

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Nº 228

P

P

E

Q



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DA BLENDA DE
POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) (PHB)/QUITOSANA APÓS
PROCESSOS DE ESTERILIZAÇÃO TÉRMICA OU
RADIOLÍTICA**

Grasielly Karine Martins de Souza

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Glória Maria Vinhas

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Andreлина Maria Pinheiro Santos



Ministério da
Ciência, Tecnologia
e Inovação



PROGRAMA UFPE/DEQ-PRH28-ANP/MCT **Engenharia do Processamento Químico do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**

Título da Especialização com Ênfase no Setor Petróleo e Gás:
Desenvolvimento de Processos Químicos do Petróleo, Gas Natural e Biocombustíveis



Avaliação das propriedades da blenda de poli(3-hidroxi-*n*butirato) (PHB)/*n* quitosana após processos de esterilização térmica ou radiolítica

Grasielly Karine Martins de Souza
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Orientadoras

Prof^a Dra. Glória Maria Vinhas

Prof^a Dra. Andreлина Maria Pinheiro Santos

MARÇO, 2015

GRASIELLY KARINE MARTINS DE SOUZA

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DA BLENDA DE POLI(3-HIDROXIBUTIRATO)
(PHB)/QUITOSANA APÓS PROCESSOS DE ESTERILIZAÇÃO TÉRMICA OU
RADIOLÍTICA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Glória Maria Vinhas

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Andrelina Maria Pinheiro Santos

Recife
2015

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

S729a Souza, Grasielly Karine Martins de .
Avaliação das propriedades da blenda de poli(3-hidroxi-
butirato) (PHB)/quitosana após processos de esterilização térmica ou radiolítica /
Grasielly Karine Martins de Souza. - Recife: O Autor, 2015.
92 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientadora: Profa. Dra Glória Maria Vinhas.

Coorientadora: Profa. Dra. Andrelina Maria Pinheiro Santos.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2015.

Inclui Referências e Apêndices.

1. Engenharia Química. 2. Poli(3-hidroxi-
butirato) (PHB). 3.
Quitosana. 4. Blendas poliméricas. 5. Esterilização térmica. 6.
Esterilização radiolítica. I. Vinhas, Glória Maria. (Orientadora). II.
Santos, Andrelina Maria Pinheiro. (Orientadora). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2015-105

GRASIELLY KARINE MARTINS DE SOUZA

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DA BLENDAS DE POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) (PHB)/QUITOSANA APÓS PROCESSOS DE ESTERILIZAÇÃO TÉRMICA OU RADIOLÍTICA

Linha de Pesquisa: Processos Químicos Industriais

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 05 de Março de 2015 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof^ª. Dr^ª. Glória Maria Vinhas/DEQ-UFPE

Prof^ª. Dr^ª. Andrelina Maria Pinheiro Santos/DEQ-UFPE

Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves/DEMEQ-UFPE

Prof^ª. Dr^ª. Yêda Medeiros Bastos de Almeida/DEQ-UFPE

DEDICATÓRIA

*À minha querida avó
Geni Soares Bezerra (in memoriam)*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pois dele provém toda a sabedoria.

Aos meus queridos pais e meu irmão pelo amor e incentivo, aos quais tenho muito respeito e admiração.

Às minhas orientadoras professora Glória Maria Vinhas e professora Andrelina Pinheiro pela orientação, amizade e dedicação na realização deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química pela oportunidade de desenvolver o trabalho.

Às professoras Celmy, coordenadora do PRH-28, e a professora Yêda pelo incentivo e amizade.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química pela ajuda e contribuição para meu aprendizado.

Aos meus amigos Rafaella, Thaisa, Nathália, Salim, David e Edmilson pelo incentivo e amizade.

A todos os alunos, em especial aos meus amigos do LMPC (Raquel, Anailda, Alceu, Magno, Tiago, Alianda, Suzani, Carlos, entre outros), e funcionários (Carla) do Departamento de Engenharia Química.

Ao Departamento de Energia Nuclear, em especial a André, pela irradiação das amostras.

Ao Laboratório de Combustíveis do Departamento de Engenharia Química pela realização da análise de infravermelho.

À Central Analítica, do Departamento de Química Fundamental, em especial a Eliete e Elaine, pela realização da microscopia eletrônica de varredura, ressonância magnética nuclear e análise termogravimétrica.

À PHB Industrial S/A pelo fornecimento do polímero PHB.

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP e à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao PRH 28, do Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.

À todos que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

RESUMO

A crescente utilização de produtos fabricados a partir de polímeros não-biodegradáveis, provenientes de rota petroquímica, como copos descartáveis, garrafas e sacolas plásticas, têm contribuído para o acúmulo de resíduos plásticos no planeta. Uma alternativa viável para solução deste problema é a utilização de polímeros biodegradáveis para produção destes produtos. Além disso, alguns polímeros biodegradáveis, como o poli(3-hidroxi-butarato) (PHB) e a quitosana, têm aplicações médico-hospitalares e alimentícias, por apresentarem propriedades, como atoxicidade e biocompatibilidade. No entanto, nestes setores há a necessidade da esterilização dos seus produtos. Portanto, o presente trabalho teve como principal objetivo a avaliação das propriedades morfológicas, mecânicas e térmicas de blendas de PHB/quitosana após processos de esterilização térmica ou radiolítica. As blendas foram preparadas pelo método *casting solution* (0,7% m/m de quitosana) e suas propriedades foram avaliadas a partir de diversas técnicas, como espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN-¹H), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaio de tração, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). Os filmes obtidos de PHB e PHB/quitosana apresentaram-se homogêneos e opacos, enquanto os filmes de quitosana ficaram homogêneos e transparentes. Através da análise por componentes principais dos espectros de infravermelho dos filmes de PHB puro, quitosana pura e das blendas PHB/quitosana foi possível observar a formação de dois agrupamentos distintos em relação às suas estruturas químicas. Além disso, também foram evidenciadas alterações nos espectros de infravermelho das blendas antes e após irradiação. No espectro de RMN-¹H não foi observada nenhuma nova estrutura com a adição da quitosana, nem após irradiação. Com base no MEV, foi possível observar na blenda a presença de grânulos, referentes à quitosana, dispersos na matriz de PHB. Também foi observado que após esterilização térmica, a blenda apresentou uma superfície rugosa, com a presença de grânulos e alguns vazios na matriz. Entretanto, após a esterilização radiolítica, os filmes apresentaram superfície lisa e homogênea. As propriedades mecânicas (tensão máxima, deformação específica e módulo de elasticidade) da blenda se mantiveram aproximadamente constantes após processo de esterilização térmica, não sendo comprometidas com a presença da quitosana. Porém após esterilização radiolítica as blendas se apresentaram quebradiças. A temperatura e entalpia de cristalização, a temperatura de fusão e o grau de cristalinidade das blendas não foram alteradas com a adição de quitosana, nem após esterilização térmica, porém para as doses de 50 e 75 kGy, houve uma redução no valor da entalpia de cristalização e no grau de cristalinidade da blenda. Provavelmente, a radiação- γ , nessas doses, comprometeu a região cristalina da blenda. O comportamento térmico da blenda, antes e após processos de esterilização térmica ou radiolítica, observado na curva de TGA foi semelhante ao do filme de PHB puro. As blendas não apresentaram atividade antimicrobiana, provavelmente devido ao baixo percentual de quitosana presente na blenda.

Palavras-chave: Poli(3-hidroxi-butarato) (PHB). Quitosana. Blendas poliméricas. Esterilização térmica. Esterilização radiolítica.

ABSTRACT

The increasing use of products made from non-biodegradable polymers, from petrochemical route, such as disposable cups, bottles and plastic bags, have contributed to the accumulation of plastic waste on the planet. An another viable way to this problem is the use of biodegradable polymers for producing these products. In addition, some biodegradable polymers such as poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and chitosan, have medical, hospital and food applications, due to their properties such as low toxicity and biocompatibility. However, in these areas there is the need for sterilization of their products. Therefore, this study has as main goal to evaluate the blends properties of PHB/chitosan after thermal or radiolytic sterilization processes. The blends were prepared by *casting solution* method (0,7% w/w of chitosan) and its properties were evaluated from several techniques, such as Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance (NMR-¹H), scanning electron microscopy (SEM), tensile testing, differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The films obtained PHB and PHB/chitosan were homogenous and opaque, while the chitosan films were homogeneous and transparent. Through the principal component analysis of the infrared spectra of the pure PHB films, pure chitosan and PHB/chitosan blends was observed the formation of two distinct groups in relation to their chemical structures. Besides that, differences in the infrared spectra of the blends before and after irradiation were also observed. There has been no new structure in the NMR-¹H spectrum with the addition of chitosan or after irradiation. Based on SEM, it was possible to observe the presence of granules in blends, referee to chitosan, disperses on PHB matrix. It is also realized that after thermal sterilization, the blend showed rough surface, with granules and some empties in the matrix. However, after radiolytic sterilization, the films showed a smooth and homogeneous surface. The mechanical properties (maximum tension, specific deformation and modulus of elasticity) of blend remained approximately constant after thermal sterilization process, and is not compromised by the presence of chitosan. Although, after radiolytic sterilization blends presented brittle. The crystallization temperature and enthalpy, melting temperature and degree of crystallinity of the blends were not changed with the addition of chitosan or after the thermal sterilization, but for the dose of 50 and 75 kGy, in which there is a reduction in the crystallization enthalpy value and the degree of crystallinity of the blend. Probably, the radiation- γ , in those doses compromised the crystal region of the blend. The thermal behavior of the blend before and after thermal or radiolytic sterilization processes observed in the TGA curve was similar to pure PHB film. The blends showed no antimicrobial activity, probably due to low percentage of chitosan present in blend.

Keywords: Poly(3-hydroxybutyrate) (PHB). Chitosan. Polymers blends. Thermal sterilization. Radiolytic sterilization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Classificação dos polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção.	21
Figura 2 -	Estrutura química do PHB.	22
Figura 3 -	Produção de PHB no interior de células bacterianas.	23
Figura 4 -	Ciclo de vida do PHB.	24
Figura 5 -	Estrutura química da quitosana.	25
Figura 6 -	Reação de desacetilação da quitina.	26
Figura 7 -	Formação do monômero na degradação térmica do PHB.	31
Figura 8 -	Formação do dímero na degradação térmica do PHB.	31
Figura 9 -	Formação do trímero na degradação térmica do PHB.	32
Figura 10 -	Decomposição secundária do ácido butanoico.	32
Figura 11 -	Curva de TGA da quitosana numa faixa de temperatura de 30 a 800°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.	33
Figura 12 -	Mecanismo de radiólise da quitosana.	35
Figura 13 -	Desenho esquemático para comparação entre o microscópio óptico e o microscópio eletrônico de varredura.	37
Figura 14 -	Ensaio de ruptura por tração.	39
Figura 15 -	Gráfico de tensão <i>versus</i> deformação para materiais poliméricos. LRT: Limite de Resistência na Ruptura.	39
Figura 16 -	Diagrama esquemático de espectrofotômetro de transformada de Fourier.	41
Figura 17 -	Distribuição espacial das duas primeiras PC's.	43

Figura 18 - Gráfico de escores da PC1 x PC2 referente às 18 amostras de óleos vegetais comerciais.	43
Figura 19 - Preparação da solução de PHB em agitador magnético (a), solução de PHB em homogeneizador Turratec TE-102 (b).	45
Figura 20 - Preparação da solução de quitosana.	46
Figura 21 - Microscópio Eletrônico de Varredura Shimadzu SS-550 Superscan.	47
Figura 22 - Máquina universal utilizada no ensaio mecânico (a), Imagem do filme a ser ensaiado (b).	49
Figura 23 - Termobalança Perkin Elmer, modelo STA 6000.	50
Figura 24 - Equipamento DSC 1 STAR ^o SYSTEM.	50
Figura 25 - Filmes de PHB/Quitosana em diferentes concentrações de quitosana, (a) 0,7 %; (b) 1,1 %; (c) 2,3 % e (d) 3,7 %.	51
Figura 26 - Filmes de PHB puro (a), de quitosana pura (b) e a blenda PHB/quitosana (c).	51
Figura 27 - Espectros de infravermelho dos filmes de PHB puro, ampliação do espectro na região entre 3100 e 2800 cm ⁻¹ .	52
Figura 28 - Espectros de infravermelho dos filmes de PHB puro, ampliação do espectro entre 1800 e 700 cm ⁻¹ .	52
Figura 29 - Espectros de infravermelho dos filmes de quitosana pura na região entre 4000 e 650 cm ⁻¹ .	53
Figura 30 - Espectros de infravermelho dos filmes de PHB puro (azul), PHB/quitosana (vermelho) e quitosana pura (verde) na região entre 4000 e 650 cm ⁻¹ .	54
Figura 31 - Espectros de infravermelho dos filmes de PHB puro, PHB/quitosana e quitosana pura, antes dos processos de esterilização, utilizados para realização da PCA.	55

Figura 32 - Gráfico de escores da PC1 x PC2 referente às 27 amostras de filmes (9 filmes de PHB puro, 10 filmes de PHB/quitosana e 8 filmes de quitosana pura).	56
Figura 33 - Espectros de infravermelho dos filmes de PHB/quitosana, antes e após processos de esterilização térmica ou radiolítica, utilizados para realização da PCA.	57
Figura 34 - Gráfico de escores da PC1 x PC2 referente as 21 amostras de filmes: 10 filmes de PHB/quitosana não esterilizado (PHB-QUI), 5 filmes de PHB/quitosana esterilizado a 25 kGy (PHB-Qui 25), 3 filmes de PHB/quitosana esterilizado a 50 kGy (PHB-Qui 50) e 3 filmes de PHB/quitosana esterilizado a 75 kGy (PHB-Qui 75).	57
Figura 35 - Gráfico de escores da PC1 x PC2 referente as 14 amostras de filmes: 10 filmes de PHB/quitosana não esterilizado (PHB-QUI), 4 filmes de PHB/quitosana esterilizado termicamente (PHB-QUI ET).	58
Figura 36 - Espectro de RMN- ¹ H do filme de PHB puro não-irradiado.	59
Figura 37 - Espectro de RMN- ¹ H do filme de PHB puro irradiado a 25 kGy.	60
Figura 38 - Espectro de RMN- ¹ H do filme de PHB puro irradiado a 50 kGy.	60
Figura 39 - Espectro de RMN- ¹ H do filme de PHB puro irradiado a 75kGy.	61
Figura 40 - Espectro de RMN- ¹ H da blenda PHB/quitosana não-irradiada.	62
Figura 41 - Espectro de RMN- ¹ H da blenda PHB/quitosana irradiada a 25 kGy.	62
Figura 42 - Espectro de RMN- ¹ H da blenda PHB/quitosana irradiada a 50 kGy.	63
Figura 43 - Espectro de RMN- ¹ H da blenda PHB/quitosana irradiada a 75 kGy.	63
Figura 44 - Espectro de RMN- ¹ H do filme de PHB puro após esterilização térmica.	64
Figura 45 - Micrografia dos filmes de PHB puro (a) e da blenda PHB/quitosana (b) com ampliação de 1000x.	65

Figura 46 -	Micrografia dos filmes de PHB/quitosana esterilizado termicamente (a) e a 25 kGy (b) com ampliação de 1000x.	65
Figura 47 -	Gráfico da tensão na força máxima x amostras dos filmes antes e após processo de esterilização térmica (ET).	66
Figura 48 -	Gráfico da deformação específica x amostras dos filmes antes e após processo de esterilização térmica (ET).	67
Figura 49 -	Gráfico do módulo de elasticidade x amostras dos filmes antes e após processo de esterilização térmica (ET).	67
Figura 50 -	Gráfico da tensão na força máxima x amostras dos filmes de quitosana pura não irradiada e irradiada.	68
Figura 51 -	Gráfico da deformação específica x amostras dos filmes de quitosana pura não irradiada e irradiada.	68
Figura 52 -	Gráfico do módulo de elasticidade x amostras dos filmes de quitosana pura não irradiada e irradiada.	69
Figura 53 -	Curvas de TGA para os filmes de PHB puro antes e após processos de esterilização térmica (ET) ou radiolítica.	71
Figura 54 -	Curvas de TGA para os filmes de quitosana pura antes e após processos de esterilização térmica (ET) ou radiolítica.	72
Figura 55 -	Curvas de TGA para as blendas PHB/quitosana antes e após processos de esterilização térmica (ET) ou radiolítica.	73
Figura 56 -	Ensaio da atividade antimicrobiana para o filme de quitosana pura.	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Comparação entre as propriedades físicas e mecânicas do PHB e PP.	23
Tabela 2 -	Degradação térmica do PHB em diversas temperaturas.	30
Tabela 3 -	Principais bandas do PHB.	53
Tabela 4 -	Principais bandas da quitosana.	54
Tabela 5 -	Parâmetros do DSC dos filmes de PHB puro e PHB/quitosana.	70
Tabela 6 -	Dados obtidos das curvas de TG das amostras de quitosana em estudo.	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM – American Society for Testing and Materials

Copersucar – Cooperativa dos produtores de cana-de-açúcar do estado de São Paulo

DEN – Departamento de Energia Nuclear

DSC – Calorimetria diferencial exploratória

E – Módulo de Elasticidade

EVA – etileno acetato de vinila

ET – Esterilização térmica

FTIR – Infravermelho com transformada de Fourier

HATR – Reflectância total atenuada

HFIP – 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol

ICB – Instituto de Ciências Biomédicas

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas

LRT – Limite de resistência na ruptura

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

PC – componente principal

PCA – Análise de componentes principais

PCL – Poli(ϵ -caprolactona)

PE – Polietileno

PHA – Polihidroxialcanoatos

PHB – Poli(3-hidroxiacetato)

PHBV – Poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato)

PLA – Poli(ácido lático)

PP – Polipropileno

PVA – Poli(vinil álcool)

