade e ensinamentos. À professora **Dra. Maria do Socorro Ferreira dos Santos** pela participação na banca de qualificação. E nesta etapa final ao **Prof. Dr. Haroldo Reis Alves de Macêdo**.

Aos amigos da turma de mestrado 2015.1, pela amizade e companhia nesta jornada.

Aos companheiros de pesquisa do **LAPCON-UFPI**, “Laboratório de Polímeros e Materiais Conjugados” que contribuíram nesta pesquisa de alguma forma. Em especial ao aluno Isaías Damasceno pelo auxílio na execução do trabalho.

Aos companheiros de pesquisa e amigos **Thainá, Dilson e Luís Miguel** pela grande amizade, boas risadas e por me ajudarem durante a pesquisa e na conclusão desde trabalho. Vocês foram essenciais. Muito obrigada!

As amigas, Valéria Denise, Antonia Amanda, Raizza Ranna e Carla Oliveira pelas boas histórias e momentos de ensinamentos e aprendizado.

Aos amigos e funcionários da UFPI **Kelson Fernandes, Kilson Sales e Maryna** que sempre estiveram disponíveis em ajudar no que fosse preciso.

À Coordenação do Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – LIMAV (UFPI), ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI) pelos espaços concedidos para realização de parte da pesquisa experimental

À PHB Industrial S/A de São Paulo pelo fornecimento da matriz polimérica (PHB) e à mineração Pedra Lavrada da Paraíba pelo fornecimento da argila (vermiculita).

A CAPES pelo apoio financeiro.

Agradeço a todos que contribuíram nesta jornada e também para meu crescimento pessoal e profissional.

A TODOS o meu, **MUITO OBRIGADA!**

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE EQUAÇÕES	x
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xv
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xv
1 INTRODUÇÃO	1
REFERÊNCIAS	3
2 CAPÍTULO I - BIODEGRADAÇÃO HIDROLÍTICA DE BLENDS E BIONANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS: UMA REVISÃO.....	4
RESUMO	6
ABSTRACT	7
1. INTRODUÇÃO.....	8
2. BIOMATERIAL POLIMÉRICO	10
3. POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	11
4. POLIHIDROXIBUTIRATO-PHB	13
4.1. Estrutura e propriedades do PHB	14
5. BLENDS POLIMÉRICAS	16
6. PLASTIFICANTES	17
7. BIONANOCOMPÓSITOS.....	19
8. ARGILA VERMICULITA.....	23
8.1. Oganofilização das argilas.....	25
9. BIODEGRADAÇÃO E DEGRADAÇÃO HIDROLÍTICA.....	27

9.1. Degradação hidrolítica.....	28
10. BLENDS E BIONANOCOMPÓSITOS: REVISÃO ESPECÍFICA.....	30
11. CONSIDERAÇÕES FINAIS	41
12. REFERÊNCIAS	43
3 CAPÍTULO II - ESTUDO DA DEGRADAÇÃO HIDROLÍTICA DA MATRIZ POLIMÉRICA DE POLIHIDROXIBUTIRATO (PHB) NA FORMAÇÃO DE BLENDS E BIONANOCOMPÓSITOS.....	53
RESUMO	55
ABSTRACT	56
1. INTRODUÇÃO.....	57
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	60
2.1. Materiais	60
2.1.1. Polihidroxibutirato- PHB.....	60
2.1.2. Argila Vermiculita VMT.....	60
2.1.3. Polietilenoglicol PEG.....	60
2.1.4. Sal Quaternário de Amônio (surfactante).....	61
2.1.5. Solvente	61
2.1.6. Solução tampão.....	61
2.2. Métodos	61
2.2.1. Modificação Química da Argila Vermiculita	61
2.2.2. Preparação dos filmes de PHB puro, bionanocompósitos e blends- Intercalação por solução.....	62
2.3. ESTUDO DA DEGRADAÇÃO HIDROLÍTICA.....	63
2.3.1 Teste de degradação hidrolítica.....	63
2.3.2. Inspeção visual.....	64

2.3.3. Microscopia Óptica (MO).....	65
2.3.4. Difração de Raios-X (DRX)	65
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
3.1. Inspeção visual	65
3.2. Microscopia Óptica (MO)	68
3.3. Difração de Raio X DRX)	70
4. CONCLUSÃO.....	78
5. REFERÊNCIAS	80
4 CAPÍTULO III - AVALIAÇÃO DA BIODEGRADAÇÃO DE POLIHIDROXIBUTIRATO NA PRESENÇA DE POLIETILENOGLICOL E ARGILA VERMICULITA ORGANOFÍLICA.....	85
RESUMO	87
ABSTRACT	88
1. INTRODUÇÃO.....	99
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	95
2.1. Materiais	95
2.1.1. Polihidroxibutirato- PHB.....	95
2.1.2. Argila Vermiculita VMT.....	95
2.1.3. Polietilenoglicol PEG.....	95
2.1.4. Sal Quaternário de Amônio(surfactante).....	95
2.1.5.Solvente	96
2.1.6. Solução Tampão.....	96
2.2. Métodos	96
2.2.1. Modificação Química da Argila Vermiculita	96

2.2.2. Preparação dos filmes de PHB puro, bionanocompósitos e blendas- Intercalação por solução.....	96
2.3. ESTUDO DA DEGRADAÇÃO HIDROLÍTICA.....	98
2.3.1 Teste de degradação hidrolítica.....	98
2.3.2 Perda de Massa.....	99
2.3.3. Absorção hidrolítica.....	100
2.3.4. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	100
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	101
3.1. Perda de massa	101
3.2. Absorção hidrolítica	104
3.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	108
3.4. Determinação dos índices de carbonila.....	111
3.4.1 Filmes de PHB.....	111
3.4.2 Blendas PHB/PEG.....	113
3.4.3 Bionanocompósitos PHB/PEG/VMT.....	118
4. CONCLUSÃO.....	123
5. REFERÊNCIAS	124
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	133
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	134
ANEXOS	135
ANEXO I –Propriedades do polihidroxibutirato-PHB.....	136
ANEXO II Polietilenoglicol - PEG.....	137
ANEXO III -Cloreto de estearil dimetil amônio.....	138

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I - BIODEGRADAÇÃO HIDROLÍTICA DE BLENDA E BIONANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS: UMA REVISÃO

Figura 1.1 - Classificação de alguns polímeros biodegradáveis.....	12
Figura 1.2 E Estrutura geral dos Polihidroxicanoatos- (PHAs).....	13
Figura 1.3 - Estrutura química do PHB.....	14
Figura 1.4. Morfologia de blendas (a) imiscíveis (b) e parcialmente miscíveis (c) miscíveis	17
Figura 1.5 Estrutura química do poli (etileno) glicol (PEG).....	19
Figura 1.6. Representação de nanocompósitos resultantes da interação polímero argila.....	22
Figura 1.7. Processo de aplicação do método de intercalação por solução.....	23
Figura 1.8. Estrutura da Vermiculita.....	25
Figura 1.9. Esquema de troca de cátions em argila.....	26
Figura 1.10. Mecanismo simplificado da degradação hidrolítica de ligações éster.....	29

CAPÍTULO II - ESTUDO DA DEGRADAÇÃO HIDROLÍTICA DA MATRIZ POLIMÉRICA DE POLIHIDROXIBUTIRATO (PHB) NA FORMAÇÃO DE BLENDA E BIONANOCOMPÓSITOS COM PEG E ARGILA VERMICULITA

Figura 2.1 - Estrutura da argila vermiculita.....	60
Figura 2.2 - Disposição dos filmes antes do ensaio de degradação hidrolítica.....	64
Figura 2.3 - Registros fotográficos dos filmes antes e após cada retirada (2 ^a , 4 ^a , 6 ^a , 8 ^a e 12 ^a semana) ao longo do teste de degradação.....	67
Figura 2.4 - Microscopia óptica (500µm/ 40 x) dos filmes antes do teste de degradação. (A) PHB-M , (B) BD-95%, (c)BD-90 %, (D)BIO-95 % e (E) BIO-90 %.. ..	68

Figura 2.5 - E Microscopia óptica (500µm/ 40 x) dos filmes depois do teste 2ª semana. (A) PHB-M, (B) BD-95%, (c)BD-90 %, (D)BIO-95 % e (E) BIO-90 %..	69
Figura 2.6 - Microscopia óptica (500µm/ 40 x) dos filmes depois do teste 6ª semana. (A) PHB-M , (B) BD-95%, (c)BD-90%, (D)BIO-95 % e (E) BIO-90 %..	70
Figura 2.7 - Microscopia óptica (500µm/ 40 x) dos filmes depois do teste 12ª semana. (A) PHB-M , (B) BD-95%, (c)BD-90 %, (D)BIO-95 % e (E) BIO-90 %..	70
Figura 2.8 - Difratoogramas de raios X da matriz de PHB, dos bionanocompósitos e das blendas.	71
Figura 2.9 – Difratoogramas de raios X da matriz de PHB, dos bionanocompósitos e das blendas após a degradação hidrolítica (2ª e 6ª semana).....	74
 CAPÍTULO III - AVALIAÇÃO DA BIODEGRADAÇÃO DE POLIHIDROXIBUTIRATO NA PRESENÇA DE POLIETILENOGLICOL E ARGILA VERMICULITA ORGANOFÍLICA	
Figura 3.1 - Estrutura da argila vermiculita.....	95
Figura 3.2 - Disposição dos filmes em recipientes antes do ensaio de degradação hidrolítica.....	99
Figura 3.3 - Percentual de Perda de massa dos filmes de PHB Puro, bionanocompósitos e das blendas em função do tempo de teste de degradação hidrolítica.....	104
Figura 3.4 - Absorção hidrolítica durante o ensaio de degradação	105
Figura 3.5. Mecanismo simplificado da degradação hidrolítica de ligações éster.....	106
Figura 3.6. Mecanismo de hidrólise do PHB.....	117
Figura 3.7. Espectros por FTIR dos filmes de PHB puro, dos Bionanocompósitos e das blendas antes do teste de degradação hidrolítica.....	109
Figura 3.8. Espectros FTIR de PHB (banda C=O carbonila) antes do teste de degradação hidrolítica.....	111

Figura 3.9. Espectros FTIR após a desconvolução para o PHB na faixa de 1800 - 1650 cm^{-1} (banda C=O carbonila) antes e após a degradação.....	112
Figura 3.10. Espectros FTIR Blenda BD-95% na faixa de 1800-1650 cm^{-1} (banda C=O carbonila) antes e após a degradação.....	115
Figura 3.11. Espectros FTIR Blenda BD-90% na faixa de 1800-1650 cm^{-1} (banda C=O carbonila) antes e após a degradação.....	117
Figura 3.12. Espectros FTIR Bionanocompósito BIO-95% na faixa de 1800- 1650 cm^{-1} (banda C=O carbonila) antes e após a degradação.....	119
Figura 3.13. Espectros FTIR Bionanocompósito BIO-90% na faixa de 1800-1650 cm^{-1} (banda C=O carbonila) antes e após a degradação.....	121

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I - BIODEGRADAÇÃO HIDROLÍTICA DE BLENDS E BIONANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS: UMA REVISÃO

Tabela 1.1 - Propriedades do PHB 15

CAPÍTULO II - ESTUDO DA DEGRADAÇÃO HIDROLÍTICA DA MATRIZ POLIMÉRICA DE POLIHIDROXIBUTIRATO (PHB) NA FORMAÇÃO DE BLENDS E BIONANOCOMPÓSITOS

Tabela 2.1 - Composição percentual dos filmes da matriz pura, bionanocompósitos e das blends63

Tabela 2.2 - Composição para 1 litro de solução tampão utilizada no processo de degradação (solução tampão fosfato/PBS pH 7,4).. 64

Tabela 2.3 - Distância interplanar basal para o PHB puro, os bionanocompósitos e as blends antes do teste de degradação 73

Tabela 2.4 - Distância interplanar basal para o PHB puro, VMT, os bionanocompósitos e as blends, após o teste de degradação (2ª semana).....75

Tabela 2.5-Distância interplanar basal para o PHB puro, os bionanocompósitos e as blends, após o teste de degradação (6ª semana).....77

CAPÍTULO III - AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO HIDROLÍTICA DE POLIHIDROXIBUTIRATO NA PRESENÇA DE POLIETILENOGLICOL E ARGILA VERMICULITA ORGANOFÍLICA

Tabela 3.1 - Composição percentual dos filmes da matriz pura, bionanocompósitos e das blends..... 98

Tabela 3.2 - Composição para 1 litro de solução tampão utilizada no processo de degradação (solução tampão fosfato/PBS pH 7,4).. 99

Tabela 3.3 - Dados de perda de massa dos filmes de PHB puro, bionanocompósitos e das blendas.....	105
Tabela 3.4 - Bandas e atribuições encontradas no espectro de infravermelho para o PHB.....	110
Tabela 3.5 - Índices de Carbonila PHB da fase amorfa e cristalina calculados antes e depois da degradação.....	113
Tabela 3.6 Índices de Carbonila Blendas BD-95% de fase amorfa e cristalina calculados antes e depois da degradação.....	115
Tabela 3.7 - Índices de Carbonila blendas BD-90% de fase amorfa e cristalina calculados antes e depois da degradação.....	116
Tabela 3.8 - Índices de Carbonila Bionanocompósitos BIO-95% da fase amorfa e cristalina calculados antes e depois da degradação.....	119
Tabela 3.9 - Índices de Carbonila Bionanocompósitos BIO-90% da fase amorfa e cristalina calculados antes e depois da degradação.....	120

LISTA DE EQUAÇÕES

CAPÍTULO III - AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO HIDROLÍTICA DE POLIHIDROXIBUTIRATO NA PRESENÇA DE POLIETILENOGLICOL E ARGILA VERMICULITA ORGANOFÍLICA

Equação 3.1 Cálculo de perda de massa.....	99
Equação 3.2 Cálculo de absorção hidrolítica.....	100
Equação 3.3 Cálculo do índice de carbonila.....	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ASTM - American Standard for Testing and Methods

Al - Alumínio

Al₂O₃ - Óxido de Alumínio

At - Área do pico da carbonila

A₀ - Área do pico da banda de referencia

BD- Blenda

BIO- Bionanocompósitos

C - Carbono

CH₃ - Metil

CH₂ - Metileno

C=O - Carbonila

cm³ - Centímetro cúbico

DRX - Difração de raios-X

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

DTG - Termogravimetria Derivada

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

g - Gramas

H₂O – Água

H-O-H- Água

IC - Índice de carbonila

IFPI - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

mg – Miligrama

MMT - Montmorilonita

MO - Microscopia Óptica

Mu – Massa úmida

Ms – Massa seca

NaCl- Cloreto de sódio

KH₂PO₄ Fosfato de potássio

Na₂HPO₄- Fosfato de sódio bibásico

N – Nitrogênio

Na⁺ - íon sódio

Na₂O - Óxido de Sódio
NiO - Óxido de Níquel (II)
OH - Hidróxila
PA - Polímeros de amido
PB – Paraíba
PBS- Solução tampão fosfato
PCL – Poli (ε-caprolactona)
PE - Polietileno
PEAD - Polietileno de Alta Densidade
PEBD - Polietileno de Baixa Densidade
PEG- Polietilenoglicol
pH - Potencial Hidrogeniônico
PHA - Polihidroxialcanoato
PHB – Polihidroxiacetato
PHB-M- Polihidroxiacetato matriz pura
PHBV - Poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato)
PI - Piauí
PLA - Poli(ácido láctico)
PP – Polipropileno
RMN - Ressonância Magnética Nuclear
Si - Silício
Ti - Titânio
UFPI - Universidade Federal do Piauí
VMT - Vermiculita natural
Å - Angstrom
°C - Graus Celsius
µm - Micrômetro
ΔM - Percentual de perda de massa

RESUMO

O Polihidroxibutirato (PHB) é um material pertencente à família dos poliésteres alifáticos e pode ser produzido por uma variedade de algas e microorganismos, por meio da fermentação bacteriana. Possui aplicações diversas como plástico biodegradável e biocompatível, utilizados na produção de copos, garrafas descartáveis, tintas, têxteis, na área de filmes para embalagens de alimentos, e principalmente na área médica (implantes) e liberação de fármacos. Vários estudos sobre a biodegradação *in vitro* vêm sendo realizados tendo em vista que é cada vez mais ampla a aplicação desse polímero em áreas biomédicas. Desta forma, o objetivo deste estudo foi preparar blendas poliméricas de polihidroxibutirato (PHB) e polietilenoglicol (PEG), e bionanocompósitos de PHB/PEG/argila vermiculita organofílica (VMT) na forma de filmes obtidos via intercalação por solução. As blendas foram preparadas nas composições 95/5 e 90/10 (PHB/PEG) e os bionanocompósitos com as proporções de 95/5/3 e 90/10/3 (PHB/PEG/VMT). Os sistemas foram submetidos ao teste de degradação hidrolítica segundo a norma ASTM-F1635-1 e em seguida caracterizados por meio da inspeção visual, microscopia óptica (MO), difração de raios-X (DRX), perda de massa, absorção hidrolítica e por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Observou-se que a blenda 95/5 é a única composição que apresenta uma crescente perda de massa ao longo do período em contato com solução tampão fosfato-salino (PBS) corroborando com a inspeção visual e MO. Foram observados por DRX picos característicos para o PHB e que a incorporação do PEG não afetou significativamente a estrutura cristalina da matriz polimérica, apresentando uma pequena diferença na distância interplanar basal. A análise por FTIR mostrou que a degradação para o PHB puro ocorreu nas regiões amorfas e que à presença do PEG e da VMT afeta a degradação nas regiões amorfas e cristalinas do polímero ficando mais evidente para as

composições da blenda BD-90/10 e do bionanocompósito BIO 90/10/3. Desta forma, foi possível observar que a adição do PEG e da VMT afeta na degradação hidrolítica do polímero PHB tornando o material mais hidrofílico e assim, facilitando o processo de hidrólise, o que provavelmente possa torná-lo um material atraente para aplicação em biomateriais.

Palavras-chave: PHB, degradação hidrolítica, biomaterial, filmes, blendas, bionanocompósitos.

ABSTRACT

Polyhydroxybutyrate (PHB) is a material belonging to the family of aliphatic polyesters and can be produced by a variety of algae and microorganisms by means of bacterial fermentation. It has several applications, such as biodegradable and biocompatible plastic, used in the production of glasses, disposable bottles, paints, textiles, in the area of films for food packaging and mainly in the medical area (implants) and drug release. Several studies on in vitro biodegradation have been carried out in view of the increasing application of this polymer in biomedical areas. Thus, the objective of this study was to prepare polymer blends of polyhydroxybutyrate (PHB) and polyethylene glycol (PEG), and bionanocomposites of PHB / PEG / organophilic vermiculite clay (VMT) in the form of films obtained by solution intercalation. The mixtures were prepared in compositions 95/5 and 90/10 (PHB / PEG) and bionanocomposites in the ratios of 95/5/3 and 90/10/3 (PHB / PEG / VMT). The systems were subjected to the hydrolytic degradation test according to ASTM-F1635-1 and then characterized by visual inspection, optical microscopy (OM), XRD loss, hydrolytic absorption and spectroscopy.). The 95/5 mixture was found to be the only composition exhibiting an increasing loss of mass during the period in contact with phosphate buffered saline (PBS) corroborating with visual inspection and MO. Characteristic peaks for PHB were observed by XRD and that incorporation of PEG did not significantly affect the crystal structure of the polymer matrix, with a slight difference in basal interplanar distance. FTIR analysis showed that degradation to pure PHB occurred in the amorphous regions and that the presence of PEG and VMT affects the degradation in the amorphous and crystalline regions of the polymer becoming more evident for the BD-90/10 and bionanocomposite BIO 90/10/3. In this way, it was possible to observe that the addition of PEG and VMT affects the hydrolytic degradation of PHB polymer making the

material more hydrophilic and thus facilitating the hydrolysis process, which can probably make it a attractive material for application in biomaterials.

Keywords: PHB, hydrolytic degradation, biomaterials, films, blends, bionanocomposites.

1. INTRODUÇÃO

Polímeros biodegradáveis são polímeros nos quais a degradação resulta da ação de microorganismos de ocorrência natural como bactérias, fungos e algas, podendo ser consumidos em semanas ou meses sob condições favoráveis de biodegradação. Eles podem ser provenientes de fontes naturais renováveis como milho, celulose, batata, cana-de-açúcar ou serem sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas como o ácido butírico ou o ácido valérico dando origem por exemplo ao polihidroxibutirato – PHB e ao polihidroxibutirato-*co*-valerato – PHB-HV, respectivamente, ou até mesmo podem ser derivados de fonte animal, como a quitina, a quitosana ou proteínas (Brito, et al. 2011; Tsuji, & Ikada, 1998).

Os materiais poliméricos são utilizados em diversas áreas da sociedade, e têm sido amplamente aplicados na área biomédica. Embora seja mais fácil de usar polímeros sintéticos no campo biomédico, polímeros naturais também vêm sendo utilizados devido à sua biocompatibilidade e biodegradabilidade (Sionkowska, 2011; Rhim, Park, & Há, 2013). Nesse contexto, podemos destacar o polihidroxibutirato (PHB) e seus copolímeros que são produzidos naturalmente por fontes renováveis de energia podendo ser biodegradados por uma vasta gama de bactérias e fungos (Quental et al. 2010). O PHB é um poliéster linear biodegradável da família dos Polihidroxicanoatos (PHAs) produzido por fermentação bacteriana, é um homopolímero alifático, é o PHA mais comumente produzido por microorganismos na natureza, possui elevada cristalinidade sendo bastante utilizado em diversos dispositivos biomédicos, devido sua grande biocompatibilidade. Com o intuito de melhorar as propriedades do PHB, dentre elas a flexibilidade e a elasticidade, são utilizados alguns tipos de aditivos ou plastificantes.

O plastificante polietileno glicol (PEG) é muito utilizado como aditivo para melhorar o processamento e propriedades físico-químicas do PHB, aumentando a flexibilidade e permitindo uma melhor interação entre componentes (Catoni, et al. 2013). Outra forma de melhorar a aplicabilidade dos polímeros biodegradáveis é a utilização de agentes de reforço, como argilas e cargas de fontes naturais. Essas cargas conseguem melhorar a adesão na matriz polimérica, proporcionando aumento nas suas propriedades.

A biodegradação do PHB é uma das propriedades de maior interesse do polímero, por ser produzido por bactérias pode ser completamente decomposto por elas ou por fungos. A taxa de biodegradação depende de fatores como temperatura, umidade, pH e disponibilidade de nutriente, bem como se relaciona com a cristalinidade, composição, aditivos e área superficial. Durante a biodegradação a cristalinidade aumenta devido ao desaparecimento das porções amorfas do polímero que são degradadas antes das regiões cristalinas, uma vez que a desorganização destas permite o fácil acesso das enzimas às cadeias poliméricas (Chandra e Rustgi, 1998).

A biodegradabilidade pode ocorrer em diferentes meios, tanto em meios biológicos aeróbios, quanto em anaeróbios pela ação de microrganismos ao entrar em contato com o metabolismo dos mesmos. O PHB inicia sua degradação por meio da ação de esterases não específicas, formando ácido- β -hidroxibutírico, que é convertido em acetoacetato, e sequencialmente em Acetilcoenzima A, os produtos resultantes são dióxido de carbono, água e biomassa e o metano, isso devido ao PHB ser um polímero produzido por bactérias (Bucci, et al. 2007).

Neste contexto, o presente trabalho foi dividido em três capítulos: o capítulo I abordou uma revisão da literatura sobre conceitos importantes acerca do polímero PHB e de suas propriedades. No capítulo II foram discutidos os resultados da degradação hidrolítica, avaliados pelo acompanhamento da inspeção visual, microscopia

óptica e por DRX de filmes produzidos por meio da técnica de intercalação por solução da matriz de PHB, blendas PHB/PEG e bionanocompósitos PHB/PEG/VMT e o capítulo III avaliou a degradação hidrolítica com análise dos filmes por perda de massa, absorção hidrolítica e FTIR, para possível aplicação desses sistemas como biomateriais.

2. REFERÊNCIAS

Bucci, D. Z., Tavares, L. B. B., & Sell, I. (2007) Biodegradation and physical evaluation of PHB packaging. *Polymer Testing*. vol. 26, p. 908-915.

Brito, G. F., Agrawal, P., Araújo, E. M., & Mélo, T. J. A. (2011). Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.6.2. p-127-139.

Catoni, S. E., Trindade, K. N., Gomes, C. A., Schneider, A. L., Pezzin, A., & Soldi, V. (2013). Influence of poly (ethylene glycol)-(PEG) on the properties of poly (3-hydroxyvalerate)-PHB. *Polímeros*, 23, 320-325.

Chandra, R. & Rustgi, R. (1998) Biodegradable Polymers. *Progress. Polymer. Science*. v. 23, p. 1273-1335.

Quental, A. C., Carvalho, F. P., Tada, E. S., & Felisberti, M. I. (2010) Blendas de phb e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. *Química Nova*, Vol. 33, No. 2 ,p-438-446.

Rhim, J. W., Park, H. M., & Ha, C. S. (2013) Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science*, v. 38, n. 10, p. 1629-1652.

Sionkowska, A. (2011). Current research on the blends of natural and synthetic polymers as new biomaterials: Review. *Progress in Polymer Science*, v.36, 1254-1276.

Tsuji, H., & Ikada, Y. (1998). Blends of aliphatic polyesters. II. Hydrolysis of solution-cast blends from poly (L-lactide) and poly (E-caprolactone) in phosphate-buffered solution. *Journal of applied polymer science*, 67, 405-415

CAPÍTULO I

BIODEGRADAÇÃO HIDROLÍTICA DE BLENDA E BIONANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS: UMA REVISÃO

**BIODEGRADAÇÃO HIDROLÍTICA DE BLENDA E
BIONANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS: UMA REVISÃO**

Raquel do Nascimento Silva¹, Renata Barbosa²

*¹ Universidade Federal do Piauí – Programa de Pós- Graduação em Ciência dos
Materiais, Campus Universitário Ministro Petrônio Portella, Teresina – PI.*

*² 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.*

RESUMO

Os polímeros são materiais amplamente utilizados em diversas áreas devido seu grande potencial de aplicações. Com sua crescente utilização a procura por novos materiais mais viáveis economicamente, e que não prejudiquem o ambiente vêm aumentando. Como alternativa a essa problemática, tem-se a utilização dos polímeros biodegradáveis, estes por sua vez apresentam excelentes propriedades, e serem facilmente biodegradados. Diversos materiais poliméricos vêm sendo utilizados também em aplicações biomédicas, devido às características físico-químicas e sua versatilidade estrutural, permitindo adequá-los a cada aplicação específica. Esses polímeros podem sofrer degradação hidrolítica cujos produtos da degradação são facilmente eliminados ou reabsorvidos pelo organismo pela ação dos fluidos corpóreos. Desta forma, este trabalho apresenta uma revisão de literatura sobre o Polihidroxibutirato-(PHB), pertencente à família dos poliésteres alifáticos, este polímero é um termoplástico altamente biodegradável e biocompatível. Possuem propriedades semelhantes as dos polímeros convencionais como o polipropileno e o polietileno, mas apresentam ainda algumas limitações que devem ser vencidas, com relação à fragilidade, alta permeabilidade, baixa viscosidade e baixo ponto de fusão para processamento. Para isso, se faz necessário a modificação deste polímero, que podem ser realizados pela formação de blendas ou de bionanocompósitos, os quais poderão lhe conferir melhores propriedades térmicas e/ou estruturais. Sendo assim, apresentamos nesta revisão considerações acerca deste polímero evidenciando sua utilização e aplicação.

Palavras-chave: Polímeros biodegradáveis, Polihidroxibutirato, blendas, bionanocompósitos, biomateriais.

ABSTRACT

Polymers are materials widely used in several areas due to their great potential for applications. With its increasing use, the search for new materials that are more economically viable and that do not harm the environment are increasing. As an alternative to this problem, one has to use the biodegradable polymers, which in turn have excellent properties, and are easily biodegradable. Several polymeric materials have also been used in biomedical applications, due to the physico-chemical characteristics and their structural versatility, allowing them to be adapted to each specific application. Such polymers can undergo hydrolytic degradation whose degradation products are easily eliminated or reabsorbed by the body through the action of the body fluids. Thus, this work presents a literature review on Polyhydroxybutyrate- (PHB), belonging to the family of aliphatic polyesters, this polymer is a highly biodegradable and biocompatible thermoplastic. They have properties similar to those of conventional polymers such as polypropylene and polyethylene, but they still have certain limitations that must be overcome in regard to brittleness, high permeability, low viscosity and low melting point for processing. For this, it is necessary to modify this polymer, which can be made by the formation of blends or bionanocomposites, which can give it better thermal and / or structural properties. Thus, we present in this review considerations about this polymer evidencing its use and application.

Keywords: Biodegradable polymers, polyhydroxybutyrate, blends, bionanocomposites, biomaterials.

1. INTRODUÇÃO

A utilização de materiais plásticos possui papel grandioso no cotidiano das pessoas, isso devido ao seu variado campo de aplicações como vestuário, cosméticos, biossensores, automotivos, próteses e outros. Com isso a busca por materiais renováveis e menos poluentes, tem levado ao crescente interesse por polímeros biodegradáveis, esses por sua vez apresentam excelentes propriedades e podem competir com os demais polímeros derivados de petróleo, e podem ser facilmente biodegradados (Brito, et al. 2011; Ray, & Bousmina, 2005). Os polímeros biodegradáveis ainda possuem algumas limitações como a fragilidade, alta permeabilidade, baixo ponto de fusão para processamento. Nesse sentido, busca-se melhorar os métodos, e dispositivos para diversas aplicações, desde embalagens de alimentos como também dispositivos e sensores biomédicos, aplicações farmacêuticas, entre outros (Rhim, Park, & Há, 2013).

Os polímeros biodegradáveis podem ser derivados de matérias-primas de fontes renováveis, como: milho, cana-de-açúcar, celulose, entre outras, podem ser sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas (Brito, et al. 2011). Os mais conhecidos e importantes polímeros biodegradáveis são os poliésteres alifáticos, tais como o poliláctideo (PLA), poli ácido glicólico (PGA), poli-(caprolactona) (PCL) e poli-3-hidroxitirato (PHB) (Tsuji, & Ikada, 1998).

Entre os polímeros biodegradáveis destacam-se o poli-(hidroxitirato) (PHB) e seus copolímeros, que são produzidos naturalmente por bactérias a partir de fontes renováveis de energia, podem ser biodegradados na natureza e possuem propriedades termoplásticas (Quental et al. 2010; Tsuji, & Ikada, 1998). A temperatura de transição vítrea (T_g) do PHB é de aproximadamente $5\text{ }^\circ\text{C}$ e a temperatura de fusão (T_m), de $175\text{ }^\circ\text{C}$. Entre as desvantagens do PHB destacam-se a sua baixa estabilidade térmica: acima de $170\text{ }^\circ\text{C}$ diminuição do peso molecular, além disso, sua utilização

ainda é mais onerosa e com menor resistência mecânica em comparação com polímeros convencionais (Puglia, et al. 2014).

O PHB e seus copolímeros são atrativos para estudos de dispositivos biomédicos, isto devido suas propriedades de biodegradabilidade e compatibilidade (Simioni, et al. 2008). Muitos implantes tais como materiais de substituição óssea ou fixação óssea e materiais dentários, devem possuir um desempenho estável em longo prazo no corpo, por serem biodegradáveis eles têm a vantagem de não exigir a remoção cirúrgica após o uso (Tian, et al. 2012).

A utilização de implantes poliméricos tem crescido consideravelmente, o que torna o material um atrativo de mercado, os polímeros que podem ser degradados em fluido corpóreo e reabsorvidos ou eliminados pelo organismo são muito utilizados em fixação ortopédica, fios de suturas entre outras aplicações biomédicas (Hasırcı ,et al. 2001). O PHB é um polímero biorreabsorvível, que pode ser utilizado como um biomaterial, porém seu elevado grau de cristalinidade o atribui comportamento frágil, com isso é necessário uma modificação em suas propriedades para viabilizar sua utilização, a cristalinidade faz com que esse polímero tenha baixa taxa de degradação hidrolítica em condições de pH e temperatura corporal (Puglia, et al. 2014).

Em busca de melhorar as propriedades do polímero utiliza-se aditivos ou plastificantes que podem aumentar a sua estabilidade térmica, o que representa uma forma alternativa e eficaz para adquirir um material com propriedades desejadas. A obtenção de blendas, compósitos e bionanocompósitos, viabilizam seu processamento e aumenta sua utilização (Machado, et al. 2010; Brito, et al. 2011).

Nesta perspectiva, o objetivo do estudo é elucidar as características do polímero Polihidroxibutirado (PHB) como material biodegradável e as modificações das

suas propriedades com a formação de blendas e bionanocompósitos tendo em vista potencializar seu estudo e sua aplicação em área biomédica.

2. BIOMATERIAL POLIMÉRICO

Os biomateriais são definidos com um material ou qualquer substância (outra que não fármaco) ou combinação de substâncias, sintética ou natural em origem, que possa ser usada por um período de tempo, completa ou parcialmente como parte de um sistema que trate, aumente ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo (Willians,1987). Para classificar um material como sendo um biomaterial é necessário avaliar a sua biocompatibilidade que é a capacidade de resposta do organismo para sua aplicação específica (Tian, et al. 2012).

Muitos implantes tais como materiais de substituição e fixação óssea ou materiais dentários, devem possuir um desempenho estável, para materiais biodegradáveis sua biocompatibilidade deve ser demonstrada ao longo do tempo. As propriedades desses biomateriais biodegradáveis irão variar com o tempo e produtos da degradação podem ter diferentes níveis de compatibilidade com os tecidos (Nair, & Laurencin, 2007). Os biomateriais biodegradáveis devem apresentar algumas propriedades relevantes dentre elas:

- Não devem provocar uma resposta inflamatória ou tóxica após sua utilização;
- Ter vida útil aceitável e tempo de degradação controlável;
- O material deve ter propriedades mecânicas apropriadas para a aplicação indicada e a degradação deve ser compatível com o processo de cura ou de regeneração;
- Os produtos de degradação devem ser não tóxicos e capazes de ser metabolizados e eliminados do organismo;

- Devem ter permeabilidade e capacidade de processamento adequado para a aplicação pretendida.