PVC – Policloreto de vinila

RMN – Ressonância magnética nuclear

T_c – temperatura de cristalização

T_g – temperatura de transição vítrea

T_m – temperatura de fusão

TG – Termogravimetria

TGA – Análise termogravimétrica

USP – Universidade de São Paulo

X_c – grau de cristalinidade

ΔH_c – entalpia de cristalização

ε – Deformação

σ – Tensão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	BIOPOLÍMEROS, POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS E POLÍMEROS VERDES	21
2.1.1	<i>Polihidroxibutirato (PHB)</i>	22
2.1.2	<i>Quitosana</i>	25
2.2	BLENDAS POLIMÉRICAS	27
2.3	DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS	29
2.3.1	<i>Degradação térmica</i>	29
2.3.2	<i>Degradação por radiação de alta energia</i>	34
2.4	BIODEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS	36
2.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	37
2.5.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	37
2.5.2	<i>Ressonância Magnética Nuclear (RMN)</i>	38
2.5.3	<i>Ensaio mecânico</i>	38
2.5.4	<i>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	40
2.5.4.1	<i>Análise por componentes principais (PCA)</i>	41
2.5.5	<i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	44
2.5.6	<i>Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)</i>	44
3	METODOLOGIA	45
3.1	MATERIAIS	45
3.2	PREPARAÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS	45

3.2.1	<i>Filme de PHB puro</i>	45
3.2.2	<i>Filme de quitosana pura</i>	46
3.2.3	<i>Blenda de PHB/quitosana</i>	46
3.3	ESTERILIZAÇÃO TÉRMICA	46
3.4	ESTERILIZAÇÃO RADIOLÍTICA	47
3.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	47
3.5.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	47
3.5.2	<i>Ressonância Magnética Nuclear (RMN)</i>	48
3.5.3	<i>Ensaio mecânico</i>	48
3.5.4	<i>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	48
3.5.4.1	<i>Análise por componentes principais (PCA)</i>	49
3.5.5	<i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	49
3.5.6	<i>Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)</i>	49
3.6	ATIVIDADE ANTIMICROBIANA	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1	FILMES POLIMÉRICOS	51
4.2	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO MÉDIO	52
4.3	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN- ¹ H)	59
4.4	AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS BLENDS	64
4.4.1	<i>Propriedades morfológicas</i>	64
4.4.2	<i>Propriedades mecânicas</i>	66
4.4.3	<i>Propriedades térmicas</i>	69
4.4.3.1	<i>Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)</i>	69
4.4.3.2	<i>Termogravimetria (TG)</i>	70

4.5	ATIVIDADE ANTIMICROBIANA	73
5	CONCLUSÃO	75
	REFERÊNCIAS	77
	APÊNDICES	

1 INTRODUÇÃO

Os produtos fabricados a partir de materiais plásticos têm estado cada vez mais presentes no cotidiano das pessoas. Isso se deve a algumas propriedades desses materiais, como leveza, atoxicidade, durabilidade, baixo custo, capacidade de serem reciclados, de serem moldados e de substituir produtos feitos de metais, madeira, vidro, papel, entre outros. Além disso, apresentam uma variedade de aplicações, desde plásticos rígidos altamente cristalinos a polímeros dúcteis (FARIA; FRANCHETTI, 2010; WANG; WANG; LIU, 2015).

Em contrapartida, o crescente uso desses produtos e seu descarte incorreto têm provocado uma série de danos ao meio ambiente, uma vez que, os mesmos são produzidos a partir de polímeros sintéticos convencionais, bastante resistentes ao ataque de micro-organismos, e, portanto, levam mais tempo para se degradarem, contribuindo assim, para o aumento da quantidade de resíduos plásticos presentes no meio ambiente (CASARIN *et al.*, 2013).

Com a finalidade de minimizar o impacto ambiental causado pelo mau gerenciamento de resíduos plásticos, tem-se como principais alternativas: a incineração ou a reciclagem desses materiais, ou ainda, a substituição dos mesmos por polímeros biodegradáveis (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; ROSA; PANTANO FILHO, 2003).

A incineração consiste na queima dos resíduos plásticos em fornalhas. Durante esse processo uma grande quantidade de calor é liberada, podendo ser utilizada para produção de energia elétrica (ROES *et al.*, 2012). Entretanto, este processo não é um método recomendável, devido ao alto custo dos fornos de aquecimento e da liberação de gases poluentes (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

A reciclagem é uma maneira efetiva para resolver o problema da destinação incorreta dos resíduos plásticos, pois ela traz diversos benefícios, tais como: economia de matéria-prima e de energia, redução da quantidade de resíduos sólidos que vão para o processo de incineração e aterros sanitários e substituição parcial dos plásticos virgens produzidos a partir do refino do petróleo. A reciclagem de plásticos compreende quatro fases: coleta, separação, processamento e venda. A fase de separação é a etapa mais importante, pois diferentes plásticos, geralmente, não podem ser reciclados juntos devido à incompatibilidade química e a diferença dos seus pontos de

fusão e estabilidade térmica, o que pode prejudicar a qualidade dos plásticos reciclados. (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; WANG; WANG; LIU, 2015).

A utilização de produtos feitos de polímeros biodegradáveis também constitui uma alternativa viável, pois estes materiais são consumidos em semanas ou meses, sob condições favoráveis, pela ação de micro-organismos de ocorrência natural como bactérias, fungos e algas, resultando em dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), componentes celulares e outros produtos (ASTM, 2012; FRANCHETTI; MARCONATO, 2006). Os polímeros biodegradáveis podem ser provenientes de fontes naturais renováveis como milho, celulose, batata, cana de açúcar, ou serem sintetizados por bactérias como é o caso do poli(3-hidroxi-butirato) (PHB), ou ainda, podem ser derivados de fonte animal, como a quitosana que é produzida a partir da carapaça de alguns crustáceos e também está presente em alguns insetos, fungos, cogumelos e minhocas (CHODAK, 2008; FECHINE, 2013; PENICHE; ARGÜELES-MONAL; GOYCOOLEA, 2008).

Muitos pesquisadores vêm se dedicando ao estudo da modificação dos polímeros biodegradáveis para viabilizar o seu processamento e ampliar sua aplicabilidade. Para isso, blendas, compósitos e nanocompósitos estão sendo desenvolvidos com o objetivo de melhorar propriedades como processabilidade, resistência térmica e mecânica, propriedades reológicas, permeabilidade a gases e taxa de degradação (ABDELWAHAB *et al.*, 2012; FARIA; FRANCHETTI, 2010; GRANDE; PESSAN; CARVALHO, 2015; MALHEIROS *et al.*, 2010; MATET *et al.*, 2015).

Os polímeros biodegradáveis estão sendo cada vez mais utilizados em aplicações médico-hospitares ou alimentícias. Porém, esses setores necessitam que seus produtos estejam estéreis, assim tornar-se importante avaliar e relatar as possíveis degradações sofridas por estes materiais após processos de esterilização.

Por esse motivo, o objetivo geral desse trabalho foi ampliar os estudos dos polímeros biodegradáveis, avaliando a estabilidade térmica ou radiolítica da blenda PHB/quitosana destinadas para aplicações médico-hospitalares ou alimentícias. A escolha do PHB está relacionada com suas propriedades semelhantes ao polipropileno (PP), já a quitosana por ser um polímero que apresenta atividade antimicrobiana, biocompatibilidade e baixa toxicidade (CARVALHO *et al.*, 2011; CHODAK, 2008).

Portanto, os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Preparar filmes de PHB puro, quitosana pura e blendas PHB/quitosana via *solution casting*;
- Avaliar as propriedades dos filmes de PHB puro, quitosana pura e das blendas PHB/quitosana, antes e após esterilização térmica ou radiolítica, através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), ressonância magnética nuclear (RMN), ensaio mecânico, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC);
- Avaliar as alterações químicas das blendas, antes e após processos de esterilização térmica ou radiolítica, pela análise de componentes principais (PCA);
- Realizar ensaios de atividade antimicrobiana.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOPOLÍMEROS, POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS E POLÍMEROS VERDES

Os biopolímeros são polímeros produzidos a partir de fontes renováveis, como milho, cana de açúcar, celulose, quitina, entre outras. O grande interesse pelos biopolímeros está relacionado com alguns fatores ambientais, como por exemplo, o grande impacto ambiental causado pelo processo de extração e refino de petróleo para produção de polímeros sintéticos não biodegradáveis e a poluição ambiental (BRITO *et al.*, 2011).

Os polímeros biodegradáveis são aqueles em que pelo menos uma etapa do seu processo de degradação ocorre através do metabolismo de organismo de ocorrência natural, sob condições adequadas de umidade, temperatura e disponibilidade ou não de oxigênio. A biodegradação leva a fragmentação ou desintegração dos plásticos a resíduos não tóxicos ao meio ambiente. Os polímeros biodegradáveis podem ser oriundos tanto de fontes renováveis como de fontes fósseis (RHIM; PARK; HA, 2013). A Figura 1 ilustra um fluxograma classificando alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção.

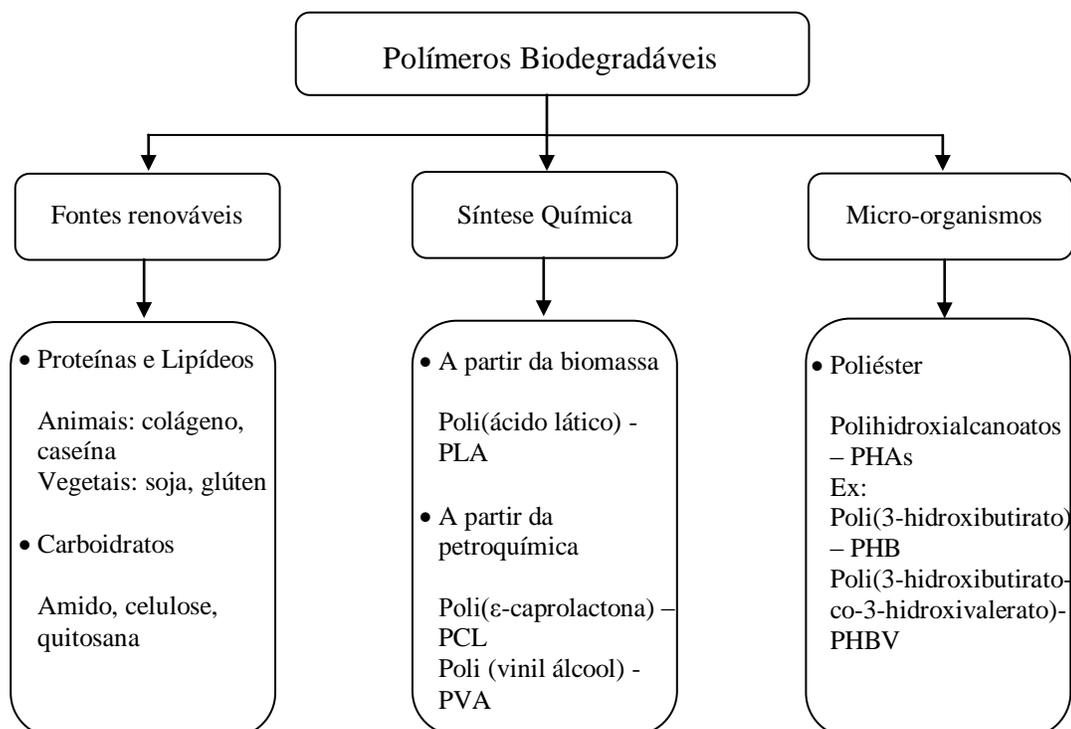


Figura 1 - Classificação dos polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção.

Fonte: Adaptado de Brito *et al.* (2011) e Rhim; Park; Ha (2013).

Polímeros verdes são os polímeros sintetizados a partir de fontes renováveis, mas que convencionalmente são sintetizados a partir de fontes fósseis. Logo, para diferenciar a fonte da matéria-prima da qual foi produzido o polímero, acrescenta-se ao nome deste a palavra verde, referindo-se ao polímero obtido a partir de fontes renováveis. O primeiro polietileno (PE) verde foi produzido no Brasil, a partir do etanol da cana de açúcar. O poli(cloreto de vinila) (PVC) verde também é produzido a partir do etanol da cana de açúcar. Porém, nem o PE verde nem o PVC verde são biodegradáveis, contudo são classificados como biopolímeros, pois são provenientes de fontes renováveis (BRITO *et al.*, 2011).

2.1.1 Polihidroxibutirato (PHB)

O PHB (Figura 2) é um homopolímero linear totalmente isotático obtido de fonte renovável. É um poliéster termoplástico duro e quebradiço, completamente biodegradável, biocompatível, altamente hidrofóbico e cristalino, apresenta alta temperatura de fusão e boa resistência a solventes orgânicos. É pouco permeável a O₂, H₂O e CO₂, característica que o torna bastante promissor no setor de embalagens de alimentos (MACHADO *et al.*, 2010).

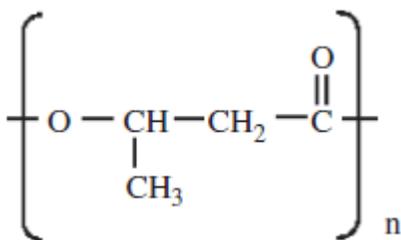


Figura 2 - Estrutura química do PHB.

Fonte: Santos *et al.* (2009)

Na Tabela 1 pode-se observar que o PHB possui algumas propriedades físicas e mecânicas semelhantes à do polipropileno (PP) de origem petroquímica, tais como temperatura de fusão e grau de cristalinidade (CHODAK, 2008).

Tabela 1 - Comparação entre as propriedades físicas e mecânicas do PHB e PP.

Propriedades físicas	PHB	PP
Temperatura de fusão (°C)	175	176
Temperatura de transição vítrea (°C)	5	- 10
Grau de cristalinidade (%)	55-80	50
Densidade (g/cm ³)	1,25	0,91
Módulo de Elasticidade (GPa)	3,5	1,5
Tensão máxima (MPa)	0	38
Deformação específica (%)	5	400

Fonte: Adaptado de Chodak (2008) e Machado *et al.* (2010)

A produção de PHB por via microbiana consiste na fermentação de açúcares (sacarose, glicose, etc.) presentes na cana de açúcar. Os micro-organismos alimentam-se desses açúcares e os transformam em grânulos intracelulares (Figura 3). Para as bactérias, esses grânulos (o plástico biodegradável) servem como armazenamento de energia. As etapas posteriores ao processo de produção são a extração e purificação do polímero acumulado no interior da célula bacteriana (COELHO; ALMEIDA; VINHAS, 2008). A quantidade do biopolímero no interior da célula bacteriana pode atingir até 90% do peso seco do micro-organismo (REDDY *et al.*, 2003).

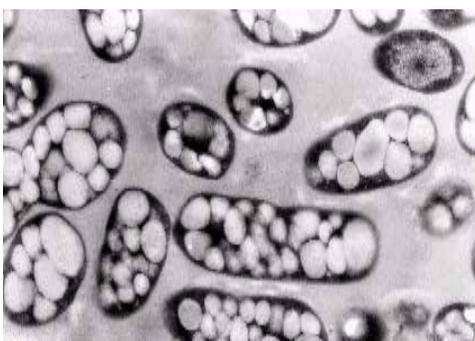


Figura 3 - Produção de PHB no interior de células bacterianas.

Fonte: Silva *et al.* (2007)

O ciclo de vida sustentável do PHB (Figura 4) se origina com a energia do sol, que possibilita a cana de açúcar realizar a fotossíntese (conversão de CO₂ e H₂O em açúcares,

estimulados pela luz solar). Depois, a cana de açúcar é processada e transformada em sacarose e fibra. Por sua vez, a sacarose é transformada no biopolímero via fermentação, utilizando, por exemplo, micro-organismos da espécie *Ralstonia eutropha* ou *Alcaligenes eutrophus*, e a fibra é utilizada como fonte de energia. Então, o biopolímero é extraído do interior das bactérias e transformado em diversos produtos plásticos. Quando esses produtos são descartados no meio ambiente são convertidos novamente em gás carbônico e água, concluindo o ciclo de vida sem causar impacto negativo ao meio ambiente (PHB INDUSTRIAL S.A., 2015).



Figura 4 - Ciclo de vida do PHB.

Fonte: Site da PHB Industrial SA

Diversos produtos podem ser feitos de PHB, como copos descartáveis, garrafas, canetas, potes para cosméticos e sacolas plásticas. O PHB possui excelente propriedade de barreira, o que possibilita sua aplicação em embalagens, principalmente para alimentos. Sua aplicação na medicina se deve as suas propriedades como biocompatibilidade, hidrofobicidade e propriedade piezoelétrica similar ao do osso humano, o que permite ser utilizado em próteses. Porém, seu uso é limitado a pequenos volumes, pois o mesmo é um material bastante frágil, de baixa deformabilidade, de rápida degradação térmica e de alto custo de produção em relação a outros plásticos. Apesar disso, o fato do PHB ser um polímero biodegradável o torna competitivo em relação aos plásticos convencionais de baixo custo e, por isso, tem despertado grande interesse entre os pesquisadores (CHODAK, 2008; PHB INDUSTRIAL, 2015).

A produção de PHB no Brasil iniciou-se com o desenvolvimento de um projeto cooperativo desenvolvido entre Copersucar (Cooperativa dos Produtores de Cana-de-açúcar do

Estado de São Paulo), o IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas) e pelo ICB (Instituto de Ciências Biomédicas da USP). Atualmente, a produção de PHB pela PHB Industrial S/A é a única produção industrial de PHB a partir da cana de açúcar e integrada em usina sucroalcooleira (CASARIN *et al.*, 2013).