Diversos implantes utilizados tais como materiais de substituição óssea fazem uso dos biopolímeros, dependendo das propriedades de degradação esses biopolímeros podem ser biodegradáveis ou não. A evolução da engenharia de tecidos, medicina regenerativa e liberação controlada de fármacos promoveram a necessidade de novas propriedades de biomateriais com melhor biodegradabilidade e biocompatibilidade (Sionkowska, 2011; Nair, & Laurencin, 2007).

3. POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Os polímeros biodegradáveis são definidos como material plástico cuja degradação resulta primariamente da ação de microrganismos de ocorrência natural como fungos, bactérias e algas, podendo ser consumido em semanas ou meses sobre condições favoráveis de biodegradação (Rosa, et al. 2002). São considerados uma alternativa para minimizar o impacto ambiental, devido serem materiais de boa degradabilidade após o descarte (Morita, et al. 2014).

O interesse em polímeros biodegradáveis tem crescido consideravelmente em nível mundial. Apesar disso, o alto custo de produção dos biodegradáveis em comparação aos plásticos convencionais ainda tem se constituído num problema para ser resolvido (Puglia, et al. 2014). Segundo Rosa, et al (2002) a maioria dos compostos de alta massa molar que apresentam biodegradabilidade são poliésteres, polímeros contendo grupos funcionais ésteres em suas estruturas, que são facilmente atacadas por fungos através de hidrólise. Os poliésteres podem oferecer uma grande variedade de propriedades, desde plásticos rígidos altamente cristalinos a polímeros flexíveis e dúcteis. A Figura 1.1 apresenta alguns polímeros biodegradáveis.

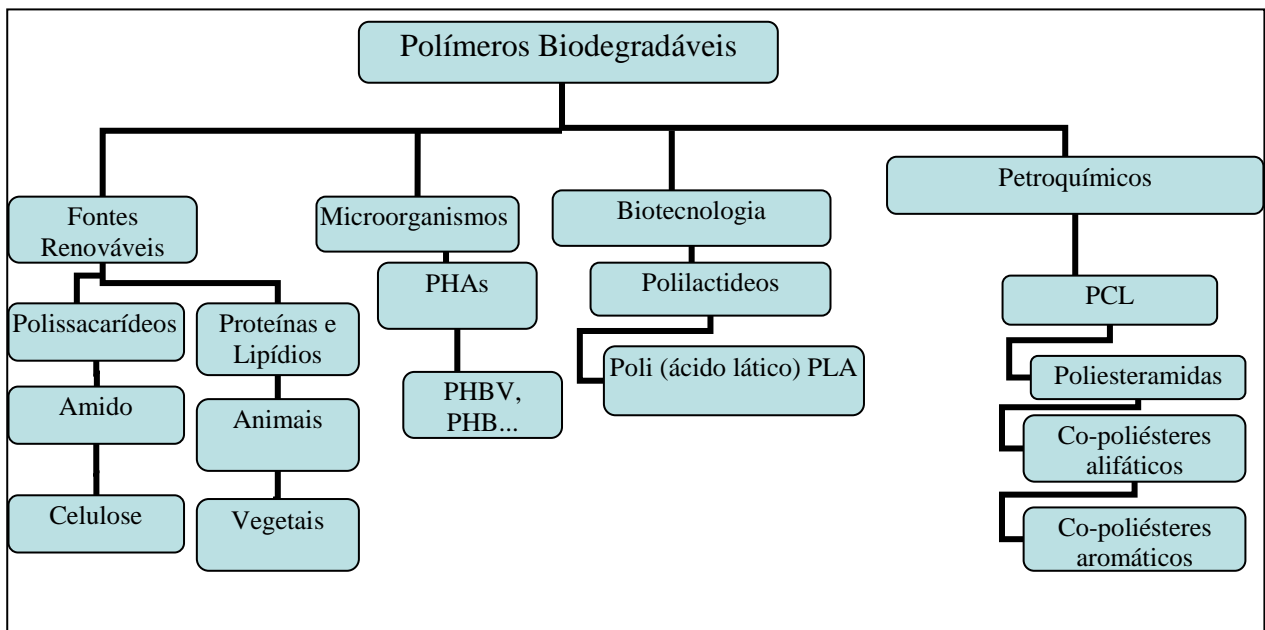


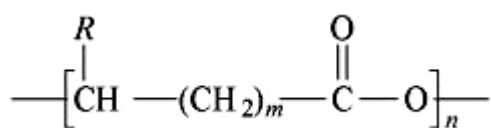
Figura 1.1 Classificação de alguns polímeros biodegradáveis.

Fonte: Avérous, 2008; Brito, et al. 2011.

Os polihidroxicanoatos-(PHAs), classe de poliésteres alifáticos, mostram uma grande variação em suas propriedades. Com materiais rígidos, quebradiços à plásticos com diferentes propriedades, dependendo do tamanho dos grupos alquilas laterais e da composição do polímero (Reddy, et al. 2003).

Os (PHAs) são uma família de polímeros naturais produzidos por bactérias através de biossíntese direta de carboidratos de cana-de-açúcar ou de milho, ou de óleos vegetais extraídos principalmente de soja. Suas propriedades e degradabilidade oferecem potencial para substituição de polímeros não degradáveis como o polietileno e o polipropileno (Brito, et al. 2011; Hodzic, et al. 2007). A Figura 1.2 apresenta a formula estrutural geral do PHAs e suas variações, o que dependem do radical alquila **R**.

Figura 1.2 - Estrutura geral dos Polihidroxicanoatos- (PHAs).



n = 1	R = hidrogênio	Poli (3-hidroxiopropionato)
	R = metil	Poli (3-hidroxi butirato)
	R = etil	Poli (3-hidroxi valerato)
	R = propil	Poli (3-hidroxi hexanoato)
	R = pentil	Poli (3-hidroxi octanoato)
	R = nonil	Poli (3-hidroxi dodecanoato)
n = 2	R = hidrogênio	Poli (4-hidroxi butirato)
	R = metil	Poli (4-hidroxi valerato)
n = 3	R = hidrogênio	Poli (5-hidroxi valerato)
	R = metil	Poli (5-hidroxi hexanoato)
n = 4	R = hexil	Poli (6-hidroxi dodecanoato)

Entre os polímeros biodegradáveis os mais comuns são o polihidroxi butirato-PHB e o polihidroxi butirato-co-valerato PHBV. O PHB é o principal polímero da família dos PHAs, e é produzido em grande escala por um processo de fermentação bacteriana.

4. POLIHIDROXIBUTIRATO – PHB

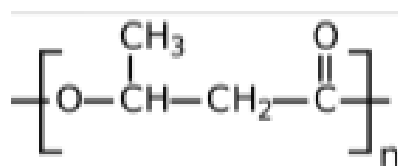
O PHB é um poliéster linear biodegradável da família dos Polihidroxicanoatos (PHAs) produzido por fermentação bacteriana como material de armazenamento de energia a partir de matérias primas naturais. O PHB é um homopolímero alifático, com repetidas unidades do ácido-3-hidroxi butírico, sendo o PHA mais comumente produzido por microrganismos na natureza (Quental, et al. 2010). O PHB foi descoberto pelo cientista Lemoigne, foi o primeiro a descrever o isolamento de poliésteres alifáticos, ao estudar culturas de *Bacillus megaterium* em

1926, observando grãos insolúveis no fluido citoplasmático de bactérias *Alcaligenes eutrophus*.

4.1. Estrutura e Propriedades do PHB.

O PHB apresenta estrutura cristalina em forma de hélice compactada orientada para direita onde duas unidades monoméricas completam o giro em hélice (Tanaka, Doi, & Iwata, 2004). O polímero apresenta massa molecular que varia entre 10.000 e 3.000.000 g/mol, apresenta um grupo metila na cadeia principal numa configuração unitária (Barud, et al. 2011). A Figura 1.3 apresenta a estrutura molecular do PHB.

Figura 1.3 - Estrutura química do PHB.



Fonte: (Barud, et al. 2011).

O PHB é opticamente ativo devido à presença do centro quiral na configuração D(-) do seu monômero. É solúvel em diversos solventes orgânicos, como o clorofórmio, possui alta temperatura de fusão (~175 °C), instabilidade térmica, fragilidade e hidrofobicidade, podendo ser degradado por uma variedade de microorganismos (Puglia, et al. 2014; Barud, et al. 2011).

Suas propriedades mecânicas são semelhantes às do polipropileno, como elevada cristalinidade, resistência à mistura, pureza óptica, boa estabilidade a radiação ultravioleta, barreira à permeabilidade de gases, biocompatibilidade. Por ser um material termoplástico é altamente viscoso e moldável em temperaturas perto ou acima da temperatura de fusão. É um polímero duro e frágil com janela de processamento

muito estreita, uma vez que sua temperatura de fusão é muito próxima da temperatura de decomposição (Rodrigues, et al. 2007).

O PHB pode ser misturado a outros polímeros, cargas e reforços biodegradáveis, devido às suas características físico-químicas, tornando-se matéria-prima para a substituição de outros polímeros em diferentes aplicações, o que representa uma forma alternativa e eficaz para adquirir um novo material com propriedades desejadas e melhoradas de polímeros biodegradáveis (Machado, et al. 2010; Puglia, et al. 2014). Por ser biocompatível é facilmente absorvido pelo organismo humano, podendo ser empregado na área médico - farmacêutica, na fabricação de fios de sutura, próteses ósseas, cápsulas que liberam gradualmente medicamentos na corrente sanguínea entre outras (Bohmert, et al. 2002). A Tabela 1.1 apresenta algumas propriedades do PHB.

Tabela 1.1 – Propriedades do PHB

Propriedades	PHB
Cristalinidade (%)	40-80
Massa molar (g/mol⁻¹)	5.10 ⁵
Temperatura de transição vítrea (°C)	4 a -10
Densidade (g/cm³)	1,250
Modulo de elasticidade (GPa)	3,5
Resistência a tração (MPa)	40
Alongamento na ruptura (%)	8

Fonte: (Bohmert, et al. 2002; Bastioli, 2005)

Embora seja um polímero utilizado na fabricação de vários produtos, o PHB ainda possui algumas desvantagens com relação ao seu processamento e por apresentar algumas propriedades mecânicas que reduzem sua utilização devido a sua alta

crystalinidade. Com isso, torna-se necessário melhorar suas propriedades tanto mecânicas quanto térmicas. Para viabilizar seu processamento tem-se obtido a formação de novos materiais, dentre eles, blendas, compósitos e bionanocompósitos com aplicação de cargas de reforço dentre elas a argila vermiculita.

5. BLENDA POLIMÉRICAS

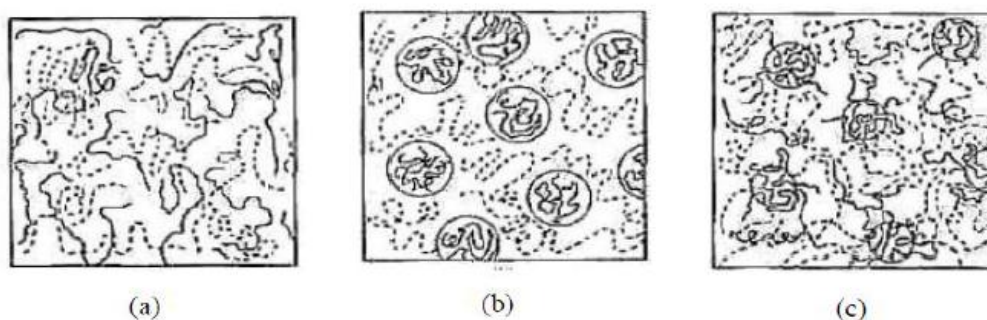
Blendas são misturas físicas de dois ou mais polímeros (homopolímeros ou copolímeros), sem a ocorrência de elevado grau de ligação química primária entre eles. O objetivo é modificar suas propriedades e/ou reduzir o custo para a sua obtenção Macaúbas, & Demarquette, (2001). Podem ser miscíveis ou imiscíveis, as miscíveis apresentam uma única fase homogênea enquanto que as blendas imiscíveis apresentam mais de uma fase. A maioria das misturas de polímeros é imiscível, apresentando duas fases separadas e adesão interfacial pobre. No entanto, elas são preferidas por conceberem uma combinação desejada de propriedades de ambos os polímeros (Jannerfeldt, Boogh, & Manson, 2000).

Macroscopicamente, as blendas podem ser homogêneas ou heterogêneas, sendo considerada heterogênea quando há incompatibilidade. Na escala microscópica, uma blenda é considerada miscível quando há apenas uma fase em que os segmentos macromoleculares dos componentes estão misturados sem separação de fases, embora seja mais frequente a formação de fases separadas, o que configura uma blenda imiscível (Sionkowska, 2011).

Os estudos das blendas estão relacionados à melhoria na processabilidade e custo final do produto e materiais com melhores propriedades como resistência ao impacto, rigidez, ductilidade, propriedade de barreira. O controle da morfologia de uma blenda imiscível é a chave para a produção de novos materiais, que apresentem melhores propriedades que aquelas dos materiais individuais que constituem a blenda.

A forma, o tamanho e a distribuição espacial da fase dispersa na matriz resultam de uma complexa relação entre viscosidade e elasticidade das fases, das propriedades interfaciais, da composição da blenda e das condições de processamento (Quental, et al. 2010). A Figura 1.4 apresenta a morfologia de blendas.

Figura 1.4- Morfologia de blendas (a) imiscíveis (b) e parcialmente miscíveis (c) miscíveis



Fonte: (Mistretta, Morreale, & Mantia. 2014).

O polímero que está em menor quantidade no sistema forma a fase dispersa e o que está em maior quantidade à matriz. A diferença de viscosidade entre os componentes em uma mistura é outro fator que altera a morfologia, pois quando mais próximas às viscosidades melhor ocorrerá a dispersão do componente de menor quantidade na matriz (Wu, et al. 1995).

Desta forma, pequenas mudanças no tamanho e na dispersão das fases podem introduzir grandes variações nas características físicas de uma blenda. As mudanças na morfologia que ocorrem durante o processamento devem ser muito bem compreendidas, a fim de relacioná-las com as propriedades finais de uma blenda (Quental, et al. 2010; Arrieta, et al. 2014).

6. PLASTIFICANTES

Os plastificantes são substâncias incorporadas a polímeros ou elastômeros com a finalidade de aumentar sua flexibilidade, processabilidade ou capacidade de

alongamento. Um plastificante pode reduzir a viscosidade do fundido, abaixar sua temperatura de transição de segunda ordem (temperatura de transição vítrea) ou diminuir seu módulo de elasticidade. Sua adição pode aumentar a estabilidade térmica do polímero, o que representa uma forma alternativa e eficaz para adquirir um novo material com propriedades desejadas e aprimoradas de polímeros biodegradáveis (Machado, et al. 2010; Puglia, et al. 2014).

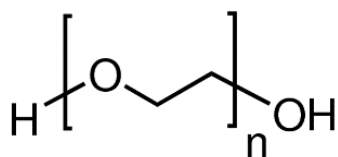
As funções básicas desses aditivos consistem em:

- Diminuir a temperatura do processo de decomposição do polímero;
- Modificar sua flexibilidade;
- Alterar as propriedades de processamento.

Vários aditivos são descritos na literatura, tais como: carbonatos e óxidos de metais alcalinos terrosos, compostos de alquil-zinco, alquil e alcoóxidos de alumínio, hidratos de cloreto, brometo, acetato férrico, e misturas desses materiais com vários sais inorgânicos. Porém, destacamos o óxido de etileno responsável pela produção do poli (etileno) glicol (PEG), produzido pelo método de polimerização catalítica heterogênea, a partir desse monômero (Lai, Liao, & Lin, 2004).

O Polietilenoglicol - (PEG) cuja estrutura química está representado na Figura 1.5 é um poliéster flexível e biocompatível amplamente utilizado para modificar um bloco de polímeros hidrófobos e formar copolímeros de bloco anfifílicos (Cao, & Jiang, 2012). É considerado um polímero atóxico, e biocompatível, solúvel em água e em solventes orgânicos, é um poliéster diol linear, quimicamente estável, sendo considerado inerte tanto em meio ácido como em meio alcalino, muito utilizado em diferentes formulações farmacêuticas, alimentícias e de cosméticos (Ko, et al. 2015; Parra, et al. 2006).

Figura 1.5. Estrutura química do polietilenoglicol (PEG)



Fonte: (Zhao, et al. 2005).

O PEG é produzido mundialmente em grandes e em variadas quantidades quando sua massa molar é maior que 20.000 g/mol, este recebe o nome de Poli (óxido-de-etileno) (PEO). Pode ser estocado em temperatura ambiente, embora a 4°C a ocorrência de oxidação em soluções seja retardada (Parra, et al. 2005).

Destaca-se que o PEG de baixo peso molecular é utilizado em formulações de drogas, pois é não tóxico e não possui antigenicidade (Parra, et al. 2006) . Também tem sido amplamente utilizado para a modificação de materiais biomédicos e a incorporação de PEG na matriz de PHB pode melhorar a hidrofiliabilidade, degradabilidade e biocompatibilidade, no entanto diminui a resistência à tração e aumenta a fragilidade do material (Zhao, et al. 2005).

7. BIONANOCOMPÓSITOS

Os materiais compósitos são compostos por duas fases que apresentam um aprimoramento das propriedades de ambas as fases que o constituem, normalmente esse material é formado por uma fase matriz e a outra denominada dispersa (Esteves, Timmons, & Trindade, 2004).

Os nanocompósitos se diferem dos compósitos convencionais principalmente por apresentarem a fase dispersa com pelo menos uma das suas dimensões em escala nanométrica (Esteves, Timmons, & Trindade, 2004; Bragança, et al. 2007). Ao longo dos últimos anos, vários tipos de nanopartículas, têm sido utilizadas para a preparação de bionanocompósitos, isto porque a matriz é à base de um polímero biodegradável, e apresentam propriedades distintas dos compósitos

tradicionais, diferentes funcionalidades e com o número de aplicações variadas (Ojijo, & Ray, 2013; Esteves, Timmons, & Trindade, 2004).

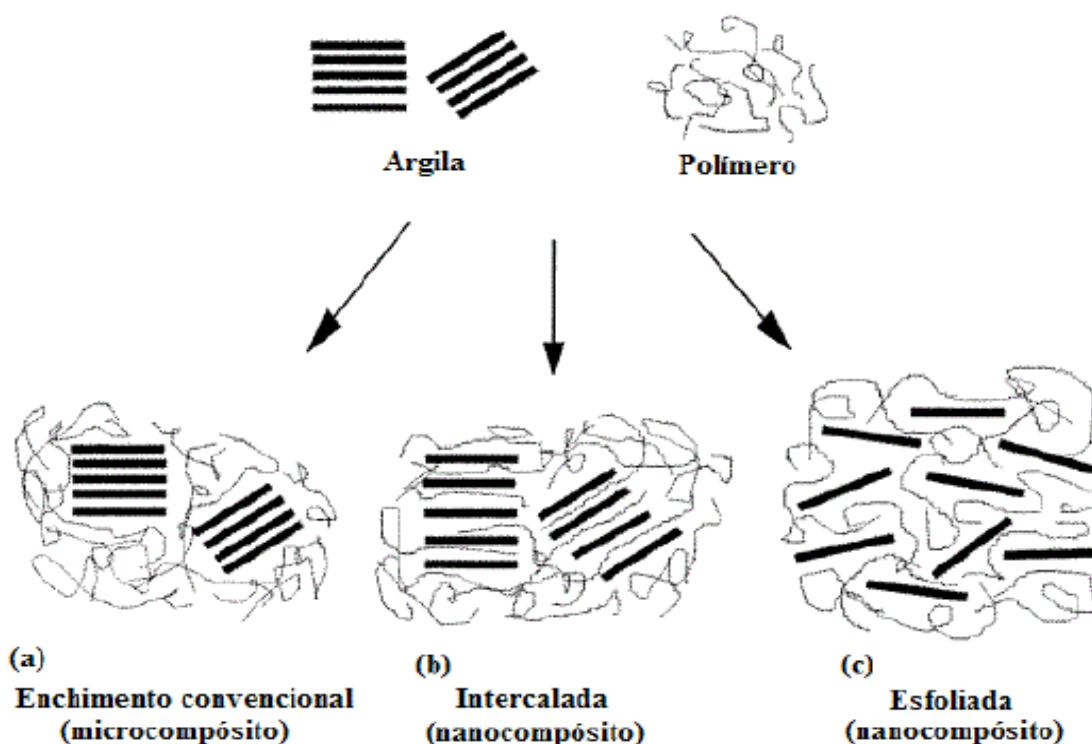
Dentre os nanocompósitos com matriz polimérica que mais vêm sendo estudados, destacamos o amido, o polihidroxibutirato- (PHB), o ácido polilático (PLA), o poli(trimetileno-tereftalato) (PTT), poli (butireno-succinato), poliuretano, dentre outros (Chen, et al. 2006). Nos bionanocompósitos as cargas encontram-se na escala nanométrica e são incorporadas a matriz em pequenas porções, não ultrapassando 10% em pesos (Esteves, Timmons, & Trindade, 2004; Arrieta, et al. 2015). Assim, como nos compósitos, a geometria das nanocargas terá uma grande influência nas propriedades do material. A interação entre as nanopartículas e a matriz, bem como a dispersão dela terá grande influência nas propriedades do bionanocompósito. É esperado que esses materiais permaneçam com o seu caráter biodegradável, e que as suas propriedades sejam melhoradas pela incorporação das nanocargas (Bordes, Pollet, & Avérous, 2009).

As cargas nanométricas apresentam uma elevada área superficial, o que teoricamente aumentaria a interação entre a carga e a matriz. Contudo, a dispersão na matriz pode ficar comprometida devido à aglomeração das partículas. Os componentes utilizados como carga nos nanocompósitos podem ser de origem orgânica ou inorgânica. A utilização das nanopartículas se deve às suas propriedades singulares como o efeito quântico de dimensão, propriedades de transportes, entre outras. Além disso, a incorporação de nanocargas na matriz polimérica pode ter um baixo custo atribuído, uma vez que a quantidade de material incorporado geralmente é baixa, e mesmo assim é possível obter um material com boas qualidades (Esteves, Timmons, & Trindade, 2004).

Segundo Bordes, Pollet, & Avérous, (2009) podem ser encontradas três formas básicas que definem a estrutura de um nanocompósito: **a estrutura**

aglomerada, delaminada e a intercalada. A estrutura aglomerada caracterizada quando as moléculas do polímero não são capazes de intercalar entre as camadas da argila forma-se uma estrutura semelhante à de um compósito convencional e a argila terá o comportamento de uma carga, proporcionando pouca ou nenhuma melhoria nas propriedades. A intercalada quando a inserção de poucas moléculas da matriz polimérica dentro das camadas do argilomineral ocorre de forma que há um aumento da distância basal das camadas, mas sem destruir o empilhamento natural da argila que é mantido por forças de Van der Waals; e a estrutura delaminada, quando a quantidade de cadeias intercaladas no espaço interlamelar é suficiente para aumentar a distância basal entre planos a ponto de anular o efeito das forças atrativas entre as lamelas. Nesta situação as camadas passam a se comportar como entidades isoladas umas das outras e são homogeneamente dispersas na matriz polimérica orientando-se aleatoriamente e podendo estar separadas por inúmeros nanômetros, não apresentando mais nenhum ordenamento. As estruturas dos nanocompósitos são apresentadas na Figura 1.6.

Figura 1.6. Representação de nanocompósitos resultantes da interação polímero argila.



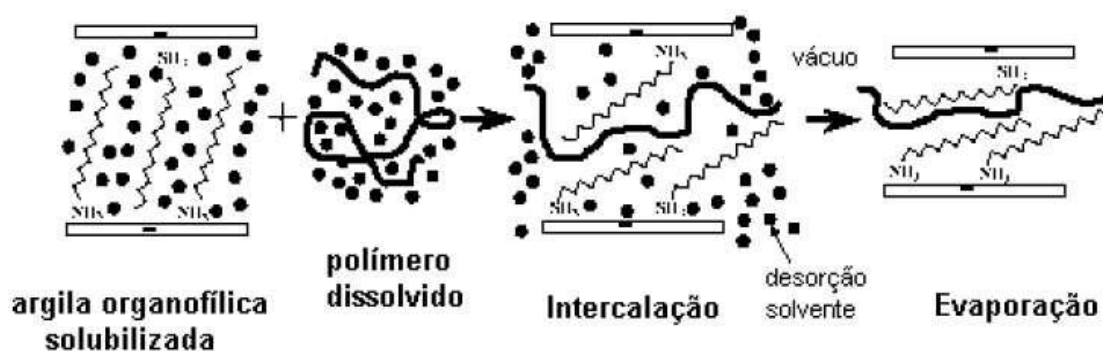
Fonte: (Alexandre, & Dubois, 2000).

Em relação à preparação dos bionanocompósitos poliméricos, existem três vias principais: (i) método de solução a partir da dissolução de polímeros num solvente adequado, com nanopartículas em conjunto com a evaporação do solvente ou precipitação; (ii) por fusão de mistura, no qual envolve a mistura por fusão direta de polímeros com nanopartículas e (iii) polimerização in situ, onde as nanopartículas são dispersas na primeira solução de monômero ou monômero líquido, seguido de polimerização na presença de partículas em nano-escala (Raquez et al, 2013; Araujo, et al. 2015).

Na metodologia empregada de via intercalação por solução, permite observar o grau de inchamento da argila num determinado solvente. Neste método a argila é primeiramente inchada em um solvente com finalidade de aumentar a distância entre suas camadas antes de ser dispersa em uma solução contendo o polímero,

facilitando assim, a penetração das cadeias da matriz polimérica entre as camadas da argila. Posteriormente, o solvente é retirado por evaporação, a Figura 1.7 ilustra esse processo de intercalação. Este tipo de síntese permite a intercalação de polímeros com baixa ou nenhuma polaridade (Silva, & Tavares, 2013a; Kornmann, Linderberg, & Bergund, 2001).

Figura 1.7. Processo de aplicação do método de intercalação por solução



Fonte: (Paiva, Morales, & Díaz, 2008).

8. ARGILA VERMICULITA

Os argilominerais podem ser usados para melhorar as propriedades de diferentes materiais poliméricos (Ray e Bousmina, 2005). As argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina (partículas com diâmetro geralmente inferior a 2 μm) e formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. São constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais. Uma argila qualquer pode ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura de vários deles. Além deles, as argilas podem conter ainda matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos (Santos, & Masini, 2007).

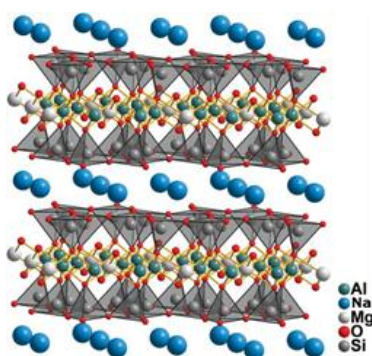
A vermiculita (VMT) é comercializada na forma expandida apresentando baixa massa específica e baixa condutividade térmica, o que a torna atrativa para fabricação de diversos produtos. A vermiculita, $(\text{Mg}, \text{Fe})_3 [(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}] [\text{OH}]_2 4\text{H}_2\text{O}$, é

um silicato hidratado de magnésio, alumínio e ferro com uma estrutura lamelar e clivagem basal. O termo vermiculita é utilizado também para designar comercialmente um grupo de minerais micáceos constituído por cerca de dezenove variedades de silicatos hidratados de magnésio e alumínio, com ferro e outros elementos (Bergaya, & Lagaly, 2001). O nome vermiculita vem do latim *vermicularis*, que significa pequeno verme, sua principal propriedade é a de expandir, sob a forma de camadas quando submetido a altas temperaturas, produzindo um material de baixa densidade sendo esta a característica que o difere de outras argilas (Fonseca, et al. 2007).

Teoricamente, a vermiculita pura expande até 30 ou 40 vezes o seu volume original, no entanto, a vermiculita comercializada na forma natural expande, em média, de 8 a 12 vezes. É possível que fatores ligados a esta ocorrência sejam impurezas, assim como as características físico-químicas, principalmente a quantidade de moléculas de água ligadas à estrutura cristalina. Cabe mencionar, que a estrutura cristalina tetraédrica ou octaédrica favorece a troca catiônica no processo de intercalação da vermiculita, onde nova classe de materiais pode ser formada com a adsorção do agente intercalante (Ugarte, et al. 2004).

A vermiculita encontra-se em vários países, sendo os Estados Unidos e a África do Sul os maiores produtores desta argila. No Brasil, os depósitos de jazidas de vermiculita encontram-se em abundância nos estados do Piauí, Goiás, Paraíba e Bahia (Gomes, Visconte e Pacheco, 2010). Estruturalmente a representação da composição da célula unitária da vermiculita pode ser dada por $(\text{Mg, Fe})_3[(\text{Si, Al})_4 \text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a Figura 1.8 apresenta a estrutura da vermiculita, sendo composta por uma camada octaédrica de alumínio entre duas camadas de silicato podendo ter substituição por ferro ou magnésio na folha octaédrica (Fonseca, et al. 2007).

Figura 1.8. Estrutura da Vermiculita .



Fonte: (Fonseca, et al. 2007).

As utilizações de minerais de argila são baseadas nas suas características de composição química, carga elétrica, estrutura em camadas, tamanho, inchamento, adsorção, propriedades reológicas, coloidais e plasticidade, podem ser usadas para melhorar as propriedades de materiais poliméricos, tais como a rigidez, tenacidade, estabilidade térmica, barreira e dureza. As argilas são aplicadas na indústria em fertilizantes, catalisadores, areias de fundição, tijolos refratários e adsorventes, agentes descorantes, clarificantes de óleos e gorduras, tintas, agentes de filtração, cargas para polímeros e elastômeros, papel, entre outras (Paiva, et al. 2008).

8.1 Organofilização das argilas

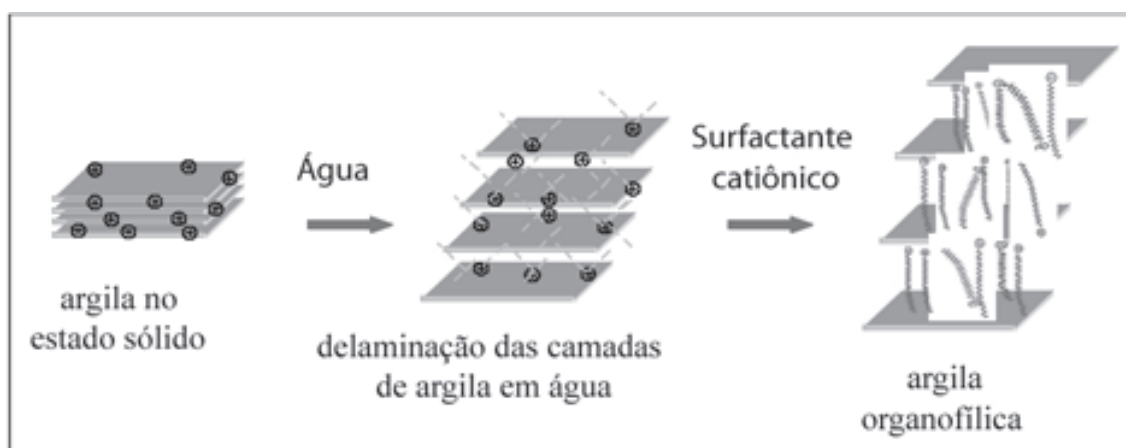
Argilas organofílicas contêm moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais, no qual ocorre uma expansão entre os planos $d_{(001)}$ da argila, mudando sua natureza hidrofílica para organofílica com isso proporcionando diversas possibilidades de aplicações (Paiva et al, 2008).

Uma das propriedades mais importantes das argilas é o fato de se expandirem na presença de água, sendo um dos fatores preponderantes para seu uso tecnológico. Essas argilas possuem o sódio como cátion interlamelar preponderante e têm a propriedade específica de aumentar até vinte vezes o volume da argila seca. Elas

adsorvem água na forma de esferas de hidratação dos cátions Na^+ intercalados e são altamente hidrofílicas (Araújo et al., 2006).

A organofilização de argilas é tradicionalmente efetuada por meio da técnica de troca de íons de forma mais detalhada, consiste basicamente em dispersar a argila em água, adicionar o sal quaternário de amônio previamente dissolvido e manter em agitação sob determinado período, lavar para retirar o excesso de sal que não reagiu, filtrar, secar e desagregar o material obtido (Paiva, et al. 2009). A Figura 1.9 representa a troca de cátions em argilas.

Figura 1.9. Esquema de troca de cátions em argila.



Fonte: (Paiva, et al. 2008)

A modificação superficial de argilas segundo Paiva et al. (2008), é uma área que tem recebido bastante atenção pois permite ampliar os horizontes de aplicação das argilas, gerando novos materiais e novas aplicações. A modificação das argilas vem sendo direcionado à ciência dos materiais, cujo objetivo é a obtenção de argilas organofílicas para aplicação em nanocompósitos poliméricos.

Essas argilas modificadas têm energia superficial menor e são compatíveis com polímeros orgânicos, o que facilita a intercalação tanto por monômeros quanto por polímeros. Dependendo da densidade de carga iônica da argila e do íon surfactante alquilamônios, tornam-se possíveis diversos arranjos deste íon. De maneira geral,

quanto maior for o tamanho das cadeias do surfactante e a densidade de carga da argila, maiores serão as distâncias entre as camadas desta argila (Gomes, et al. 2010).

9. BIODEGRADAÇÃO E DEGRADAÇÃO HIDROLÍTICA

A biodegradação ocorre em vários sistemas, principalmente aqueles ricos em microorganismos como solo, que é um recurso natural composto por material mineral e matéria orgânica, o solo apresenta um excelente habitat microbiano, sendo considerado provavelmente o ecossistema com maior número de indivíduos e maior diversidade de microorganismo como as bactérias, fungos, protozoários e algas que são responsáveis pelo processo de biodegradação (Lucas, et al. 2008).

A biodegradabilidade do PHB pode ocorrer tanto em meios biológicos aeróbios quanto os anaeróbios pela ação de microorganismos ao entrar em contato com o metabolismo do microorganismo, o PHB inicia sua degradação através da ação de esterases não específicas, formando ácido- β -hidroxibutírico, que é convertido em acetoacetato, e sequencialmente em Acetil-Coa (Bucci, et al. 2007). Os produtos finais resultantes dos meios aeróbicos são dióxido de carbono, água e biomassa e dos meios anaeróbicos incluem também o metano, isso devido também ao PHB ser um polímero produzido por bactérias (Lotto, et al. 2004; Steinbuchel, & Fuchtenbusch, 1998).

O PHB é utilizado pelas indústrias de transformação para desenvolvimento de diversos produtos plásticos. Este produto quando descartado em ambientes naturais e biologicamente ativos (presença de bactérias e fungos), associados à temperatura e umidade, são transformados novamente em gás carbônico e água, concluindo o ciclo de vida com menores impactos ao meio ambiente.

A investigação da biodegradabilidade do PHB vem sendo realizada em diversos ambientes, desde o solo, lagos, rios, aterros, água do mar, dentre outros. Com isso, observa-se que a taxa de biodegradação depende de alguns fatores como

temperatura, pH, sua relação com a cristalinidade, composição e área superficial (Paula, 2011). Durante a biodegradação a cristalinidade do polímero pode aumentar devido ao desaparecimento das porções amorfas que são degradadas antes das regiões cristalinas, uma vez que a desorganização destas permite o fácil acesso às cadeias poliméricas (Chandra, & Rustgi, 1998).

Sudesh, Abe, & Doi, (2000) em avaliação em solo simulado, observaram que o mecanismo de degradação do PHB ocorreu através das enzimas extracelulares, secretadas por microorganismos do solo que hidrolisavam o PHB em monômeros e oligômeros solúveis em água e também se alimentavam dos nutrientes resultantes. Em outro estudo Zhao, et al. (2005) avaliaram a taxa de degradação do PHB, assim revelou-se que alguns fatores podem acelerar o processo de hidrólise e reduzir a cristalinidade do PHB. Os autores Zhijiang, Chengwei & Guang (2011) avaliaram que as propriedades térmicas e a taxa de degradação do PHB poderiam ser modificadas ou melhoradas.

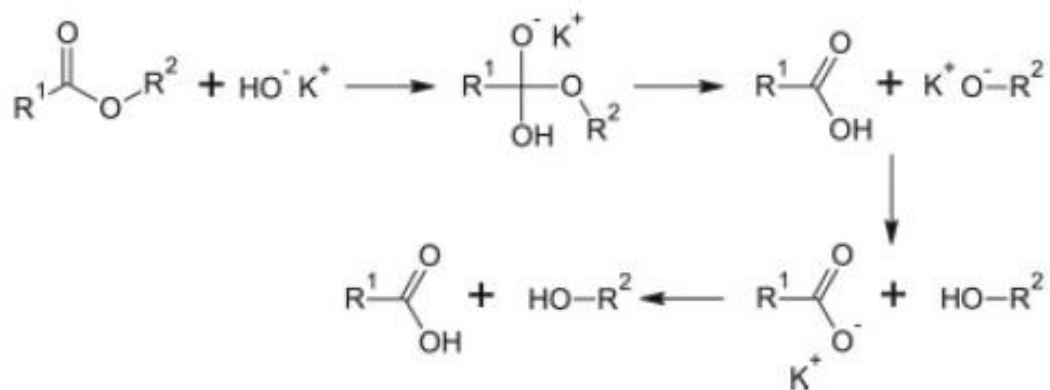
9.1 Degradação Hidrolítica

Alguns fatores que podem causar a degradação de um polímero podem também estar relacionados com as condições de processamento, estrutura química dos polímeros e de seus componentes, influenciando na velocidade de degradação. Segundo a (ASTM F1635-11), utilizada para os testes de degradação hidrolítica *in vitro*, tem o objetivo de avaliar o comportamento de biomateriais, no qual o principal mecanismo de degradação química é por hidrólise (Jo, et al. 2007). Esta norma permite a quantificação e monitoramento das condições de ensaio, como temperatura, pH e produtos de degradação.

A Degradação hidrolítica pode ocorrer por erosão superficial do material (clivagem da ligação éster), polímeros cristalinos geralmente são menos permeáveis à

água e menos suscetível a hidrólise (Kmita et al. 2015). A Degradação começa com a difusão de água o qual é seguido pela reação de hidrólise por oligômeros com grupos de ácidos terminais. As moléculas de água difundem-se para o espaço vazio criado pela remoção dos oligômeros, que por sua vez estimula a difusão. Uma queda significativa na massa do polímero pode então ocorrer, mas o peso molecular permanece mais ou menos constante. A matriz polimérica torna-se altamente porosa e a degradação prossegue mais lentamente e homoganeamente, a taxa de hidrólise em cada fase irá depender fortemente das condições ambientais (Kmita, et al. 2015). Segundo Pouton, & Akhtar (1996), durante o processo de hidrólise do PHB, o resultado da degradação é a formação do ácido-hidroxi-butírico e álcool. A Figura 1. 10 ilustra o possível mecanismo da degradação hidrolítica de ligações éster.

Figura 1.10 – Mecanismo simplificado da degradação hidrolítica de ligações éster



Fonte: Rowe, Eyiler, & Walter 2016.

10. BLENDA E BIONANOCOMPÓSITOS: REVISÃO ESPECÍFICA

A produção de blendas e bionanocompósitos contendo PHB têm sido preparadas com diversos polímeros convencionais, biodegradáveis e tem sido cada vez mais discutida pela comunidade científica a fim de encontrar melhores resultados. Entre os diversos estudos nesta área, nesta revisão bibliográfica encontram-se presentes alguns dos trabalhos dentre eles Zhao, et al. (2005); Zhao, et al. (2006); Parra, et al.

(2006); Botana et al. (2010); Faria, & Franchetti, (2010); Zhijiang, Chengwei, & Guang, (2011); Naguib, et al. (2012); Silva, et al. (2013b); Catoni, et al. (2013); Puglia et al (2014); Pachekoski, Dalmolin, & Agnelli, (2014); Kmita, et al. (2015); Araujo, et al. (2015); Mesquita, et al. (2016a); Mesquita, et al. (2016b); Rocha, et al. (2016); Kruszkowska, Kasperska, & Koter, (2016); Silva, et al. (2016) considerados relevantes para a realização desse estudo.

Zhao, et al. (2005) avaliaram as propriedades de blendas de PHB/PEG por FTIR, DSC, perda de massa, propriedades mecânicas e por degradação hidrolítica em solução tampão a 37 °C. Os resultados mostraram que a cristalinidade do PHB é aparentemente menor do que em seus respectivos homopolímeros, e todos eles moderadamente diminuem com o aumento do PEG. Foram observados por FTIR picos característicos de PHB e PEG. Os resultados mostraram também que as propriedades mecânicas quanto a resistência à tração e módulo de elasticidade podem ser ajustadas alterando a composição. Por degradação hidrolítica observaram que a cristalinidade do PHB aparentemente diminui após algumas semanas de teste, uma vez que a introdução do PEG pode aumentar a disponibilidade de água dentro da matriz.

Zhao, et al. (2006), investigaram filmes de PHB/PEG preparados por intercalação por solução em concentrações de PHB (29,1; 44; 69; 69,1; 63,4%) . As amostras foram caracterizadas por DSC, DRX, MEV, avaliação das propriedades mecânicas e através da biodegradação. Nas análises de DSC foram observados dois picos endotérmicos nas composições com 29,1 % e 44 % de PHB, onde foram atribuídos a fusão do PHB e as fases correspondentes do PEG. Quando o PHB foi superior a 60 % foi observada uma única fase da fusão, com formação de esferulitos, que interferiram no processo de cristalização do PEG. Por DRX verificou-se a presença de planos de difração na região 2θ em torno de 13 e 17° característicos dos picos de

PHB, para as composições com PEG foram observados uma possível sobreposição dos picos de PHB nos planos de difração em torno de 19 e 23°, e com o aumento da porcentagem de PHB os picos ficaram mais acentuados e com uma intensidade maior. A biodegradação realizada em solo mostrou que o PHB puro após 21 dias sofreu uma maior degradação que os filmes de PHB/PEG. A diferença de degradação pode ser atribuída às diferentes morfologias da superfície dos filmes observada por MEV, onde as superfícies do PHB tinham uma aparência áspera e com ondulações bem definidas. Em contraste, as superfícies das composições com PEG que eram relativamente lisas e com pequenas ondulações na extensão do filme.

Parra, et al. (2006) estudaram as blendas de polihidroxibutirato (PHB) com polietilenoglicol (PEG) preparadas pela técnica de intercalação por solução, nas seguintes proporções de PHB/PEG-100/0, 98/2, 95/5, 90/10, 80/20 e 60/40. Suas propriedades foram avaliadas através da DSC, TG, análises mecânicas e por biodegradação. Por DSC foi observado que a temperatura de fusão das misturas diminuiu com o aumento do teor de PEG em comparação com o PHB puro. As análises de TG mostraram que os filmes com até 10% de PEG não sofreram alterações térmicas. As misturas com 20 e 40% de PEG apresentaram deslocamento nas suas temperaturas iniciais de degradação. A adição de plastificante, não alterou a estabilidade térmica das misturas, apesar do aumento no conteúdo de PEG ter reduzido a resistência à tração e aumentado o alongamento à ruptura de PHB puro.

Botana, et al. (2010) estudaram o PHB com argila montmorilonita e o seu efeito na biodegradação. Os nanocompósitos foram preparados por intercalação por fusão a 165°C nas composições com 5% de Cloisite Na⁺ (PHB/Na⁺) e 5% em massa Cloisite 30B (PHB/30B). Os filmes foram preparados por compressão e suas propriedades analisadas por DRX, DSC e MET. A análise de DRX mostrou que houve

um deslocamento dos picos característicos da argila $d_{(001)}$ de 1,10nm da PHB/Na⁺ deslocados para 1,85nm PHB/30B. As análises por DSC mostraram que as temperaturas de fusão foram inferiores ao do PHB puro, não apresentando diferença entre os picos de fusão para os sistemas PHB/Na e PHB/30B. Com a inserção da argila ao PHB, a temperatura de cristalização foi aumentada e houve uma diminuição de esferulitos comprovada pela análise morfológica.

Faria, & Franchetti, (2010) analisaram a biodegradação da blenda de PHB/PP por microrganismos das águas do rio poluído e pelo efluente bruto de refinaria de petróleo. A degradação das amostras foi avaliada por inspeção visual, microscopia óptica, medidas de perda de massa e espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) com cálculo do índice de carbonila. As blendas antes e após o descarte do efluente sofreram modificações em suas superfícies, inclusive alteração de cor. Na avaliação da perda de massa foi possível observar que os filmes expostos as água do rio após o descarte do efluente bruto apresentaram maior perda de massa do que os que foram expostos em água antes de receber o descarte. As análises FTIR mostraram que as amostras submetidas ao meio antes do descarte do efluente apresentaram diminuição do índice de carbonila, tanto para a fase amorfa, como para a fase cristalina. Os resultados comprovaram que a degradação do PHB ocorre tanto na sua fase amorfa como na cristalina, sendo mais significativa na água do rio que recebeu o efluente da refinaria de petróleo, contendo microrganismos reconhecidos como potencialmente capazes de degradar substâncias persistentes no meio ambiente.

Zhijiang, Chengwei, & Guang, (2011) estudaram as blendas de PHB/PEG em proporções de 5 a 20% de PEG, preparadas pela técnica de intercalação por solução. Os filmes foram analisados por RMN, FTIR, DRX, DSC, TG e por biodegradação. Nos resultados FTIR foi observado à formação de novas bandas com a inserção do PEG, em

relação ao PHB puro onde os autores sugeriram a presença do processo de copolimerização. Observou-se por DRX que não houve mudança substancial nos difratogramas da blenda PHB/PEG em relação aos difratogramas de PHB puro, notou-se uma diminuição na intensidade dos picos de PHB puro à medida que aumentou o teor de PEG. A partir do teste de biodegradação, pode-se concluir que a degradação ocorreu gradualmente da superfície para o interior e que a taxa de degradação poderia ser controlada pela inserção do PEG nos sistemas.

Naguib, et al. (2012) estudaram os sistemas de PHB/PCL-PEG e nanocompósitos com montmorilonita- Mt e Poli-caprolactona- PCL (Mt-PCL), nos percentuais de 5 e 10% de argila preparados pelo método de evaporação de solvente. Os filmes foram avaliados por: DRX, FTIR, MET, DSC e TG. Foram observados por DRX deslocamentos do pico referentes ao plano d_{001} da argila para ângulos menores para PHB/PCL-PEG e de $3,4^\circ$ para Mt-PCL, apresentando um elevado grau de intercalação das amostras, sendo comprovado por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os resultados de FTIR mostraram a formação de uma nova banda em 3625 cm^{-1} do estiramento OH, onde aponta para uma provável modificação da argila pelo surfactante. Por DSC, os resultados apontaram para um aumento de cristalização com a inserção da Mt-PCL e por TG foi observada uma significativa na estabilidade térmica tanto para o PHB, quanto para PHB/PCL-PEG.

Com o objetivo de estudar a influencia da argila incorporada ao PHB, Silva, et al. (2013b) processaram através da intercalação por solução nanocompósitos de PHB e argilas Viscogel B8 e Viscogel S7 nas proporções de argilas de 1%, 3%, 5%, 7% e 10%. Os nanocompósitos foram analisados por DRX, TG, DSC, MO e RMN e os resultados de DRX mostraram que a inserção da argila viscogel B8 ao PHB reduziu a cristalinidade do polímero, apresentando um deslocamento do pico da argila para

ângulos menores, sugerindo que material foi disperso na matriz polimérica. Para a Viscogel S7 nas proporções 1% e 3% observaram o mesmo comportamento da Viscogel B8. Por DSC, notou-se uma redução na cristalinidade para ambas as argilas e em todas as proporções, em especial a Viscogel B8 que apresentou uma diferença maior que a S7. Nas análises de TG foi observada uma diferença de degradação até 8° C e uma maior perda de massa para a argila Viscogel B8. Verificaram-se fissuras e aglomerados, com estruturas diferentes conforme a proporção e o tipo de argila, com formação de novas interações intermoleculares através da microscopia óptica (MO). A análise por RMN mostrou que os valores de (TH) diminuem com o aumento de argila em até 5% com relação ao PHB puro, enquanto que para os teores 7% e 10% esse valor aumenta na argila Viscogel B8, mostrando que nessas proporções o grau de esfoliação foi menos acentuado do que para os nanocompósitos com 5 % de argila.

Para avaliar a influencia do PEG no PHB Catoni, et al. (2013) estudaram o comportamento térmico, a morfologia, a cristalinidade e o peso molecular de filmes produzidos pela tecnica de intercalação por solução. Foram preparados filmes nas proporções de PHB/PEG de 100/0, 98/2, 90/05, 90/10, 80/20, 50/50, 20/80. Através dos resultados de DRX foi observado que a adição de PEG não alterou os picos correspondentes ao PHB e tendo o grau de cristalinidade variando entre 67 a 95%. Com adição de até 10% de PEG, a cristalinidade permaneceu constante por volta de 75%, similar ao PHB puro. As análises de DSC para os filmes de PHB/PEG mostraram que a temperatura de fusão do PHB manteve-se constante com a adição de até 10% de PEG. Para a amostra de 20% de PEG a temperatura de fusão do PHB diminuiu para 167 °C. Com 50 e 80% de PEG diminuiu ainda mais, passando para 163 e 140 °C, respectivamente. A morfologia da superfície analisada por MEV revelou que a

morfologia do PHB é diferente do PHB/PEG 20/80, com os domínios do PHB menores que os da mistura com maior teor de PEG.

Em estudos de nanocompósitos, Puglia et al. (2014) estudaram o PHB com argilas montmorilonita (MMT) não modificada Cloisite Na⁺ e as argilas quimicamente modificadas com Cloisite 15A e 93A (MMT-15A e MMT-93A). Os nanocompósitos foram obtidos através da técnica de intercalação solução utilizando clorofórmio como solvente. Suas propriedades foram analisadas por DRX, DSC, TG, biodegradação e por inspeção visual. Através do DRX observaram deslocamentos do pico referentes ao plano d₀₀₁ em ambas as argilas para ângulos menores que 2θ igual a 4,7° para MMT, 2,8° para MMT-15A e de 3° para MMT-93A, sugerindo uma boa dispersão da argila na matriz do polímero e que os picos de PHB característicos permaneceram inalterados com os diferentes tipos de argilas. Na análise de TG verificou-se que a degradação do PHB tem início em torno de 260 °C, e observa-se que o pico é deslocado para temperaturas mais altas na presença das argilas organicamente modificadas, o que indica estabilidade térmica melhorada do material com inserção desse tipo de argila. Durante o período de incubação, todas as amostras sofreram alterações em sua coloração após 7 dias e fraturas na superfície em 14 dias. Os estudos morfológicos revelaram que a desintegração em condições de compostagem foi mais rápida para PHB. Após 28 dias as amostras foram desintegradas e apenas as composições com argilas MMT-15A e MMT-93A estavam presentes em 35 dias de incubação.

Pachekoski, Dalmolin, & Agnelli, (2014) estudaram blendas poliméricas biodegradáveis de PHB e PLA para fabricação de filmes. Foram estudadas diferentes composições nas proporções (massa / massa): 75% de PHB e 25% de PLA (75/25), 50% de PHB e 50% de PLA (50/50), e 25% de PHB e 75% de PLA (25/75). Foram estudadas propriedades e características destes dois polímeros e de suas misturas poliméricas,

avaliando a possibilidade do uso dos filmes em embalagens. Verificou-se a possibilidade de produção de filmes de misturas PHB/PLA, através das técnicas de extrusão de filmes, planos e tubulares. Porém, para viabilizar a produção industrial destes filmes, modificações devem ser realizadas no processo de produção e/ou no preparo da mistura polimérica através de aditivação com o objetivo de reduzir a alta adesividade dos filmes durante o seu processamento.

Nos estudos de Kmita et al. (2015) foram avaliadas a degradação hidrolítica do PLA em nanocompósitos com argila durante 6 semanas. Os nanocompósitos foram preparados com 3, 5 e 10% de argila esmectita e as amostras foram obtidas através da moldagem por injeção. Foram monitoradas as alterações macroscópicas e o pH durante o período de degradação e a influência da adição da argila foi estudado por DSC. Os resultados mostraram que na presença da argila ocorre um aumento de 2-3 °C no ponto de fusão dos nanocompósitos em comparação com o PLA puro. Foi observado que a temperatura de transição vítrea diminui com a redução do peso molecular. Após a degradação foi evidenciado que todas as composições demonstraram ter a cristalinidade melhorada, isto foi mais evidente pelo aumento de mais de 10%. Foi notado que a degradação hidrolítica realizada acima da Tg aumenta o grau de cristalinidade, o que consequentemente conduz a um aumento da taxa de degradação dos materiais. A mudança de cor das amostras nas composições com 3% e 5% de leitoso para leitoso amarelado confirmaram uma mais intensa degradação hidrolítica para os nanocompósitos, sendo que para 10% de argila as amostras apresentaram uma mudança mais visível. Os resultados da degradação por peso molecular mostrou que a adição de argila promove a degradação hidrolítica do material, o peso molecular do PLA diminui após a degradação, o que pode ser explicado pela forte absorção de água pelas

nanopartículas de modo que a degradação ocorre não apenas na superfície, mas em toda a matriz do polímero.

Liao, et al. (2015) avaliaram o comportamento da degradação hidrolítica de PLLA / carbonato de trimetileno (TMC) e ácido glicólico (GA) , foram sintetizados pela técnica de evaporação por solvente seguintes composições: (PLTG 95,4/4,5/05%), (PLTG 95/5/5%), (PLTG 90/10/5%), (PLTG 90/10/10%). A degradação hidrolítica foi realizada em $\text{pH} = 7,4$ em solução salina tampão fosfato, as alterações de perda de massa, absorção de água, massa molar, propriedades térmicas e a composição química foram monitorados. Foram observados que polímeros com menor regularidade da cadeia apresentaram menor cristalinidade com isso se degradam mais rapidamente. A composição PLTG 95/5/5 apresentou a maior perda de massa durante todo o período de degradação. A perda de massa é observada a partir do início da degradação e aumenta progressivamente até atingir 40,5% em 52 semanas. A aceleração da perda de massa acima de 40 semanas pode ser atribuído ao fato de que mais oligômeros solúveis são formados e liberados facilitando a degradação. A absorção de água reflete a hidrofiliabilidade de um polímero, que desempenha um papel importante no processo de degradação e para o PLLA a absorção de água permanece muito baixa durante as primeiras 40 semanas. A absorção de água para (PLTG90/10/10) é inicialmente maior do que para os outros sistemas, em seguida aumenta e fica constante em 30 semanas. Um aumento da entalpia de fusão também foi observado em todas as composições, devido à cristalinidade do material, de um modo geral o PLTG90/10/5 e PLTG95/5/5 apresentaram taxa de degradação apropriada para o uso em biomateriais.

Araujo, et al. (2015) prepararam e avaliaram filmes de PHB/vermiculita natural e modificada nas quantidades em peso de 1%, 3% e 6% através dos métodos intercalação por fusão e intercalação por solução. Os bionanocompósitos obtidos pelo

método intercalação por fusão foram preparados em uma extrusora monorosca e os filmes obtidos via compressão. Na preparação dos filmes por solução, os sistemas foram submetidos à agitação e aquecimento a 80 °C. Os sistemas foram avaliados por DRX, e a biodegradação de acordo com a norma (ASTM G 160-03) com o monitoramento da inspeção visual e perda de massa. Todas as amostras apresentaram perda de massa do material conforme aumenta o tempo em contato com o solo. O ensaio de biodegradação mostrou-se viável, e os microrganismos estão em ambiente propício para seu desenvolvimento e nutrição. Os picos de difração referente as distância interplanar basal da argila foram observados na região de baixo ângulo dos difratogramas para os bionanocompósitos via fusão e por via solução. Nos resultados obtidos pelo método intercalação por fusão, o PHB Nat 1% apresentou a maior perda de massa, com 89,75%, em relação aos outros filmes submetidos ao ensaio de biodegradação. O percentual de argila vermiculita natural e os períodos de retiradas influenciaram na deterioração do material. Pelo método intercalação por solução, as composições de PHB com vermiculita natural foram as mais atacadas por microrganismos, com destaque para a composição PHB Nat 6%. Observou-se que o percentual de argila e o método de obtenção dos filmes influenciaram na estrutura formada e na biodegradação dos sistemas.

Mesquita, et al. (2016a) avaliaram o comportamento térmico do Polihidroxitirato em blendas de PHB/ polipropileno com anidrido maleico (PP-g-MA) e bionanocompósitos PHB/PP-g-MA/vermiculita (VMT). As misturas e bionanocomposites foram preparados pelo método de intercalação por fusão e sua biodegradação foi avaliada de acordo com a norma (ASTM-G-160-03). As análises térmicas foram realizadas por termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial. Verificou-se a diminuição da temperatura de início da degradação e

temperatura de fusão principalmente após 86 dias de exposição ao solo simulado. Este comportamento foi mais evidenciado nos bionanocompósitos devido a interações entre os grupos anidrido maleico e a argila desta forma, favorecendo a biodegradação e tornando os sistemas propícios ao ataque de microrganismos.

Em estudo recente, Mesquita, et al. (2016b) avaliaram o processo de biodegradação de PHB bionanocompósitos / PP-g-MA / argila nas composições de 5% de PP-g-MA e 3% de argila (BIO5); e 2,5% de PP-g-MA e 3% de argila (BIO2,5). A avaliação da biodegradação foi realizada por microscopia óptica (MO), perda de massa, FTIR e DRX. Os bionanocompósitos apresentaram mudança de cor e aparecimento de fissuras. O sistema BIO2,5 apresentou perda de massa de 22,5%, e o BIO5 de 25,9%, para 86 dias de exposição em solo simulado. Observou-se também por FTIR, uma redução na intensidade da banda correspondente a grupos carbonilas, o que indicou possivelmente um ataque microbiano promovido por clivagem de ligações do grupo éster. Por DRX, houve uma diminuição na intensidade dos picos e as ampliações do mesmo com o aumento do tempo de exposição.

Rocha, et al. (2016) estudaram filmes de PHB e bionanocompósitos com PHB/carnaúba/cascas de ovo (ema Americana), em quantidades de 1 a 3% obtidos via intercalação por solução. As propriedades dos filmes foram avaliadas por difração de raios-X, análise térmica, microscopia óptica e eletrônica de varredura. Os resultados de DRX obtidos para o pó das cascas de ovos (ema) apresentaram um padrão de difração correspondente a calcita com as fases cristalinas bem definidas e assim confirmando a presença deste componente. Para o pó de carnaúba, observou-se um pico principal em 22° correspondente ao plano de difração (002) da celulose e $23,7^{\circ}$ de α -celulose. O padrão de DRX da matriz de PHB apresenta planos cristalinos: $13,66^{\circ}$ (020); $16,98^{\circ}$ (110); $20,15^{\circ}$ (021); $21,7^{\circ}$ (101); $25,48^{\circ}$ (121); $27,80^{\circ}$ (070). Para os bionanocompósitos,

foram observados alterações no padrão de difração da matriz, com um pico característico da calcita de 2θ igual a 30° , e para o carnaúba, alterações no intervalo de 2θ entre 20° e 25° . O processo de degradação se inicia no intervalo de 250 a 350 °C correspondente a decomposição de hemicelulose e continua rapidamente com aumento da temperatura até cerca de 543 °C que apresenta a perda de massa de 90%. Por microscopia foram observadas a presença de espaços vazios e a aglomeração de materiais independente do tipo de reforço utilizado, desta forma, necessitando a utilização de uma compatibilizante.

Em estudos sobre o efeito de poli-(ϵ -caprolactona) como plastificante Kruszkowska, Kasperska, & Koter, (2016) estudaram o impacto que o agente plastificante tem sobre a degradação hidrolítica de compósitos à base de polilático na forma de filmes. A pesquisa envolveu compósitos de polilático onde Nanofil ou montmorilonita (MMT) foram utilizados como nanoargilas e a (poli- ϵ -caprolactona) foi introduzida na matriz de polímero como plastificante. A hidrólise foi realizada em solução tampão de fosfato (pH 7,40) a 37 °C e pela incubação de amostras em 100 ml da solução por 180 dias. Os filmes foram caracterizados por termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) para avaliar as propriedades térmicas durante o processo de degradação. Os autores utilizaram também a cromatografia em gel para observar a decomposição dos poliésteres e a microscopia de força atômica. Os resultados sugerem que a montmorilonita modificada e não modificada em polilático provoca a aceleração da degradação hidrolítica. A decomposição da matriz do polímero na presença de Nanofil prossegue mais rapidamente devido a uma melhor dispersão da nanopartícula. A degradação hidrolítica do compósito de PCL apresentou uma taxa de degradação mais elevada, o que foi atribuído a uma melhor absorção de água provocada pelas nanopartículas que se apresentaram mais dispersas nas amostras. O aumento do

grau de cristalinidade durante a hidrólise sugere que a degradação de polilátido ocorre preferencialmente na fase amorfa. A adição de agente plastificante para os sistemas de PLA resulta numa redução da Tg, o que confirma que PCL atua como um plastificante e que a sua introdução no polímero puro e a montmorilonita aceleraram a degradação dos materiais analisados.

Silva, et al. (2016) estudaram a características estruturais e morfológicas de bionanocompósitos de poli (3-hidroxi-butirato) (PHB) contendo 5% de polietileno-glicol (PEG), 1% e 3% dois tipos de argilas (Cloisite 20A e vermiculita) na forma de filmes obtidos pela técnica intercalação por solução. Foram avaliadas as propriedades dos sistemas por DRX e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os autores observaram por DRX que em geral, a cristalização e o comportamento dos nanocompósitos são influenciados pelo grau de dispersão da argila na matriz polimérica, notou-se também que os planos de difração não sofreram modificações com a adição de PEG, indicando que não houve alterações na rede cristalina. Para os bionanocompósitos preparados com argila vermiculita, sugere-se um sistema com provável grau de esfoliação / intercalação, devido o desaparecimento e deslocamento do pico da argila para o $d_{(001)}$ para o ângulo 2θ no intervalo de 2° a 5° . Em relação aos resultados de FTIR, eles indicaram que a adição de diferentes argilas ao PHB/PEG não promoveu alterações significativas na matriz polimérica.

11. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As pesquisas em torno de polímeros biodegradáveis na formação de blendas e bionanocompósitos vêm aumentando, pois estes materiais possuem uma alta biodegradabilidade, são biocompatíveis com os tecidos do corpo humano, e possuem propriedades gerais parecidas com as dos polímeros sintéticos. São materiais produzidos

através de uma fonte renovável, podendo também ser degradados por micro-organismos que retornam ao ciclo da natureza.

Muitos trabalhos envolvendo pesquisas sobre as propriedades dos materiais com mistura de polímeros naturais e sintéticos têm sido desenvolvidos nas últimas décadas. No entanto, muitos resultados dessas pesquisas ainda estão longe da comercialização em virtude do custo para sua produção. O número de artigos publicados na área de bionanocompósitos e blendas poliméricas inclusive com a utilização do polímero PHB sugerem que no futuro próximo um enorme interesse na produção de novos produtos deverá ocorrer, utilizando como base essa mistura de polímeros nas suas mais diversas áreas, como por exemplos, em membranas para diálise, curativos de feridas, pele artificial e dispositivo implantáveis para a administração de compostos biologicamente ativos.

Com isso, a utilização desses novos materiais apresentará melhoria simultânea em várias propriedades, utilizando na sua produção um teor de carga menor com o mesmo processamento de plástico convencional. O foco para a produção desses materiais estará em aspectos de degradação no ambiente, áreas biomédica entre outros. Além disso, uma vez que a indústria está preocupada com o desenvolvimento sustentável, o custo de produção possivelmente irá diminuir o que permitirá a evolução forte desses materiais biodegradáveis. Assim, os mesmos serão tecnicamente e financeiramente competitivos com os polímeros sintéticos, abrindo uma nova dimensão para a indústria.

12. REFERÊNCIAS

- Alexandre, M., & Dubois, P. (2000). Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials”, *Materials Science and Engineering*, v. 28, pp. 1-63.
- Arrieta, M. P., López, L., Rayón, E., & Jiménez, A. (2014). Disintegrability under composting conditions of plasticized PLA e PHB blends. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 108, p. 307-318.
- Araújo, E. M., Melo, T. J. A., Oliveira, A. D., Araújo, H. L. D., Araújo, K. D., & Barbosa, R. (2006). Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos com matrizes poliméricas de polietileno e nylon . *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 16, 38-45.
- Araújo, R. D. J., Conceição, I. D. D., Carvalho, L. H. D., Alves, T. S., & Barbosa, R. (2015). Influence of brazilian vermiculite clay in biodegradation of PHB films. *Polímeros*, V. 25,n. 5, 483-491.
- ASTM F1635-11, Standard Test Method for in vitro Degradation Testing of Hydrolytically Degradable Polymer Resins and Fabricated Forms for Surgical Implants, 2010.
- Avérous, L. (2008). *Poly(lactic Acid): Synthesis, Properties and Applications*. *Polymers and Composites from Renewable Resources*. Oxford: Elsevier, 2008.
- Barud, H. S., Souza, J. L., Santos, D. B., Crespi, M. S., Ribeiro, C. A., Messaddeq, Y., & Ribeiro, S. J. (2011). Bacterial cellulose/poly (3-hydroxybutyrate) composite membranes. *Carbohydrate Polymers*, 83(3), 1279-1284.
- Bergaya, F., & Lagaly, G. (2001) Surface modification of clay minerals. *Applied Clay Science*. Vol. 19, p. 1.

- Bohmert, K., Balbo, I., Steinbüchel, A., Tischendorf, G., Willmitzer, L. (2002) Constitutive expression of the β -ketothiolase gene in transgenic plants. A major obstacle for obtaining polyhydroxybutyrate-producing plants. *Plant Physiology*, v. 128, n. 4, p. 1282-1290.
- Bordes, P., Pollet, E., & Avérous, L. (2009). Nano- biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. *Progress in Polymer Science*. v.34, p. 125 – 155.
- Botana, A., Mollo, M., Eisenberg, P., & Sanchez, R. M. T. (2010). Effect of modified montmorillonite on biodegradable PHB nanocomposites. *Applied Clay Science*, 47, 263-270.
- Brito, G. F., Agrawal, P., Araújo, E. M., & Mélo, T. J. A. (2011). Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.6.2. p-127-139.
- Bragança, F. C., Valadares, L. C., Leite, C. A. P., & Galembeck, F. (2007) Counterion Effect on the Morphological and Mechanical Properties of Polymer-Clay Nanocomposites Prepared in an Aqueous Medium. *Chem. Mater.* 19, 13, 2007-3335.
- Bucci, D. Z., Tavares, L. B. B., & Sell, I. (2007) Biodegradation and physical evaluation of PHB packaging. *Polymer Testing*. vol. 26, p. 908-915.
- Catoni, S. E., Trindade, K. N., Gomes, C. A., Schneider, A. L., Pezzin, A., & Soldi, V. (2013). Influence of poly (ethylene glycol)-(PEG) on the properties of poly (3-hydroxyvalerate)-PHB. *Polímeros*, 23, 320-325.
- Cao, Z., & Jiang, S (2012). Super-hydrophilic zwitterionic poly (carboxybetaine) and amphiphilic non-ionic poly (ethylene glycol) for stealth nanoparticles. *Nano Today*, v. 7, n. 5, p. 404-413.
- Chandra, R. & Rustgi, R. (1998) Biodegradable Polymers. *Progress. Polymer. Science*. v. 23, p. 1273-1335.