2.1.2 Quitosana

A quitosana (Figura 5) é um polissacarídeo linear derivado da quitina, presente nos resíduos de crustáceos da indústria pesqueira e na parede celular de diversos fungos. A quitina é um dos materiais biológicos mais abundantes no mundo, e é depois da celulose e próxima a lignina, o polímero mais biosintetizado. A quitosana têm despertado grande interesse em várias áreas, como na medicina, farmácia, agricultura, indústria de alimentos, cosméticos, entre outros (PENICHE; ARGUELLES-MONAL; GOYCOOLEA, 2008; VAN DEN BROEK *et al.*, 2015). Isso se deve as propriedades desse biopolímero, como biocompatibilidade, bioatividade, biodegradabilidade, reatividade do grupo amino desacetilado, permeabilidade seletiva, ação polieletrônica, atividade antimicrobiana, capacidade para formar gel e filmes, habilidade de quelação e capacidade adsortiva (CARVALHO *et al.*, 2011).

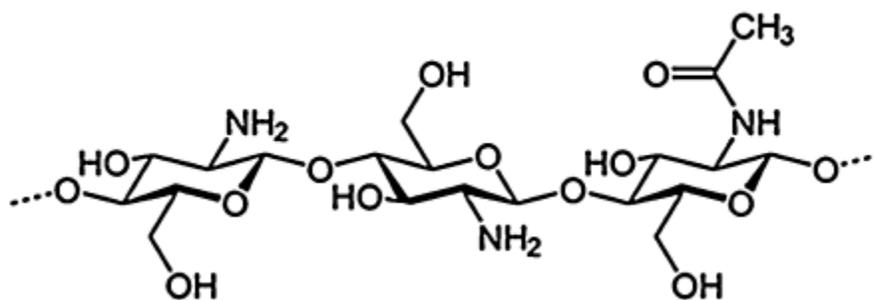


Figura 5 - Estrutura química da quitosana.

Fonte: Van den Broek *et al.* (2015)

A síntese da quitosana se dá através da reação de desacetilação da quitina em meio alcalino (Figura 6). Esta reação consiste na remoção dos grupos acetil (C₂H₃O) de modo a tornar o produto final solúvel em soluções de ácidos diluídos. Este processo não é fácil devido a natureza cristalina da quitina (CARVALHO *et al.*, 2011). Diferentes fatores, como concentração da base, tempo de reação, razão entre a quantidade de quitina e da base, temperatura, atmosfera, tipo da fonte de quitina, tamanho da partícula, entre outros, podem alterar o grau de desacetilação

da quitosana e, conseqüentemente, suas propriedades finais, tais como: pureza, viscosidade, peso molecular e estrutura poliamorfa (VAN DEN BROEK *et al.*, 2015). Segundo Damian e colaboradores (2005), uma das características mais importantes da quitosana é o grau de desacetilação que pode variar entre 70 e 90 %. Esta característica determina o conteúdo de grupos amínicos livres no polissacarídeo diferenciando-a da quitina.

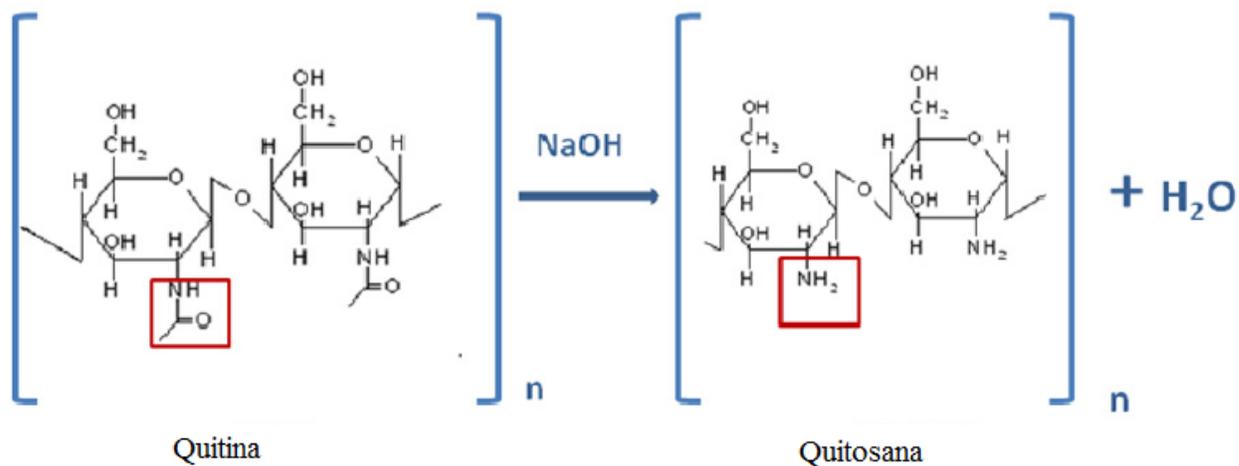


Figura 6 - Reação de desacetilação da quitina.

Fonte: Carvalho *et al.* (2011)

Alguns exemplos de possíveis aplicações da quitosana no setor médico-hospitalar são suturas cirúrgicas, fabricação de membranas para hemodiálise, fabricação de materiais ortopédicos e odontológicos, biomembranas artificiais para encapsulação de enzimas e remédios, cicatrização de feridas, pele artificial, entre outros. A quitosana, também, é utilizada na agricultura, como proteção para as plantas contra pragas e doenças, pois a mesma tem atividade fungicida. Além disso, filmes de quitosana têm sido usados para revestir frutas e vegetais e, assim, aumentar a vida de prateleira desses produtos. Os filmes de quitosana, também, apresentam baixa permeação a gases sendo apropriados para embalar alimentos (DAMIAN, *et al.*, 2005; MATET *et al.*, 2015; PENICHE; ARGUELLES-MONAL; GOYCOOLEA, 2008; VAN DEN BROEK *et al.*, 2015).

2.2 BLENDA POLIMÉRICAS

Blenda polimérica é a mistura física de dois ou mais polímeros formando um novo material com propriedades diferentes daqueles que os originaram. Uma blenda pode ser miscível ou imiscível. Ela é considerada miscível quando é possível misturar tão bem os polímeros a ponto de suas cadeias estarem intimamente em contato. Isso gera uma única fase com comportamento físico-químico intermediário ao comportamento de cada componente individualmente. Uma maneira experimental de comprovação da miscibilidade entre dois polímeros é a observância de apenas uma temperatura de transição vítrea (T_g), intermediária aos valores de cada polímero que originou a blenda. E, a blenda será imiscível quando houver a formação de duas ou mais fases (CANEVAROLO, 2006; DE PAOLI, 2008).

As principais propriedades que, geralmente, se deseja melhorar com o processo de mistura são: resistência ao impacto, resistência térmica, resistência química e o tempo de degradação. Entre os métodos mais empregados para obtenção de blendas estão a mistura mecânica no estado fundido e a solubilização dos polímeros em solvente comum (*solution casting*).

A mistura mecânica no estado fundido consiste na mistura de dois ou mais polímeros em temperaturas elevadas em uma extrusora. Esse método tem sido o mais utilizado comercialmente, devido à sua viabilidade econômica. A desvantagem desse método é que a alta temperatura pode degradar o material, resultando em um produto com propriedades mecânicas inferiores (ROSA; PANTANO FILHO, 2003).

As blendas por solução são obtidas através da preparação de soluções individuais de cada polímero em um solvente comum, com posterior mistura das soluções nas proporções desejadas. O aquecimento pode ser utilizado para aumentar o grau de solubilidade dos componentes individuais ou da mistura. A etapa mais importante é a evaporação do solvente, na qual ocorre a formação do filme. Esse tipo de blenda é de baixa produtividade e geralmente são desenvolvidas em laboratório (PASSADOR; PESSAN; RODOLFO JR., 2006).

Segundo ROA e colaboradores (2010), a preparação de blendas é uma alternativa importante para minimizar os custos de investimento no desenvolvimento de novos polímeros, visto que é possível a modificação de polímeros já existentes.

Muitos pesquisadores têm se dedicado ao estudo do desenvolvimento de blendas poliméricas, principalmente empregando polímeros biodegradáveis, como o PHB e a quitosana. Porém, o único trabalho encontrado na literatura que trata da formação de blendas de PHB/Quitosana via *solution casting* é o trabalho de Ikejima e Inoue (2000). Eles conseguiram produzir filmes homogêneos de PHB/quitina e PHB/quitosana utilizando um solvente comum, o 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP), e estudaram o comportamento cristalino e a biodegradabilidade destas blendas, entretanto o uso deste solvente torna esta rota inviável economicamente. Suas principais conclusões foram que as blendas apresentaram um comportamento cristalino e a temperatura de transição vítrea similares a do filme de PHB puro e a biodegradabilidade da quitina e da quitosana foram melhoradas com a mistura com o PHB, especialmente as blendas de PHB/quitosana.

Abdelwahab e colaboradores (2012) estudaram as propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas das blendas de PLA(75%)/PHB(25%) com o plastificante Lapol 108 em duas concentrações mássicas diferentes (5 e 7%). Os filmes de PLA/plastificante e do PHB/plastificante apresentaram-se miscíveis e homogêneos, enquanto as blendas PLA/PHB/plastificante apresentaram-se imiscíveis. Foi observado que a temperatura de transição vítrea (T_g) diminuiu com o aumento da quantidade de plastificante. A temperatura de fusão dos filmes de PLA e PHB não mudou com o aumento da concentração do plastificante, assim como a estabilidade térmica do PLA e do PHB não foi afetada. Já a deformação específica melhorou bastante de 7,2 para 14,4% para os filmes de PLA/plastificante, e de 7,1 para 15,5% para as blendas PLA/PHB/plastificante, porém para os filmes de PHB/plastificante não houve alterações.

Matet e colaboradores (2015) produziram blendas de polietileno/quitosana (2, 5 e 10%) e polietileno/EVA/quitosana (2, 5 e 10%) por processo de extrusão. Suas principais conclusões foram que as temperaturas de cristalização e fusão permaneceram constantes independentes da quantidade de quitosana. As propriedades mecânicas foram afetadas com a presença de quitosana, porém pequenas quantidades de quitosana (2%) não tiveram muito efeito sobre o módulo de elasticidade e deformação específica. A permeabilidade ao vapor d'água das blendas aumentou, enquanto a permeabilidade ao oxigênio permaneceu constante.

Grande, Pessan e Carvalho (2015) descreveram uma nova técnica para o processamento de uma blenda ternária de PLA, quitosana e PVA, na presença de glicerol (plastificante). O

processo consistia basicamente na dissolução de quitosana em PVA, seguida da dispersão desta blenda termoplástica na matriz de PLA no estado fundido. Este processo permitiu a produção de biofilmes de quitosana com polímeros insolúveis em água, sob condições de processamento convencionais utilizadas para materiais termoplásticos.

2.3 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

Segundo De Paoli (2008), um polímero sofre degradação quando sua propriedade de interesse é alterada por meio de reações químicas. As propriedades de interesse alteradas podem ser flexibilidade, resistência elétrica, aspecto visual, resistência mecânica, dureza, etc. A degradação pode ser causada por um processo de despolimerização, de oxidação, de reticulação ou de cisão de ligações químicas. Uma característica importante no estudo da degradação dos polímeros é o grau de cristalinidade (razão estequiométrica entre a fase cristalina e a fase amorfa do polímero, expressa em porcentagem) que afeta suas diversas propriedades finais, como transparência a luz, propriedade de barreira a gases e propriedades mecânicas de tração e de impacto.

Os polímeros destinados às aplicações médico-hospitalares ou alimentícias são esterilizados por radiação de alta energia ou por altas temperaturas, e após esterilização podem sofrer degradação, assim tornar-se importante relatar os principais estudos sobre o efeito da degradação térmica ou radiolítica do PHB e da quitosana.

2.3.1 Degradação térmica

Os polímeros têm temperaturas de utilização que variam entre 100 e 200 °C, isso acontece por causa da sua sensibilidade térmica. Seus átomos estão ligados por ligações covalentes cujas energias de dissociação estão na faixa de 300-850 kJ/mol. Se uma energia igual ou superior a energia de dissociação dessas ligações for fornecida, na forma de aquecimento deste material, em um determinado período de tempo, essas ligações poderão ser quebradas (DE PAOLI, 2008).

Uma das maiores desvantagens do PHB é a sua instabilidade térmica, acima de 170 °C ocorre diminuição de sua massa molecular, conforme Tabela 2. A temperatura de fusão do PHB (175 °C) é muito próxima da sua temperatura de degradação, logo têm-se dificuldades no seu processamento. Porém, a temperatura de fusão do PHB pode ser reduzida através de

modificações químicas e/ou físicas, como, por exemplo, introdução de outro componente na estrutura do PHB ou a mistura, na forma de blends, com outros polímeros (MACHADO *et al.*, 2010; MALINOVÁ; BROZEK, 2011).

Gonzalez e colaboradores (2005) estudaram a degradação térmica do PHB sob diferentes faixas de temperatura de pirólise e constataram que a composição e o rendimento dos produtos de degradação dependem da faixa de temperatura empregada. Na faixa de temperatura entre 170 e 220 °C, água é produzida como uma consequência da condensação da hidroxila e do grupo ácido originalmente presente, como grupo terminal da molécula do polímero. Quando o PHB é pirolisado entre 200 e 300°C, há a formação de monômeros, dímeros ou trímeros, apresentadas nas Figuras 7, 8 e 9. Finalmente, quando o PHB é pirolisado a 500°C, propeno e dióxido de carbono são os principais produtos formados, possivelmente devido à decomposição do ácido 2-butanóico (monômero), conforme ilustrado na Figura 10.

Tabela 2 - Degradação térmica do PHB em diversas temperaturas

Amostra	Aquecimento		Massa Molecular g/mol
	° C	Minutos	
PHB	180	10	97000
	200	10	29000
	220	10	4500

Fonte: Chodak (2008)

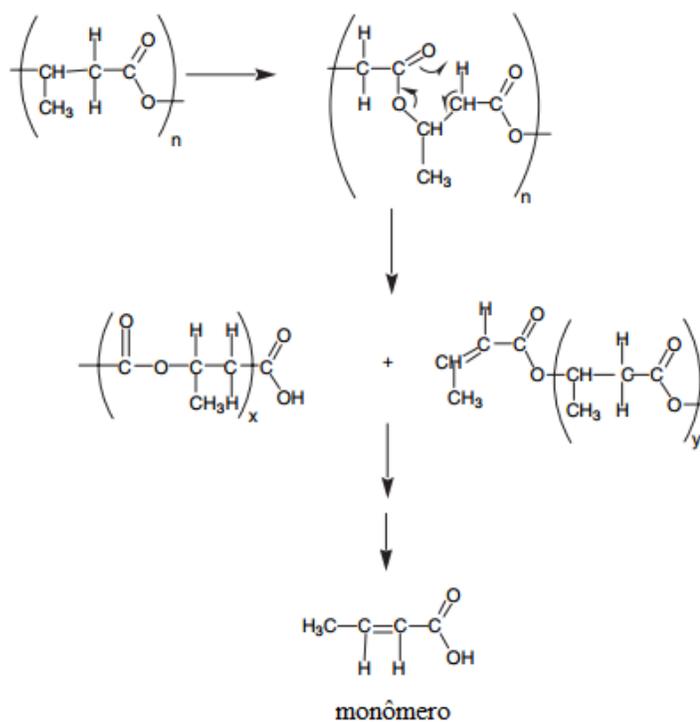


Figura 7 - Formação do monômero na degradação térmica do PHB.
 Fonte: Gonzalez *et al.* (2005)

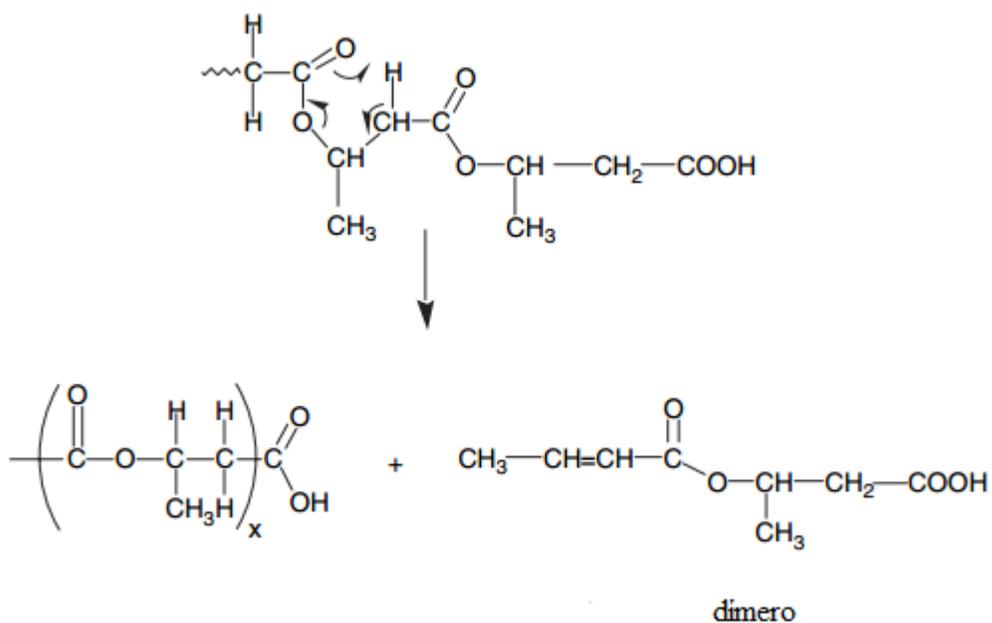


Figura 8 - Formação do dímero na degradação térmica do PHB.
 Fonte: Gonzalez *et al.* (2005)

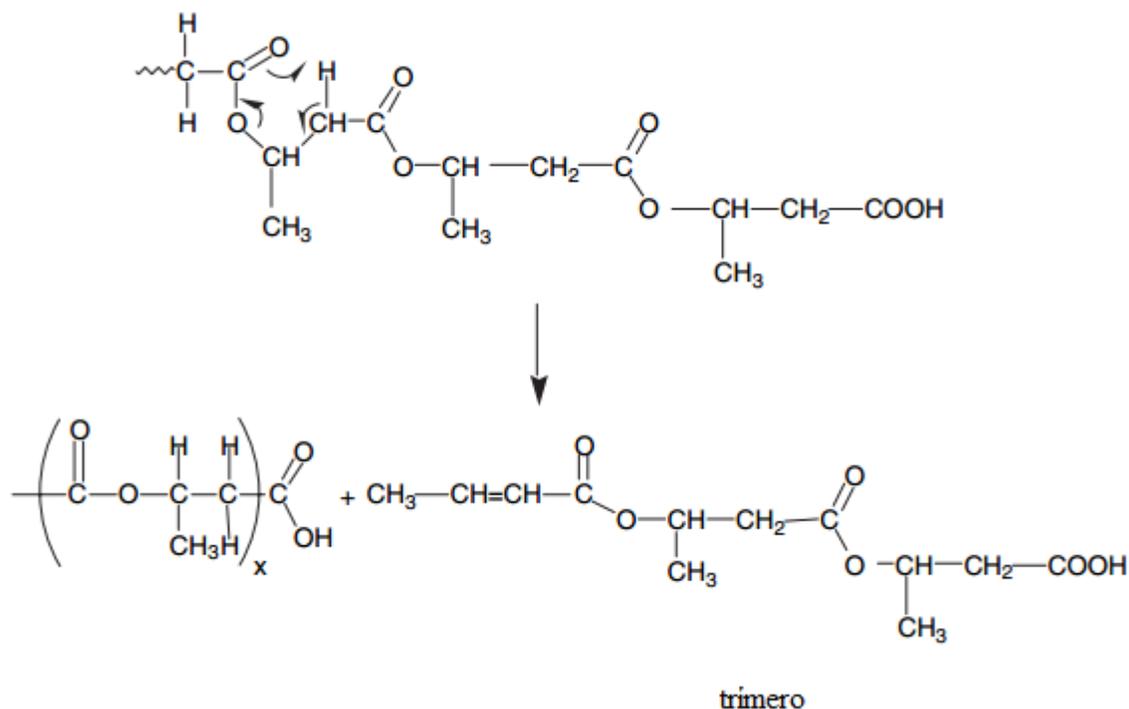


Figura 9 - Formação do trímtero na degradação térmica do PHB.