- Chen, C., Yu, C. H., Cheng, Y., Peter H.F. Yu, P. H. F., & Cheung, M. K. (2006) Preparation and characterization of biodegradable nanoparticles based on amphiphilic poly(3-hydroxybutyrate)–poly(ethylene glycol) poly(3-hydroxybutyrate) triblock copolymer. *European Polymer Journal* 42 2211–2220
- Esteves, A. C. C., Timmons, A. B., & Trindade, T. (2004). Nanocompósitos de matriz polimérica: Estratégias de síntese de materiais híbridos. *Quimica Nova*. V. 27, No. 5, p. 798-806.
- Faria, A. U., & Franchetti, S. M.M. (2010) Biodegradação de filmes de polipropileno (PP), poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e blenda de PP/PHB por microrganismos das águas do rio Atibaia. *Polímeros*. v. 20, n. 2, p. 141-147.
- Fonseca, M. G., Wanderley, A. F., da Silva, O. G., Arakaki, L. N., & Espínola, J. G. P. (2007). TG and DSC as tools for confirming hybrid vermiculites derived from intercalation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 87, n. 3, 783-787.
- Franchetti, S. M. M. & Marconato, J. C. (2006). Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. *Quimica Nova*, Vol. 29, No. 4, p. 811-816.
- Gomes, E. V. D., Visconte, L. L. Y., & Pacheco, E. B. A. V. (2010) Processo de organofilização de vermiculia brasileira com cloreto de cetiltrimetilamônio. *Cerâmica* [online]. vol. 56, n. 337, pp. 44-48.
- Hasirci, V., Lewandrowski, K., Gresser, J. D., Wise, D. L., & Trantolo, D. J. (2001). Versatility of biodegradable biopolymers: degradability and an in vivo application. *Journal of biotechnology*, 86, 135-150.
- Hodzic, A., Coakley, R., Curro, R., Berndt, C. C., & Shanks, R. A. (2007). Design and Optimization of Biopolyester Bagasse Fiber composites. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*. 1. p. 1-10.

Jannerfeldt, G., Boogh, L. & Manson, J.A.E. (2000) Tailored interfacial properties for immiscible polymers by hyperbranched polymers. *Polymer*, 41, 7627.

Jo, N. J., Iwata, T., Lim, K. T., Jung, S. H., & Lee, W. K. (2007). Degradation behaviors of polyester monolayers at the air/water interface: Alkaline and enzymatic degradations. *Polymer degradation and stability*, v.92, n. 7, 1199-1203.

Kruszkowska, E. O, Kasperska, P., & Koter, I. (2016). Effect of poly (ϵ -caprolactone) as plasticizer on the properties of composites based on polylactide during hydrolytic degradation. *Reactive and Functional Polymers*, 103, 99-107.

Kmita, R. A., Zych, S. E., Szaraniec, B., Gajek, M., & Dudek, P. (2015). Effect of clay mineral on the accelerated hydrolytic degradation of polylactide in the polymer/clay nanocomposites. *Materials Letters*, V. 146, p. 73-76.

Ko, P. T., Lee, I. C., Chen, M. C., & Tsai, S. W. (2015). Polymer microneedles fabricated from PCL and PCL/PEG blends for transdermal delivery of hydrophilic compounds. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. V. 51 p,1-8.

Kornmann, Ox., Linderberg, H., & Bergund, L.A. (2001). Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: Influence of the nature of the clay on structure. *Polymer*, v.42, p. 4493-4499.

Lai, W.C., Liao, W.B., & Lin, T.T. (2004) The effect of end groups of PEG on the Crystallization behaviors of binary crystalline polymer blends PEG/PLLA, *Polymer*, 45, 3073-3080.

Liao, L., Dong, J., Shi, L., Fan, Z., Li, S., & Lu, Z. (2015). In vitro degradation behavior of l-lactide/trimethylene carbonate/glycolide terpolymers and a composite with poly (l-lactide-co-glycolide) fibers. *Polymer Degradation and Stability*, v. 111, p. 03-210.

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 techniques – A review. *Chemosphere*, 73, 4, 429-442
- Macaúbas, P.H.P., & Demarquette, N. R. (2001). Morphologies and interfacial tensions of immiscible polypropylene/polystyrene blends modified with triblock copolymers. *Polymer*, 42, 2543.
- Machado, M. L., Pereira, N. C., Miranda, L. F. D., Terence, M. C., & Pradella, J. G. (2010). Estudo das propriedades mecânicas e térmicas do polímero poli-3-hidroxitirato (PHB) e de compósitos PHB/pó de madeira. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, V. 20, N. 1, 65-71.
- Mesquita, P. J. P., Araújo, R. D. J., de Carvalho, L. H., Alves, T. S., & Barbosa, R. (2016a). Thermal evaluation of PHB/PP-g-MA blends and PHB/PP-g-MA/vermiculite bionanocomposites after biodegradation test. *Polymer Engineering & Science*. p. 555-560.
- Mesquita, P. J. P., Araújo R. J., Andrade, D. L. A. C. S., Carvalho, L. H., Alves, T. S., & Barbosa, R. (2016b) Evaluation of biodegradation of phb/pp-g-ma/ vermiculite bionanocomposites. *materials science forum*. v. 869, p. 298-302.
- Mistretta, M. Morreale, F.P. & La Mantia. (2014). Thermomechanical degradation of polyethylene/polyamide 6 blend-clay nanocompósitos. *Polymer Degradation and Stability* 99, 61 e 67.
- Morita, R. Y., Schnitzler, M., Wohnrath, K., Garcia, J., Barbosa, R. V., Iodice, B., & Kloss, J. R. (2014). Montmorillonite silver nanoparticles for applications in polymeric materials. *Materials Science Forum*, 805, 627-631.
- Naguib, H. F., Aziz, M. S. A., Sherif, S. M., & Saad, G. R. (2012). Thermal properties of biodegradable poly(PHB/PCL-PEG-PCL) urethanes nanocomposites using

clay/poly(caprolactone) nanohybrid based master batch. *Applied Clay Science* v. 57, p. 55-63.

Nair, L. S., & Laurencin, C. T. (2007) Biodegradable polymers as biomaterials. *Prog. Polym. Sci.* Vol. 32, p. 762–798.

Ojijo, V., & Ray, S. S. (2013) Processing strategies in bionanocomposites. *Progress in Polymer Science*, v. 38, n. 10, p. 1543-1589.

Pachekoski, W. M., Agnelli, J. A. M., & Belem, L. P. (2009). Thermal, Mechanical and Morphological Properties of Poly(Hydroxybutirate) and Polypropylene Blends After Processing. *Materials Research*, 12, 159-164.

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

Paiva, L. B., Morales, A. R., & Díaz, F. R. V. (2008) Organoclays: properties, preparation and application. *Applied Clay Science*, 42, 8.

Paiva, L. B., Morales, A. R., & Díaz, F. R. V. (2009) Argilas Organofílicas: Características, Metodologias de Preparação, Compostos de Intercalação e Técnicas de Caracterização, *Rio de Janeiro, Cerâmica*, v. 54, p. 213-226.

Parra, D. F.; Lugão, A. B. Rodrigues, & Juliana, A. F. R. (2005). Crystallization of thermal analysis e Calorimetry; v. 79, n. 2, p. 379-381.

Parra, D. F., Fusaro, J., Gaboardi, F. & Rosa, D. S (2006). Influence of poli (ethylene glycol) on the Thermal, mechanical, morphological, physical-chemical and biodegradation properties of poly (3- hidroxybutyrate), *Polymer Degradation and Stability*. v. 91. 1954-1959.

Paula, E.V. (2011). Influence of cellulose nanowhiskers on the hydrolytic degradation behavior of poly (D,L-lactide). *Polymer Degradation and Stability*. 96. 1631-1638.

Pouton, C. W., & Akhtar, S. (1996). Biosynthetic polyhydroxyalkanoates and their potential in drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 18, n. 2, p. 133-162.

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*. Vol 99, p.127-135.

Quental, A. C., Carvalho, F. P., Tada, E. S., & Felisberti, M. I. (2010) Blendas de phb e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. *Química Nova*, Vol. 33, No. 2 ,p-438-446.

Raquez, J. M., Habibi, Y., Murariu, M., & Dubois, P. (2013) Polylactide (PLA)-based nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, v. 38, n. 10, p. 1504-1542.

Ray, S. S. e Bousmina, M. (2005). Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Progress in materials science*. V. 50, p. 962-1079.

Reddy, C. S. K., Ghai. R, Rashimi., & Kalia. V. C. (2003). Polyhydroxyalkanoates: an overview. *Bioresource Technology*. V. 87, p. 137-146.

Rhim, J. W., Park, H. M., Ha, C. S. (2013) Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science*, v. 38, n. 10, p. 1629-1652.

Rocha, Y. C. N., Sá, M. L., Alves, T. S., Barbosa, R., Carvalho, L. H., & Silva, J. E. (2016) Carnauba and rhea americana eggshell powder incorporation in PHB bionanocomposites. *Materials Science Forum* (online). v. 869, p. 260-264.

Rodrigues, A., Brasileiro, M. I., Araújo, W. D., Araújo, E. M., Neves, G. A., & Melo, T. J. A. (2007). Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/argila bentonita brasileira: Tratamento de argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 17, 219.

Rosa, D. S., Chui, Q. S. H., Pantano Filho, R., & Agnelli, J. A. M. (2002). Avaliação da Biodegradação de Poli- β -(Hidroxibutirato), Poli- β -(Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli- ϵ -(caprolactona) em Solo Compostado. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 12(4), 311-317.

Rowe, M. D., Eyler, E., & Walters, K. B. (2016). Hydrolytic degradation of bio-based polyesters: Effect of pH and time. *Polymer Testing*, 52, 192-199.

Santos, A. C. V.; Masini, J. C. (2007). Evaluating the removal of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) from a wastewater sample of a coating industry by adsorption onto vermiculite. *Applied Clay Science*, 1.

Simioni, A. R.; Vaccari, C.; Re, M. I., & Tedesco, A. C. (2008). PHBHV/PCL microspheres as biodegradable drug delivery systems (DDS) for photodynamic therapy (PDT). *Journal of Materials Science*, v.43 , 580-584.

Silva, P. S. R. C., & Tavares, M. I. B. (2013a) Intercalação por solução de poliestireno de alto impacto em montmorilonita organofílica - obtenção e caracterização. *Polímeros* [online], vol.23, n.5, pp. 644-648.

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

Silva, R. M., Conceicao, I. D., Silva, J. E., alves, T. S., & Barbosa, R. (2016) characterization of bionanocomposites phb, peg and organophilic clay. *materials science forum* (online), v. 869, p. 303-307.

Spinacé, M. A. S., & Paoli, M. A. (2005). A tecnologia da reciclagem de polímeros. *Quimica Nova*, v. 28, n. 1, p. 65-72.

Sionkowska, A. (2011). Current research on the blends of natural and synthetic polymers as new biomaterials: Review. *Progress in Polymer Science*, v.36, 1254-1276.

Steinbuchel, A., & Fuchtenbusch, B. (1998). Bacterial and other biological systems for polyester production, *Trends in Biotechnology*, v. 16, p. 419-427.

Sudesh, K., Abe, H., & Doi, Y. (2000). Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters. *Progress in polymer science*, 25, 10, 1503-1555.

Tanaka, F., Doi, Y., & Iwata, T. (2004). The deformation of the chain molecules and crystallites in poly([R]-3-hydroxybutyrate) and poly(4-hydroxybutyrate) under tensile stress. *Polymer Degradation and Stability*, 85, 893-901.

Tian, H., Tang, Z., Zhuang, X., Chen, X., Jing, X. (2012) Biodegradable synthetic polymers: Preparation, functionalization and biomedical application. *Progress in Polymer Science*. 37. 237– 280.

Tsuji, H., & Ikada, Y. (1998). Blends of aliphatic polyesters. II. Hydrolysis of solution-cast blends from poly (L-lactide) and poly (E-caprolactone) in phosphate-buffered solution. *Journal of applied polymer science*, 67, 405-415.

Ugarte, J. D. O., Monte, M. B. M., França, S. C. A., & Graciano, F. P. R. (2004) Comparação estatística do fator de expansão de concentrados de vermiculita. In: XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. vol. 1, Florianópolis, p. 201-208.

Williams, D. F., (1987). Summary and definitions. *Progress in biomedical engineering: Definition in biomaterials*. Elsevier Science Publisher, 66-71.

Wu, J.Y., Lee, W., Kuo, W., Kao, H., Lee, M. & Lin, J., (1995). Effects of molecular weights and compatibilizing agents on the morphology and properties of blends containing polypropylene and nylon-6. *Advances in Polymer Technology*, 14, 47.

Zhijiang, C., Chengwei, H., & Guang, Y. (2011). Crystallization behavior, thermal property and biodegradation of poly (3-hydroxybutyrate)/poly (ethylene glycol) grafting copolymer. *Polymer Degradation and Stability*, v. 96, n. 9, 1602-1609.

Zhao, Q., Cheng, G., Li, H., Ma, X., & Zhang, L. (2005). Synthesis and characterization of biodegradable poly (3-hydroxybutyrate) and poly (ethylene glycol) multiblock copolymers. *Polymer*. 46(23), 10561-10567.

Zhao, Q., Cheng, G., Song, C., Zeng, Y., Tao, J., & Zhang, L. (2006) Crystallization behavior and biodegradation of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(ethylene glycol) multiblock copolymers, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 91, Pages 1240-1246.

CAPÍTULO II

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO HIDROLÍTICA DA MATRIZ POLIMÉRICA DE POLIHIDROXIBUTIRATO (PHB) NA FORMAÇÃO DE BLENDAS E BIONANOCOMPÓSITOS

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO HIDROLÍTICA DA MATRIZ POLIMÉRICA DE
POLIHIDROXIBUTIRATO (PHB) NA FORMAÇÃO DE BLENDS E
BIONANOCOMPÓSITOS**

Raquel do Nascimento Silva¹, Renata Barbosa²

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

² 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.

RESUMO

O polihidroxibutirato (PHB) é um material termoplástico produzido naturalmente por bactérias e pode ser biodegradado na natureza. É um termoplástico que possui boa biocompatibilidade, propriedades térmicas e mecânicas comparáveis às do polipropileno isotático, um dos polímeros mais utilizados no mundo. Os polímeros biodegradáveis têm sido amplamente utilizados e têm melhorado o desenvolvimento de estudos nas áreas biomédicas, devido à sua compatibilidade biológica e biodegradabilidade, com isso os estudos da degradação hidrolítica têm crescido consideravelmente tendo em vista que é cada vez mais ampla a aplicação destes polímeros. Sendo assim, o presente estudo teve como objetivo preparar bionanocompósitos de PHB, polietilenoglicol (PEG) e argila vermiculita organofílica e blendas de PHB/PEG na forma de filmes obtidos via intercalação por solução e, posteriormente, avaliar a degradação hidrolítica segundo a norma ASTM-F1635-1 por meio da inspeção visual, microscopia óptica e difração de raios-X (DRX). Observou-se por meio da inspeção visual a superfície dos filmes com aparência esbranquiçada por toda sua extensão após os períodos de retiradas e com aumento da fragilidade do material, onde ficou mais evidente essa característica para as composições de PHB/PEG-(90/10) e PHB/PEG/VMT-(90/10/3). Por DRX foram observados picos característicos para o PHB e que a incorporação do PEG não afetou significativamente a estrutura cristalina do PHB, apresentando uma pequena diferença na distância interplanar basal. Com a adição da argila vermiculita organofílica foi observada uma tendência à intercalação nas cadeias do polímero entre as camadas da vermiculita durante o período de degradação hidrolítica para o sistema BIO-90%.

Palavras-chave: PHB, biodegradabilidade, filmes, blendas, bionanocompósitos.

ABSTRACT

Polyhydroxybutyrate (PHB) is a thermoplastic material produced naturally by bacteria from renewable energy sources and can be biodegraded in nature. It is a thermoplastic that has good biocompatibility, and thermal and mechanical properties comparable to isotactic polypropylene. Biodegradable polymers have been widely used and have improved the development of biomedical studies due to their biological compatibility and biodegradability. Studies of the hydrolytic degradation of polymers have grown considerably as a result of the increasing application of polymers in the biomedical areas. The aim of the present study was to prepare bionanocomposites of PHB, polyethylene glycol (PEG) and clay organophilic and PHB / PEG blends in the form of films obtained by solution intercalation, and subsequently to evaluate the hydrolytic degradation according to ASTM-F1635 -1 by means of visual inspection, optical microscopy, and X-ray diffraction (XRD). The surface of the whitish-looking films was observed through visual inspection after the withdrawal periods and with increased brittleness of the material, it was more evident for the compositions of BD-90% and BIO-90%. By XRD were observed characteristic peaks for PHB and that the incorporation of PEG did not significantly affect the crystal structure of PHB, gaining a small difference in basal interplanar distance. With the addition of clay organophilic vermiculite in the formation of bionanocomposites a tendency was observed for intercalation in the polymer chains between the layers of the vermiculite during the period of hydrolytic degradation for the BIO-90% system.

Keywords: PHB, biodegradability, films, blends, bionanocomposites.

1. INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos são utilizados em diversas áreas da sociedade em geral e são amplamente aplicados na área biomédica. Embora seja mais fácil usar polímeros sintéticos no campo biomédico, polímeros naturais vêm sendo utilizados devido à sua biocompatibilidade e biodegradabilidade. Outra alternativa de preparação de materiais poliméricos para aplicações biomédicas é a mistura de polímeros sintéticos com os naturais (Sionkowska, 2011).

Nesse sentido, busca-se melhorar os métodos, materiais e dispositivos para diversas aplicações. Polímeros naturais são geralmente biocompatíveis, enquanto que polímeros sintéticos podem conter um resíduo de outros compostos ou impurezas. Os polímeros sintéticos podem ser processados em uma ampla gama de formas, enquanto que para polímeros naturais diversos formatos não são facilmente obtidos. Nas misturas de polímeros naturais, os materiais devem ser biocompatíveis e possuir boas propriedades térmicas e mecânicas para utilização em aplicações biomédicas (Rhim, Park, & Há, 2013, Sionkowska, 2011).

Os polímeros biodegradáveis apresentam altas taxas de degradação e geram um menor impacto ambiental e muito se têm investido nesta classe de polímeros, tendo entre os polímeros biodegradáveis o poli (ácido lático) - PLA; o poli (hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) – PHBV, copoliésteres alifáticos aromáticos biodegradáveis e polihidroxibutirato – PHB entre outros. Desta forma, o aumento das pesquisas sobre esses materiais tem influenciado no desenvolvimento de novos produtos, os quais podem apresentar melhores propriedades frente aos polímeros derivados do petróleo (Tsuji, & Ikada, 1998).

O PHB é um polihidroxialcanoato (PHA) e faz parte do grupo dos poliésteres produzido por fermentação microbiana. O PHB é um material termoplástico,

torna-se moldável em temperatura próxima da temperatura de fusão apresentando como maior propriedade a biodegradabilidade. Muitas pesquisas têm se dedicado a melhorar a sua capacidade de processamento e a reduzir sua cristalinidade (Silva, et al. 2013).

Para melhorar algumas propriedades do PHB utilizam-se aditivos ou plastificantes, nesse sentido, o polietilenoglicol (PEG) é um poliéster flexível e biocompatível é amplamente utilizado para modificar um bloco de polímeros hidrófobos e formar copolímeros de bloco anfifílicos, que podem ainda ser montados em várias nanoestruturas, o PEG também é utilizado na modificação de diversas formulações farmacêuticas (Cao, & Jiang, 2012).

Os bionanocompósitos possuem cargas de reforços em escala nanométricas (1-100 nm). Estas cargas incluem nanoargilas, nanotubos de carbono, prata, óxido de titânio, sílica, carbonato cálcio, hidroxiapatita, cristais de nanocelulose (Ojijo, & Ray, 2013). Assim, como nos compósitos, a geometria das nanocargas, a interação entre as nanopartículas e a matriz, bem como a dispersão terão grande influência nas propriedades do bionanocompósitos (Bordes, Pollet, & Avérous, 2009).

A argila empregada para melhorar as propriedades da matriz neste trabalho foi a vermiculita, uma argila abundante no Brasil, com reservas em alguns estados, como Piauí, Paraíba, Bahia e Goiás. A vermiculita necessita de modificação química para sua utilização como uma organoargila, ela é um argilomineral derivado de alteração de micas, que possui a peculiaridade de expandir quando submetido a altas temperaturas (Du, et al. 2003). As argilas são naturalmente hidrofílicas, o que torna difícil a interação e a capacidade de mistura com matrizes poliméricas apolares. Para que se tornem organofílicas, os cátions hidratados das intercamadas devem ser trocados. A troca catiônica melhora a compatibilização entre a argila e a matriz polimérica sendo, em geral, realizada com surfactantes catiônicos ou íons alquilamônio (Park, Seo e Lee,

2002). A organofilização de argilas é tradicionalmente efetuada por meio da técnica de troca de íons, e assim essas argilas modificadas (ou organoargilas) têm energia superficial menor e são compatíveis com polímeros orgânicos. Dependendo da densidade da carga iônica da argila e do íon surfactante alquilamônio, tornam-se possíveis diversos arranjos deste íon, assim, quanto maior for o tamanho das cadeias do surfactante e a densidade de carga da argila, maiores serão as distâncias entre as camadas desta argila (Fisher, 2003).

A biodegradabilidade do polímero PHB na formação dos bionanocompósitos não deve ser afetada pela incorporação das nanocargas, assim é necessário o estudo da biodegradação dos bionanocompósitos formados pelo PHB. A biodegradabilidade do PHB pode ocorrer tanto em meios biológicos aeróbios quanto em anaeróbios pela ação de microrganismos. O PHB inicia sua degradação através da ação de esterases não específicas, formando ácido- β -hidroxibutírico, que é convertido em acetoacetato, e sequencialmente em Acetil-coenzimaA (Bucci, Tavares, & Sell, 2007).

Durante a biodegradação, a cristalinidade do polímero pode aumentar devido ao desaparecimento das porções amorfas que são degradadas antes das regiões cristalinas, uma vez que a desorganização destas permite o fácil acesso às cadeias poliméricas (Chandra, & Rustgi, 1998). Segundo a norma ASTM F1635-11 a degradação hidrolítica pode ocorrer por erosão superficial ou no volume do material. As moléculas de água difundem-se para o espaço vazio criado pela remoção dos oligômeros, que por sua vez estimula a difusão. A matriz polimérica torna-se altamente porosa e a degradação prossegue mais lenta e homoganeamente e a taxa de hidrólise em cada fase irá depender fortemente das condições ambientais (Kmita, et al. 2015).

Diante disso, o trabalho teve como objetivo preparar filmes de PHB puro, bionanocompósitos (PHB/PEG/Argila Organofílica) e blendas (PHB/PEG) em

diferentes composições pelo método de intercalação por solução, e posteriormente, avaliar esses sistemas por degradação hidrolítica, inspeção visual, microscopia óptica e difração de raios-X (DRX). A degradação hidrolítica simula as condições corporais, como pH e temperatura, e tendo por finalidade a utilização do material em aplicações biomédicas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. MATERIAIS

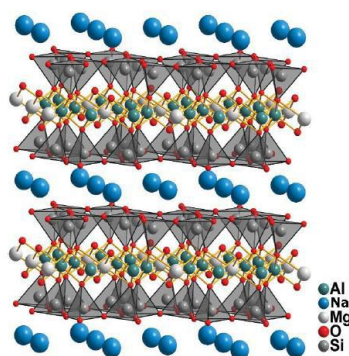
2.1.1. Polihidroxibutirato – PHB

O PHB utilizado como matriz polimérica foi produzido e cedido pela PHB Industrial S/A (Serrana, SP). A ficha técnica do PHB encontra-se no Anexo I apresentando algumas características do polímero.

2.1.2. Argila Vermiculita- VMT

A argila vermiculita (VMT) utilizada foi fornecida pela Mineração Pedra Lavrada – Paraíba na condição de expandida. A Figura 2.1 ilustra a estrutura da argila Vermiculita.

Figura 2.1. Estrutura da argila vermiculita



Fonte: (Fonseca, 2007).

2.1.3. Polietilenoglicol- PEG

O Polietilenoglicol (PEG) 1500 P.A utilizado como plastificante foi adquirido pela Synth Ltda. A ficha técnica do PEG encontra-se no Anexo II.

2.1.4. Sal quaternário de amônio (Surfactante)

A organofilização da argila VMT foi realizada com o sal cloreto de estearil dimetil amônio, comercialmente conhecido como Praepagen WB[®] adquirido em forma de gel e fabricado pela Clariant do Brasil. A estrutura química do Praepagen WB[®] encontra-se no anexo III.

2.1.5. Solvente

O solvente orgânico utilizado foi o clorofórmio PA fornecido pela Synth Ltda.

2.1.6. Solução tampão

Para preparação da solução tampão fosfato salino foram utilizados Cloreto de sódio (NaCl), Fosfato de potássio (KH₂PO₄) e Fosfato de sódio dibásico (Na₂HPO₄).

2.2 MÉTODOS

2.2.1. Modificação Química da Argila Vermiculita

A organofilização da argila VMT foi realizada de acordo com procedimentos seguidos por Barbosa, Araújo, & Melo (2006) e Mesquita et al. (2016). Foi preparada uma dispersão contendo água destilada, argila natural e surfactante, sendo a solução final mantida em agitação mecânica constante por 20 minutos e posteriormente deixada em repouso por 24h em recipiente fechado à temperatura ambiente. Após este intervalo, realizou-se a filtração a vácuo da dispersão com auxílio de uma malha de algodão. A argila proveniente da filtração foi seca em estufa a 60°C por 24 h e por fim os aglomerados foram desagregados com o auxílio de almofariz e pistilo e passados em peneira ABNT n° 200 (< 74 µm).

2.2.2. Preparação dos filmes de PHB puro, Bionanocompósitos e Blendas por Intercalação por Solução

A preparação dos filmes via intercalação por solução foi realizada de acordo com os procedimentos seguidos por Araújo et al. (2015). Para a preparação dos filmes da matriz pura, inicialmente o PHB foi seco em estufa a 60°C por 24h e em seguida 5g de PHB foram dissolvidos em clorofórmio sob agitação magnética durante 3 horas, para formar uma solução homogênea. Posteriormente a solução foi mantida em repouso para ocorrer o inchamento do sistema (PHB + solvente) por 24 horas. Depois de decorrido esse tempo, foram adicionados 20 ml de clorofórmio e a solução foi agitada à temperatura ambiente por 10 minutos. Para reduzir a perda do solvente por evaporação, foi utilizado um sistema de condensação. Dando prosseguimento, a solução foi submetida a agitação e aquecimento a 80 °C durante 3 horas e em seguida foi transferida para um béquer sendo completada até a marca de 100 ml com o solvente, ficando sob agitação magnética por 1 minuto. A solução foi vertida em placas de mármore e após 30 minutos, os filmes de PHB puro foram retirados das placas e armazenados em dessecadores.

Os filmes foram preparados de acordo com as composições descritas na Tabela 2.1, sendo para os bionanocompósitos utilizada a relação partes por cem de resina (PCR), sendo considerada como resina (PHB + PEG).

Para a formação dos filmes de bionanocompósitos utilizou-se o mesmo procedimento de preparação dos filmes de PHB puro, sendo adicionados após a etapa de inchamento, os percentuais individuais de 3% de argila vermiculita organofílica e de 5 e 10% de PEG. Para as blendas foram adicionados 5 e 10% de PEG, sendo as referidas soluções também vertidas em placas de mármore, espalhando-se livremente e em seguida os filmes formados foram retirados das placas e armazenados em dessecadores.

Os percentuais foram utilizados de acordo com os trabalhos descritos por Blazek, (2012), Silva et al. (2016).

Tabela 2.1 – Composição percentual dos filmes da matriz pura, bionanocompósitos e das blendas

Sistema	PHB	PEG	Argila Organofílica (VMT)	Simbologia
Matriz pura	100%	-	-	PHB-M
Bionanocompósitos	95%	5%	3%	BIO- 95%
Bionanocompósitos	90%	10%	3%	BIO- 90%
Blenda	95%	5%	-	BD- 95%
Blenda	90%	10%	-	BD- 90%

2.3. ESTUDO DA DEGRADAÇÃO HIDROLÍTICA

2.3.1. Teste de Degradação Hidrolítica

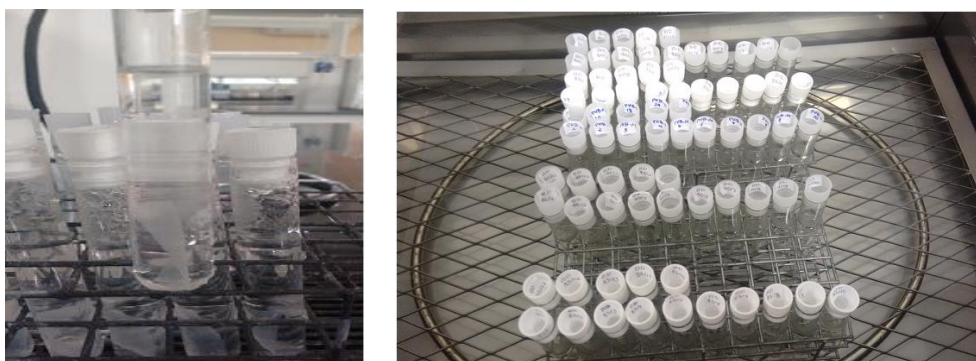
As amostras dos filmes foram dimensionadas com 3,0 cm de comprimento, 1,0 cm de largura, e 0,01 cm de espessura (Paula, 2011). Em seguida os filmes foram pesados em balança analítica de quatro casas decimais e identificados de acordo com cada composição.

O teste de degradação hidrolítica dos filmes de PHB puro, blendas e bionanocompósitos foi realizado segundo a norma ASTM F1635-11 (2010), com controle do pH e da temperatura do sistema por um período de 12 semanas.

A degradação hidrolítica das amostras foi realizada em solução salina tampão fosfato - PBS (pH $7,4 \pm 0,2$), preparada de acordo com a composição descrita na Tabela 2.2. O teste foi realizado em triplicata e os filmes foram acondicionados em tubos de ensaios contendo 10 ml de solução PBS e mantidos em banho-maria a 37 °C (± 5) conforme ilustrado na Figura 2.2 . A solução foi trocada a cada 2 semanas no

intuito de manter as condições de hidrólise dentro dos padrões apresentados segundo a referida norma. Em diferentes intervalos de tempo (2^a, 4^a, 6^a, 8^a, 12^a semanas) os filmes foram removidos do ambiente controlado e pesados úmidos (Mu), e depois secos em estufa sob temperatura de 60°C. Posteriormente, os filmes foram caracterizados por inspeção visual, microscopia óptica e difração de Raios-X.

Figura 2.2: Disposição dos filmes antes do ensaio de degradação hidrolítica.



Fonte: Próprio Autor

Tabela 2.2 – Composição para 1 litro de solução tampão utilizada no processo de degradação (solução tampão fosfato/PBS pH 7,4).

NaCl	9,0g
KH ₂ PO ₄	2,92g
Na ₂ HPO ₄	11,5g

Fonte: Próprio Autor

2.3.2. Inspeção visual

Para acompanhar o aspecto visual dos filmes de forma macroscópica durante a degradação, foram realizados registros de imagens com auxílio de câmera digital 8.0 Megapixels, antes do ensaio de degradação e ao final de cada retirada do teste (2^a, 4^a, 6^a, 8^a e 12^a) semana.

2.3.3. Microscopia Óptica (MO)

As análises de microscopia óptica foram realizadas em um microscópio óptico Leica Microsystems MD500, operando no modo de transmissão, com câmera de captura ICC 50E e ampliação de 40X (500 μm) na região da superfície do filme. O equipamento pertencente ao Laboratório de Polímeros e Materiais Conjugados (LAPCON) da UFPI.

2.3.4. Difração de raios-X (DRX)

Os filmes foram analisados pelo método de difração de raios-X (DRX) em um difratômetro da marca SHIMADZU modelo XRD 6000 operando na faixa entre 1,5 ° a 30 °. Esta análise foi realizada no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – LIMAV da Universidade Federal do Piauí – UFPI.

As análises de MO e DRX foram realizadas para a argila vermiculita organofílica antes do teste e para as amostras dos filmes antes e após as retiradas referentes à 2^a, 6^a e 12^a semanas do teste. Os resultados de DRX para a 12^a semana não foram reportados em função do estado fragilizado dos filmes após esse período.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Inspeção visual

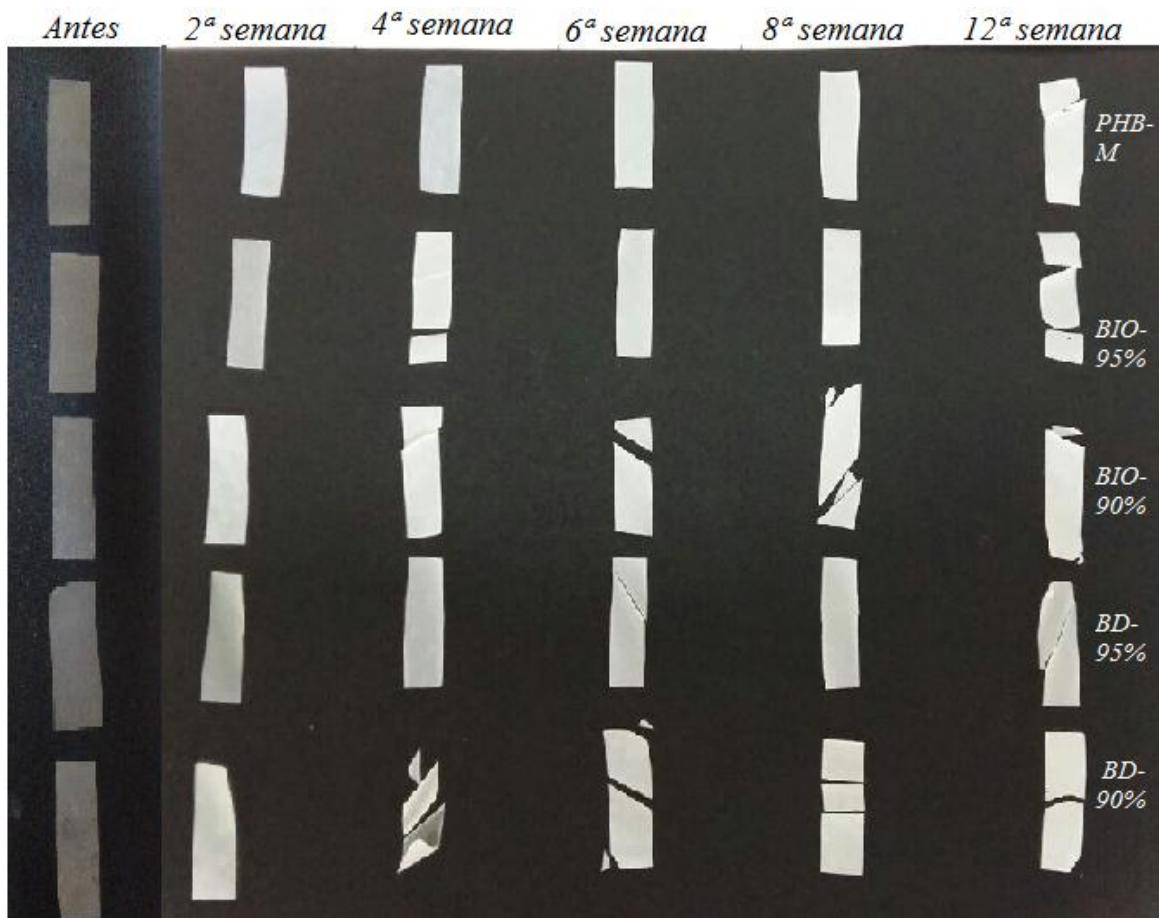
A inspeção visual foi realizada por meio de registros de imagens dos filmes antes e após as retiradas em função do tempo de hidrólise. A Figura 2.3 ilustra o aspecto visual dos filmes de PHB-M, BD-95%, BD-90% e BIO-95% e BIO-90%, referentes às retiradas (2^a, 4^a, 6^a, 8^a e 12^a semana). Observou-se em alguns sistemas que a superfície se apresentou de forma esbranquiçada por toda sua extensão após os períodos de retiradas. A opacidade dos filmes após degradação também foi observada em estudos de Fukushima et al. (2011), onde os autores atribuíram essa característica da degradação é causada pelo processo de hidrólise ocorrido na matriz.

A análise visual dos filmes mostrou também que, ao final de 12 semanas de hidrólise, algumas amostras apresentaram uma maior fragilização. Roy, Hakkarainen, & Albertsson, (2012) observaram o aumento da fragilidade dos materiais poliméricos ao final da degradação em estudos da hidrólise de poliácido láctico (PLLA) com cargas de argilas modificadas. Os filmes de PHB-M não apresentaram fragilidade até a 8ª semana do teste, em comparação com as demais composições. Na 12ª semana de degradação na solução PBS os filmes de PHB apresentaram um aumento da sua opacidade e da sua fragilidade tornando-se mais quebradiço.

Pode-se observar que a composição BD-90% apresentou-se mais frágil e quebradiça ao longo do teste e com aspecto turvo, sugere-se que esse comportamento seja consequência das alterações na estrutura do polímero devido a hidrólise e a incorporação de 10% de PEG. Visualmente, podemos afirmar que esta composição foi a que mais se degradou. Zhijiang, Chengwei & Guang (2011) estudaram blendas de PHB/PEG e observaram que as amostras contendo PEG eram mais susceptíveis ao processo degradativo devido ao seu caráter hidrofílico o que leva a uma melhor absorção de água e conseqüentemente um maior ataque por microorganismos. O BIO-90% apresenta-se fragmentados ao longo do teste, em consequência do aumento do tempo de degradação adquirindo uma coloração esbranquiçada (turvo), com fissuras e aspecto frágil, a fragilidade foi causada pelo aumento da porosidade do material ocasionada provavelmente pela incorporação da argila vermiculita e do PEG que possivelmente alterou a hidrofiliabilidade do polímero PHB resultando num material mais degradado. O aspecto visual turvo também pode ser explicado pelo índice de refração da amostra como consequência da absorção de água. Resultados semelhantes foram encontrados por Cortázar et al. (2012) para a degradação hidrolítica da Policaprolactona PCL durante 65 semanas.

A aparência visual dos filmes corrobora com a perda de massa que será apresentada e discutida no artigo seguinte, onde foi possível observar que o bionanocompósito BIO-90% e a blenda BD-90% apresentaram maiores índices de perda de massa, e no seu aspecto visual aparência mais degradada.

Figura 2.3: Registros fotográficos dos filmes antes e após cada retirada (2^a, 4^a, 6^a, 8^a e 12^a semana) ao longo do teste de degradação.



3.2. Microscopia Óptica (MO)

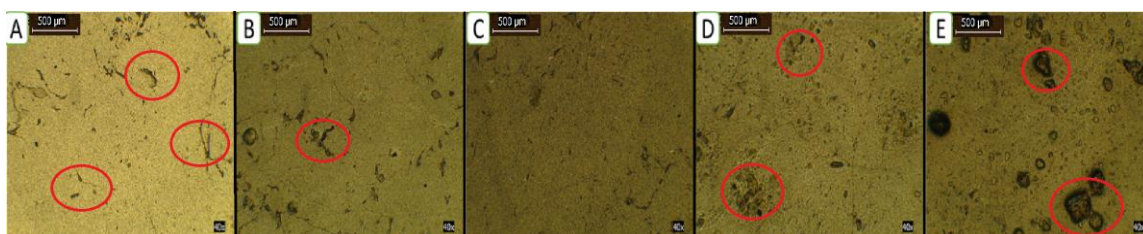
A microscopia óptica foi utilizada para observar a morfologia, a formação de fissuras, a presença de poros ou vazios e alterações na cor dos filmes. A Figura 2.4 ilustra as micrografias dos filmes PHB-M, blendas (BD-95 e 90%) e os bionanocompósitos (BIO-95 e 90%) antes do teste de degradação hidrolítica. Pode-se observar que as amostras apresentaram algumas manchas escuras e fissuras ou vazios nos filmes para todas as composições.

Para a matriz de PHB puro observa-se algumas fissuras na superfície e com uma maior nitidez na coloração. As fissuras podem estar associadas ao processo de evaporação do solvente, pois o filme adere à superfície sobre a qual foi vertida.

Pode-se observar para as blendas e os bionanocompósitos a presença de aglomerados ou manchas com variações de tonalidades por toda a extensão do filme, e também apresentaram alguns poros na superfície. A composição do BIO-90% apresentou manchas mais escuras, o que poderia ser atribuído à má dispersão da argila na matriz na região avaliada do filme ou devido ao maior teor do plastificante que interferiu na dispersão.

Figura 2.4 - Microscopia óptica (500µm/ 40 x) dos filmes antes do teste de degradação.

(A) PHB-M , (B) BD-95%, (c)BD-90 % , (D)BIO-95 % e (E) BIO-90 %.

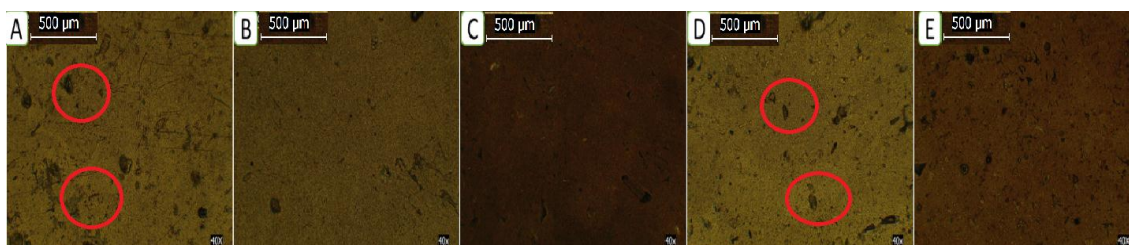


A Figura 2.5 ilustra as micrografias dos filmes após a 2ª semana de retirada da solução PBS. Pode-se observar que as micrografias ficaram mais escuras, principalmente para as amostras C- (BD-90%) e E- (BIO-90%). Essas composições se apresentaram também mais degradadas pelo aspecto visual apresentado anteriormente, e

que mais perderam massa durante as duas primeiras semanas de degradação corroborando com os resultados que serão apresentados no capítulo seguinte (Cap. III). Segundo Loh et al. (2006) em seu estudo com poli(estér uretano)/PHB/PEG e Zhijiang, Chengwei, & Guang (2011) um dos motivos é que a degradação aumenta com quantidade crescente de PEG, pois o mesmo é hidrofílico e permite a penetração de mais moléculas de água na estrutura da matriz.

Foi possível observar a presença de poros ou vazios que difratam a luz gerando opacidade ou esbranquiçamento devido à quebra de ligações O-H, desta forma, os filmes com menor período de exposição à solução hidrolítica tendem a apresentar pequenos poros desenvolvidos na superfície, porém, com o passar do tempo, os poros vão alargando e ficando mais numerosos. Finalmente os filmes com mais tempo de exposição, apresentaram um aspecto mais frágil e quebradiço (Loh, et al. 2006).

Figura 2.5 - Microscopia óptica (500µm /40x) dos filmes depois do teste 2ª semana. (A) PHB-M, (B) BD-95%, (c) BD-90 %, (D) BIO-95 % e (E) BIO-90 %.

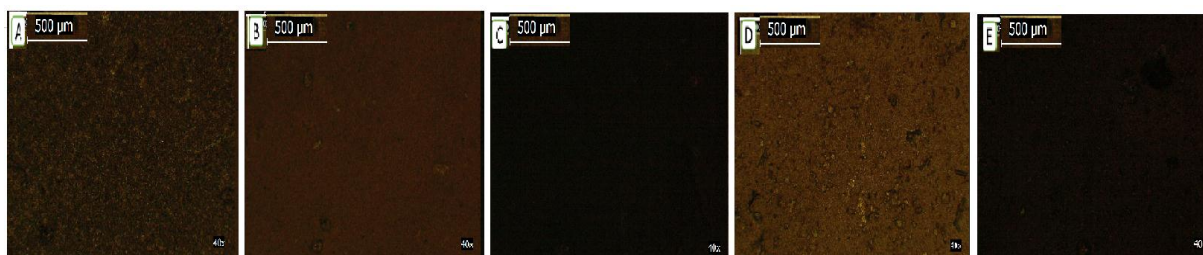


Observou-se que nas imagens de microscopia houve um escurecimento das amostras no qual interfere na transmissão de luz do microscópio óptico pelos filmes. As amostras da 6ª e 12ª semana de degradação nas Figuras 2.6 e 2.7 apresentaram imagens com escurecimento intenso, esse escurecimento pode ser devido à adição do PEG e VMT que acabaram por aumentar a espessura do material, como foi evidenciado pelo aspecto visual apresentado anteriormente.

Figura 2.6 - Microscopia óptica (500µm/40x) dos filmes depois do teste 6ª semana. (A) PHB-M, (B) BD-95%, (c) BD-90%, (D) BIO-95 % e (E) BIO-90 %.



Figura 2.7 - Microscopia óptica (500µm/40x) dos filmes depois do teste 12ª semana. (A) PHB-M , (B) BD-95%, (c) BD-90 % , (D) BIO-95 % e (E) BIO-90 %.

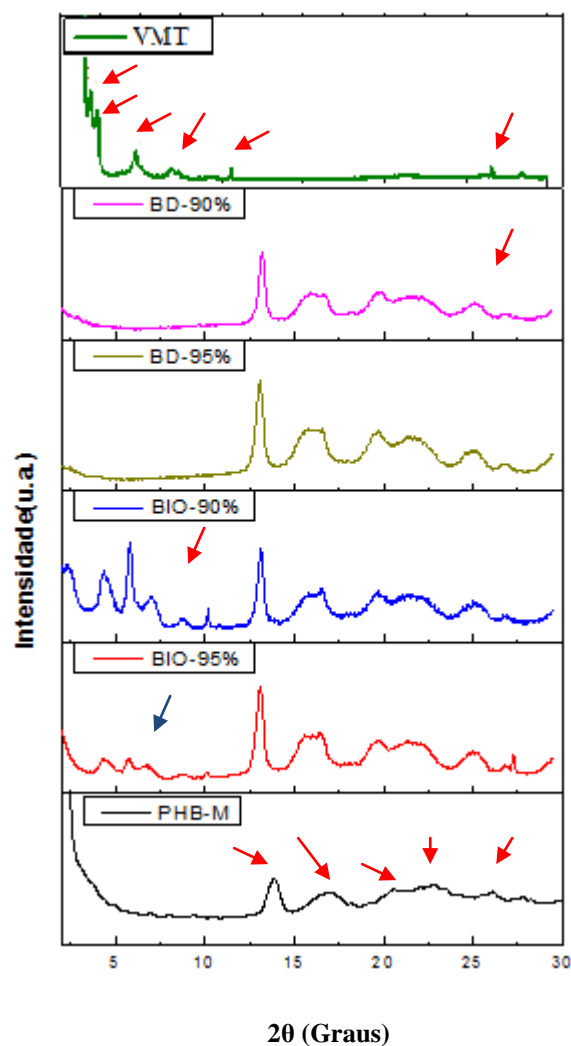


A morfologia dos filmes dos polímeros e o aspecto visual após as semanas de degradação mostraram que ocorre uma mudança na superfície do filme durante o período de degradação, com uma deterioração estrutural e um aumento na porosidade, onde ficou mais evidente para as composições de BD-90% e BIO-90% observado ao longo das 12 semanas de degradação.

3.3. Difração de raios-X (DRX)

A matriz de PHB puro, os bionanocompósitos, as blendas e a argila organofílica foram submetidos à análise de difração de raios-X com o objetivo de verificar mudanças na estrutura em relação à matriz de PHB puro após os períodos de exposição. A Figura 2.8 ilustra os difratogramas dos filmes de PHB, dos bionanocompósitos, das blendas antes de serem submetidos à degradação hidrolítica e da argila modificada (VMT) e as distâncias basais são exemplificadas na Tabela 2.3.

Figura 2.8 - Difratomogramas de raios-X da VMT, da matriz de PHB, dos bionanocompósitos e das blendas antes de serem submetidos à degradação hidrolítica.



Observou-se que o PHB apresentou os picos característicos em 13,88; 16,90; 20,56; 22,80 e 26,08°, e respectivas distâncias interplanar basais de 6,37; 5,14; 4,31; 3,89; e 3,41 Å, respectivamente. A presença destes picos caracteriza um polímero com sinais de cristalinidade, sendo semelhantes aos encontrados em trabalhos de Blazek, (2012) ao estudarem blendas com o PHB/PEG e de Silva et al. (2013), que utilizaram dois tipos de argilas para a formação de bionanocompósitos com PHB.

Para a argila vermiculita organofílica observou-se o surgimento dos referidos picos em (2θ) 1,95; 2,34; 4,74 e $7,06^\circ$ com distâncias basais de 45,48; 37,69; 18,62 e 12,51 Å, comportamento semelhante foi observado por Gomes, et. al. (2010) indicando uma intercalação do sal entre as camadas da argila. Com a inserção da argila vermiculita organofílica à matriz de PHB percebeu-se uma mudança nos difratogramas dos bionanocompósitos em relação ao polímero puro.

Para o BIO-95% ocorreu o aparecimento de cinco picos distintos aos encontrados no PHB $4,30^\circ$ (20,52 Å); $5,76^\circ$ (15,32 Å); $6,72^\circ$ (13,14 Å); $8,70^\circ$ (10,15 Å); e $10,10^\circ$ (8,75 Å). Estes picos são provenientes da argila vermiculita organofílica que apresenta picos semelhantes e que também foram detectados por Gomes, Visconte, & Pacheco (2010) que avaliaram a organofilização desta argila com outro tipo de sal quaternário de amônio. Para o BIO-90% foi encontrado mais um pico em $2,24^\circ$ (39,39 Å), que também é decorrente da presença de sal quaternário de amônio e da intercalação da matriz polimérica entre as camadas da vermiculita modificada. Todos estes picos relativos à argila estão compreendidos na região 2θ de 3 a 10° . Observaram-se também mínimas variações na distância basal destes picos dos sistemas BIO-95% para o BIO-90% que segundo Crétois et al. (2014) ao avaliarem bionanocompósitos de PHB e argila organofílica tais bionanocompósitos apresentam a estruturas intercaladas decorrentes da inserção do polímero entre as camadas da vermiculita.

Tabela 2.3 – Distância interplanar basal para o PHB puro, para a VMT, os bionanocompósitos e as blendas antes do teste de degradação.

PHB		VMT		BIO 95%		BIO 90%		BD-95%		BD-90%	
2 θ	d(Å)	2 θ	d (Å)	2 θ	d(Å)	2 θ	d (Å)	2 θ	d(Å)	2 θ	d(Å)
		1,95	45,48			2,24	39,39				
		2,34	37,69	4,30	20,52	4,34	20,33				
		4,74	18,62	5,76	15,32	5,80	15,22				
		7,06	12,51	6,72	13,14	7,06	12,50				
				8,70	10,15	8,78	10,06				
				10,10	8,75	10,18	8,68				
13,88	6,37			13,10	6,75	13,12	6,74	13,08	6,76	13,22	6,68
16,90	5,14			16,44	5,38	16,50	5,37	16,58	5,34	16,66	5,31
20,56	4,31			19,66	4,51	19,74	4,49	19,70	4,50	19,84	4,47
22,80	3,89			21,36	4,15	21,44	4,14	21,30	4,17	21,52	4,12
26,08	3,41			24,96	3,56	24,98	3,56	24,94	3,56	25,16	3,53
				27,26	3,27	27,04	3,29	26,94	3,30	26,86	3,31

Fonte: Próprio Autor

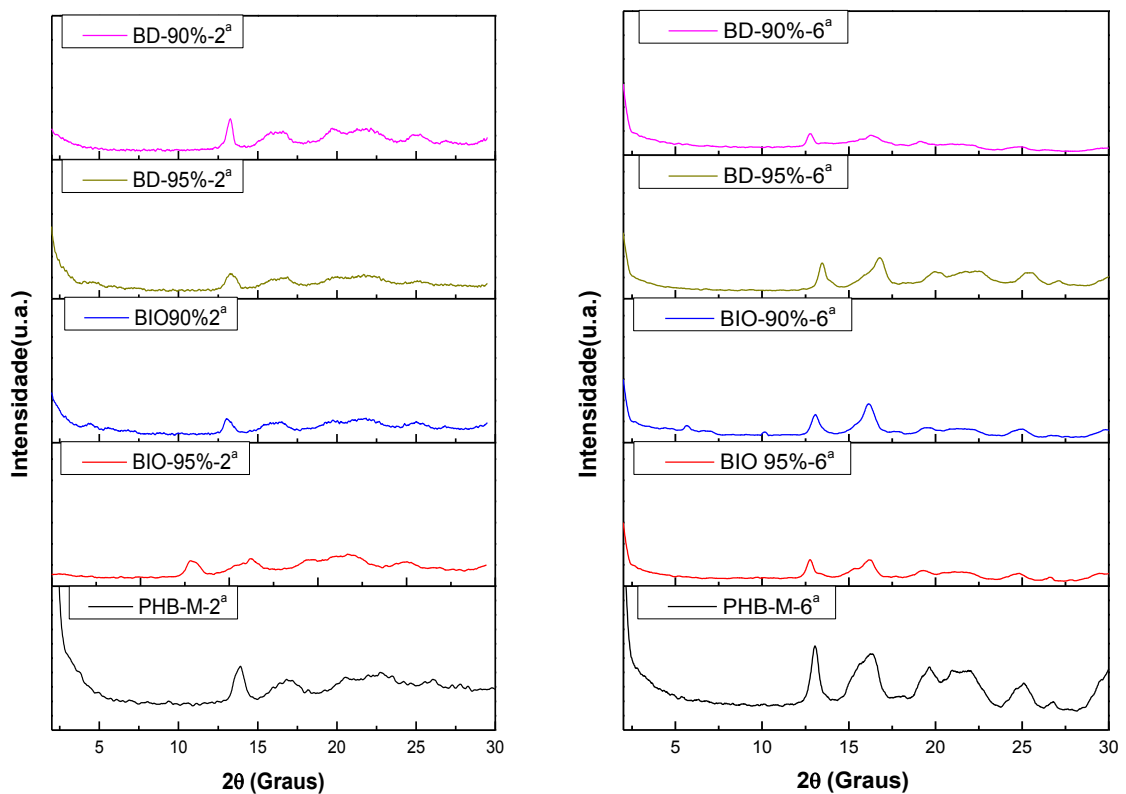
Para as blendas observou-se que a inserção do PEG não afetou significativamente a estrutura do PHB, pois apresentaram picos semelhantes com uma pequena diferença na distância interplanar basal. Zhao, et al. (2006) ao avaliarem blendas de PHB/PEG observaram que os picos característicos da fase PEG em torno de 19° e 23° ficavam sobrepostos com os picos do PHB. Para esses planos de difração (2 θ) a adição do PEG ocasiona deslocamentos mínimos para os sistemas BD-95% e BD-90% resultado semelhantes foram observado por (Zhijiang, et al. 2011) em filmes obtidos por intercalação por solução de PHB/PEG em concentrações de 85 e 80% de PHB, indicando também que não houve mudança na rede cristalina.

Blazek (2012) observou ao estudar blendas de PHB/PEG que os planos de difração não variam conforme a composição das misturas, indicando que não há mudança na rede cristalina e sim uma diferença na intensidade relativa dos picos de difração. Para Armentano et al. (2015) a adição do PEG para a formação de blendas geralmente afeta a cristalinidade do polímero. Como relatado também no estudo

realizado por Abdelwahab et al. (2012) com blendas de PHB/PLA verificaram que a presença de PLA reduziria a cristalinidade do PHB.

A Figura 2.9 ilustra os difratogramas após o teste de degradação hidrolítica durante as 2ª e 6ª semanas para todas as composições.

Figura 2.9 - Difratogramas de raios X da matriz de PHB, dos bionanocompósitos e das blendas após a degradação hidrolítica (2ª e 6ª semana)



A partir dos picos relativos ao PHB puro, encontrados após duas semanas de degradação, notou-se uma mínima diferença na distância interplanar, desta forma, não afetando a estrutura do polímero. Os picos apresentaram aproximadamente os mesmos ângulos, no entanto, as intensidades foram reduzidas em comparação as intensidades do polímero puro antes do processo de degradação hidrolítica. Essa mudança na

intensidade caracteriza uma possível diminuição da cristalinidade do PHB, e que segundo Branciforti et al. (2013) favorece uma maior flexibilidade ao polímero.

Nas blendas BD-95% e BD-90% foram observados comportamentos semelhantes ao do PHB, pois as bandas características não sofreram grande variação na distância quanto ao posicionamento das bandas, mas foram identificadas diferenças de intensidade dos picos, como observado na Figura 2.9. A Tabela 2.4 apresenta os valores da distância interplanar basal para o PHB, blendas e bionanocompósitos, onde é possível observar que para as blendas a incorporação do PEG não alterou a distância basal em relação ao PHB.

Tabela 2.4 – Distância interplanar basal para o PHB puro, os bionanocompósitos e as blendas, após o teste de degradação (2ª semana).

PHB		BIO 95 %		BIO 90 %		BD 95 %		BD 90 %	
2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)
				4,32	20,42				
				5,56	15,87				
13,92	6,35	12,82	6,89	13,04	6,78	13,26	6,67	13,28	6,66
16,82	5,26	16,22	5,46	16,52	5,36	16,86	5,25	16,60	5,33
20,56	4,31	19,44	4,56	19,76	4,49	20,04	4,42	19,70	4,50
22,74	3,90	21,68	4,09	21,84	4,06	21,94	4,05	21,60	4,11
26,06	3,41	25,00	3,55	25,00	3,55	25,06	3,55	25,26	3,52
		26,88	3,31	26,82	3,32			26,88	3,31

Fonte: Próprio Autor

Para os bionanocompósitos, BIO 95% e BIO 90%, observam-se também comportamentos distintos para cada sistema, os picos relativos à argila vermiculita organofílica apresentaram-se com menor intensidade tornando-se quase imperceptíveis após a 2ª semana de degradação. Para o BIO-95%, não foram observados picos referentes à argila verificando um desaparecimento ou deslocamento do pico referente ao plano d_{001} para ângulos 2θ . Durante o processo de degradação, notou-se uma tendência à estrutura esfoliada do sistema BIO-95%, e que segundo Crétois et al. (2014) o desaparecimento dos picos relativos a distância d_{001} nos bionanocompósitos é

atribuído à uma estrutura esfoliada com uma individualização das camadas da nanoargila.

Para o BIO- 90% notou-se um deslocamento do pico da argila para ângulos mais baixos, com ausência do pico na região 2θ menores que 2° , indicando a inserção do PHB no espaço interlamelar da argila, o aumento na distância basal também caracteriza um sistema intercalado das cadeias do polímero durante a degradação.

Após 6 semanas das amostras submetidas ao teste de degradação, verificou-se que para os perfis de difração dos filmes para as blendas BD-95% e BD-90% os planos de difração (2θ) sofrem pequenos deslocamento com a adição de PEG, porém, podem-se notar diferenças na intensidade relativa dos picos de difração, resultado também observado por (Zhijiang, Chengwei, & Guang, (2011) em filmes obtidos por intercalação por solução de PHB/PEG. Os difratogramas das blendas PHB/PEG indicaram que a o PEG não modificou os picos correspondentes ao PHB e não alterou a estrutura cristalina. Para o BD-90% a intensidade diminui o que demonstra também uma pequena diminuição do grau de cristalinidade do PHB facilitando assim a degradação do polímero.

A Tabela 2.5 apresenta os valores das distâncias basais para os sistemas após 6 semanas de degradação. Para os bionanocompósitos, foram observados o desaparecimento ou deslocamento do pico referente ao plano d_{001} da argila. Quando comparados os valores das distâncias da 2ª semana de degradação para o sistema BIO-95%, os picos referentes a argila continuam imperceptíveis, possivelmente deslocados para ângulos mais baixos com o aumento do tempo de degradação, indicando uma estrutura com elevado grau de esfoliação. Possivelmente, o aumento na distância basal esteja contribuindo para o processo de degradação do sistema, ocasionado também pela redução da cristalinidade do polímero.

Já para o sistema BIO-90%, é possível observar a presença de um pico de difração referente à vermiculita organofílica, o que caracteriza uma intercalação das cadeias do polímero entre as camadas da argila. O aumento do espaçamento basal observado nos difratogramas pode ser atribuído também às ligações de hidrogênio geradas pela hidrólise do material, sugerindo que os cátions alquilamônio foram intercalados entre as camadas do silicato, mesmo com o efeito do processo e tempo de degradação (Paiva, Morales, & Díaz, 2009). Gomes, Visconte, & Pacheco (2010); Fernández, Fernández, & Aranburu (2013) obtiveram resultados semelhantes, onde observaram que ocorre uma expansão do espaçamento quando ocorre a intercalação do sal nas lamelas do silicato.

Tabela 2.5 – Distância interplanar basal para o PHB puro, os bionanocompósitos e as blendas, após o teste de degradação (6ª semana).

PHB		BIO 95 %		BIO 90 %		BD 95 %		BD 90 %	
2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)
				5,66	15,60				
				10,14	8,71				
13,04	6,78	12,78	6,92	13,08	6,76	13,48	6,56	12,78	6,92
16,26	5,44	16,20	5,46	16,14	5,48	16,76	5,28	16,28	5,44
19,66	4,51	19,28	4,60	19,50	4,55	19,98	4,43	19,12	4,63
21,90	4,05	21,52	4,12	21,26	4,17	22,26	3,99	20,84	4,25
25,10	3,54	24,84	3,58	25,00	3,55	25,44	3,50	24,88	3,57
26,80	3,32	26,56	3,35	26,68	3,34	27,12	3,28		

Fonte: Próprio Autor

Os difratogramas apresentaram diferenças na estrutura dos bionanocompósitos BIO-95% e BIO-90% durante o período de degradação com uma estrutura esfoliada e intercalada, respectivamente. Esses comportamentos podem ser atribuídos ao aumento da fração de PEG na mistura e as alterações ocasionadas pelas fortes ligações de hidrogênio ao adicionar a argila na matriz polimérica (Catoni, et al. 2013, Carli, Crespo, & Mauler, 2011).

A redução na intensidade dos picos e o aumento do espaçamento basal para BIO-90% sugerem que a incorporação da argila tem um efeito na redução da cristalinidade do PHB, favorecendo a degradação do polímero, esse comportamento pode estar relacionado à substituição do cátion de Na^+ presente na argila alterando o valor da distância interplanar basal (Iulianelli, et al. 2013). Esse efeito da redução da cristalinidade do PHB no aumento da degradação será observado pelo índice de carbonila que serão descritos adiante.

4. CONCLUSÃO

Neste estudo foram desenvolvidos filmes de PHB, blendas PHB/PEG e bionanocompósitos de PHB/PEG/argila vermiculita organofílica por meio da técnica de intercalação por solução. Os filmes foram submetidos ao teste de degradação hidrolítica sob o acompanhamento por inspeção visual, microscopia óptica e por difração de raios-X.

A blenda BD-90% apresentou-se mais frágil, quebradiça e com aspecto turvo ao longo do teste, sugere-se que esse comportamento seja consequência da hidrólise e a incorporação de 10% de PEG. Nos bionanocompósitos, a composição BIO-95% apresentou fragmentos ao longo do teste, em consequência do aumento do tempo de degradação, e assim, adquirindo uma coloração esbranquiçada (turva) e com aspecto frágil. Esse comportamento é causado pelo aumento da porosidade do material e fraca interação dos componentes.

Por microscopia óptica, observou-se que as amostras apresentaram algumas manchas escuras e fissuras nos filmes para todas as composições, as fissuras podem estar associadas ao processo de evaporação do solvente. A composição do BIO-90% apresentou manchas mais escuras, o que poderia ser atribuída à má dispersão da argila

na matriz. O escurecimento das amostras pode ser atribuído a presença de poros no qual interfere na transmissão de luz pelo microscópio óptico.

Por DRX, foi observado os picos característicos do PHB em 13,88; 16,90; 20,56; 22,80; e 26,08°, e suas referidas distâncias interplanar basal. Para as blendas, observou-se que a inserção do PEG não afetou significativamente a estrutura cristalina do PHB, pois apresentaram picos semelhantes e os planos de difração (posição 2θ) sofrem deslocamentos mínimos com a adição de PEG. Os difratogramas dos bionanocompósitos apresentaram picos distintos dos encontrados nos filmes de PHB, que são provenientes da argila vermiculita organofílica incorporada ao polímero. Para o BIO-90% foi encontrado um pico excedente decorrente da presença de sal quaternário de amônio na vermiculita organofílica o que evidencia a intercalação do sal e da intercalação do polímero entre as camadas da vermiculita. Após a degradação, foi observada uma pequena redução na intensidade dos picos do PHB caracterizando uma diminuição da cristalinidade do polímero. A incorporação do PEG evidenciou uma diminuição da taxa de cristalinidade do PHB facilitando a degradação do polímero. Notou-se uma redução nos picos de cristalinidade do PHB e aumento das distâncias basais, com isso o processo de degradação hidrolítica ocorre de forma mais evidente para o sistema BIO-90% devido à estrutura intercalada apresentada durante o período de degradação.

Foi possível observar neste estudo, que a adição de PEG e da argila vermiculita organofílica afetam na degradação hidrolítica do polímero PHB, tornando o material mais hidrofílico, facilitando o processo de hidrólise e assim uma redução da cristalinidade do polímero.

5. REFERÊNCIAS

- Abdelwahab, M. A., Flynn, A., Chiou, B. S., Imam, S., Orts, W., & Chiellini, E. (2012). Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA e PHB blends. *Polymer Degradation and Stability*, 97 1822-1828.
- Araújo, R. D. J., Conceição, I. D. D., & Carvalho, L. H. D., Alves, T. S., & Barbosa, R. (2015). Influence of brazilian vermiculite clay in biodegradation of PHB films. *Polímeros*, V. 25,n. 5, 483-491.
- Armentano, I., Fortunati, E., Burgos, N., Dominici, F., Luzi, F., Fiori, S., Jiménez, A., Yoon, K., Ahn, J., Kang, S., & Kenny, J. M. (2015). Processing and characterization of plasticized PLA/PHB blends for biodegradable multiphase systems. *Express Polymer Letters*, 9 (7), 583-596.
- ASTM F1635-11, Standard Test Method for in vitro Degradation Testing of Hydrolytically Degradable Polymer Resins and Fabricated Forms for Surgical Implants, 2010.
- Barbosa, R., Araújo, A. D., & Melo, T. J. A (2006). Efeito de Sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila betonita nacional. *Cerâmicas*. V. 52, p. 264-268.
- Blazek, G.R. (2012) Estudo da Blenda poli (3-hidroxi-butirato/poli(etileno glicol)). Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- Bordes, P., Pollet. E., & Avérous, L. (2009). Nano-biocomposites: Biodegradable Polyester/Nanoclay Systems. *Progress in Polymer Science*, v. 34, p. 125-155.
- Branciforti, M. C., Corrêa, M. C. S., Pollet, E., Agnelli, J. A. M., & Nascente, P. A. P., Avérous, L. (2013). Crystallinity study of nano-biocomposites based on plasticized

poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) with organo-modified montmorillonite. *Polymer Testing*, 32, 1253-1260.