Fonte: Gonzalez *et al.* (2005)



Figura 10 - Decomposição secundária do ácido butanoico.

Fonte: Gonzalez *et al.* (2005)

Gonzalez e colaboradores (2005) determinaram a temperatura mínima de degradação térmica do PHB, utilizando diferentes níveis de resolução para as curvas de TG. Concluíram que a perda de massa inicia em 193°C, na maior resolução, enquanto que na menor resolução (TGA convencional), a degradação se inicia a 260°C. Foi observado também que a temperatura mínima para degradação do PHB é função de dois parâmetros: temperatura e tempo, pois se o PHB for mantido a temperaturas mais baixas por 30 min, sua temperatura de degradação diminui para 180°C.

Corazarri e colaboradores (2015) estudaram a degradação térmica da quitosana comercial (grau de desacetilação de 78%) através de uma técnica de caracterização avançada (o equipamento de TGA e DSC acoplado ao infravermelho e cromatógrafo a gás). Foi observado que na faixa de temperatura entre 30 e 150 °C, a perda de massa de 5% da amostra de quitosana estava associada à dessorção da água adsorvida na superfície do polímero. Na faixa entre 250 e 450 °C foi observado o processo principal de degradação envolvendo a liberação de H₂O, NH₃, CO, CO₂ e CH₃COOH, causando uma perda de massa de 54%. Por fim, houve a liberação de CH₄ na faixa de 450-750°C, provocando 9% de perda de massa. O material tratado a 800°C perdeu todos os grupos funcionais originalmente presentes (grupos amino e hidroxila) e também sua estrutura polissacarídica foi completamente desnaturada, restando apenas estruturas de grafite. (Figura 11).

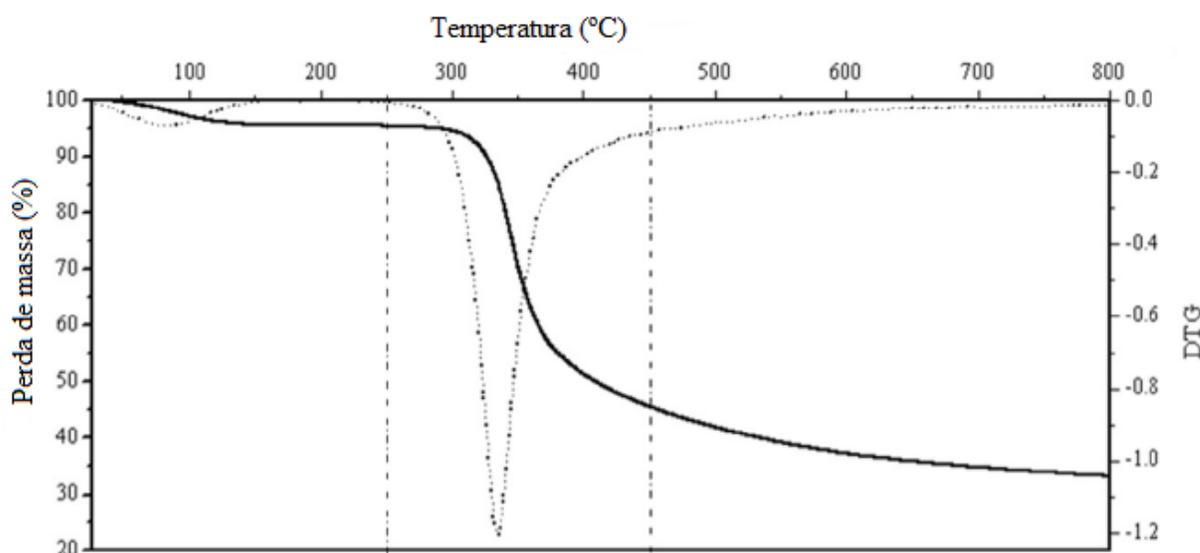


Figura 11 - Curva de TGA da quitosana numa faixa de temperatura de 30 a 800°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

Fonte: Corazarri *et al.* (2015)

Corazarri e colaboradores (2015) concluíram, a partir dos resultados da cromatografia gasosa, que a pirazina é o produto mais importante da pirólise da quitosana. Esta foi detectada junto com outros compostos heteroaromáticos como piridina, pirrol e furano. Depois da α -desacetilação da glucosamina, evidenciada pela perda de ácido acético, a reação de α -amino carbonilas produziram pirazinas e piridinas, através de intermediários imina. Por outro lado, anéis furanos derivaram da desidratação de polihidroxipirazinas, produtos da dimerização da glucosamina. Ambos processos envolvem a liberação de água, enquanto a amônia foi liberada

como uma consequência da formação de furanos. Este resultado indicou que o grupo amino na estrutura glucosamina pode ser liberado de duas maneiras: via liberação da amônia e via formação de anéis heteroaromáticos.

2.3.2 Degradação por radiação de alta energia

Radiação de alta energia é todo tipo de radiação eletromagnética com energia quântica ou cinética muito superior a energia de dissociação das ligações químicas. São exemplos de radiação de alta energia: a radiação- γ e os raios-X. Este tipo de radiação é bastante utilizada em esterilização de embalagens de alimentos, esterilização de equipamentos médicos e implantes, na cura de plásticos e vulcanização da borracha. As fontes naturais e artificiais mais comuns de radiação de alta energia são: Sol, ^{60}Co , ^{137}Cs , raios-X, feixes de elétrons rápidos, feixes de nêutrons e núcleos leves a pesados. A radiação de alta energia tem um alto poder de penetração e a absorção ocorre por interação da radiação com o núcleo dos átomos e as nuvens eletrônicas. No caso dos polímeros, a interação com o núcleo pode ser desprezada, pois o material consiste de núcleos leves. Portanto, a interação ocorrerá com os elétrons através de três efeitos principais: efeito foto-elétrico, efeito Compton e formação de pares iônicos. Cada um dependerá da energia de radiação incidente, número atômico do núcleo envolvido e da densidade de elétrons do sistema irradiado (DE PAOLI, 2008).

Santos e colaboradores (2009) estudaram a estabilização radiolítica de filmes de PHB com o aditivo E (antioxidante secundário). O aditivo promoveu uma proteção a radiação de 82,6% e uma redução significativa de 8,6 para 1,5 cisões/100 eV na faixa de 0-35 kGy. Foi observado que a radiação- γ mudou o comportamento biodegradável de filmes de PHB, pois o processo de irradiação promoveu a degradação molecular facilitando o ataque enzimático. O PHB quando exposto sofreu a cisão da cadeia principal, o que resultou na perda de massa e liberação de gases, como monóxido de carbono e dióxido de carbono. Não houve diferença significativa no processo de biodegradação de filmes irradiados a 25 e 50 kGy. Por fim, a utilização de aditivos no sistema polimérico não causou alterações relevantes na cristalinidade do PHB.

Gryczka e colaboradores (2009) estudaram o mecanismo de degradação radiolítica da quitosana na faixa de 0-300 kGy sob vácuo. De acordo com eles, a radiação ionizante pode induzir a quebra da cadeia da quitosana, a abertura de anéis, a formação de ligações cruzadas e/ou

radicais livres, levando a mudanças químicas irreversíveis. O mecanismo de degradação radiolítica sob vácuo da quitosana proposto por Gryczka e colaboradores (2009) é mostrado na Figura 12. As unidades de cetona, aldeído e carboxilas na estrutura do carboidrato irradiado são formados principalmente como consequência da instabilidade térmica dos radicais livres, centrados na posição C₁, C₄ e C₅ no anel piranose. Estas espécies sofrem cisão em temperaturas abaixo da temperatura ambiente, com abertura do anel (radical C₅) e cisão da cadeia (radicais C₁ e C₄), gerando radicais secundários reativos e carbonilas. A subsequente reação de abstração de hidrogênio favoreceu o fechamento próximo aos centros reativos causando a formação do radical final estável α -carbonila. Quando aplicado a radiólise da quitosana, este mecanismo leva a formação das espécies A, B, C e D (Figura 12).

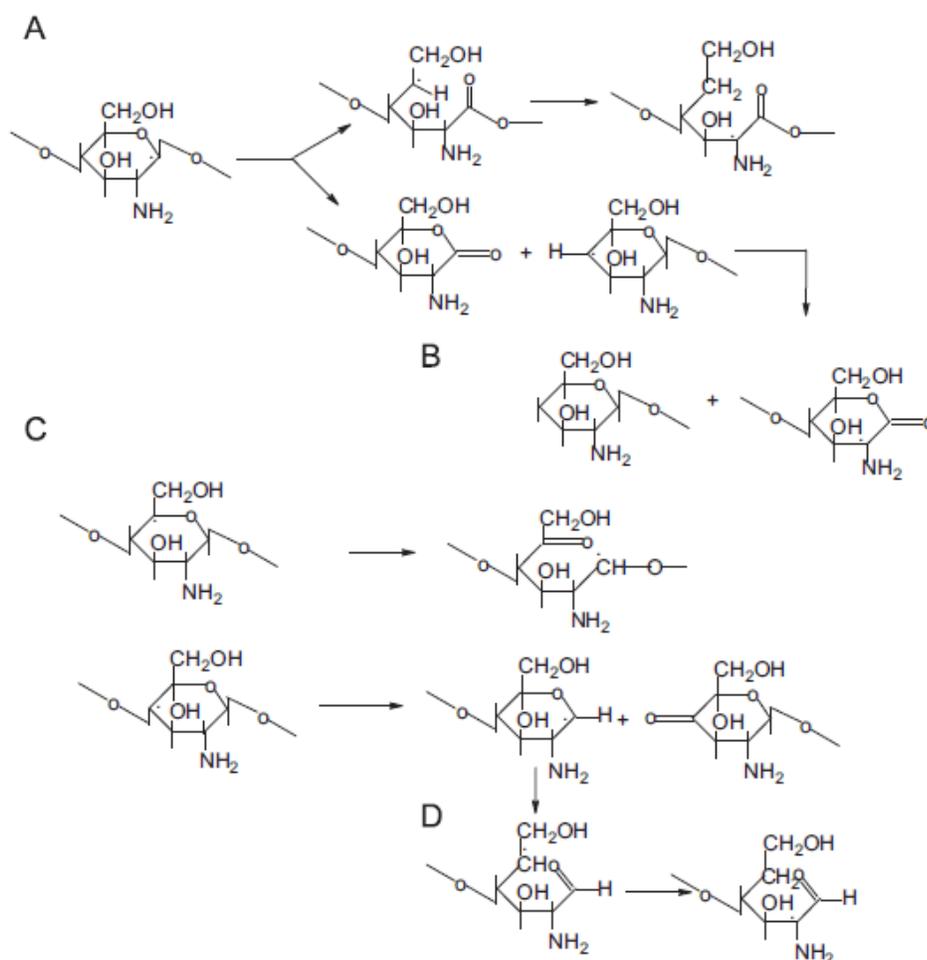


Figura 12 - Mecanismo de radiólise da quitosana.

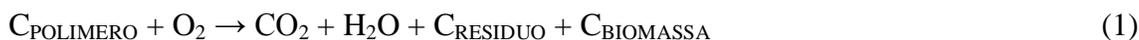
Fonte: Gryczka e colaboradores (2009)

Segundo Gryczka e colaboradores (2009), na irradiação na presença de O₂ foi identificada a formação de radicais nitroxila estáveis. Esta detecção é uma prova do envolvimento do grupo amino no mecanismo de radiólise. A preocupação seria com a toxicidade desses radicais, porém como o mesmo foi detectado em baixas concentrações, este risco pode ser desconsiderado.

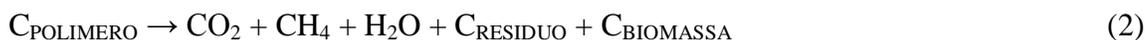
2.4 BIODEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

Por serem considerados polímeros biodegradáveis, o PHB e a quitosana podem ser degradados por ação de um conjunto de microrganismos (bactérias, fungos, algas) que possuem enzimas adequadas para quebrar algumas das ligações químicas da cadeia principal dos polímeros, sob condições favoráveis de temperatura, umidade, pH e disponibilidade ou não de oxigênio (BRITO *et al.*, 2011). A biodegradação, de uma forma geral, pode ocorrer tanto na presença como na ausência de oxigênio (Esquema 1 e 2).

Biodegradação aeróbia:



Biodegradação anaeróbia:



Os métodos de avaliação da biodegradação são basicamente baseados no monitoramento do crescimento microbiano, no consumo de substrato (polímero), na liberação de CO₂ e nas mudanças das propriedades do polímero. Segundo Rosa e Pantano Filho (2003), alguns desses métodos são:

- Exposição de plásticos a ambientes compostos simuladamente;
- Degradação *in situ* dos plásticos;
- Degradação dos plásticos em um ambiente simulado de aterro;
- Determinação da biodegradação aeróbia dos plásticos (Teste de Sturm);
- Determinação da biodegradação anaeróbia dos plásticos;
- Exposição dos plásticos a um ambiente simulado de solo;
- Determinação da degradação dos plásticos por micro-organismos.

2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons em um microscópio óptico convencional (Figura 13). Os aparelhos modernos permitem aumentos de 300.000 vezes ou mais, para a maior parte de materiais sólidos e informam rapidamente sobre a morfologia e a identificação de elementos químicos desta amostra. O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura consiste no bombardeamento de elétrons de pequeno diâmetro, para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe de varredura interage com a região da amostra até certa profundidade, gerando os sinais que são detectados por elétrons retroespalhados ou por elétrons secundários, e utilizados para a formação da imagem. Os elétrons secundários são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução e pelo fornecimento de imagens topográficas da superfície da amostra. Enquanto que os elétrons retroespalhados são os responsáveis pela imagem característica de variação de composição (CANEVAROLO JR., 2004; DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

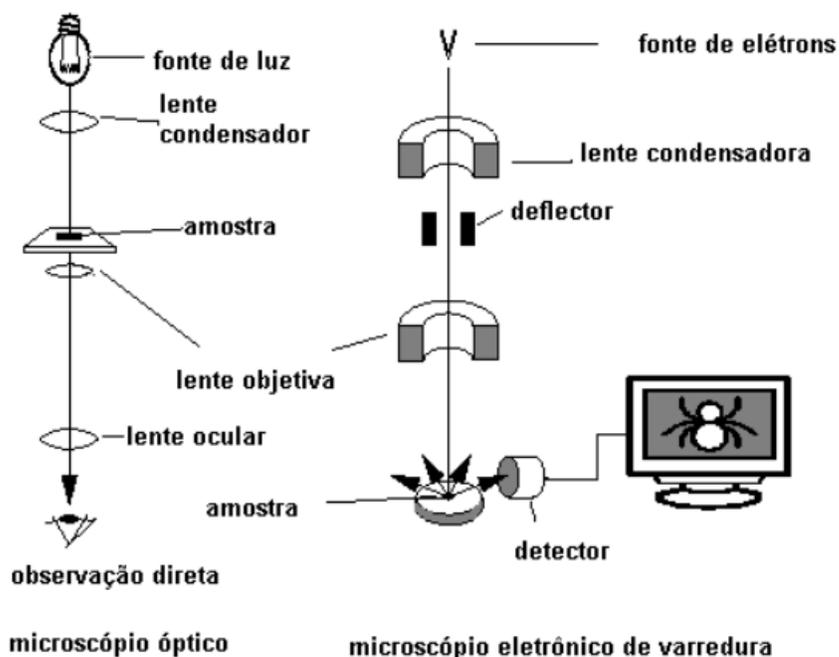


Figura 13 - Desenho esquemático para comparação entre o microscópio óptico e o microscópio eletrônico de varredura.

Fonte: Dedavid; Gomes; Machado (2007).