Bucci, D. Z., Tavares, L. B. B., & Sell, I. (2007) Biodegradation and physical evaluation of PHB packaging. *Polymer Testing*. vol. 26, p. 908-915.

Cao, Z., & Jiang, S (2012). Super-hydrophilic zwitterionic poly (carboxybetaine) and amphiphilic non-ionic poly (ethylene glycol) for stealth nanoparticles. *Nano Today*, v. 7, n. 5, p. 404-413.

Carli, L. N., Crespo, J. S., Mauler, R. S. (2011). PHBV nanocomposites based on organomodified montmorillonite and halloysite: the effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical properties. *Composites: Part A*, 42, 1601-1608.

Catoni, S. E., Trindade, K. N., Gomes, C. A., Schneider, A. L., Pezzin, A., & Soldi, V. (2013). Influence of poly (ethylene glycol)-(PEG) on the properties of poly (3-hydroxyvalerate)-PHB. *Polímeros*, 23, 320-325.

Crétois, R., Follain, N., Dargent, E., Soulestin, J., Bourbigot, S., Marais, S., & Lebrun, L. (2014). Microstructure and barrier properties of PHBV/organoclay bionanocomposites. *Journal of Membrane Science*, 467, 56-66.

Chandra, R. & Rustgi, R. (1998) Biodegradable Polymers. *Progress. Polymer. Science*. v. 23, p. 1273-1335.

Cortázar, C. I., Estellés, M. J., Meseguer-Dueñas, J. M., Ivirico, J. E., Marí, B., & Vidaurre, A. (2012). Hydrolytic and enzymatic degradation of a poly (ϵ -caprolactone) network. *Polymer Degradation and Stability*, 97(8), 1241-1248.

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.

Du, X. S., Xiao, M., Meng, Y. Z., Hung, T. F., Rajulu, A. V., & Tjong, G. S. C. (2003). Synthesis of poly(arylene disulfide)-vermiculite nanocomposites via in situ ring-opening reaction of cyclic oligomers. *European Polymer Journal*, 39, 1735-1739.

Fernández, M. J., Fernández, M. D., & Aranburu, I. (2013). Effect of clay surface modification and organoclay purity on microstructure and thermal properties of poly(L-lactic acid)/vermiculite nanocomposites. *Applied Clay Science*, 80-81, 372-381.

Fisher, H. (2003). Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. *Materials Science and Engineering*, 23, 763-772.

Fonseca, M. G., Wanderley, A. F., da Silva, O. G., Arakaki, L. N., & Espínola, J. G. P. (2007). TG and DSC as tools for confirming hybrid vermiculites derived from intercalation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 87, n. 3, 783-787.

Fukushima, K., Tabuani, D., Dottori, M., Armentano, I., Kenny, J. M., & Camino, G. (2011). Effect of temperature and nanoparticle type on hydrolytic degradation of poly(lactic acid) nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 96(12), 2120-2129.

Gomes, E. V. D., Visconte, L. L. Y., & Pacheco, E. B. A. V. (2010). Processo de organofilização de vermiculita brasileira com cloreto de cetiltrimetilamônio. *Cerâmica*, 56, 44-48.

Iulianelli, G. C. V., Tavares, M. I., Azevedo, R. S. Paixão, M. S. (2013) Obtenção e Caracterização de Nanocompósitos PHB/ Argila. 12º Congresso Brasileiro de Polímero CBOL, Florianópolis – Santa Catarina, Brasil.

Kmita, R. A., Zych, S. E., Szaraniec, B., Gajek, M., & Dudek, P. (2015). Effect of clay mineral on the accelerated hydrolytic degradation of polylactide in the polymer/clay nanocomposites. *Materials Letters*, V. 146, p. 73-76.

- Loh, X. J., Tan, K. K., Li, X., & Li, J. (2006). The in vitro hydrolysis of poly (ester urethane) s consisting of poly [(R)-3-hydroxybutyrate] and poly (ethylene glycol). *Biomaterials*, v. 27, n. 9, 1841-1850.
- Mesquita, P. J. P., Araújo, R. D. J., de Carvalho, L. H., Alves, T. S., & Barbosa, R. (2016). Thermal evaluation of PHB/PP-g-MA blends and PHB/PP-g-MA/vermiculite bionanocomposites after biodegradation test. *Polymer Engineering & Science*. p. 555-560.
- Ojijo, V., & Ray, S. S. (2013) Processing strategies in bionanocomposites. *Progress in Polymer Science*, v. 38, n. 10, p. 1543-1589.
- Paiva, L. B., Morales, A. R., & Díaz, F. R. V. (2009) Argilas Organofílicas: Características, Metodologias de Preparação, Compostos de Intercalação e Técnicas de Caracterização, Rio de Janeiro, *Cerâmica*, v. 54, p. 213-226.
- Passos, T. M., Marconato, J. C., & Franchetti, S. M. M. (2015). Biodegradation of films of low density polyethylene (LDPE), poly(hydroxybutyrate-co-valerate) (PHBV), and LDPE/PHBV (70/30) blend with *Paecilomyces variotii*. *Polímeros*, 25 (1), 29-34.
- Park, S. J., Seo, D. I., Lee, J. R. (2002). Surface modification of montmorillonite on surface acid-base characteristics of clay and thermal stability of epoxy/clay nanocomposites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 251, 160-165.
- Paula, E.V. (2011). Influence of cellulose nanowhiskers on the hydrolytic degradation behavior of poly(D,L-lactide). *Polymer Degradation and Stability*, v. 96. 1631-1638.
- Rhim, J. W., Park, H. M., Ha, C. S. (2013) Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science*, v. 38, n. 10, p. 1629-1652.
- Rocha, Y. C. N., Sá, M. L., Alves, T. S., Barbosa, R., Carvalho, L. H., & Silva, J. E. (2016) Carnauba and rhea americana eggshell powder incorporation in PHB bionanocomposites. *Materials Science Forum* (online). v. 869, p. 260-264.

- Roy, P. K., Hakkarainen, M., & Albertsson, A. C. (2012). Nanoclay effects on the degradation process and product patterns of polylactide. *Polymer degradation and stability*, V. 97, n. 8, p. 1254-1260.
- Silva, M. B. R., Tavares, M. I. B., da Silva, E. O., & Neto, R. P. C. (2013). Dynamic and structural evaluation of poly (3-hydroxybutyrate) layered nanocomposites. *Polymer Testing*, 32(1), 165-174.
- Silva, R. M., Conceicao, I. D., Silva, J. E., Alves, T. S., & Barbosa, R. (2016) characterization of bionanocomposites phb, peg and organophilic clay. *materials science Forum (online)*, v. 869, p. 303-307.
- Sionkowska, A. (2011). Current research on the blends of natural and synthetic polymers as new biomaterials: Review. *Progress in Polymer Science*, v.36, 1254-1276.
- Tsuji, H., & Ikada, Y. (1998). Blends of aliphatic polyesters. II. Hydrolysis of solution-cast blends from poly (L-lactide) and poly (E-caprolactone) in phosphate-buffered solution. *Journal of applied polymer science*, 67, 405-415.
- Yang, C., Liu, P., Guo, J., & Wang, Y. (2010). Polypyrrole/vermiculite nanocomposites via self-assembling and in situ chemical oxidative polymerization. *Synthetic Metals*, 160, 592-598.
- Zhao, Q., Cheng, G., Song, C., Zeng, Y., Tao, J., & Zhang, L. (2006) Crystallization behavior and biodegradation of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(ethylene glycol) multiblock copolymers, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 91, Pages 1240-1246.
- Zhijiang, C., Chengwei, H., & Guang, Y. (2011). Crystallization behavior, thermal property and biodegradation of poly (3-hydroxybutyrate)/poly (ethylene glycol) grafting copolymer. *Polymer Degradation and Stability*, v. 96, n. 9, 1602-1609.

CAPÍTULO III

AVALIAÇÃO DA BIODEGRADAÇÃO DE POLIHIDROXIBUTIRATO NA PRESENÇA DE POLIETILENOGLICOL E ARGILA VERMICULITA ORGANOFÍLICA.

**AVALIAÇÃO DA BIODEGRADAÇÃO DE POLIHIDROXIBUTIRATO NA
PRESENÇA DE POLIETILENOGLICOL E ARGILA VERMICULITA
ORGANOFÍLICA**

Raquel do Nascimento Silva¹, Renata Barbosa²

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

² 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.

RESUMO

O polihidroxi-butilato (PHB) é um material termoplástico, biodegradável e hidrofóbico. Diversos estudos sobre a biodegradação *in vitro* desse polímero vêm sendo realizada tendo em vista que é cada vez mais ampla sua aplicação em áreas biomédicas. O presente estudo teve como objetivo a preparação de blendas poliméricas de polihidroxi-butilato (PHB) e polietileno-glicol (PEG), e também bionanocompósitos de PHB/PEG/argila vermiculita organofílica (VMT). As blendas foram preparadas nas composições 95/5 e 90/10 (PHB/PEG) e os bionanocompósitos nas 95/5/3 e 90/10/3 (PHB/PEG/VMT). Foi utilizada a técnica de intercalação por solução para a obtenção dos sistemas na forma de filmes. O teste de degradação foi realizado segundo a norma ASTM F1635-11 e as propriedades dos filmes foram avaliadas por perda de massa, absorção hidrolítica e por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os resultados mostraram que para o bionanocompósito a adição da argila vermiculita organofílica no percentual de 95/5/3 (PHB/PEG/VMT) obteve uma maior perda de massa. Por meio do teste de degradação hidrolítica observou-se que a blenda 95/5 é a única composição que apresenta uma crescente perda de massa ao longo do período em contato com solução tampão fosfato-salino (PBS) a 37 °C. A análise por FTIR mostrou que a degradação para o PHB puro ocorreu nas regiões amorfas e que à presença do PEG e da VMT afeta a degradação nas regiões amorfas e cristalinas do polímero. Assim, o plastificante e a argila vermiculita organofílica afetaram na degradação hidrolítica do polímero PHB, pois possivelmente, tornou o material hidrofílico, permitindo assim, a penetração de água na cadeia polimérica.

Palavras-chave: Polihidroxi-butilato, degradação hidrolítica, bionanocompósitos, blendas, biodegradação.

ABSTRACT

The polyhydroxybutyrate (PHB) is a thermoplastic material, biodegradable and hydrophobic. Several studies in vitro of the biodegradation polymer have been accomplished in view that is increasingly wide application of the biomedical areas. This study is aimed at the preparation of polymer blends of polyhydroxybutyrate (PHB) and polyethyleneglycol (PEG), and also bionanocomposites PHB, PEG and clay organophilic vermiculite (VMT). The blends were prepared with the compositions 95/5, and 90/10 (PEG/PHB), and bionanocomposites with 95/5/3 and 90/10/3 (PHB/PEG/VMT). It was used the technique of intercalation by solution to obtain two systems as films. The degradation test was conducted according to ASTM F1635-11. The properties of the films were evaluated by weight loss, hydrolytic absorption by infrared spectroscopy, and Fourier transform (FTIR). The results showed that the addition of organophilic vermiculite clay to the bionanocomposites in percentages of 95-5-3 (PHB-PEG-TMV) afforded greater weight loss. By hydrolytic degradation test, it was observed that the blend composition 95/5 was the only one that presented an increasing loss of mass during the time in contact with phosphate buffered saline solution (PBS) at 37 °C. Analysis by FTIR showed that the degradation of pure PHB occurred in the amorphous regions and the PEG, and VMT presence affected the degradation in amorphous and crystalline regions of the polymer. It was noted, that the plasticizer and the clay organophilic vermiculite affected the hydrolytic degradation of PHB polymer, as possibly becoming the hydrophilic material, thereby allowing water penetration into the polymeric chain.

Keywords: Polyhydroxybutyrate, hydrolytic degradation, bionanocomposites, blends, biodegradation.

1. INTRODUÇÃO.

Os polímeros apresentam uma vasta gama de aplicações em diversas áreas da sociedade, dentre elas a biomédica. Buscando ampliar ainda mais a sua utilização têm-se buscado materiais provenientes de fontes renováveis como os polímeros biodegradáveis. Esses polímeros biodegradáveis podem ser derivados de matérias-primas como: milho, cana-de-açúcar, celulose, sendo sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas (Brito, et al. 2011; Rhim, Park, & Há, 2013). Os mais conhecidos e importantes polímeros biodegradáveis são os poliésteres alifáticos, poli ácido láctico (PLA), poli ácido glicólico (PGA), poli-(caprolactona) (PCL) e poli-3-hidroxitirato-(PHB) (Tsuji, & Ikada, 1998; Rhim, Park, & Há, 2013). Esses polímeros podem ser utilizados em diversas áreas médicas, devido principalmente a compatibilidade biológica no organismo humano (Paula, 2011).

Muitos implantes são derivados desses polímeros, tais como materiais de substituição óssea e materiais dentários, que devem possuir um desempenho estável ao longo prazo no organismo (Tian, et al. 2012). Por serem biodegradáveis, eles têm a vantagem de não exigir remoção cirúrgica após o uso, outros também são empregados na confecção de cápsulas para liberação controlada de fármacos, entre outras aplicações (Paula, 2011).

Entre os polímeros biodegradáveis, destacam-se o poli-(hidroxitirato) (PHB) e seus copolímeros, que são produzidos naturalmente por bactérias a partir de fontes renováveis de energia, e podem ser biodegradados na natureza. O PHB é um termoplástico que possui biocompatibilidade, biodegradação, propriedades térmicas e mecânicas comparáveis às do polipropileno isotático (Quental, et al. 2010 e Tsuji, & Ikada, 1998). Muitas pesquisas têm se dedicado a melhorar a sua capacidade de processamento e a reduzir sua cristalinidade, isto devido seu elevado grau de

crystalinidade e conseqüentemente a aquisição do comportamento frágil, com isso é necessário uma modificação em suas propriedades para viabilizar sua utilização (Silva, et al. 2013).

A temperatura de transição vítrea (T_g) do PHB é de aproximadamente 5 °C e a temperatura de fusão (T_m), de 175 °C. Entre as desvantagens do PHB destacam-se a sua baixa estabilidade térmica: acima de 170 °C passa a ocorrer à diminuição do peso molecular limitando suas aplicações. Além disso, sua utilização ainda é mais onerosa e com menor resistência mecânica em comparação com polímeros convencionais (Puglia, et al. 2014).

Na busca de tornar o PHB mais competitivo e aumentar o seu uso, algumas modificações vêm sendo feitas para viabilizar o seu processamento, como a obtenção de blendas, compósitos e bionanocompósitos. Representando formas alternativas e eficazes para adquirir um novo material com propriedades desejadas e aprimoradas de polímeros biodegradáveis (Pan, & Chen. 2007; Brito, et al. 2011).

As blendas são misturas físicas ou mecânicas de dois ou mais polímeros com interação molecular entre as cadeias e com propriedades estruturais e mecânicas únicas (Sionkowska, 2011). A maioria das misturas de polímeros é imiscível, com duas fases separadas e adesão interfacial pobre. No entanto, elas são preferidas por conceberem uma combinação desejada de propriedades de ambos os polímeros (Sionkowska, 2011; Jannerfeldt, et al. 2000). A produção de blendas poliméricas de PHB tem também melhorado suas propriedades físicas, o seu processamento e reduzido o custo dos produtos gerados (Quental, et al. 2010; Arrieta, et al. 2014). Neste sentido, o Poli (etileno) glicol-(PEG) é um poliéster flexível e biocompatível, amplamente utilizado para modificar polímeros hidrófobicos e formar copolímeros de bloco anfifílicos (Cao, & Jiang, 2012). É considerado um polímero atóxico, biocompatível,

solúvel em água e em solventes orgânicos, é um poliéster diol linear, quimicamente estável, sendo considerado inerte tanto em meio ácido como em meio alcalino, muito utilizado em diferentes formulações farmacêuticas, alimentícias e de cosméticos (Ko, et al. 2015; Parra, et al. 2006).

Os bionanocompósitos são materiais cuja matriz é biodegradável ou provém de fontes naturais, as cargas encontram-se na escala nanométrica e são incorporadas a matriz em pequenas porções, não ultrapassando 10% em peso (Esteves, Timmons, & Trindade, 2004; Arrieta, et al. 2014). A interação entre as nanopartículas e a matriz, bem como a dispersão dela, terá grande influência nas propriedades do bionanocompósito. É esperado que esses materiais permaneçam com o seu caráter biodegradável, e que as suas propriedades sejam melhoradas pela incorporação das nanocargas (Bordes, et al. 2009).

A incorporação de cargas inorgânicas como as argilas organofílica, tem melhorado o desempenho dos polímeros e são amplamente utilizadas como aditivo na produção de nanocompósitos poliméricos, originando assim materiais com maior resistência mecânica e maior estabilidade térmica (Pan, & Chen, 2007). As argilas naturais são geralmente hidrofílicas com isso necessita-se que elas sejam modificadas de modo a aumentar a miscibilidade entre a argila e o polímero. Nesse sentido, a organofilização da argila contribui para uma completa adesão a matriz polimérica, uma vez que este processo causa uma redução da energia superficial de suas lamelas ou placas tornando-a um material mais compatível com a matriz orgânica polimérica. Nesse processo, o cátion inorgânico, normalmente sódio, é substituído por um cátion orgânico, tipicamente de amônio e fosfônio (Mansoori, et al. 2012; Paiva, Morales , & Díaz, 2008).

O reforço provocado pela argila organofílica está baseado nas propriedades interfaciais e na mobilidade restrita das cadeias poliméricas em contato com as lamelas da argila organofílica. Diversas pesquisas mostram que a utilização da argila em matriz polimérica de PHB melhora significativamente as propriedades térmicas, mecânicas e de barreira em comparação com polímeros cristalinos. O aumento das propriedades é atribuído à dispersão, e as interações interfaciais do polímero com a argila (Puglia, et al. 2014; Anadão, Wiebeck, & Díaz, 2011; Ray, & Bousmina, 2005). A vermiculita, carga usada neste trabalho na produção dos bionanocompósitos, é um argilomineral derivado de alteração de micas, que possui a peculiaridade de expandir quando submetido a altas temperaturas, sendo esta a característica que impulsiona seu valor industrial (Du, et al. 2003). Assim como os muitos silicatos, ela apresenta estrutura cristalina lamelar formada pela célula unitária do grupo do argilomineral, na organofilização os íons alquilamônios assumem um arranjo inclinado dentro do espaço interlamelar, que pode ser influenciado pela mudança de conformação através da rotação da ligação C-C (Fonseca, et al. 2007).

Dependendo do tipo de argila e da estrutura química do polímero, vários métodos têm sido desenvolvidos para a síntese de compostos de polímero/argila. No processo via intercalação por solução, as soluções do polímero e da argila são misturadas, e uma quantidade de moléculas do solvente precisa ser dissolvida na argila para poder acomodar as cadeias poliméricas. Quando o solvente evapora, as camadas reúnem-se novamente, envolvendo o polímero e formando uma nova estrutura. Do ponto de vista comercial, esta rota envolve o uso de solventes orgânicos em grande quantidade (Ojijo, & Ray, 2013). Neste trabalho, foi aplicado um sistema de condensação para recuperar parte do solvente utilizado evitando sua evaporação durante o procedimento.

O entendimento e o controle do processo de degradação dos polímeros em diferentes condições, e o efeito de seus produtos de degradação são de fundamental importância. Alguns fatores que podem causar a degradação de um polímero podem estar relacionados com as condições de processamento e os efeitos ambientais da matriz, bem como a estrutura química dos polímeros e de seus componentes que influenciam tanto a velocidade de degradação como a morfologia, cristalinidade, e outras. Dependendo da aplicação destinada do polímero, é necessária a escolha do melhor teste para poder avaliar a sua degradação (Paula, 2011; Vanin, et al. 2004).

Segundo a norma ASTM F1635-11, norma específica utilizada para os testes de degradação hidrolítica *in vitro*, avalia o comportamento de biomateriais, no qual o principal mecanismo de degradação química no corpo é por hidrólise, que é a reação de água com o polímero resultando na clivagem da cadeia (Jo, et al. 2007). Esta norma permite a quantificação e monitoramento das condições de ensaio, como temperatura, pH e produtos de degradação.

A Degradação hidrolítica pode ocorrer por erosão superficial ou no volume do material (Kmita et al. 2015). Alguns polímeros cristalinos geralmente são menos permeáveis à água e menos suscetível a hidrólise, o que o torna um material atraente para aplicações de liberação controlada de drogas (Paula, 2011; Kmita, et al. 2015). O meio fisiológico humano proporciona as condições adequadas para esses processos hidrolíticos e o teste de degradação pode simular as condições corporais para a biodegradação de polímeros num tempo razoável, com menores custos e sob condições de temperatura e de pH controlado (Paula, 2011; Nair, & Laurencin, 2007).

A Degradação hidrolítica começa com a difusão de água o qual é seguido pela reação de hidrólise por oligômeros com grupos de ácidos terminais. As moléculas de água difundem-se para o espaço vazio criado pela remoção dos oligômeros, que por

sua vez estimula a difusão. Uma queda significativa na massa do polímero pode então ocorrer, mas o peso molecular permanece mais ou menos constante. Finalmente, a matriz polimérica torna-se altamente porosa e a degradação prossegue mais lentamente e homogeneamente, a taxa de hidrólise em cada fase irá depender fortemente das condições ambientais (Kmita, et al. 2015).

O outro fator que pode influenciar o processo de degradação é o tipo e as formas das nanopartículas incorporada ao polímero. À produção de bionanocompósitos com argilas pode aumentar a hidrofilia do material, resultando na formação de um material com grande área superficial. Outras melhorias quanto a produção dos bionanocompósitos incluem a estabilidade ao longo do tempo, durabilidade, melhores propriedades de barreira e a menor deterioração. A durabilidade é o resultado da liberação limitada de água na matriz polimérica, considerada uma fase para o processo de hidrólise, e desejável para inúmeras aplicações, tais como gestão de resíduos e aplicações biomédicas, onde o controle do tempo de degradação é muitas vezes crítico (Kmita, et al. 2015; Kruszkowska, Kasperska, & Koter, 2016).

Sendo assim, esse trabalho teve como objetivo preparar filmes de PHB puro, bionanocompósitos (PHB/PEG/Argila Organofílica) e de blendas (PHB/PEG) em diferentes composições através do método intercalação por solução, esses sistemas foram avaliados por degradação hidrolítica, e suas propriedades foram analisadas por perda de massa, absorção hidrolítica e por FTIR. O FTIR foi utilizado para determinar os grupos funcionais, e ainda, quantificar o grupo causador do processo degradativo. O teste de degradação hidrolítica foi escolhido por simular as condições corporais, como pH e temperatura, e tendo por finalidade aplicações biomédicas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. MATERIAIS

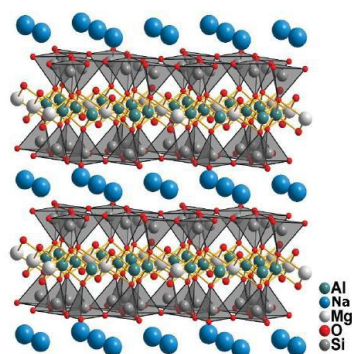
2.1.1. Polihidroxibutirato – PHB

O PHB utilizado como matriz polimérica foi produzido e cedido pela PHB Industrial S/A (Serrana, SP). A ficha do PHB encontra-se no Anexo I.

2.1.2. Argila Vermiculita- VMT

A argila vermiculita (VMT) utilizada foi fornecida pela Mineração Pedra Lavrada – Paraíba na condição de expandida. A Figura 3.1 ilustra a estrutura da argila Vermiculita.

Figura 3.1. Estrutura da argila vermiculita



Fonte: (Fonseca, et al. 2007).

2.1.3. Polietilenoglicol-PEG

O Polietilenoglicol (PEG) 1500 P.A utilizado como plastificante foi adquirido pela Synth Ltda. A ficha técnica do PEG encontra-se no Anexo II.

2.1.4. Sal quaternário de amônio (Surfactante)

A organofilização da argila VMT foi realizada com o sal cloreto de estearil dimetil amônio, comercialmente conhecido como Praepagen WB[®] adquirido em forma de gel e fabricado pela Clariant do Brasil. A estrutura química do Praepagen WB[®] encontra-se no anexo III.

2.1.5. Solvente.

O solvente orgânico utilizado foi o clorofórmio PA fornecido pela Synth Ltda.

2.1.6. Solução tampão

Para preparação da solução tampão fosfato salino foram utilizados Cloreto de sódio (NaCl), Fosfato de potássio (KH₂PO₄) e Fosfato de sódio dibásico (Na₂HPO₄).

2.2. MÉTODOS

2.2.1. Modificação Química da Argila Vermiculita

A organofilização da argila VMT foi realizada de acordo com procedimentos seguidos por Barbosa, Araújo, & Melo (2006) e Mesquita et al. (2016). Foi preparada uma dispersão contendo água destilada, argila natural e surfactante, sendo a solução final mantida em agitação mecânica constante por 20 minutos e posteriormente deixada em repouso por 24h em recipiente fechado à temperatura ambiente. Após este intervalo, realizou-se a filtração a vácuo da dispersão com auxílio de uma malha de algodão. A argila proveniente da filtração foi seca em estufa a 60°C por 24 h e por fim os aglomerados foram desagregados com o auxílio de almofariz e pistilo e passados em peneira ABNT n° 200 (< 74 µm).

2.2.2. Preparação dos filmes de PHB puro, Bionanocompósitos e Blendas por Intercalação por Solução

A preparação dos filmes via intercalação por solução foi realizada de acordo com os procedimentos seguidos por Araújo et al. (2015). Para a preparação dos filmes da matriz pura, inicialmente o PHB foi seco em estufa a 60°C por 24h e em seguida 5g de PHB foram dissolvidos em clorofórmio sob agitação magnética durante 3 horas, para formar uma solução homogênea. Posteriormente a solução foi mantida em repouso para ocorrer o inchamento do sistema (PHB + solvente) por 24 horas. Depois de decorrido

esse tempo, foram adicionados 20 ml de clorofórmio e a solução foi agitada à temperatura ambiente por 10 minutos. Para reduzir a perda do solvente por evaporação, foi utilizado um sistema de condensação. Dando prosseguimento, a solução foi submetida a agitação e aquecimento a 80 °C durante 3 horas e em seguida foi transferida para um béquer sendo completada até a marca de 100 ml com o solvente, ficando sob agitação magnética por 1 minuto. A solução foi vertida em placas de mármore e após 30 minutos, os filmes de PHB puro foram retirados das placas e armazenados em dessecadores.

Os filmes foram preparados de acordo com as composições descritas na Tabela 2.1, sendo para os bionanocompósitos utilizada a relação partes por cem de resina (PCR), sendo considerada como resina (PHB + PEG).

Para a formação dos filmes de bionanocompósitos utilizou-se o mesmo procedimento de preparação dos filmes de PHB puro, sendo adicionados após a etapa de inchamento, os percentuais individuais de 3% de argila vermiculita organofílica e de 5 e 10% de PEG. Para as blendas foram adicionados 5 e 10% de PEG, sendo as referidas soluções também vertidas em placas de mármore, espalhando-se livremente e em seguida os filmes formados foram retirados das placas e armazenados em dessecadores. Os percentuais foram utilizados de acordo com os trabalhos descritos por Blazek, (2012), Silva et al. (2016).

Tabela 3.1 – Composição percentual dos filmes da matriz pura, bionanocompósitos e das blendas

Sistema	PHB	PEG	Argila Organofílica (VMT)	Simbologia
Matriz pura	100%	-	-	PHB-M
Bionanocompósitos	95%	5%	3%	BIO- 95%
Bionanocompósitos	90%	10%	3%	BIO- 90%
Blenda	95%	5%	-	BD- 95%
Blenda	90%	10%	-	BD- 90%

2.3. ESTUDO DA DEGRADAÇÃO HIDROLÍTICA

2.3.1. Teste de Degradação Hidrolítica

As amostras dos filmes foram dimensionadas com 3,0 cm de comprimento, 1,0 cm de largura, e 0,01 cm de espessura (Paula, 2011). Em seguida os filmes foram pesados em balança analítica de quatro casas decimais e identificados de acordo com cada composição.

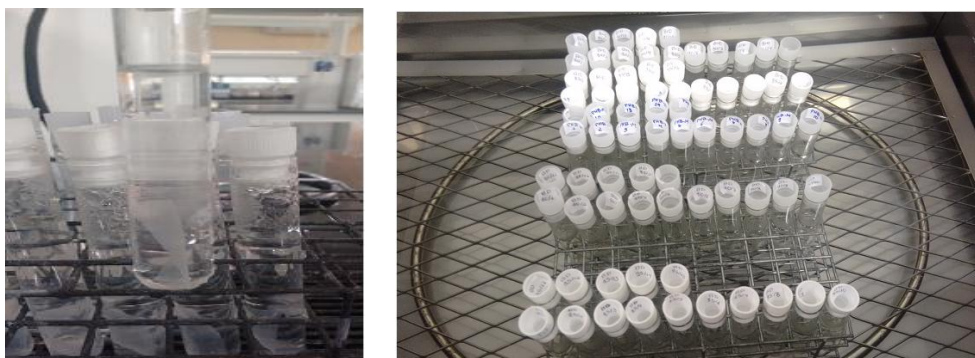
O teste de degradação hidrolítica dos filmes de PHB puro, blendas e bionanocompósitos foi realizado segundo a norma ASTM F1635-11 (2010), com controle do pH e da temperatura do sistema por um período de 12 semanas.

A degradação hidrolítica das amostras foi realizada em solução salina tampão fosfato - PBS (pH $7,4 \pm 0,2$), preparada de acordo com a composição descrita na Tabela 3.2. O teste foi realizado em triplicata e os filmes foram acondicionados em tubos de ensaios contendo 10 ml de solução PBS e mantidos em banho-maria a 37 °C (± 5) conforme ilustrado na Figura 3.2. A solução foi trocada a cada 2 semanas no intuito de manter as condições de hidrólise dentro dos padrões apresentados segundo a referida Norma. Em diferentes intervalos de tempo (2^a, 4^a, 6^a, 8^a, 12^a semanas) os filmes

foram removidos do ambiente controlado e pesados úmidos (M_u), e depois secos em estufa sob temperatura de 60°C . Posteriormente, os filmes foram caracterizados por perda de massa, absorção hidrolítica e por FTIR antes e depois do teste de degradação.

A Figura 3.2 ilustra a disposição dos filmes quando submetidos ao teste.

Figura 3.2: Disposição dos filmes antes do ensaio de degradação hidrolítica.



Fonte: Próprio Autor

Tabela 3.2 – Composição para 1 litro de solução tampão utilizada no processo de degradação (solução tampão fosfato/PBS pH 7,4).

NaCl	9,0g
KH_2PO_4	2,92g
Na_2HPO_4	11,5g

2.3.2. Perda de Massa

Buscando avaliar o comportamento dos filmes de PHB puro, dos bionanocompósitos e das blendas em suas respectivas composições frente a degradação hidrolítica, verificou-se a perda de massa dos materiais por meio da pesagem dos filmes, antes do teste de degradação, considerando tempo zero, e a cada semana pré-determinada para retirada do material. Os resultados foram obtidos pela Equação 3.1:

Equação 3.1:

$$\Delta M_{\%} = \frac{M_0 - M_f}{M_0} \times 100$$

Onde: M_0 = Massa (g) do filme antes do ensaio de degradação.

M_f = Massa (g) do filme após o período do ensaio (semanas)

2.3.3. Absorção Hidrolítica

A cada amostra retirada, após diferentes períodos de hidrólise, foi monitorada a absorção hidrolítica dos filmes. Depois de retirar as amostras da solução tampão, elas foram suavemente limpas e em seguida pesou-se a massa úmida. A percentagem de absorção foi calculada pela comparação entre a amostra seca e úmida de acordo com a Equação 3.2.

Equação 3.2:

$$\Delta M_{\%} = \frac{M_u - M_s}{M_s} \times 100$$

Onde: M_s = Massa (g) do filme seca.

M_u = Massa (g) do filme úmido.

As massas dos filmes para os cálculos de perda de massa e de absorção hidrolítica foram obtidas em balança analítica modelo Marte - AY220 ($\pm 0,0001$ g). Os valores de perda de massa e absorção hidrolítica foram calculados considerando duas amostras por composição.

2.3.4. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é amplamente utilizada para a verificação e determinação dos grupos funcionais presentes nos materiais. A técnica foi utilizada com o objetivo de avaliar a ocorrência de alterações nos grupos funcionais das blendas PHB/PEG e nos bionanocompósitos PHB/PEG/VMT em relação ao polímero PHB puro. As análises de FTIR foram realizadas em um espectrômetro modelo IRAffinity-1 da marca SHIMADZU com varredura de 4000 a 450 cm^{-1} , pertencente ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí – IFPI.

Aos espectros obtidos por FTIR foi aplicado um tratamento matemático conhecido por desconvolução. Esse tratamento foi realizado no intuito de melhorar a resolução das bandas, e para isso, utilizou-se o software gráfico Origin 8.0 na função Lorentziana, aplicada especificamente às bandas de carbonila (C=O), sendo a banda de carbonila em 1722 cm⁻¹ referente fase cristalina e em 1751 cm⁻¹ relacionada a fase amorfa. A banda de padrão interno utilizada como referência (A₀), para o PHB, blendas e bionanocompósitos correspondente a deformação do grupo CH₃ em 1380 cm⁻¹ (Faria, & Franchetti, 2010; Hadad, Geresh, & Sivan, 2005).

A área (A_t) de interesse em todos os espectros foi à região de estiramento da carbonila com bandas na faixa de 1800 cm⁻¹ a 1700 cm⁻¹, considerando as frações amorfas e cristalinas do polímero. A Equação 3.3 apresenta a relação matemática envolvida neste cálculo com o índice de carbonila obtido pela razão entre a área (A_t) do pico da carbonila e a área do pico da banda de referencia (A₀) (Faria, & Franchetti, 2010; Yousif, Salimon, & Salih, 2012, Hadad, Geresh, & Sivan, 2005).