2.5.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

O desenvolvimento de novos polímeros ou novos usos para os polímeros existentes tem gerado a necessidade de se adotar técnicas capazes de fornecer informações, qualitativas e quantitativas, sobre a microestrutura dos materiais. Estas informações podem ser utilizadas para o controle de qualidade durante a manufatura do polímero, para estabelecer correlações de estrutura-propriedades ou para obter dados sobre o mecanismo de polimerização ou do processo de modificação do polímero. De acordo com Canevarolo Jr. (2004), de todas as técnicas existentes hoje para o estudo da microestrutura dos polímeros, a espectroscopia de RMN de alta resolução é a mais versátil, a mais confiável e, geralmente, a mais aplicável. Os últimos desenvolvimentos da técnica já permitem realizar estudos de polímeros tanto em solução, como em gel ou no estado sólido.

A condição principal para absorção de energia pelo efeito de RMN é de que os núcleos tenham momentos magnéticos diferentes de zero. O núcleo mais utilizado na Espectroscopia de RMN é o núcleo de hidrogênio (^1H). A medida da absorção de radiação eletromagnética ocorre na região de radiofrequência (4 a 900 MHz). A técnica de RMN é utilizada principalmente para identificação de compostos, análise quantitativa de grupos funcionais orgânicos, análise de misturas multicomponentes e análise elementar (CANEVAROLO JR., 2004).

2.5.3 Ensaio Mecânico

As propriedades mecânicas dos materiais poliméricos são de grande importância e interesse científico e tecnológico, devido aos requisitos que os polímeros devem atender na maior parte de suas aplicações. Valores de propriedades mecânicas tais como resistência à tensão, módulo de elasticidade, alongamento, entre outros, podem servir como base de comparação do desempenho mecânico de diferentes polímeros.

A Figura 14 ilustra o ensaio de ruptura por tração. Neste teste simples, a carga necessária para produzir um determinado alongamento é monitorada, enquanto o corpo de prova é tracionado a uma velocidade constante. Uma curva de carga *versus* alongamento é o resultado imediato desse tipo de teste. Um resultado mais geral sobre as características do material é obtido transformando os dados da curva, carga *versus* alongamento, em um gráfico, tensão *versus* deformação.

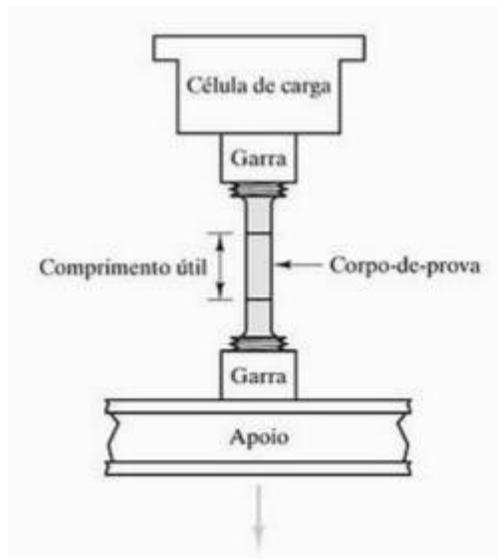


Figura 14 - Ensaio de ruptura por tração.

Fonte: Shackelford (2013)

Os comportamentos típicos do gráfico, tensão *versus* deformação dos polímeros são mostrados na Figura 15, onde a curva (A) representa o comportamento de polímeros frágeis, que apresentam ruptura na região elástica; a curva (B) caracteriza uma região inicial elástica, seguida por escoamento e por uma região de deformação plástica até atingir a ruptura; a curva (C) é totalmente elástica, típica das borrachas e é característica da classe dos elastômeros.

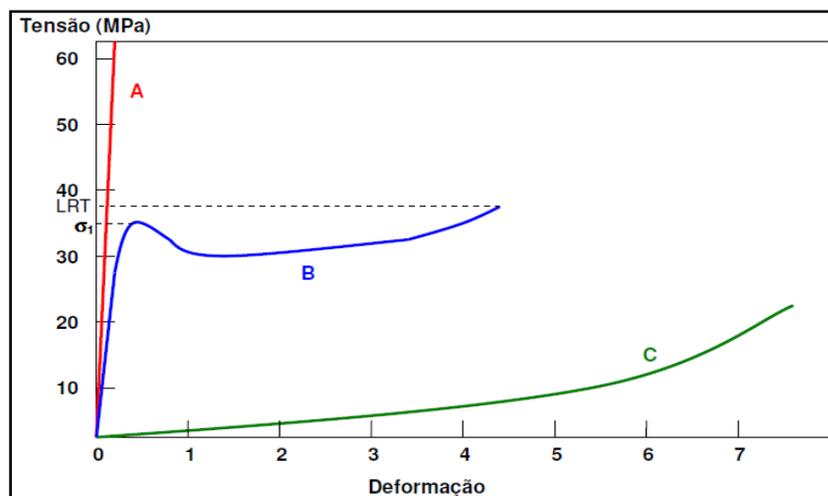


Figura 15 - Gráfico de tensão *versus* deformação para materiais poliméricos. LRT: Limite de Resistência na Ruptura.

Fonte: Callister (2009)

O grau de deformação do polímero depende da magnitude da tensão imposta. A Tensão (σ) é definida pela Equação 1.

$$\sigma = F / A_0 \quad (1)$$

Em que:

- F é a força aplicada (N);
- A_0 é área da seção transversal (m^2).

A Deformação (ε) é definida de acordo com a Equação 2.

$$\varepsilon = [(l_i - l_0) / l_0] = \Delta l / l_0 \quad (2)$$

Na qual:

- l_0 é o comprimento inicial (mm);
- l_i é o comprimento útil (mm).

A tensão e a deformação são proporcionais entre si através da Equação 3.

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (3)$$

Esta equação é conhecida como a lei de Hooke e a constante de proporcionalidade E (MPa) é o módulo de elasticidade de Young. Este módulo é uma medida da rigidez ou uma resistência do material à deformação elástica. Quanto maior o módulo, tanto mais rígido é o material, ou menor é a deformação elástica que resulta da aplicação de uma dada tensão (SHACKELFORD, 2013).

2.5.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A FTIR é uma técnica que permite a análise qualitativa de compostos orgânicos, pois as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibrações específicas, provocando o aparecimento de bandas no espectro do infravermelho, que também são influenciadas pela presença de grupos funcionais próximos. Um espectro de infravermelho atua como uma impressão digital de uma dada amostra. A espectroscopia FTIR também permite uma análise quantitativa, pois as intensidades de absorção das bandas no espectro são proporcionais à concentração (SOUZA; POPPI, 2012).

O princípio de funcionamento desta análise está ilustrado na Figura 16 e consiste na energia da fonte de infravermelho, que atravessa um divisor de feixes (um espelho que está posicionado em um ângulo de 45° em relação à radiação que entra), separando-a em dois feixes perpendiculares: um segue na direção original e o outro é desviado por um ângulo de 90° . O feixe desviado vai para o espelho fixo e é refletido de volta para o divisor de feixes. O feixe que não sofreu desvio vai para um espelho móvel e também é refletido de volta para o divisor de feixes, porém o movimento do espelho faz variar a trajetória do segundo feixe. Quando os dois feixes se encontram no divisor de feixes, esses se recombinaem e causam interferências, tanto construtivas como destrutivas. O feixe combinado atravessa a amostra e dá origem ao interferograma. O computador compara o interferograma modificado com o interferograma padrão produzido por um feixe de laser de referência. O interferograma final está no domínio tempo, então o computador realiza um processo matemático chamado transformada de Fourier, a fim de extrair as frequências individuais que foram absorvidas e reconstruir o gráfico conhecido como espectro infravermelho (PAVIA *et al.*, 2010).

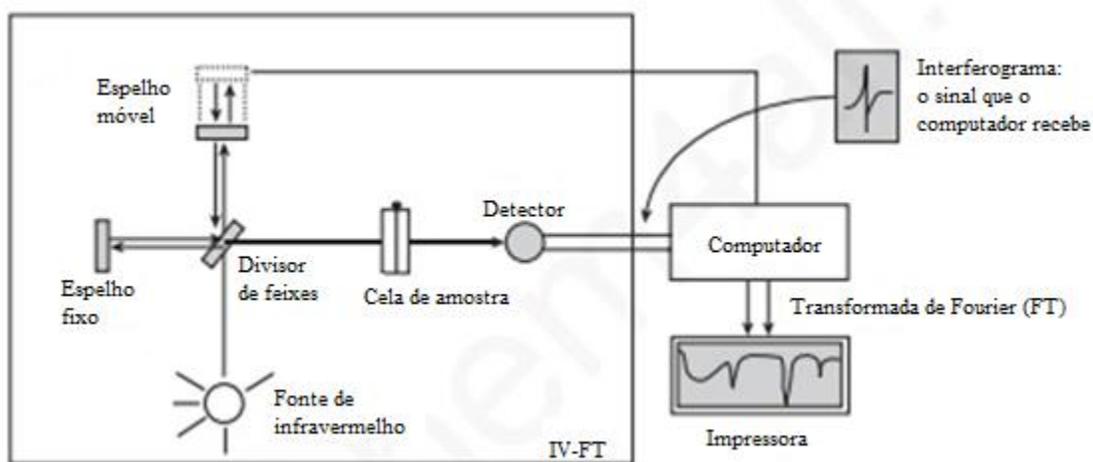


Figura 16 - Diagrama esquemático de espectrofotômetro de transformada de Fourier.
Fonte: Pavia *et al.* (2010)

2.5.4.1 Análise por componentes principais (PCA)

Muitas vezes, fazer uma análise minuciosa das possíveis alterações químicas de uma determinada amostra, utilizando os espectros de infravermelho é um procedimento bastante complexo, devido, principalmente, as diferentes bandas vibracionais de cada amostra. Para isso, é comumente utilizada a análise por componentes principais (PCA), que é uma técnica

quimiométrica de reconhecimento de padrões, ou seja, que utiliza ferramentas matemáticas e estatísticas para explorar os resultados obtidos por meio de análises químicas.

Através da redução de dimensões, a PCA permite detectar padrões ou agrupamento de amostras com características semelhantes, estabelecer quais variáveis são correlacionadas ou redundantes e observar amostras anômalas. A redução da dimensão do espaço de parâmetros é realizada através da transformação da variável original, representando-a em novos eixos, denominados componentes principais (PC) (FONSECA; ALMEIDA; VINHAS, 2014).

Segundo Souza e Poppi (2012), os métodos de análise exploratória não supervisionados, como a PCA, permitem a interpretação multivariada de conjuntos de dados complexos por meio de gráficos bi- ou tridimensionais. Neste método, a separação de classes acontece sem a necessidade de informações iniciais sobre a natureza das amostras e o objetivo é identificar agrupamentos naturais entre as amostras.

Matematicamente, na PCA, a matriz X das variáveis originais é decomposta em um produto de duas matrizes, denominadas escores (T) e pesos (P), mais uma matriz de erros (E), como mostrado na equação 4:

$$X = TP^T + E \quad (4)$$

Os escores representam as coordenadas das amostras no sistema de eixos formados pelos componentes principais e determinam as similaridades entre as amostras. Cada componente principal é constituído pela combinação linear das variáveis originais e os coeficientes da combinação são denominados pesos. Os pesos representam o quanto cada variável original contribui para determinada PC. A primeira componente principal (PC1) é traçada no sentido de maior variação no conjunto de dados, a segunda (PC2) é traçada ortogonalmente à primeira, com a finalidade de descrever a maior porcentagem da variação não explicada pela PC1 (Figura 17). Através da análise conjunta do gráfico de escores e pesos, é possível verificar quais variáveis são responsáveis pelas diferenças observadas entre as amostras (SOUZA; POPPI, 2012).

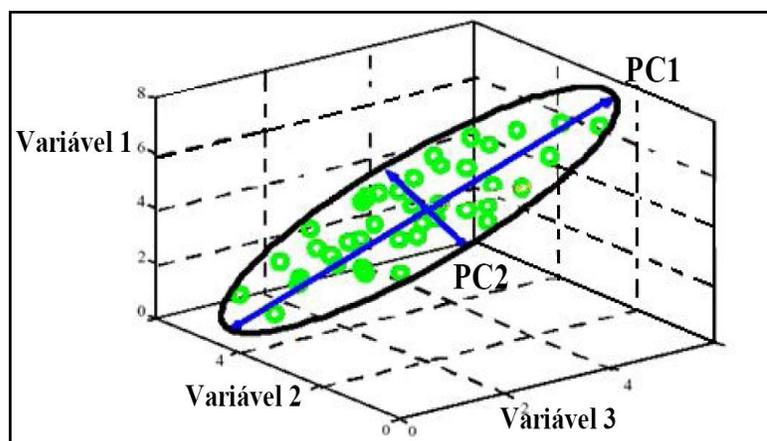


Figura 17 – Distribuição espacial das duas primeiras PC's.
Fonte: Oliveira (2008)

A análise exploratória através da PCA está sendo largamente empregada no meio acadêmico e na indústria. Souza e Poppi (2012) analisaram três tipos de óleos vegetais comestíveis comerciais (azeite, canola e soja) através da PCA. A partir do gráfico de escores da PC1 x PC2 (Figura 18), os pesquisadores observaram a formação de três agrupamentos distintos. Do ponto de vista químico, estas diferenças estão relacionadas com a porcentagem de ácidos graxos saturados e insaturados presentes nestes óleos.

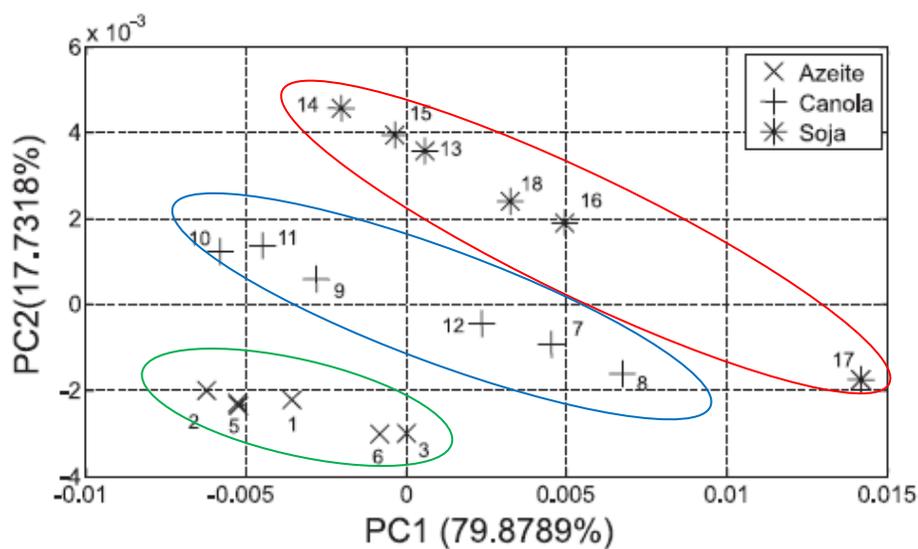


Figura 18 – Gráfico de escores da PC1 x PC2 referente às 18 amostras de óleos vegetais comerciais.

Fonte: Adaptado de Souza e Poppi (2012)

2.5.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria consiste no monitoramento da variação de massa de uma amostra, em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a mesma é submetida a uma variação controlada de temperatura sob uma atmosfera especificada. Esta atmosfera é de grande importância para a análise, pois a degradação de um polímero é fortemente afetada pelo meio em que ela ocorre.

As variáveis controladas nessa análise são taxa de aquecimento, atmosfera do forno, composição e massa da amostra. A taxa de aquecimento não deve ser muito alta e o material do porta-amostra não deve reagir com a amostra, além de permitir a liberação de gases formados na degradação da amostra.

2.5.6 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A calorimetria diferencial exploratória mede a diferença na taxa de fluxo de calor entre a amostra e uma amostra referência, enquanto estão sendo submetidas a uma variação de temperatura controlada. As medidas de DSC fornecem informações de efeito térmico, como temperatura e entalpia de fusão, temperatura de transição vítrea, temperatura e entalpia de cristalização, além de permitir o cálculo do grau de cristalinidade do polímero (HÖHNE; HEMMINGER; FLAMMERSHEIM, 2010).

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS

O PHB utilizado foi fornecido pela PHB Industrial S/A e a quitosana comercial de médio peso molecular utilizada foi da marca Sigma-Aldrich. O clorofórmio e o ácido acético utilizados foram da marca Vetec e Quimex, respectivamente.

3.2 PREPARAÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS

Os filmes foram obtidos utilizando a técnica *solution casting*. Foram realizados estudos preliminares para avaliar a qualidade dos filmes (transparência, uniformidade, coloração) obtidos por esta técnica.

3.2.1 Filme de PHB puro

O PHB foi peneirado e a granulometria utilizada variou de 50 a 100 mesh. A solução de PHB foi obtida dissolvendo-se 1,3 g do polímero em 50 mL de clorofórmio, num béquer de 250 mL (Figura 19a). A solução foi agitada por 3 horas em agitador magnético a 60 °C. Após agitação, a solução foi deixada em repouso por 48 horas para que o PHB intumescesse. Após o tempo de 48 horas, a solução de PHB foi agitada em homogeneizador Turratec TE-102 por 15 minutos (Figura 19b) e filtrada utilizando chumaço de algodão para retirar possíveis impurezas da solução. Após a filtração, a solução foi vertida em placa de petri (20 cm de diâmetro) e os filmes foram secos a aproximadamente 30 °C.



(a)



(b)

Figura 19 - Preparação da solução de PHB em agitador magnético (a), solução de PHB em homogeneizador Turratec TE-102 (b).

Fonte: Autor

3.2.2 Filme de quitosana pura

Em um Erlenmeyer de 250 mL foram adicionados 1,0 g de quitosana e 100 mL de solução de ácido acético (0,5% v/v). A solução foi agitada em agitador magnético, a temperatura ambiente (~25 °C) até completa solubilização (Figura 20). A solução foi vertida em placa de petri e os filmes foram secos em estufa a aproximadamente 40°C.



Figura 20 - Preparação da solução de quitosana.

Fonte: Autor

3.2.3 Blenda PHB/quitosana

Foi realizado um estudo preliminar do percentual de quitosana na blenda (0,7; 1,1; 2,3 e 3,7 %). Após os ensaios realizados, fixou-se a concentração de 0,7 % (m/m) de quitosana. As soluções de PHB e quitosana foram preparadas separadamente como descritas nos itens anteriores. Após completa solubilização, as soluções foram misturadas nas proporções desejadas. A solução resultante foi agitada por 15 minutos em homogeneizador Turrtec TE-102 e a solução final foi vertida em placa de petri. Os filmes foram secos a aproximadamente 30 °C.

3.3 ESTERILIZAÇÃO TÉRMICA

Os filmes de PHB puro, de quitosana pura e as blendas de PHB/quitosana foram submetidos à esterilização térmica em autoclave modelo 415 Fanem. O processo consistiu na obtenção de vapor a temperatura de 121 °C, sob pressão de 1 atm. Nestas condições, os filmes foram mantidos por 15 minutos. Após o tempo de esterilização, os filmes foram resfriados.

3.4 ESTERILIZAÇÃO RADIOLÍTICA

Os filmes de PHB puro, quitosana pura e as blendas de PHB/quitosana foram irradiados à temperatura ambiente nas doses de 25, 50 e 75 kGy. A irradiação foi realizada com raios gama provenientes de uma fonte ^{60}Co em equipamento “Gammacell”, modelo GC 220, pertencente ao Departamento de Energia Nuclear (DEN) da Universidade Federal de Pernambuco.

3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.5.1 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

Os filmes de PHB puro e as blendas de PHB/Quitosana foram analisados em microscópio eletrônico de varredura (MEV) Shimadzu SS-550 Superscan (Figura 21), na Central Analítica, no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco. As amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro, utilizando fita de carbono como suporte antes de serem escaneadas.



Figura 21 - Microscópio Eletrônico de Varredura Shimadzu SS-550 Superscan.

Fonte: Autor

3.5.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de prótons, para os filmes de PHB puro e as blendas de PHB/quitosana, antes e após esterilização térmica ou radiolítica, foram obtidos em um espectrômetro de ressonância magnética nuclear Varian Unity Plus 300 a temperatura ambiente ($\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$), operando em 299,94 MHz e pulso de 45° . O solvente utilizado foi clorofórmio deuterado.

3.5.3 Ensaio Mecânico

Os ensaios de tração dos filmes de PHB puro, quitosana pura e da blenda PHB/quitosana, antes e após esterilização térmica ou radiolítica, foram realizados em triplicata e conduzidos em máquina universal, marca EMIC (Figura 22) seguindo a norma ASTM D-882, a temperatura ambiente e sem controle de umidade, nas seguintes condições:

- Velocidade da garra: 5 mm/min;
- Distância inicial entre as garras: 40 mm;
- Dimensão do corpo de prova: 2,5 x 7,5 cm.

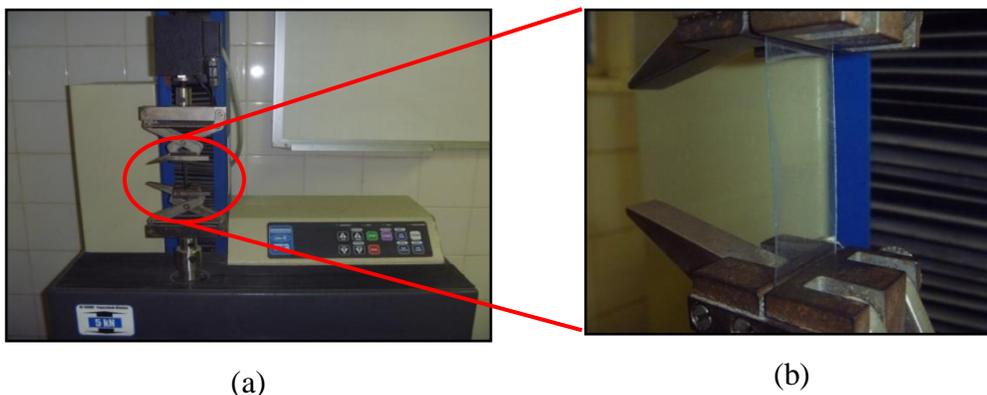


Figura 22 - Máquina universal utilizada no ensaio mecânico (a), Imagem do filme a ser ensaiado (b).

Fonte: Autor

3.5.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectroscopia no infravermelho (FTIR) dos filmes de PHB puro, quitosana pura e da blenda PHB/quitosana, antes e após esterilização térmica ou radiolítica, foram realizadas no Espectrômetro Spectrum 400 FT-IR/ FT-NIR – Perkin Elmer, com acessório HATR e os espectros foram obtidos com resolução de 4 cm^{-1} , empregando-se o total de 16 scans e faixa de $4000\text{ a }650\text{ cm}^{-1}$.

3.5.4.1 *Análise por componentes principais (PCA)*

Para PCA foi usado o software The Unscrambler, versão 9.7. Esse programa construiu uma matriz de dados multivariados, onde cada variável representou um eixo do espaço matemático das características das amostras. Foram realizadas manipulações algébricas na matriz de covariância das variáveis e novos eixos foram calculados, com direção no sentido da maior variância. Esses novos eixos são os componentes principais (PC's). A matriz de dados analisada foram espectros no infravermelho dos filmes de PHB puro, de quitosana pura e das blendas PHB/quitosana antes e após esterilização térmica ou radiolítica.

3.5.5 *Análise termogravimétrica (TGA)*

As amostras de PHB puro, de quitosana pura e de PHB/quitosana, antes e após esterilização térmica ou radiolítica, foram submetidas a testes termogravimétricos para obtenção das faixas de perda de massa. Foi utilizada uma termobalança Perkin Elmer, modelo STA 6000 (Figura 23). Os testes foram realizados com taxa de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio, em uma faixa de temperatura de 50-600 °C.



Figura 23 - Termobalança Perkin Elmer, modelo STA 6000.

Fonte: Autor

3.5.6 *Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)*

As amostras dos filmes de PHB puro e das blendas PHB/quitosana, antes e após esterilização térmica ou radiolítica, foram caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), em equipamento da marca Mettler Toledo, modelo DSC 1 STAR^c SYSTEM (Figura 24),

utilizando cadinho de alumínio sob atmosfera de nitrogênio (fluxo: 50 mL/min) com massa entre 4 e 10 mg.



Figura 24 - Equipamento DSC 1 STAR^o SYSTEM.

Fonte: Autor

Todos os testes foram conduzidos em três estágios: aquecimento de 25 °C a 185 °C, a uma taxa de aquecimento de 30 °C/min, resfriamento até 25 °C, a uma taxa de resfriamento de 16 °C/min e reaquecimento até 185 °C, a uma taxa de aquecimento de 30 °C/min. A partir deste método foi possível obter a temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c) e entalpia de cristalização (ΔH_c).

A cristalinidade relativa, o grau de cristalinidade (X_c), a taxa de cristalização (c) e a entalpia de cristalização foram calculadas utilizando o software INTEGRALTM, desenvolvido na UFCG.

3.6 ATIVIDADE ANTIMICROBIANA

Discos dos filmes de quitosana pura e da blenda PHB/quitosana, de aproximadamente 10 mm de diâmetro, foram acondicionados entre lâminas de vidro e inseridos em placas de petri para serem esterilizados em autoclave a 121 °C por 15 minutos. Após a esterilização, os filmes foram inseridos assepticamente em placas de petri contendo o meio Agar Nutritivo, previamente inoculados, com 0,1 mL de suspensão de *Escherichia coli* (10^{-4} na escala MacFarland). A incubação foi a 30 °C por 24 horas. Após crescimento microbiano foi feita a medida do halo de inibição dos filmes.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 FILMES POLIMÉRICOS

Os resultados dos ensaios preliminares para preparação das blendas de PHB/quitosana estão ilustrados na Figura 25.

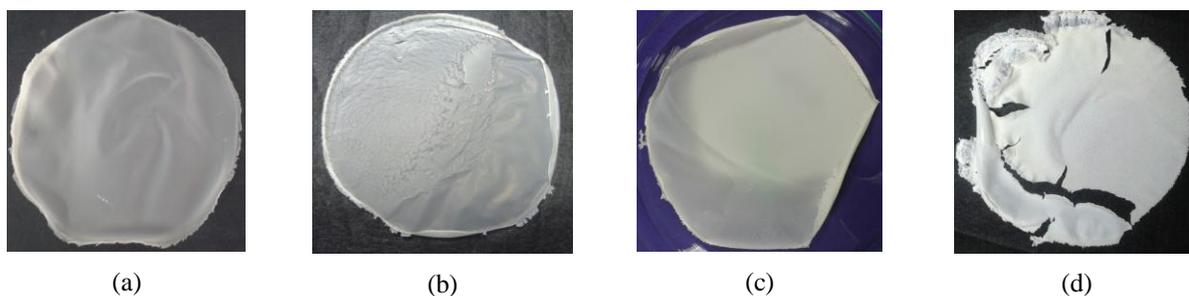


Figura 25 - Filmes de PHB/Quitosana em diferentes concentrações de quitosana, (a) 0,7 %; (b) 1,1 %; (c) 2,3 % e (d) 3,7 %.

Considerando o aspecto visual, a homogeneidade e a transparência dos filmes, a blenda escolhida para a avaliação de suas propriedades foi a ilustrada na Figura 25a, cuja composição é de 0,7% (m/m) de quitosana.

A Figura 26 mostra os filmes de PHB puro, quitosana pura e da blenda PHB/quitosana estudadas neste trabalho. Os filmes de PHB puro apresentaram-se homogêneos, opacos e sua espessura média foi de $0,07 \pm 0,02$ mm. Os filmes de quitosana pura apresentaram-se homogêneos, transparentes e sua espessura média foi de $0,06 \pm 0,03$ mm. As blendas de PHB/quitosana apresentaram-se homogêneas, opacas e sua espessura média foi de $0,08 \pm 0,01$ mm.

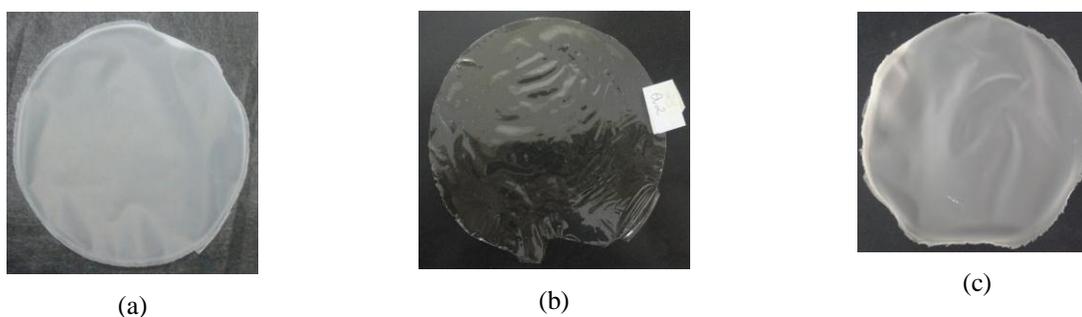


Figura 26 - Filmes de PHB puro (a), de quitosana pura (b) e a blenda PHB/quitosana (c).

4.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO MÉDIO (MID)

As Figuras 27 e 28 mostram os espectros de infravermelho dos filmes de PHB puro em duas regiões: de 3100 a 2800 cm^{-1} e de 1800 a 700 cm^{-1} . As bandas vibracionais mais importantes estão dispostas na Tabela 3, e estes resultados estão coerentes com os encontrados na literatura (ROA *et al.*, 2010).

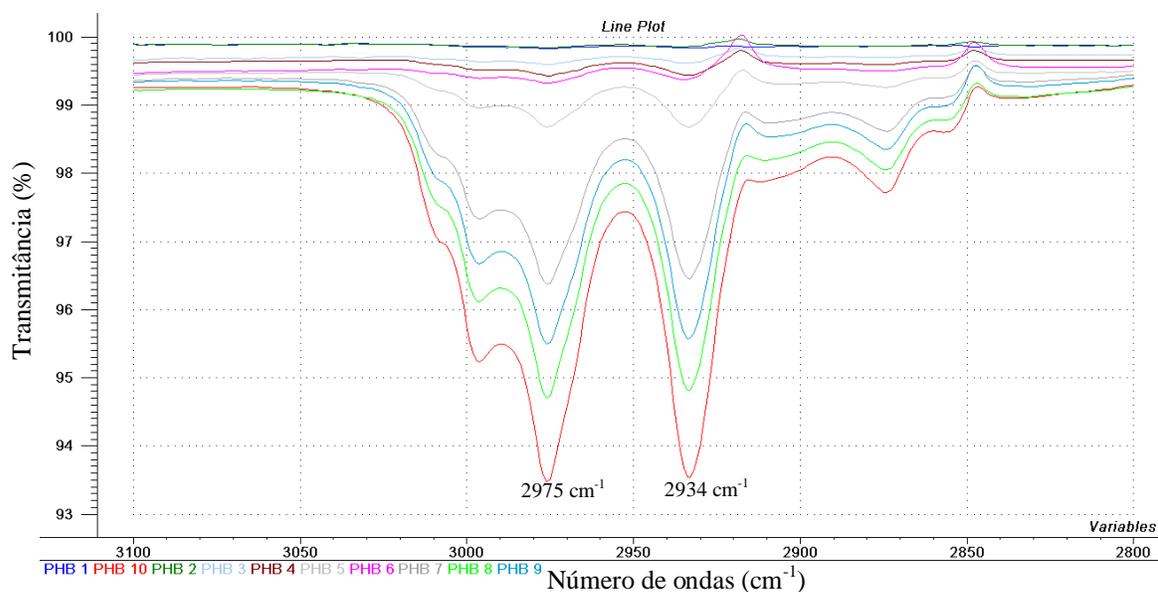


Figura 27 - Espectros de infravermelho dos filmes de PHB puro, ampliação do espectro na região entre 3100 e 2800 cm^{-1} .

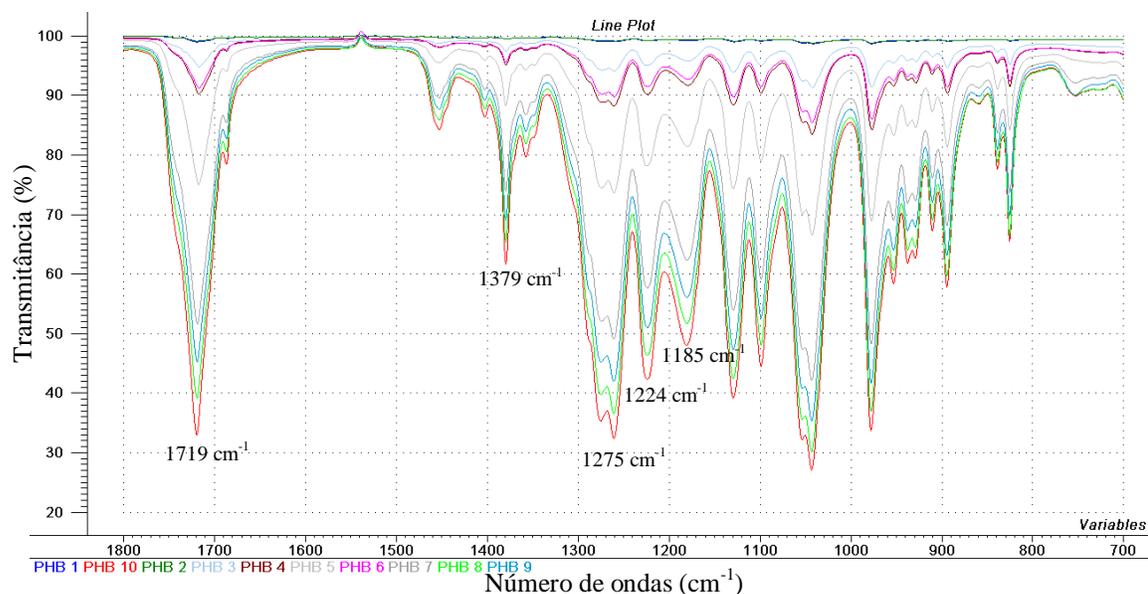


Figura 28 - Espectros de infravermelho dos filmes de PHB puro, ampliação do espectro entre 1800 e 700 cm^{-1} .

Tabela 3 - Principais bandas vibracionais do PHB.

Tipo de vibração	PHB
	Número de onda (cm^{-1})
Estiramento C=O	1719
Estiramento CH_3	2975
Estiramento CH_2	2934
Estiramento C-O	1275, 1180
Deformação angular CH_3	1379
Deformação angular CH_2	1224

Os espectros de infravermelho dos filmes de quitosana pura na região de 4000 a 650 cm^{-1} estão apresentados na Figura 29. As bandas vibracionais mais importantes estão dispostas na Tabela 4, e estes resultados estão de acordo com os encontrados na literatura (VIEIRA *et al.*, 2014).

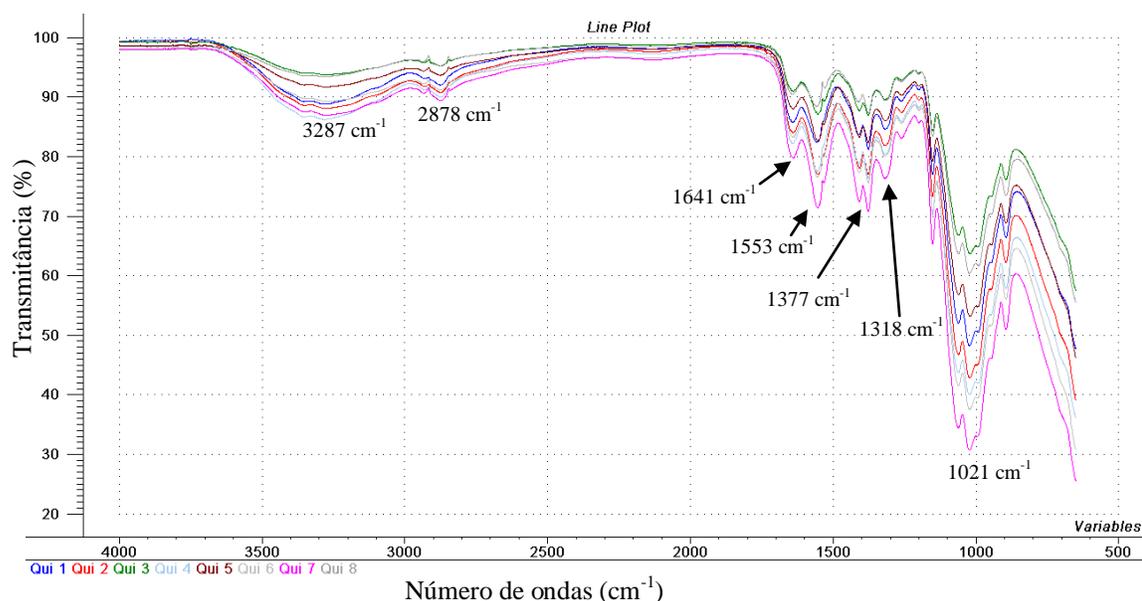


Figura 29 - Espectros de infravermelho dos filmes de quitosana pura na região entre 4000 e 650 cm^{-1} .