O cálculo foi realizado considerando as amostras antes e após as retiradas referentes à 2ª e 6ª semana. Os resultados de perda de massa, absorção hidrolítica e FTIR para a 12ª semana não foram reportados em função do estado fragilizado dos filmes após esse período.

Equação 3.3: Calculo do índice de carbonila

$$I = \frac{A_t}{A_0}$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Perda de Massa

A Tabela 3.3 e a Figura 3.3 apresentam os resultados de perda de massa dos filmes PHB puro, dos bionanocompósitos e das blendas durante as 12 semanas sob o

teste de degradação hidrolítica em solução tampão fosfato (PBS). O resultado esperado para o teste seria a perda de massa em todas as composições devido às ligações ésteres do PHB sofrerem reações de hidrólises. Em geral, as composições apresentaram perdas de massa significativas, porém de forma não linear com a variação de tempo.

Tabela 3.3 Dados de perda de massa dos filmes de PHB puro, bionanocompósitos e das blendas.

% Perda de Massa					
Tempo (semanas)	PHB-M	BD-95%	BD-90%	BIO-95%	BIO-90%
2	0,58	0,35	7,19	0,00	6,54
4	3,32	1,54	7,86	4,95	8,53
6	2,69	5,10	12,28	1,30	8,72
8	6,52	8,31	11,55	3,78	16,33

A variação da perda de massa mostrou uma tendência de comportamento distinto entre as composições: o PHB puro perdeu massa de forma linear nas duas primeiras semanas e apresenta um pequeno decréscimo na 6^a semana de teste. É possível observar também que a blenda (BD 95%) é a única composição que apresenta uma perda de massa linear, ou seja, aumenta gradativamente o percentual de perda de massa com o decorrer das semanas. Já a BD-90% apresenta uma tendência mais estável, com aumento apenas da quarta para sexta semana, mantendo o mesmo percentual de perda de massa, até o final da degradação.

Com o aumento do tempo de hidrólise, há uma convergência entre as composições BD-95% e BD-90%. Esse comportamento está relacionado a adição do plastificante e ao caráter do PEG de influenciar a permeabilidade e solubilidade da mistura. Segundo Zhao et al. (2005) a incorporação de segmentos de PEG na cadeia principal perturba a regularidade das cadeias moleculares e com isso a cristalinidade do

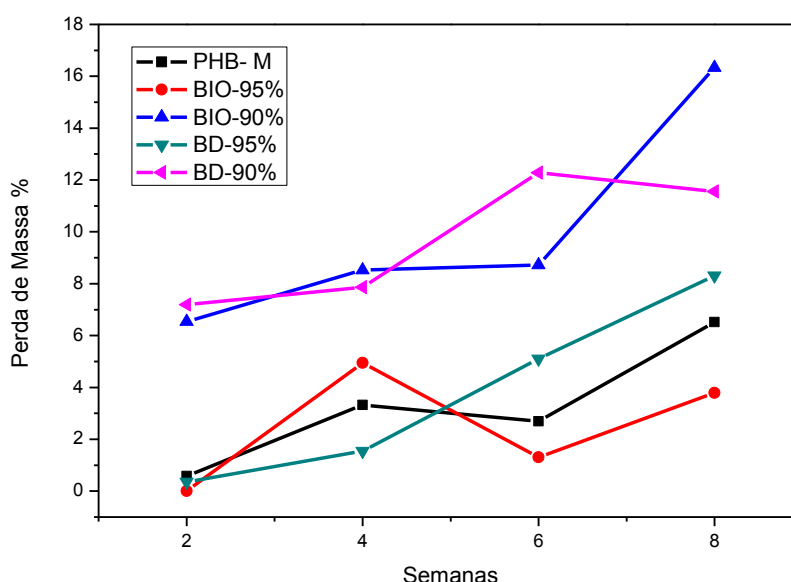
PHB, aparentemente diminui. Estes fatores podem acelerar o processo de hidrólise, pois o PEG torna o material hidrofílico atraindo ligações H-O-H que por sua vez, provocam a quebra das ligações éster da estrutura do PHB (Freier, et al. 2002; Skrobot, Ignaczak , & ElFray, 2015).

Para as composições dos bionanocompósitos ocorrem oscilações de perda de massa. Na quarta semana de teste, a composição BIO-95% apresentou uma perda em média de 4,95%, maior que para as duas retiradas seguintes. É possível observar que ambos apresentaram comportamentos distintos, o BIO 95% não apresenta perda de massa no início do teste já o BIO-90% perde aproximadamente 6,50% de sua massa na segunda semana de teste, e aproximadamente 17% na oitava, com percentual bem acima do PHB puro e do BIO 95%. Sugere-se que a degradação tenha sido influenciada pela adição da argila vermiculita organofílica, Segundo Kmita et al. (2015) que avaliaram a degradação hidrolítica em nanocompósitos, a adição de argila promoveu a penetração de água para dentro da estrutura e resulta em um encurtamento das cadeias poliméricas, o que faz com que ocorra mais rapidamente à desintegração física dos materiais.

O fato também pode ser atribuído a presença do PEG, proporcionando assim, o aumento da disponibilidade de água dentro da matriz (Zhao, et al. 2005). Deste modo, podemos identificar que as composições com argila organofílica apresentaram comportamentos irregulares e distintos. É possível observar que ao final as maiores perdas de massa ocorreu para o BIO 90% com 16%, tal comportamento se refere ao efeito catalítico da argila que acelera a biodegradação do material, a variação de perda de massa pode ser justificada também pelo comportamento de degradação da argila, segundo que Hablot et al. (2008) esta pode acontecer em várias etapas podendo retardar ou acelerar a degradação.

Ao final do teste, percebe-se que a maioria das composições apresenta perdas equivalentes de massa, em torno de 6 a 16 %. Vale ressaltar que o aumento da perda de massa também estar relacionado com a liberação de oligômeros solúveis (clivagem da cadeia do material) uma vez que os polímeros são imersos em solução PBS, a água penetra na cadeia e as amostras sofrem uma clivagem da ligação éster (Liao, et al. 2015).

Figura 3.3 Percentual de Perda de massa dos filmes de PHB Puro, bionanocompósitos e das blendas em função do tempo de teste de degradação hidrolítica.



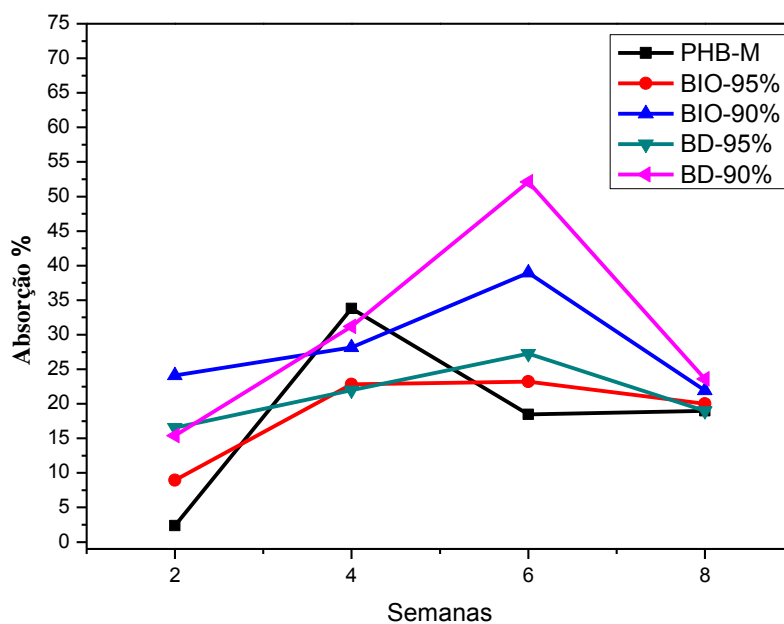
3.2. Absorção Hidrolítica

Nos resultados de absorção hidrolítica das amostras representadas na Figura 3.4, é possível observar que esse valor aumenta para algumas composições em função do tempo de hidrólise. Segundo Roy, Hakkarainen, & Albertsson, (2012) este comportamento pode estar relacionado ao processo de hidrólise, pelo aumento da presença de espaços vazios que podem ser ocupados pela água.

Os polímeros cristalinos como o PHB geralmente são menos suscetível a hidrólise. Pode-se observar que a adição da argila organofílica e do plastificante

contribuiu para o aumento da degradação do polímero. Segundo Fukushima et al. (2011) em seu trabalho sobre degradação hidrolítica para o poli-(ácido lático)-PLA a degradação estava relacionada com o acesso que a água tem às regiões amorfas e cristalinas, ocasionando a cisão hidrolítica da cadeia.

Figura 3.4. Absorção hidrolítica durante o ensaio de degradação



A taxa de hidrólise é afetada pela forma ou fatores dos polímeros, tais como a estrutura química, massa molar, pureza, morfologia, e das condições ambientais, tais como tipo de íons, pH e temperatura (Kmita, et al. 2015; Zhou, & Xanthos, 2008). A Figura 3.5 ilustra o possível mecanismo da degradação hidrolítica de ligações éster, no qual resulta em ácido carboxílico e álcool. Segundo Rowe, Eyiler & Walters, (2016) ao avaliarem a degradação hidrolítica de poliésteres, observaram que a hidrólise é medida por uma base e essa requer um excesso de água para conduzir sua reação.

Figura 3.5 – Mecanismo simplificado da degradação hidrolítica de ligações éster (Skrobot, Ignaczak , & Elfray , 2015).



Com a adição do plastificante (PEG), esperava-se um aumento na absorção de água ao longo das semanas de degradação, devido o PEG ser um polímero solúvel em água e sua presença influenciar na permeabilidade aumentando a disponibilidade de água dentro da matriz polimérica (Zhao et al. 2005). Porém, ocorreu um decréscimo da absorção para todas as amostras na oitava semana, sendo essa diminuição da absorção de água possivelmente relacionada com a degradação das regiões amorfas e conseqüentemente um aumento da cristalinidade dos filmes (Freier, et al. 2002). Em estudos sobre a degradação *in vitro* de PLLA, Liao et al. (2015) observaram que polímeros cristalinos tendem a ter uma menor absorção de água durante as primeiras semanas de degradação.

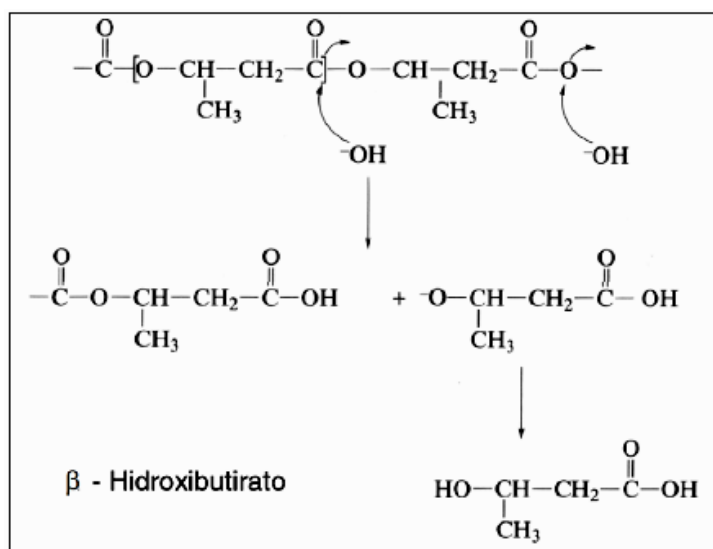
Na 6ª semana, a composição BD-90% apresentou o maior percentual de absorção e maior perda de massa, seguida pelo BIO-90% corroborando com a perda de massa, para o bionanocompósito esse resultado pode ser atribuído a presença das nanopartículas que tendem a propiciar o avanço da degradação (Puglia, et al. 2014). Segundo Fukushima, et al. (2009) e Paul, et al. (2005) ao estudarem a degradação de nanocompósitos com poli-láctico (PLA), observaram que as argilas exerceram um papel de catalisador na degradação, isso devido à hidrofiliabilidade facilitar a penetração de água na matriz do polímero.

A hidrólise é um processo que depende da difusão da água no material (Jo, et al. 2007). As ligações ésteres ao sofrerem hidrólise produzem ácidos terminais e esse processo gera oligômeros solúveis em água em toda a extensão do material. Quando a

difusão não for completa, o material sofrerá apenas uma erosão superficial e se a taxa de difusão for baixa, haverá um acúmulo de ácidos, fazendo com que ocorra primeiro uma erosão inicial na superfície, mas apresentando uma degradação mais acentuada no interior (Liao, et al. 2015; Fukushima, et al. 2009; Burkersroda, Schedl, & Gopferich, 2002).

A Figura 3.6 apresenta um possível mecanismo de reação do PHB durante o processo de hidrólise. Essa reação resulta na formação do ácido-hidroxitubúrico. Nos seres humanos este ácido é um constituinte normal do sangue e é sintetizado no fígado, podendo também ser usado pelo cérebro quando o nível de glicose no sangue estiver baixo. Com isso, o PHB vêm a ser um material atraente para o uso em algumas aplicações biomédicas, tendo em vista que o ácido produzido pela hidrólise é encontrado no organismo (Pouton, & Akhtar, 1996).

Figura 3.6. Mecanismo de hidrólise do PHB.



Fonte: Burkersroda, Schedl, & Gopferich, 2002

Observa-se que a absorção hidrolítica não apresentou um perfil definido, uma vez que era esperada uma maior absorção para as composições com argila ou PEG, devido ao possível aumento da hidrofiliabilidade do polímero, sendo que a composição

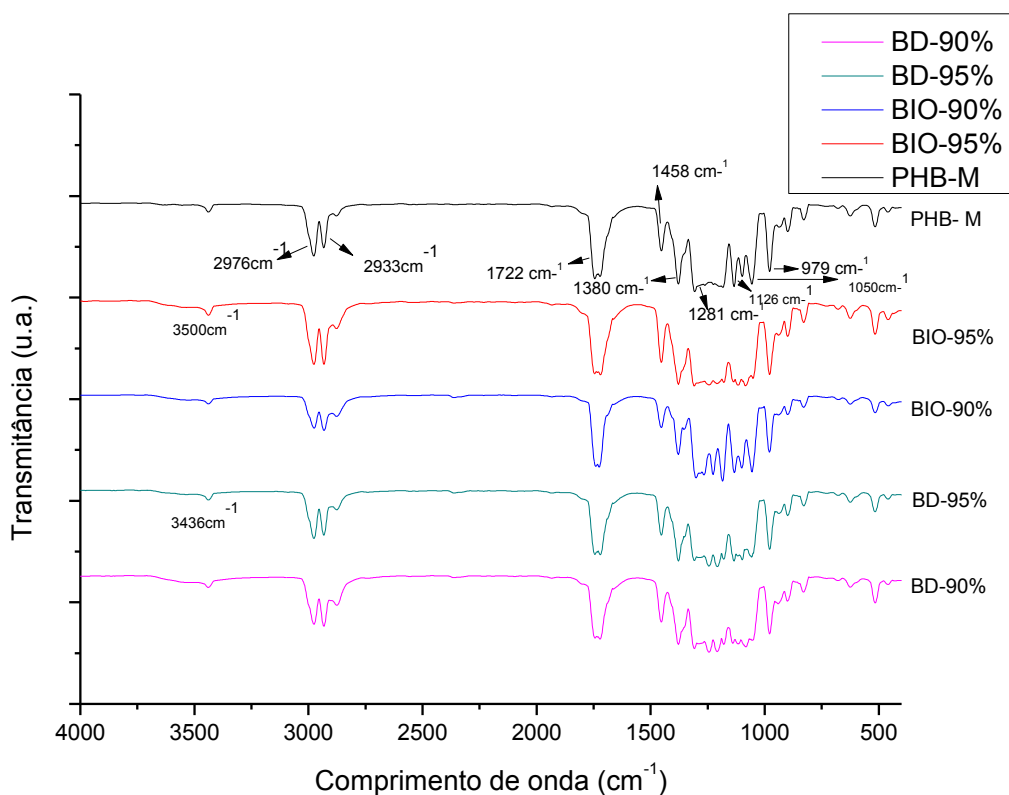
BIO-95% foi a que apresentou maior absorção hidrolítica e de perda de massa ao final da degradação.

3.3. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi empregada para a investigação estrutural do polímero. A técnica foi realizada com intuito de identificar possíveis interações químicas entre o PHB, PEG e a argila vermiculita organofilica. A Figura 3.7 apresenta os espectros por FTIR dos filmes de PHB puro, dos bionanocompósitos e das blendas antes do teste de degradação.

Para os índices de carbonila foi aplicado um tratamento matemático (desconvolução) especificamente nas bandas de carbonila (1722 cm^{-1} , fase cristalina e 1751 cm^{-1} , fase amorfa). Após a determinação dessas bandas, foram calculados os índices de C=O, pela razão da área da carbonila com a banda de referência a 1380 cm^{-1} atribuída à vibração simétrica de grupos CH_3 (Xu, et al. 2002, Faria, & Franchetti, 2010).

Figura 3.7. Espectros por FTIR dos filmes de PHB puro, dos Bionanocompósitos e das blendas antes do teste de degradação hidrolítica.



Para o espectro de infravermelho do PHB puro observam-se os estiramentos vibracionais C-H em 2976 e 2933 cm⁻¹. A banda característica de estiramento vibracional C-O-C simétrico está presente em 1281 cm⁻¹ e do estiramento assimétrico foi detectado em 1126 cm⁻¹. Verificou-se também uma banda de forte intensidade associada ao estiramento cristalino C=O na região 1722 cm⁻¹ do grupo éster presentes no polímero, as bandas correspondentes às deformações simétricas e assimétricas do grupo CH₃ apareceram em 1380 cm⁻¹ e 1458 cm⁻¹, respectivamente. Desta forma, o espectro do PHB puro apresenta características relatadas em estudos anteriores de Puglia et al. (2014); Pachekoski, Dalmolin, & Agnelli, (2013); Singh et al. (2008). Outras bandas em 979 cm⁻¹ para o estiramento C-C e 1050 cm⁻¹ para o estiramento C-O também foram observadas, corroborando com Padermshoke et al. (2004).

A Tabela 3.4 apresenta as bandas características do polímero PHB observadas quando comparadas a espectros FTIR da literatura.

Tabela 3.4 Bandas e atribuições encontradas no espectro de infravermelho para o PHB.

Experimental (cm⁻¹)	Literatura (Puglia, et al. 2014; Pachekoski, et al 2013)	Atribuições
1050	1054	Estiramento C-O
1722	1724	Estiramento cristalino C=O
1126- 1281	1227, 1276	Estiramento Cristalino C-O-C
1380, 1458	1378, 1455	Deformação assimétrica CH ₃
2933, 2976	2926, 2972	Estiramento C-H

Fonte: Puglia et al. 2014; Pachekoski Dalmolin , & Agnelli, 2013.

Para as blendas PHB/PEG é possível observar um pequeno aumento da intensidade de banda de estiramento (OH) em torno de 3436 cm⁻¹ para as duas composições de blendas que podem estar relacionada à ligação de hidrogênio (Chan, et al. 2011).

Nos bionanocompósitos, observa-se um discreto aumento na banda em torno de 3500 cm⁻¹, atribuída a estiramento (O-H), ou possivelmente, vibrações de estiramento (N-H) do sal quaternário de amônio da argila organofílica (Wang, et al. 2013). Não foram observadas modificações significativas nos espectros, sugerindo que a estrutura química do polímero não sofreu mudanças com a incorporação da argila, ou que uma possível sobreposição de bandas tenha ocorrido.

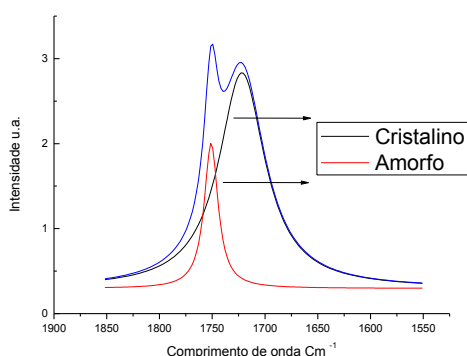
3.4. Determinação dos índices de carbonila

O índice de carbonila avalia a degradação do polímero através na verificação da referida banda (C=O) e pode ser quantificada por meio da fotodegradação e também por FTIR. Por fotodegradação o índice é calculado pelo aumento da banda carbonila usado como uma medida para a extensão do valor da degradação. Já por FTIR é utilizado para determinar a fase amorfa e cristalina, meio utilizada neste trabalho, à degradação é calculada pela redução do valor do índice nas bandas de carbonila obtidas do polímero (Faria, & Franchetti, 2010; Yousif, Salimon, & Salih, 2012).

3.4.1 Filmes de PHB

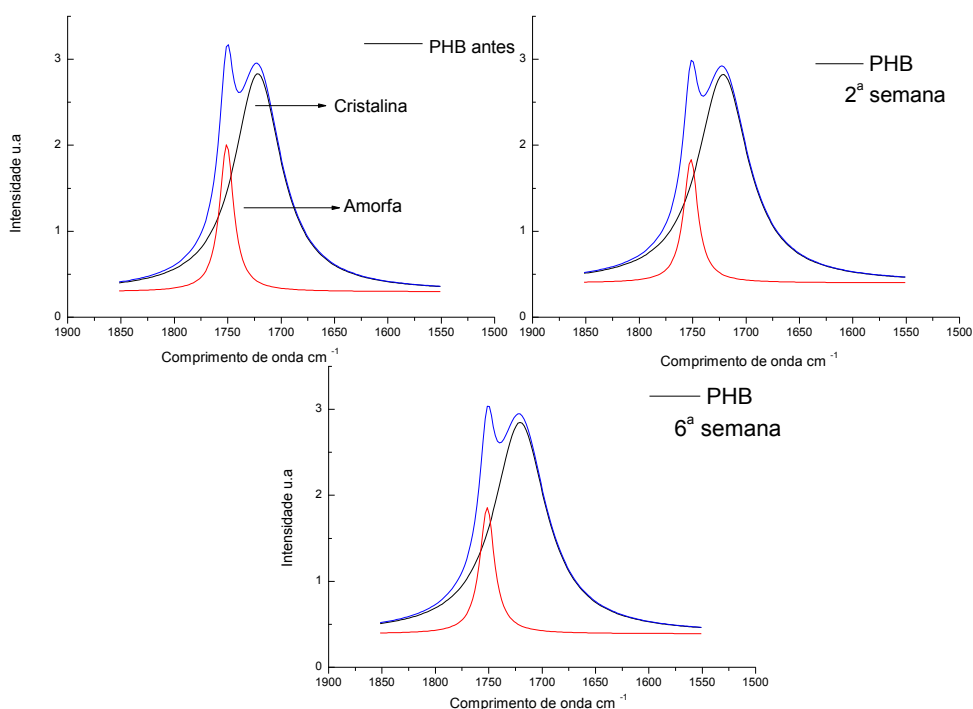
Por meio dos espectros dos filmes antes e após o teste de degradação hidrolítica, foram calculados os índices de carbonila do polímero PHB puro, dos bionanocompósitos e das blendas com intuito de analisar as mudanças estruturais ocorridas nos filmes. Foram observadas as alterações como aumento ou diminuição de intensidade das bandas de C=O considerando as retiradas referentes à 2^a, 6^a e 12^a semana. A Figura 3.8 apresenta FTIR para a banda da carbonila (C=O) para o PHB puro, antes do teste de degradação hidrolítica, o procedimento via desconvolução (*Programa Origin*, função Lorentziana) foi utilizado no intuito de melhorar a resolução do espectro, sendo aplicada para todas as bandas de carbonila na faixa de 1800 a 1650 cm^{-1} e assim, obtendo a região amorfa e cristalina do polímero de forma separada.

Figura 3.8 Espectros FTIR de PHB (banda C=O carbonila) antes do teste de degradação hidrolítica.



A Figura 3.9 apresenta os espectros de FTIR após o tratamento matemático do de PHB puro antes e após o teste de degradação hidrolítica e de acordo com os períodos de retiradas mencionados anteriormente.

Figura 3.9 Espectros FTIR após a desconvolução para o PHB na faixa de 1800 - 1650 cm^{-1} (banda C=O carbonila) antes e após a degradação.



A Tabela 3.5 apresenta os índices de carbonila para o PHB puro obtido para as regiões amorfas e cristalinas antes e depois da degradação hidrolítica. Com base nesses valores foi possível observar um aumento significativo do índice da fase cristalina e um aumento discreto do índice da fase amorfa do polímero após ter sido submetido ao teste de degradação. Observa-se que a degradação para o polímero puro ocorreu preferencialmente nas regiões amorfas em consequência do aumento da cristalinidade, considerando que houve uma redução na intensidade do pico da região amorfa em 1750 cm^{-1} , o que corrobora com os valores de perda de massa.

Segundo Faria, & Franchetti, (2010), a degradação do polímero pode ocorrer devido o aumento da fase cristalina e conseqüentemente consumo da fase amorfa da cadeia. O consumo de fase amorfa induz a uma reorganização das cadeias remanescentes e conseqüentemente aumento de cristalinidade (Zhao, et al. 2005).

Tabela 3.5: Índices de Carbonila PHB da fase amorfa e cristalina calculados antes e depois da degradação.

IC			
PHB	Antes da degradação	2 ^a semana	6 ^a semana
Cristalina 1722/1380	1,61	3,90	4,02
Amorfa 1751/1380	0,32	0,65	0,68

Os dados analisados permitiram observar uma degradação na região amorfa do polímero, e um aumento da cristalinidade para o PHB puro. Tal comportamento deve-se provavelmente ao tempo e as condições de hidrólise utilizadas neste estudo. Spyros et al. (1997) observaram que a degradação para o PHB puro pode ocorrer em ambas as fases, dependendo do tempo de biotratamento do polímero. Já Bonartseva et al. (2002) obtiveram resultados semelhantes, onde verificaram para o PHB que a degradação é seguida do aumento da cristalinidade. Timmins et al. (1996) observaram, ao estudar a degradação do PHBV que a degradação ocorre de forma proporcional nas regiões amorfas e cristalinas com uma razão constante entre as fases.

3.4.2. Blendas PHB/PEG

A Figura 3.10 apresenta os espectros de FTIR após a desconvolução da blenda BD-95% na faixa de 1800 a 1650 cm^{-1} e a Tabela 3.6 apresenta os valores dos índices de carbonila para as fases amorfa e cristalina.

Observa-se inicialmente uma mudança na intensidade da banda C=O da fase cristalina e da fase amorfa e ainda um aumento da intensidade do pico da região cristalina da blenda na segunda semana de teste, com consequência um aumento do índice de carbonila. Esse comportamento pode evidenciar que a degradação em um primeiro momento não tenha ocorrido para essa região podendo ser comparado com a perda de massa. Ao longo de 6 semanas de degradação, é possível observar que o índice de carbonila apresentou uma redução em comparação com a 2ª semana de teste em aproximadamente 20 e 23 % para as fases cristalina e amorfas, respectivamente. Zhao et al. (2005) ao estudarem a degradação hidrolítica de PHB/PEG e copolímeros observaram que a cristalinidade do PHB aparentemente diminuiu após algumas semanas de degradação, uma vez que a introdução do PEG pode aumentar a disponibilidade de água dentro da matriz.

Ao final do teste as amostras se apresentaram fragilizadas devido ao processo de degradação impossibilitando o tratamento pelo ajuste da função Lorentziana e, conseqüentemente interferido no tratamento matemático para o cálculo do índice de carbonila para o PHB puro e também para as composições de bionanocompósitos e blendas. Resultados semelhantes de interferência no tratamento matemático também foram descritos por Faria, & Franchetti, (2010) ao estudarem os índices de carbonila de blendas PP/PHB.

Figura 3.10. Espectros FTIR Blenda BD-95% na faixa de 1800-1650 cm^{-1} (banda C=O carbonila) antes e após a degradação.

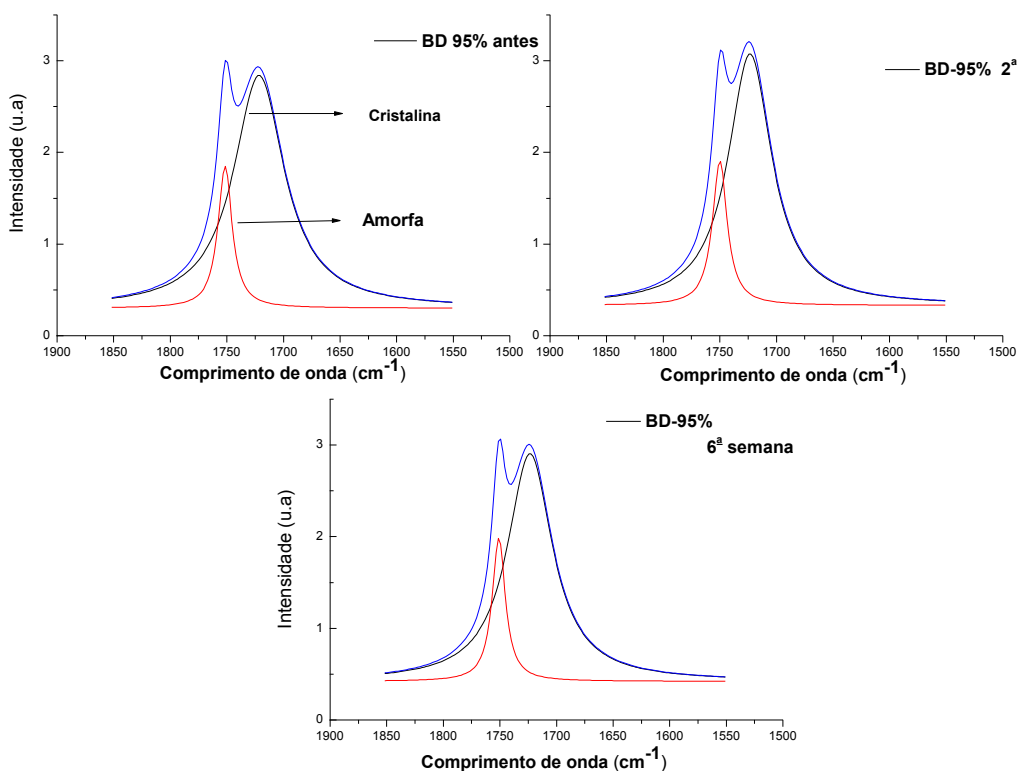


Tabela 3.6: Índices de Carbonila Blendas BD-95% de fase amorfa e cristalina calculados antes e depois da degradação.

		IC		
BD 95%		Antes	2ª semana	6ª semana
Cristalina _(1723/1380)		3,83	6,08	4,82
Amorfa _(1751/1380)		0,64	1,17	0,89

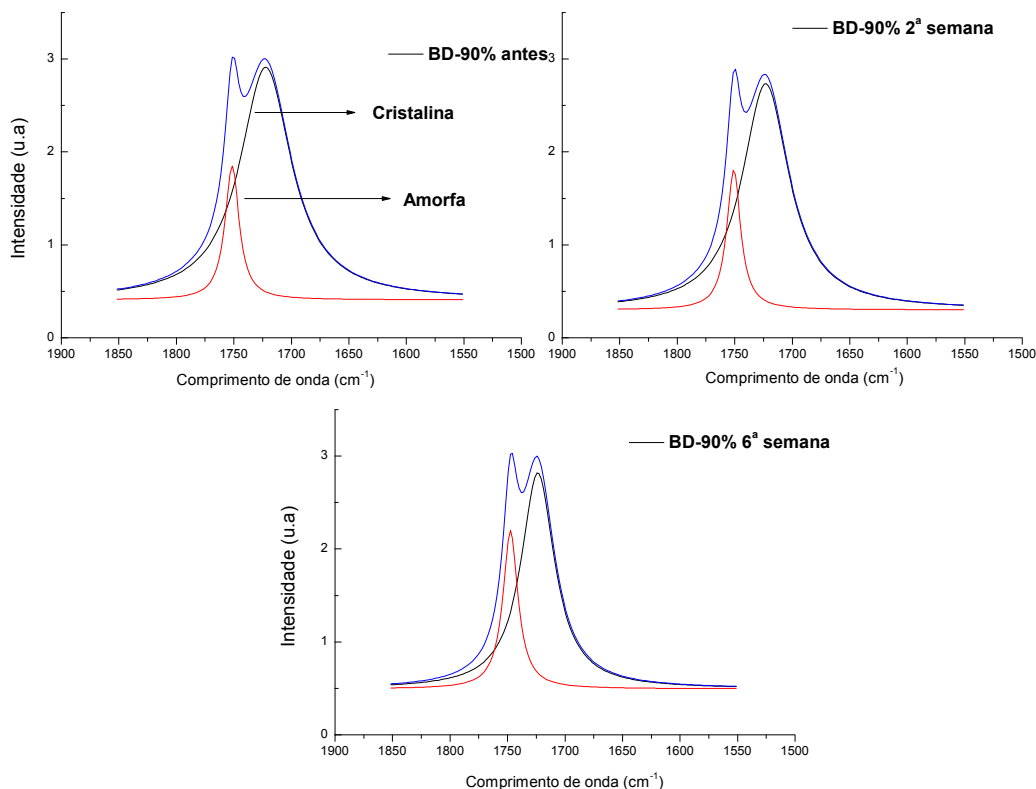
A Figura 3.11 apresenta os espectros por FTIR da blenda BD-90% antes e após a degradação. Nota-se que o aumento de PEG no sistema BD-90% afetou a região

cristalina do polímero e a intensidade do pico dessa região. Zhijiang, Chengwei, & Guang, (2011) ao estudarem o comportamento e as propriedades do PHB e PEG, observaram que a cristalinidade do polímero é afetada ao incorporar PEG na matriz polimérica. Os índices de carbonila apresentados na Tabela 3.7 mostraram que ocorreu uma degradação em ambas as fases até a sexta semana de teste, indicando que a degradação está ocorrendo nas regiões amorfa e cristalina do polímero. Com base nos valores de perda de massa apresentados anteriormente, podemos afirmar que a composição BD-90% apresentou uma degradação maior que a BD-95%, evidenciando que a incorporação do plastificante aumentou a taxa de degradabilidade do polímero e com isso, acelerando o processo de hidrólise (Freier, et al. 2002). Parra, Fusaro, & Gaboardi. (2006) em estudos de blendas de PHB/PEG observaram que a adição de quantidade maiores de PEG aumenta o número de grupos polares promovendo a interação destes com moléculas de água facilitando assim a hidrólise que precede a biodegradação (Faria & Franchetti, 2010).