Tabela 4 - Principais bandas vibracionais da quitosana.

Tipo de vibração	Quitosana
	Número de onda (cm^{-1})
Estiramento C-O-C	1021
Estiramento dos grupos amina C-N	1318
Deformação angular CH_3	1377
Deformação angular NH_2	1553
Estiramento C=O (amida I)	1641
Estiramento C-H	2878
Estiramento axial -OH sobreposta ao estiramento do grupo N-H	Faixa larga 3000-3600 Máx. 3287

A Figura 30 mostra os espectros de infravermelho dos filmes de PHB puro, PHB/quitosana e quitosana pura. Pode-se observar através dos espectros que as principais bandas da blenda PHB/quitosana são semelhantes às do filme de PHB puro.

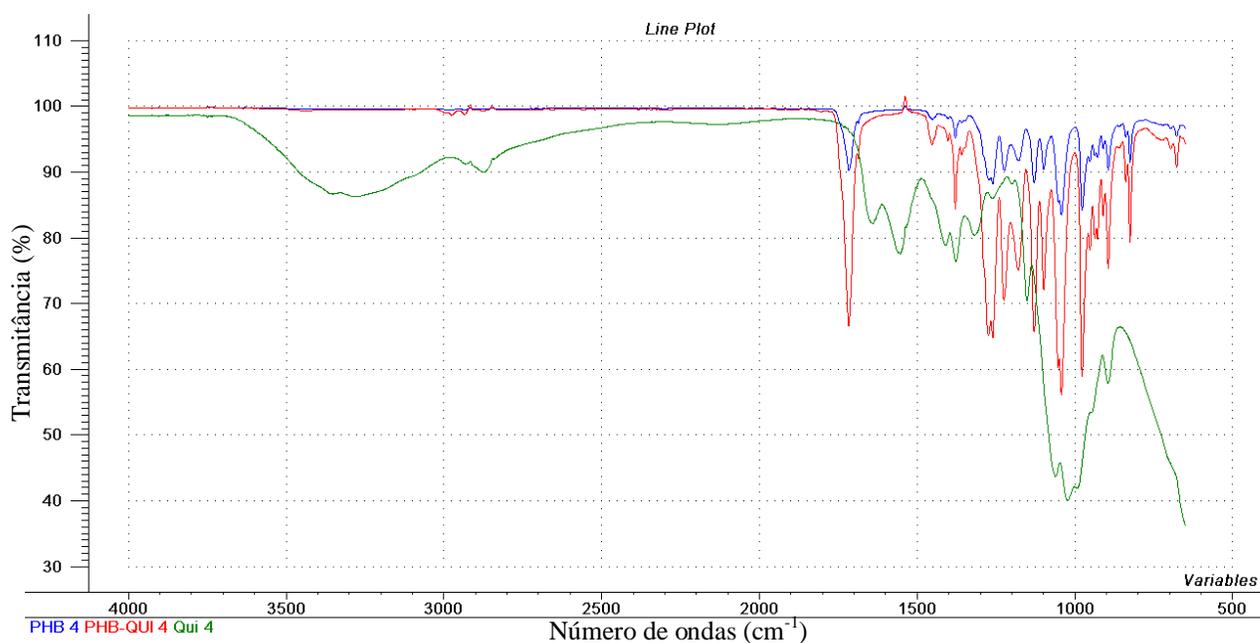


Figura 30 - Espectros de infravermelho dos filmes de PHB puro (azul), PHB/quitosana (vermelho) e quitosana pura (verde) na região entre 4000 e 650 cm^{-1} .

O espectro de infravermelho foi obtido dos filmes individualmente e esses mesmos filmes passaram pelos processos de esterilização térmica ou radiolítica conforme descrito na metodologia. As novas medidas de infravermelho dessas amostras foram feitas para que fosse possível avaliar alterações químicas na estrutura dos polímeros.

A complexidade dos espectros de infravermelho obtidos (Figura 31) devido as diferentes bandas vibracionais dificultou uma análise minuciosa das possíveis alterações químicas nas amostras analisadas. Para tanto, foi utilizado a análise por componentes principais (PCA), como uma ferramenta quimiométrica que avalia o espectro de infravermelho, incluindo todas as bandas vibracionais, e as amostras com as mesmas bandas são agrupadas como sendo pertencente ao grupo de amostras quimicamente semelhantes. O resultado da PCA, para os espectros da Figura 31, está apresentado na Figura 32.

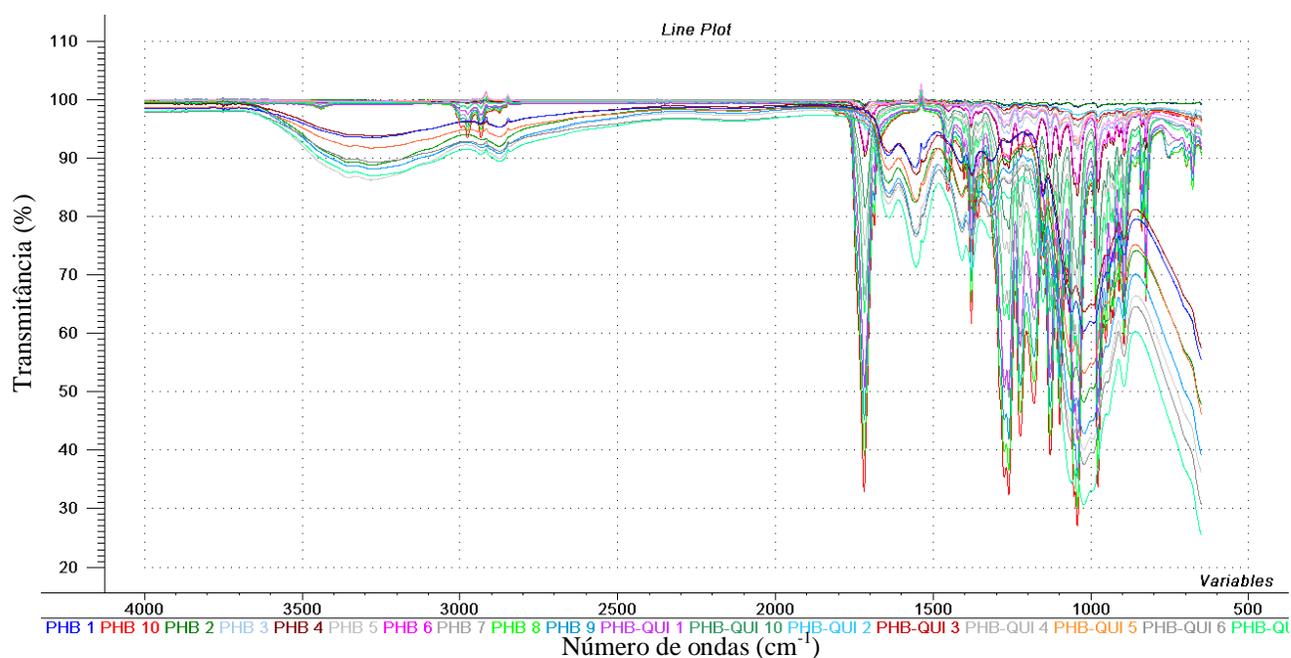


Figura 31 - Espectros de infravermelho dos filmes de PHB puro, PHB/quitosana e quitosana pura, antes dos processos de esterilização, utilizados para realização da PCA.

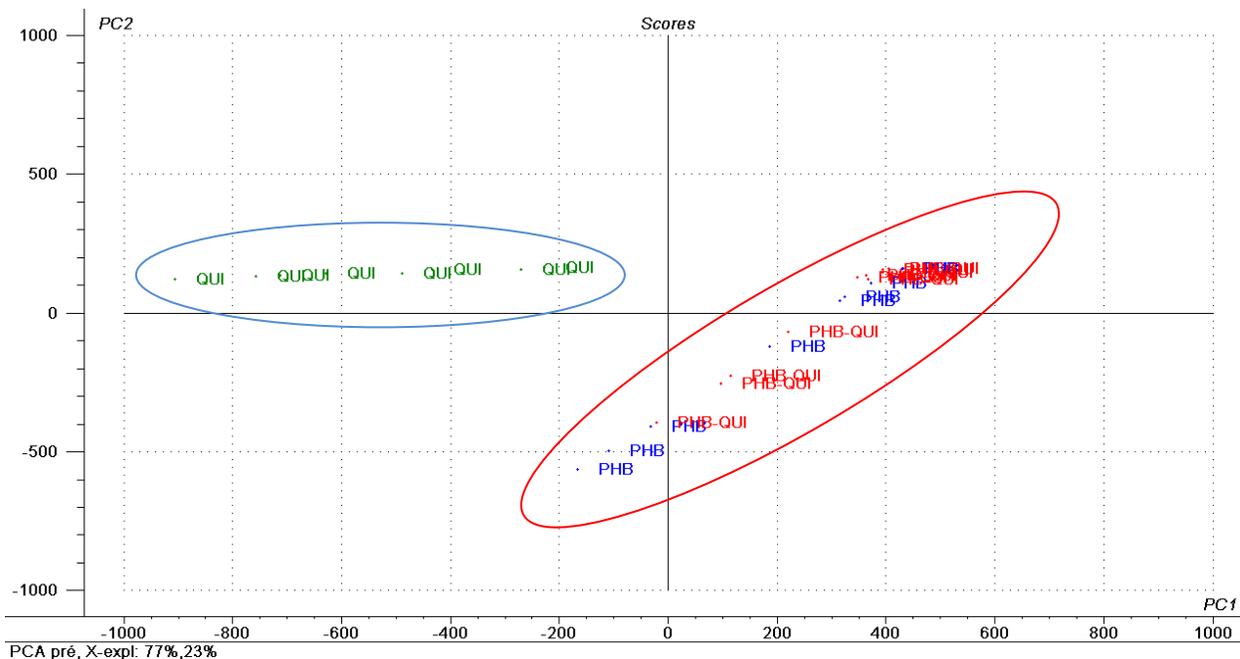


Figura 32 - Gráfico de escores da PC1 x PC2 referente às 27 amostras de filmes (9 filmes de PHB puro, 10 filmes de PHB/quitosana e 8 filmes de quitosana pura).

O gráfico de escores da PC1 x PC2 (Figura 32) evidenciou a formação de dois agrupamentos distintos, em função da estrutura química das amostras. O agrupamento em azul são as amostras de quitosana e o agrupamento em vermelho descreve as amostras com a estrutura química do PHB, também faz parte deste grupo a blenda PHB/quitosana. Esse fato mostra quimicamente que o grupo predominante na blenda é o PHB, o que já era de se esperar pelo baixo percentual de quitosana na blenda. A porcentagem de variância explicada pelas duas primeiras PC's são, respectivamente, 77% e 23%.

A Figura 33 mostra os espectros de infravermelho das blendas de PHB/quitosana antes e após processos de esterilização térmica ou radiolítica. A partir desses espectros foram realizadas duas PCA's cujos resultados estão ilustrados nas Figuras 34 e 35.

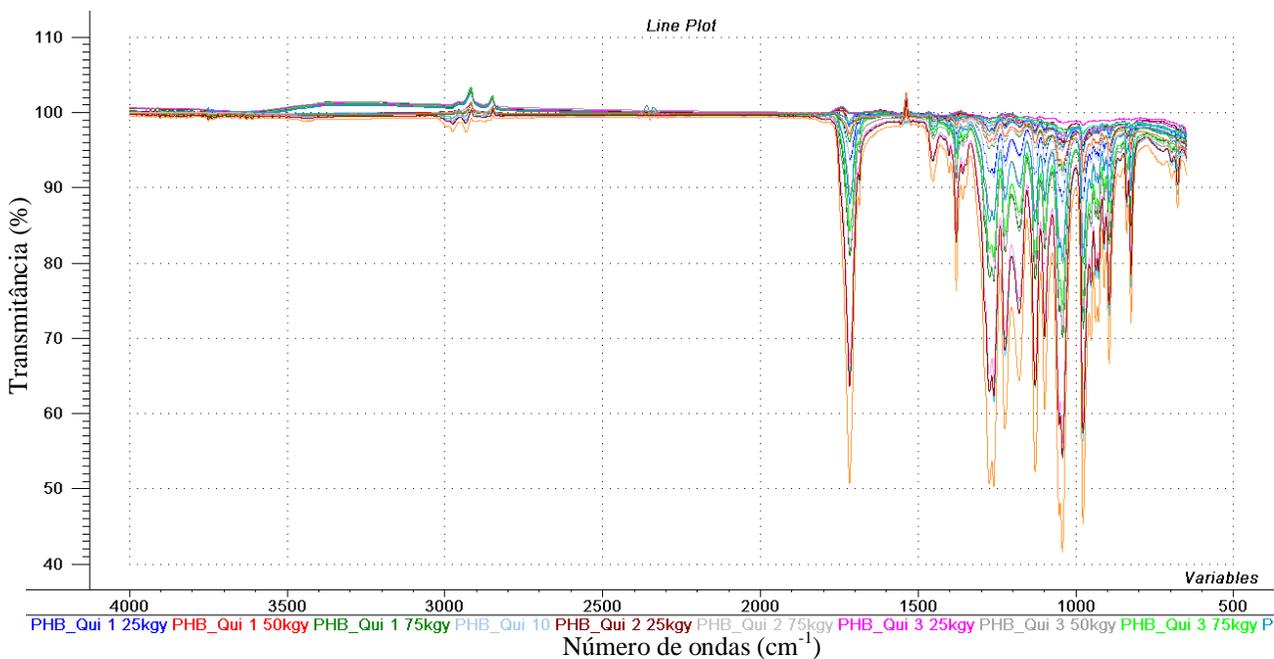


Figura 33 - Espectros de infravermelho dos filmes de PHB/quitosana, antes e após processos de esterilização térmica ou radiolítica, utilizados para realização da PCA.

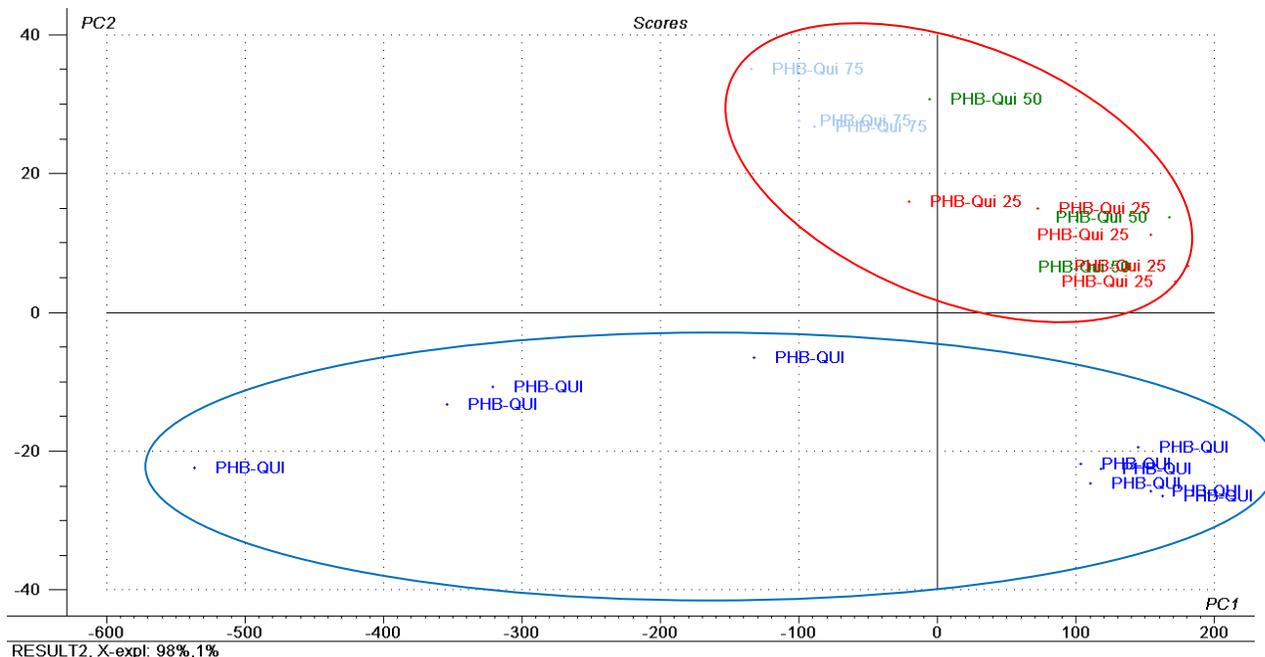


Figura 34 - Gráfico de escores da PC1 x PC2 referente as 21 amostras de filmes: 10 filmes de PHB/quitosana não esterilizado (PHB-QUI), 5 filmes de PHB/quitosana esterilizado a 25 kGy (PHB-Qui 25), 3 filmes de PHB/quitosana esterilizado a 50 kGy (PHB-Qui 50) e 3 filmes de PHB/quitosana esterilizado a 75 kGy (PHB-Qui 75).