Tabela 3.7: Índices de Carbonila blendas BD-90% de fase amorfa e cristalina calculados antes e depois da degradação.

BD 90%	IC		
	Antes	2ª semana	6ª semana
Cristalina (1722/1380)	4,03	4,66	4,19
Amorfa (1751/1380)	0,63	0,84	1,70

Figura 3.11. Espectros FTIR Blenda BD-90% na faixa de 1800-1650 cm^{-1} (banda C=O carbonila) antes e após a degradação



Segundo Blazek (2012) em estudos de blendas PHB/PEG observou que a adição de PEG proporciona uma diminuição substancial no grau de cristalinidade da matriz. O PHB puro apresentou cerca de 60-70% de cristalinidade e a incorporação de 5% de PEG reduziu esse valor para 48,5%, ainda segundo o mesmo autor, o aumento da adição do PEG maior que (10%) afetaria a cristalinidade do polímero, mas dependendo da quantidade incorporada a matriz polimérica poderá haver diminuição ou até mesmo aumento da cristalinidade.

Após o tempo de hidrólise, foram evidenciados que a adição do plastificante ocasiona uma variação na cristalinidade das blendas em comparação ao PHB puro, supondo que houve uma maior mobilidade das cadeias poliméricas e como resultado a diminuição da cristalinidade. Para a BD-90% a degradação ocorre de maneira mais

proporcional entre ambas às fases, tal comportamento evidencia que a hidrofília tenha sido aumentada com a adição do PEG, afetando também a cristalinidade e ocasionando possivelmente a hidrólise das ligações éster. Spyros et al, (1997) explicaram que a cristalinidade pode afetar a taxa total de degradação devido a mudanças de características da interface amorfa/cristalina, bem como das características da superfície do filme, como sua hidrofobicidade. Faria, & Franchetti, (2010) também obtiveram resultados semelhantes ao estudarem índices de carbonila de blendas com PHB, onde verificaram que a degradação é proporcional em ambas as fases, porém a degradação seria resultado de ataques microbianos que ocasionaram a redução do referido índice.

3.4.3 Bionanocompósitos PHB/PEG/VMT

A Figura 3.12 apresenta os espectros de FTIR obtido na região da carbonila para a composição BIO-95%. Verifica-se que a banda referente à carbonila da região cristalina apresentou-se mais larga e com menor intensidade. Os índices de carbonila apresentados na Tabela 3.8 mostraram que a inserção da argila junto ao PEG na matriz polimérica alterou a cristalinidade do material. No estudo de Branciforti et al. (2013), os autores verificaram alteração na cristalinidade ao adicionarem montmorilonita à matriz de PHBV. O índice de carbonila para o BIO-95% permite inferir que houve uma redução dos índices da fase amorfa e cristalina do polímero, durante o tempo de degradação. Kmita, et al. (2015) ao estudar a degradação hidrolítica em nanocompósitos de PLA e argila natural, verificaram que a adição da carga promove o aumento da penetração da água para dentro da estrutura polimérica, deste modo a degradação ocorre não apenas na superfície mas também dentro da matriz do polímero o que faz com que conseqüentemente ocorra uma maior degradação dos materiais. A degradação deve-se também a argila apresentar alta capacidade de troca de cátions,

decorrentes de uma possível intercalação das cadeias do polímero conforme observado por DRX.

Figura 3.12 Espectros FTIR Bionanocompósito BIO-95% na faixa de 1800- 1650 cm(banda C=O carbonila) antes e após a degradação.

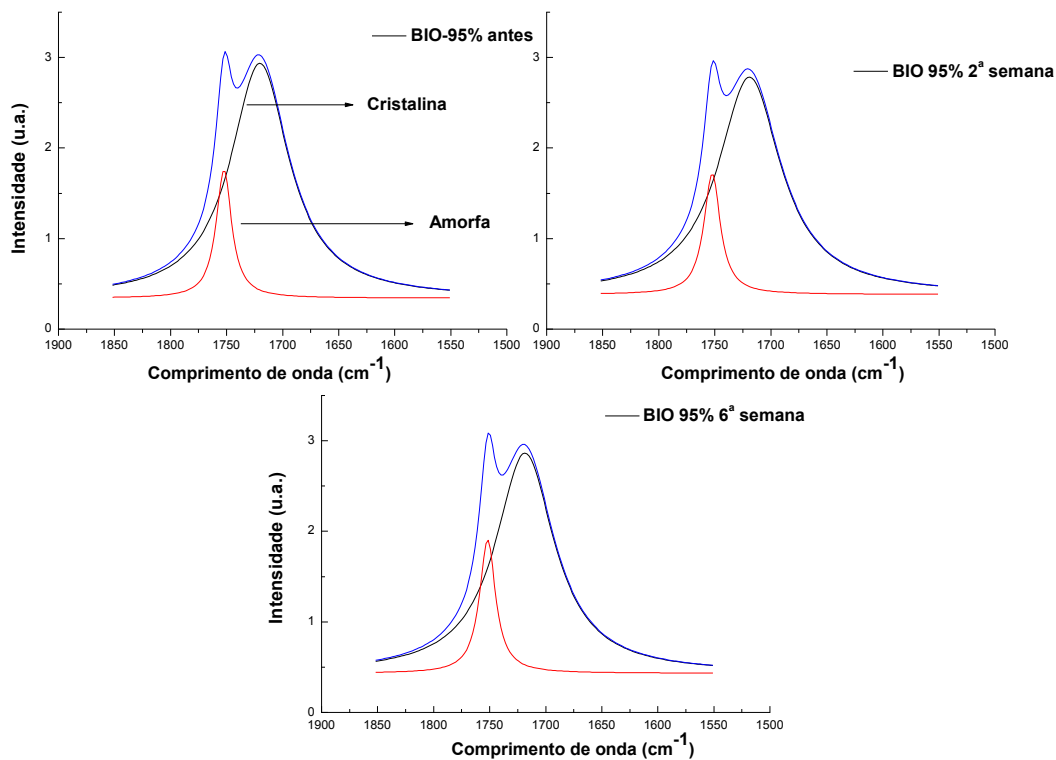


Tabela 3.8: Índices de Carbonila Bionanocompósitos BIO-95% da fase amorfa e cristalina calculados antes e depois da degradação.

		IC		
BIO 95%	Antes	2ª semana	6ª semana	
Cristalina (1720/1380)	3,49	3,04	3,29	
Amorfa (1752/1380)	0,07	0,006	0,53	

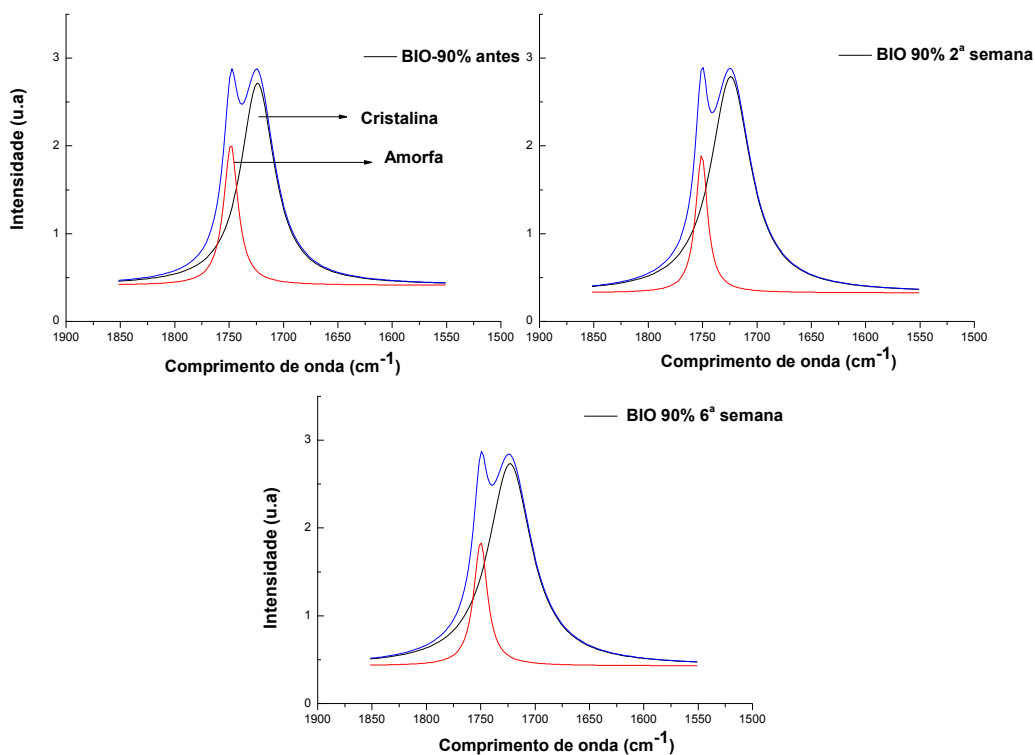
A Figura 3.13 apresenta os espectros desconvoluídos para o BIO-90% e os índices de carbonila C=O estão apresentados na Tabela 3.9. Com 10% de PEG e a inserção da argila organofílica foi possível observar uma mudança proporcional para os índices das fases amorfa e cristalina do PHB, verificando que a composição obteve resultados que corroboram com a perda de massa, e que possivelmente a degradação pode ter sido ocasionada pelo aumento da adição de PEG e a presença da argila. Este fato pode estar relacionado pelo valor da distância intercamadas que consequentemente depende do comprimento da cadeia de PEG, sua adição pode afetar a dispersão da argila organofílica na matriz polimérica resultando possivelmente em estruturas mais intercaladas (Bordes, et al. 2009). Ainda segundo os autores a degradação dos bionanocompósitos pode estar ligada diretamente à degradação do surfactante presente na argila organofílica.

A determinação do índice de carbonila para o BIO-90% evidenciou uma diminuição de mais de 55% do índice de carbonila da fase amorfa em relação ao início do teste e uma redução proporcional do índice da fase cristalina. A incorporação de PEG e argila ocasionaram um aumento da hidrólise, facilitando assim a penetração de água e a clivagem da ligação éster (Liao, et al. 2015).

Tabela 3.9: Índices de Carbonila Bionanocompósitos BIO-90% da fase amorfa e cristalina calculados antes e depois da degradação.

BIO 90%	IC		
	Antes	2ª semana	6ª semana
Cristalina (1723/1380)	5,12	4,63	4,07
Amorfa (1752/1380)	1,52	0,88	0,85

Figura 3.13 Espectros FTIR Bionanocompósito BIO-90% na faixa de 1800-1650 cm^{-1} (banda C=O carbonila) antes e após a degradação.



Para os bionanocompósitos a degradação ocorreu nas regiões amorfas e cristalinas do polímero, evidenciado pela diminuição de ambas as fases, sendo que para o BIO-90% os resultados foram mais expressivos, havendo uma redução da fração cristalina e da amorfa ao longo das semanas de degradação, sendo a amorfa a mais degradada. Esse comportamento pode estar relacionado a uma melhor homogeneização, influenciada pelo efeito do plastificante e da argila. A presença de 3% de argila e 10% de PEG possivelmente afetou a cristalinidade do polímero, facilitando a hidrólise das ligações éster, dificultando a reorganização da cadeia e aumentando assim o processo de degradação.

O teor de argila utilizado neste trabalho foi constante (3%) e a variação dos índices de carbonila para as composições dos bionanocompósitos está provavelmente

relacionada à interação entre o plastificante e a argila organofílica. Maiti, & Batt. (2003) e Bordes et al. (2009) explicaram que nanocompósitos de PHB preparados com argila modificadas apresentam comportamentos de degradação expressivos devido a presença de camadas inorgânicas que catalisam a hidrólise de ligações éster. Chandra e Rustgi (1998) em seus estudos afirmaram que a degradação para o PHB ocorre com aumento da cristalinidade do polímero. Na literatura, ainda não foram relatados trabalhos que relacionem a avaliação do comportamento de biodegradação através dos valores do índice de carbonila, assim esse estudo é de fundamental importância e poderá auxiliar em pesquisas futuras a respeito desse material.

Com o índice de carbonila pode-se observar que a degradação hidrolítica ocorre através da redução da carbonila do grupo éster do polímero na região amorfa ou cristalina. Com os resultados obtidos, pode-se inferir que para o PHB puro o processo de degradação ocorre nas regiões amorfas, devido sua maior desorganização, e evidenciada também pelo aumento do índice da fase cristalina. Para a blenda BD-90%, a incorporação de PEG melhorou a degradabilidade do polímero em ambas as fases, amorfa e cristalina. Para os bionanocompósitos a incorporação de PEG e argila vermiculita organofílica durante a degradação ocasionou em uma redução nas fases amorfas e cristalinas do polímero, sendo que o BIO-90% apresentou redução proporcional do índice de carbonila ao longo das semanas de degradação, sugerindo que para o sistema BIO-90% a composição tenha reduzido a cristalinidade e aumentando a hidrofílicidade do polímero contribuindo com a hidrólise das ligações éster, ocasionado principalmente pelas interações entre os cátions alquilamônio e a argila presentes no material favorecem a diminuição do grau de cristalinidade.

4. CONCLUSÃO

Pode-se observar que o método aplicado para a obtenção dos filmes permitiu boa adesão do plastificante e da argila ao polímero. O sistema utilizado para o processo de avaliação da degradação do polímero foi executado com êxito e mostrou ser um meio de degradação seguro e eficiente.

Em relação à absorção hidrolítica, ao final do teste, foi observado que o bionanocompósito BIO-95% foi o que apresentou maior absorção durante o período do teste. Foi possível observar um decréscimo na absorção para todas as amostras na 8ª semana possivelmente relacionado a degradação das regiões amorfas. Através do teste de degradação hidrolítica observou-se que a BD-95 % é a única composição que apresenta uma crescente perda de massa ao longo do período em contato com solução PBS a 37 °C. A adição do plastificante influenciou a degradação do polímero, o PEG aumentou a hidrofílicidade do PHB, permitindo assim a atração das ligações (H-O-H), e o aumento do número de grupos polares durante o processo de hidrólise favorecendo a biodegradação. A adição da argila vermiculita organofílica influenciou nos resultados da degradação, sendo que BIO-90% obteve o máximo de perda de massa na 8ª semana valores acima do PHB puro e do BIO 95%. O bionanocompósito BIO-95% ao final do teste aparenta uma maior perda de massa e sugere-se assim, que a degradação tenha sido influenciada pela adição da argila vermiculita organofílica à matriz polimérica. A perda de massa avaliada mostra que a adição da argila melhorou significativamente a extensão da degradação em relação ao PHB puro durante o mesmo período de tempo.

Na análise de FTIR observou-se que inserção da argila e do PEG não ocasionou mudança à estrutura química do polímero, apenas uma sobreposição de bandas específicas do polímero. O FTIR para o cálculo do índice de carbonila mostrou que para o PHB puro após o teste ocorreu à degradação nas regiões amorfas,

evidenciada pelo aumento do índice de carbonila da região cristalina do polímero. A composição BIO-90% obteve resultados desejados obtendo uma redução proporcional para as fases amorfa e cristalina do polímero do teste, mostrando que a introdução do PEG e da argila vermiculita organofílica favorece essa degradação. A adição da argila no bionanocompósito confirmou que a degradação realizada conduz a hidrólise promovida pela difusão de água e estar ligada diretamente à degradação do surfactante presente na argila organofílica. Notou-se neste estudo que a adição de PEG e da argila vermiculita organofílica afetou a regularidade da cadeia e aumentou a degradação hidrolítica do polímero PHB, adquirindo características de degradação desejadas para sua possível aplicação em biomateriais.

5. REFERÊNCIAS

Anadão, P., Wiebeck, H., & Díaz, F. R. V. (2011). Panorama da Pesquisa Acadêmica Brasileira em Nanocompósitos Polímero/Argila e Tendências para o Futuro. *Polímeros*, vol. 21, n° 5, p. 443-452.

Arrieta, M.P., López, L., Rayón, E., & Jiménez, A. (2014). Disintegrability under composting conditions of plasticized PLA e PHB blends. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 108, p. 307-318.

Araújo, R. D. J., Conceição, I. D. D., & Carvalho, L. H. D., Alves, T. S., & Barbosa, R. (2015). Influence of brazilian vermiculite clay in biodegradation of PHB films. *Polímeros*, V. 25,n. 5, 483-491.

ASTM F1635-11, Standard Test Method for in vitro Degradation Testing of Hydrolytically Degradable Polymer Resins and Fabricated Forms for Surgical Implants, 2010.

- Barbosa, R., Araújo, A. D., & Melo, T. J. A (2006). Efeito de Sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila betonita nacional. *Cerâmicas*. V. 52, p. 264-268.
- Blazek, G.R. (2012) Estudo da Blenda poli (3-hidroxi-butirato/polietileno glicol). Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- Bordes, P., Hablot, E., Pollet, E., & Avérous, L. (2009). Effect of clay organomodifiers on degradation of polyhydroxyalkanoates. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 789-796.
- Bonartseva, G. A., Myshkina, V. L., Nikolaeva, D. A., Rebrov, A. V., Gerasin, V. A., & Makhina, T. K. (2002). The biodegradation of poly- β -hydroxybutyrate (PHB) by a model soil community: the effect of cultivation conditions on the degradation rate and the physicochemical characteristics of PHB. *Microbiology*, 71(2), 221-226.
- Branciforti, M. C., Corrêa, M. C. S., Pollet, E., Agnelli, J. A. M., & Nascente, P. A. P., Avérous, L. (2013). Crystallinity study of nano-biocomposites based on plasticized poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) with organo-modified montmorillonite. *Polymer Testing*, 32, 1253-1260.
- Brito, G. F., Agrawal, P., Araújo, E. M., & Mélo, T. J. A. (2011). Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.6.2. p-127-139.
- Burkersroda, F. V, Schedl, L., & Göpferich, A. (2002). Why degradable polymers undergo surface erosion or bulk erosion. *Biomaterials*, V. 23,n. 21, 4221-4231.
- Cao, Z., & Jiang, S (2012). Super-hydrophilic zwitterionic poly (carboxybetaine) and amphiphilic non-ionic poly (ethylene glycol) for stealth nanoparticles. *Nano Today*, v. 7, n. 5, p. 404-413.

- Chan, R. T.H., Marçal, H., Russell, R. A., Holden, P. J. & Foster, J. R. (2011). Manipulation of polyhydroxybutyrate properties through blending with ethyl-cellulose for a composite biomaterial, *International Journal of a polymer Science*, v. 2. p. 1-8.
- Chandra, R. & Rustgi, R. (1998) Biodegradable Polymers. *Progr. Polym. Sci.* v. 23, p. 1273-1335.
- Du, X. S., Xiao, M., Meng, Y. Z., Hung, T. F., Rajulu, A. V., & Tjong, G, S. C. (2003). Synthesis of poly(arylene disulfide)-vermiculite nanocomposites via in situ ring-opening reaction of cyclic oligomers. *European Polymer Journal*, 39, 1735-1739.
- Esteves, A. C. C., Timmons, A. B., & Trindade, T. (2004). Nanocompósitos de matriz polimérica: Estratégias de síntese de materiais híbridos. *Quimica Nova*. V. 27, No. 5, p. 798-806.
- Faria, A. U., & Franchetti, S. M.M. (2010) Biodegradação de filmes de polipropileno (PP), poli(3-hidroxi butirato) (PHB) e blenda de PP/PHB por microrganismos das águas do rio Atibaia. *Polímeros*. v. 20, n. 2, p. 141-147.
- Fonseca, M. G., Wanderley, A. F., da Silva, O. G., Arakaki, L. N., & Espínola, J. G. P. (2007). TG and DSC as tools for confirming hybrid vermiculites derived from intercalation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 87, n. 3, 783-787.
- Freier, T., Kunze, C.; Nischan, C.; Kramer, S., Sternberg, K., Saß, M., & Schmitz, K. P. (2002). In vitro and in vivo degradation studies for development of a biodegradable patch based on poly (3-hydroxybutyrate). *Biomaterials*, 23(13), 2649-2657.
- Fukushima, K., Tabuani, D., Dottori, M., Armentano, I., Kenny, J. M., & Camino, G. (2011). Effect of temperature and nanoparticle type on hydrolytic degradation of poly (lactic acid) nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 96(12), 2120-2129.

- Fukushima, K., C;Abbate, D. Tabuani, M. Gennari, G (2009). Biodegradation of poly (lactic acid) and its nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. V. 94, pp. 1646-1655.
- Hablot, E., Bordes, P., Pollet, E., & Avérous, L. (2008). Thermal and thermo-mechanical degradation of poly (3-hydroxybutyrate) - based multiphase systems. *Polymer degradation and stability*. v. 93, p. 413-421.
- Hadad, D., Geresh, S., & Sivan, A. (2005). Biodegradation of polyethylene by the thermophilic bacterium *Brevibacillus borstelensis*. *J. App. Microbiol.*, n. 98, p. 1093-1100.
- Jannerfeldt, G., Boogh, L., & Manson, J.A.E. (2000). Tailored interfacial properties for immiscible polymers by hyperbranched polymers. *Polymer*. v. 41,p. 7627.
- Jo, N. J., Iwata, T., Lim, K. T., Jung, S. H., & Lee, W. K. (2007). Degradation behaviors of polyester monolayers at the air/water interface: Alkaline and enzymatic degradations. *Polymer degradation and stability*, v.92, n. 7, 1199-1203.
- Kmita, R. A., Zych, S. E., Szaraniec, B., Gajek, M., & Dudek, P. (2015). Effect of clay mineral on the accelerated hydrolytic degradation of polylactide in the polymer/clay nanocomposites. *Materials Letters*, V. 146, p. 73-76.
- Ko, P. T., Lee, I. C., Chen, M. C., & Tsai, S. W. (2015). Polymer microneedles fabricated from PCL and PCL/PEG blends for transdermal delivery of hydrophilic compounds. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. V. 51 p,1-8.
- Kruszkowska, O. E., Kasperska, P., & Koter, I. (2016). Effect of poly (ϵ -caprolactone) as plasticizer on the properties of composites based on polylactide during hydrolytic degradation. *Reactive and Functional Polymers*, 103, 99-107.

- Liao, L., Dong, J., Shi, L., Fan, Z., Li, S., & Lu, Z. (2015). In vitro degradation behavior of l-lactide/trimethylene carbonate/glycolide terpolymers and a composite with poly (l-lactide-co-glycolide) fibers. *Polymer Degradation and Stability*, v. 111, p. 03-210.
- Maiti, P., & Batt, C. (2003). Renewable plastics: synthesis and properties of PHB nanocomposites. *Polymeric. Materials Science and Engineering*, 88, 58-59.
- Mansoori, Y., Roojahi, K., Zamanloo, M. R., & Imanzadeh, G (2012). Polymer – clay nanocomposites: chemical grafting of polystyrene onto Cloisite 20A. *Chinese Journal of Polymer Science*, v. 30, n. 6, p. 815-823.
- Mesquita, P. J. P., Araújo, R. D. J., de Carvalho, L. H., Alves, T. S., & Barbosa, R. (2016). Thermal evaluation of PHB/PP-g-MA blends and PHB/PP-g-MA/vermiculite bionanocomposites after biodegradation test. *Polymer Engineering & Science*. p. 555-560.
- Nair, L. S., & Laurencin, C. T. (2007) Biodegradable polymers as biomaterials. *Prog. Polym. Sci.* Vol. 32, p. 762–798.
- Ojijo, V., & Ray, S. S. (2013) Processing strategies in bionanocomposites. *Progress in Polymer Science*, v. 38, n. 10, p. 1543-1589.
- Pachekoski, W. M., Dalmolin, C., & Agnelli, J. A. (2013). The influence of the industrial processing on the degradation of Poly(hidroxybutyrate) - PHB. *Material Research*, v. 16, n. 327-332.
- 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*, v. 45, n. 21, 7159-7165.
- Paiva, L. B., Morales, A. R., & Díaz, F. R.V. (2008). Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*, v. 42, p. 8–24,

- Pan, H., & Chen, P. (2007) Preparation and characterization of waterborne polyurethane/attapulgite nanocomposites. *European Polymer Journal*. Vol. 43, p. 3766–3772.
- Parra, D., Fusaro F, J., & Gaboardi, F, & Rosa, D. S. (2006). Influence of poli (ethylene glycol) on the Thermal, mechanical, morphological, physical-chemical and biodegradation properties of poly (3- hidroxybutyrate), *Polymer Degradation and Stability*. v. 91, p. (1954-1959).
- Paul, A., Delcourt, C., Alexandre, M., Degee, P., Monteverde, F., & Dubois, P. (2005). Polylactide/montmorillonite nanocomposites: study of the hydrolytic degradation. *Polymer Degradation and Stability*, V. 87 p. 535-542.
- Paula, E.V. (2011). Influence of cellulose nanowhiskers on the hydrolytic degradation behavior of poly(D,L-lactide). *Polymer Degradation and Stability*, v. 96. 1631-1638.
- Pouton, C. W., & Akhtar, S. (1996). Biosynthetic polyhydroxyalkanoates and their potential in drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 18, n. 2, p. 133-162.
- 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*. Vol 99, p.127 - 135.
- Quental, A. C., Carvalho, F. P., Tada, E. S., & Felisberti, M. I. (2010) Blendas de phb e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. *Química Nova*, Vol. 33, No. 2 ,p-438-446.
- Ray, S. S., & Bousmina, M. (2005). Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. *Progress in materials science*. v. 50, n. 8, p. 962-1079.

- Rhim, J. W., Park, H. M., & Ha, C. S. (2013) Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science*, v. 38, n. 10, p. 1629-1652.
- Roy, P. K., Hakkarainen, M., & Albertsson, A. C. (2012). Nanoclay effects on the degradation process and product patterns of polylactide. *Polymer degradation and stability*, V. 97, n. 8, p. 1254-1260.
- Rowe, M. D., Eyiler, E., & Walters, K. B. (2016). Hydrolytic degradation of bio-based polyesters: Effect of pH and time. *Polymer Testing*, 52, 192-199.
- Silva, M. B. R., Tavares, M. I. B., da Silva, E. O., & Neto, R. P. C. (2013). Dynamic and structural evaluation of poly (3-hydroxybutyrate) layered nanocomposites. *Polymer Testing*, 32(1), 165-174.
- Silva, R. M., Conceicao, I. D., Silva, J. E., alves, T. S., & Barbosa, R. (2016) characterization of bionanocomposites phb, peg and organophilic clay. *materials science forum (online)*, v. 869, p. 303-307.
- Sionkowska, A. (2011). Current research on the blends of natural and synthetic polymers as new biomaterials: Review. *Progress in Polymer Science*, v.36, 1254-1276.
- Singh, S., Mohanty, A. K. Sugie, T., Takai, Y., & Hamada, H. (2008). Renewable resource based biocomposites from natural fiber and polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) bioplastic. *Composites*, 39, 875-886.
- Skrobot, J., Ignaczak, W., & ElFray, M. (2015). Hydrolytic and enzymatic degradation of flexible polymer networks comprising fatty acid derivatives. *Polymer Degradation and Stability*. V. 120, 368-376.
- Spyros, A., Kimmich, R., Briese, B.H., & Jendrossek, D., (1997). 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 depolymerase B from *pseudomonas lemoignei*, *Macromol.* v. 30, 8218-8225.

Tian, H., Tang, Z., Zhuang, X., Chen, X., & Jing, X. (2012). Biodegradable synthetic polymers: preparation, functionalization and biomedical application. *Progress in Polymer Science*, V.37, N.2, 237-280.

Timmins, R., Robert, W. L., Clinton, F., & Philippa, J. H. (1996). Enzymatic Degradation of Single Crystals of Bacterial and Synthetic Poly(β -hydroxybutyrate) blends from poly (L- lactide) and poly (- caprolactona) in phosphate buffered solution. *Journal of applied polymer Science*, v. 67. N. 3. P. 405.

Tsuji, H., & Ikada, Y. (1998). Blends of aliphatic polyesters. II. Hydrolysis of solution-cast blends from poly (L-lactide) and poly (E-caprolactone) in phosphate-buffered solution. *Journal of applied polymer science*, 67, 405-415.

Vanin, M., Santana, C. C., Torriani. Í. L., Privelic, T., & Duek, E. A. R. (2004). Estudo da Degradação “In Vitro” de Blendas de Poli(β -Hidroxibutirato) (PHB) / Poli(L-Ácido Lático) (PLLA) na Forma de Filmes. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 14, n° 3, p. 187-193.

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*, v. 43, p. 6893-6899.

Yousif, E., Salimon, J. & Salih, N. (2012). New stabilizers for polystyrene based on 2-N-salicylidene-5- (substituted)-1,3,4-thiadiazole compounds. *Journal of Saudi Chemical Society*. 16, 299–306.

Wang, L., Wang, X., Chen, Z. & Ma, P. (2013). Effect of doubly organo-modified vermiculite on the properties of vermiculite/polystyrene nanocomposites. *Applied Clay Science*, 75-76, 74-81.

Zhao, Q., Cheng, G., Li, H., Ma, X., & Zhang, L. (2005). Synthesis and characterization of biodegradable poly (3-hydroxybutyrate) and poly (ethylene glycol) multiblock copolymers. *Polymer*. 46(23), 10561-10567.

Zhijiang, C., Chengwei, H., & Guang, Y. (2011). Crystallization behavior, thermal property and biodegradation of poly (3-hydroxybutyrate)/poly (ethylene glycol) grafting copolymer. *Polymer Degradation and Stability*, v. 96, n. 9, 1602-1609.

Zhou, Q., & Xanthos, M. (2008). Nanoclay and crystallinity effects on the hydrolytic degradation of polylactides *Polymer degradation and stability*, v. 93, n. 8, p. 1450-1459.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diversos estudos vêm mostrando o aumento na utilização de polímeros biodegradáveis nas mais diversas áreas, devido à sua alta biodegradabilidade, e biocompatibilidade. A incorporação de cargas a esses polímeros vem melhorando suas propriedades e também tem contribuído para o crescimento do seu campo de aplicações.

Com isso, observou-se neste estudo a produção de diferentes sistemas com o polímero PHB em blendas e bionanocompósitos, que os sistemas formados obtiveram propriedades melhoradas quando comparadas ao polímero puro. Notou-se que a incorporação do plastificante PEG e da argila vermiculita organofilizada contribuiu para o aumento da hidrofilia do polímero, reduzindo a sua cristalinidade e facilitando o seu processo de degradação por hidrólise avaliada pela degradação hidrolítica em solução tampão fosfato salino. Notou-se que a perda de massa do polímero aumenta com a adição da argila, o que pode estar relacionando também a presença sal quaternário de amônio proveniente do processo de organofilização da mesma. A avaliação estrutural mostrou que para os bionanocompósitos a degradação pode ocorrer nas regiões amorfas e cristalinas do polímero. Neste sentido, podemos concluir que o trabalho pode contribuir para pesquisas futuras do estudo da degradação do polímero PHB e para o estudo de possíveis aplicações em biomateriais.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista os resultados, discussões e conclusões relatadas nesta pesquisa, algumas sugestões para trabalhos futuros são abordadas abaixo:

- Analisar o efeito de outros tipos de plastificantes e argilas na formação dos filmes.
- Utilizar diferentes sais para organofilizar à argila vermiculita.
- Analisar os efeitos dessas cargas na cristalinidade do PHB por diferentes técnicas, como por calorimetria exploratória diferencial.
- Avaliar a degradação hidrolítica de bionanocompósitos com PHB em corpos de prova como possível material para implantes.

ANEXOS

ANEXO I

POLI (3-HIDROXIBUTIRATO) – PHB

a) PROPRIEDADES FÍSICAS;

Densidade .	1,13g/cm ³ .
Índice de fluidez	pó: 19,7g/10 min ; extrudado: 45,3g/10 min.

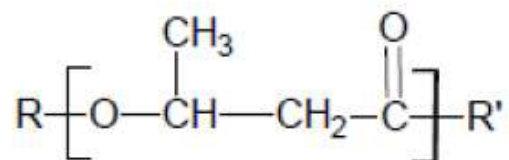
b) PROPRIEDADES MECÂNICAS;

Resistência à tração:	30,7MPa. (ASTM D 638)
Alongamento na ruptura em tração	1,9%. (ASTM D 638)
Módulo de elasticidade	2,99GPa. (ASTM D 638)
Resistência ao impacto Izod, com entalhe:	17,3J/m. (ASTM D 256, 23°C)

c) PROPRIEDADES TÉRMICAS;

% de Cristalinidade, por DSC	58% (valor de referência ΔH fusão PHB 100% cristalino: 146,0 J/g);
Temperatura de fusão – T _m , medida por DSC	166 °C

d) Estrutura química do PHB.



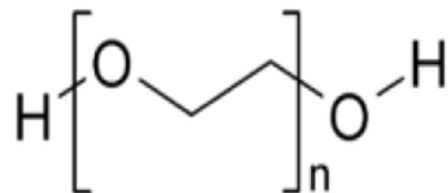
ANEXO II :

POLIETILENOGLICOL-PEG

a) PROPRIEDADES FISICO-QUIMICAS

pH (55/25 °C)	4,5-7,5
Ponto de fusão	44-48 °C
Peso molecular médio	1350-1650
Viscosidade	26-33 st

b) Estrutura química do Polietilenoglicol



ANEXO III:

CLORETO DE ESTEARIL DIMETIL AMÔNIO-PRAEPAGEN- WB

- a) Aspecto: matéria ativa;
- b) Composição das cadeias alquílicas: ~65% C18, ~35% C16).

Figura : Estrutura química do sal cloreto de estearil dimetil amônio.