O gráfico de escores da PC1 x PC2 (Figura 34) evidenciou a formação de dois agrupamentos distintos: os filmes irradiados na parte superior e os não-irradiados na parte inferior. Neste gráfico, a PC2 foi responsável pela distinção entre esses dois grupos. Do ponto de vista químico, a diferença entre esses dois grupos pode ser atribuída à cisão da cadeia principal do polímero durante o processo de esterilização radiolítica (GRYCZKA *et al.*, 2009; SANTOS *et al.*, 2009). Esta distinção também será observada nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas apresentadas posteriormente. A porcentagem de variância explicada pelas duas primeiras PC's são, respectivamente, 98% e 1%.

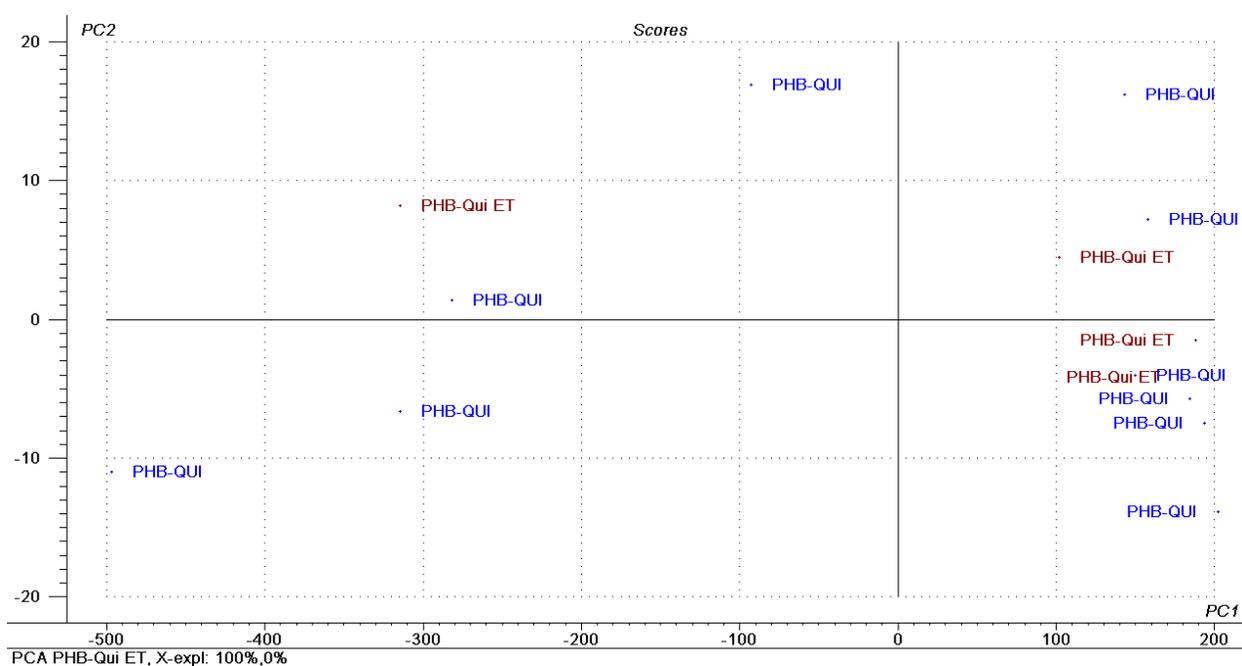


Figura 35 - Gráfico de escores da PC1 x PC2 referente as 14 amostras de filmes: 10 filmes de PHB/quitosana não esterilizado (PHB-QUI), 4 filmes de PHB/quitosana esterilizado termicamente (PHB-QUI ET).

Não foi possível pela análise de componentes principais dos espectros de infravermelho (Figura 35) detectar uma diferença entre as blendas de PHB/quitosana antes e após o processo de esterilização térmica, pois o material foi esterilizado a 121 °C, abaixo da temperatura de degradação térmica do PHB (acima de 170 °C) e da quitosana (acima de 250 °C) (CORAZARRI *et al.*, 2015; GONZALEZ *et al.*, 2005). Este fato também será confirmado posteriormente através de outras análises, como ensaio mecânico, DSC e TGA. A PC1 explica 100% da variação dos dados amostrais.

4.3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN- ^1H)

As Figuras 36, 37, 38 e 39 mostram os espectros de RMN- ^1H dos filmes de PHB puro não-irradiados e irradiados a 25, 50 e 75 kGy, respectivamente. Há três sinais característicos do PHB nos espectros: um duplete em 1,27 ppm, referente ao grupo metila, um duplete de quadruplete em 2,53 ppm que é atribuído aos dois prótons diastereotópicos do grupo metileno e um multiplete em 5,25 ppm do grupo metina. Traços de água são observados em 1,62 ppm. Não foram observadas diferenças entre os espectros do PHB irradiado em relação ao espectro não irradiado. Apesar da técnica espectroscópica não ter sido capaz de identificar a formação de novas estruturas, referentes aos produtos de degradação, após processo de esterilização radiolítica, Santos e colaboradores (2009) observaram que os filmes de PHB quando expostos a radiação- γ sofrem a cisão de sua cadeia principal. Esta cisão pode está ocorrendo nas ligações entre os monômeros, com a formação de radicais livres, que não têm prótons em sua estrutura e, por isso, não seriam identificados pelo RMN- ^1H .

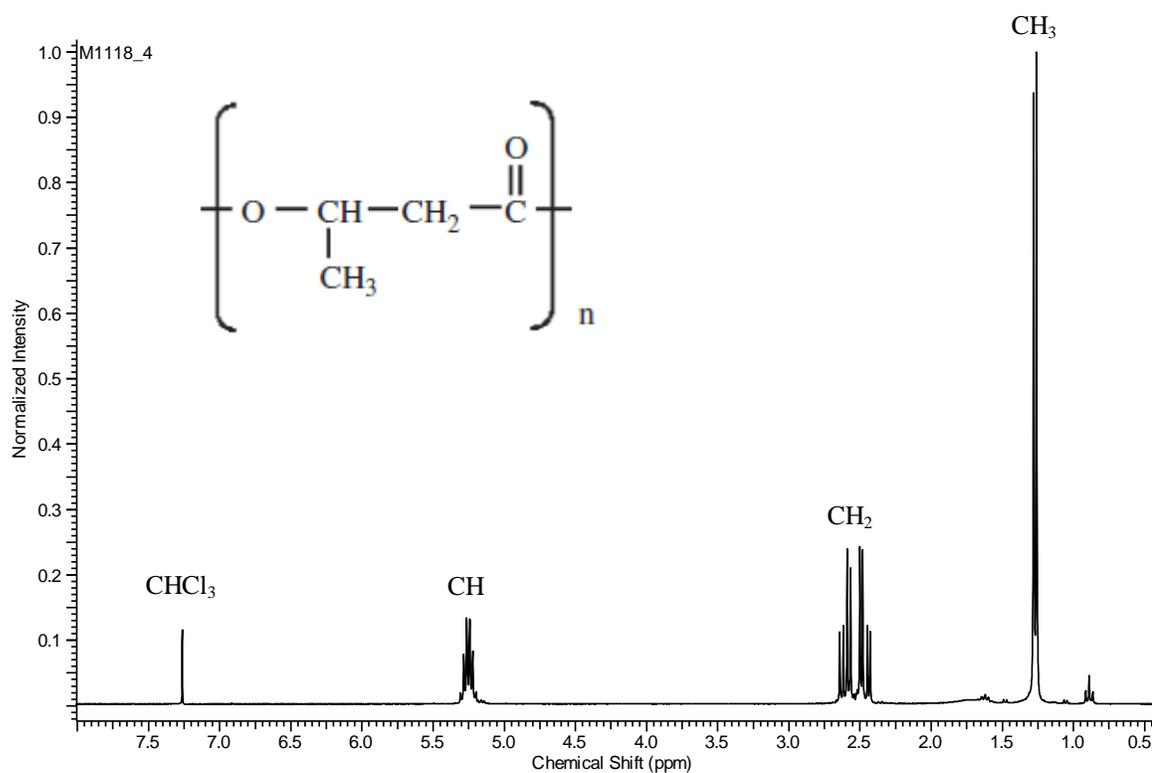


Figura 36 - Espectro de RMN- ^1H do filme de PHB puro não-irradiado.

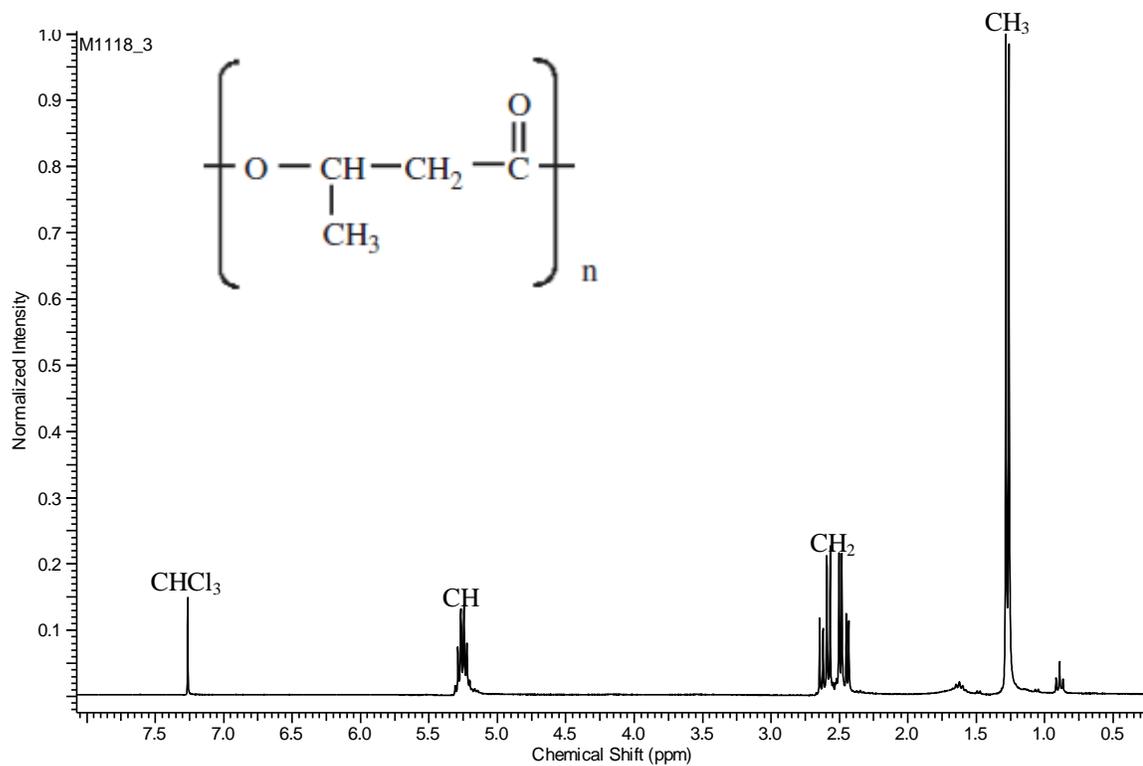


Figura 37 - Espectro de RMN- ^1H do filme de PHB puro irradiado a 25 kGy.

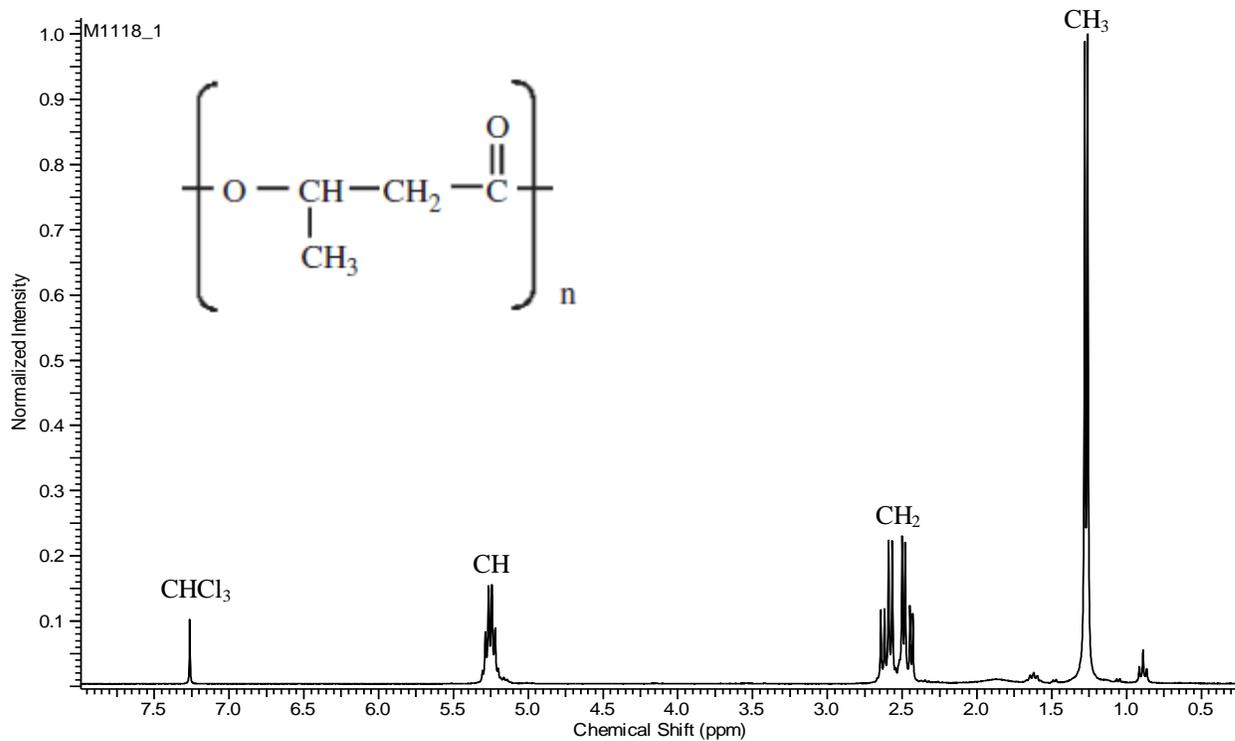


Figura 38 - Espectro de RMN- ^1H do filme de PHB puro irradiado a 50 kGy.

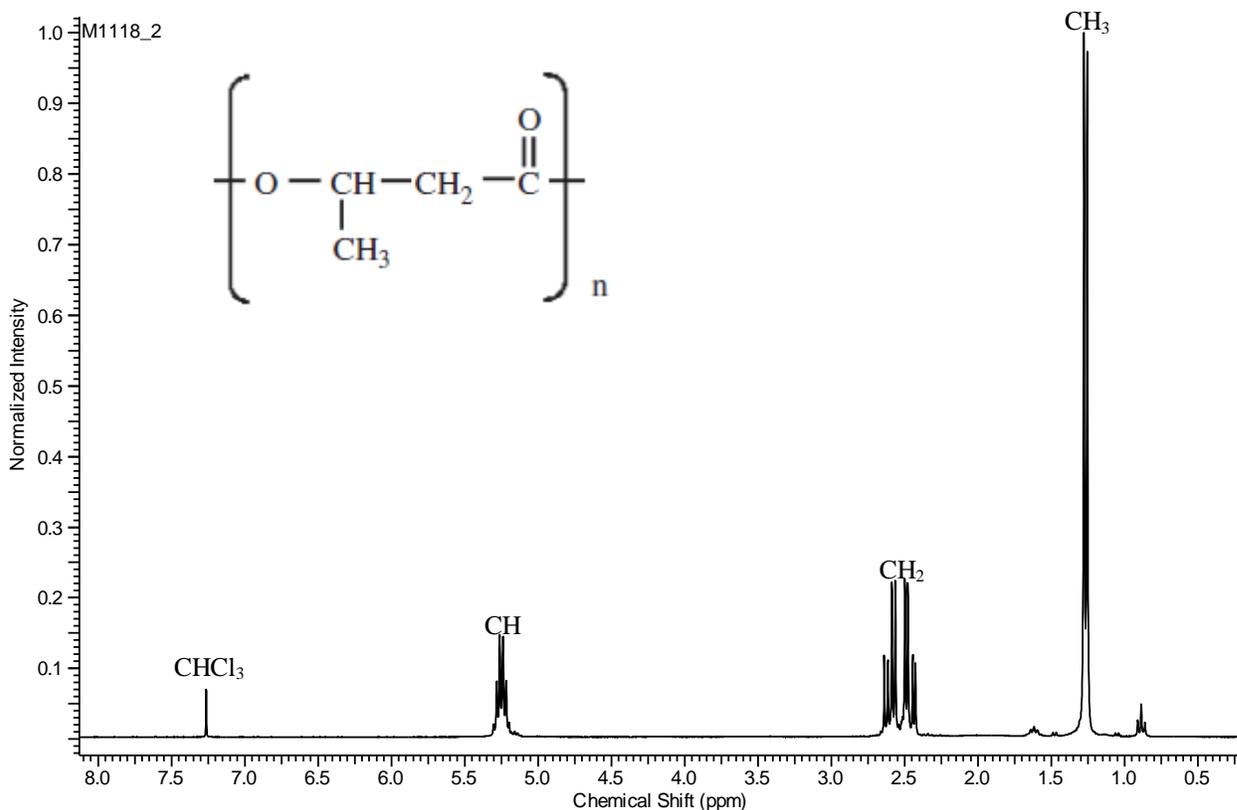


Figura 39 - Espectro de RMN- ^1H do filme de PHB puro irradiado a 75kGy.

As Figuras 40, 41, 42 e 43 mostram os espectros de RMN- ^1H da blenda PHB/quitosana não-irradiada e irradiada a 25, 50 e 75 kGy, respectivamente. Os sinais característicos da blenda foram semelhantes ao do filme de PHB puro. Não foi observada nenhuma nova estrutura, referente a produtos de degradação, após processo de esterilização radiolítica. Porém, é possível afirmar que houve degradação, pois após a irradiação, as blendas apresentaram mudanças em suas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas que serão discutidas posteriormente.

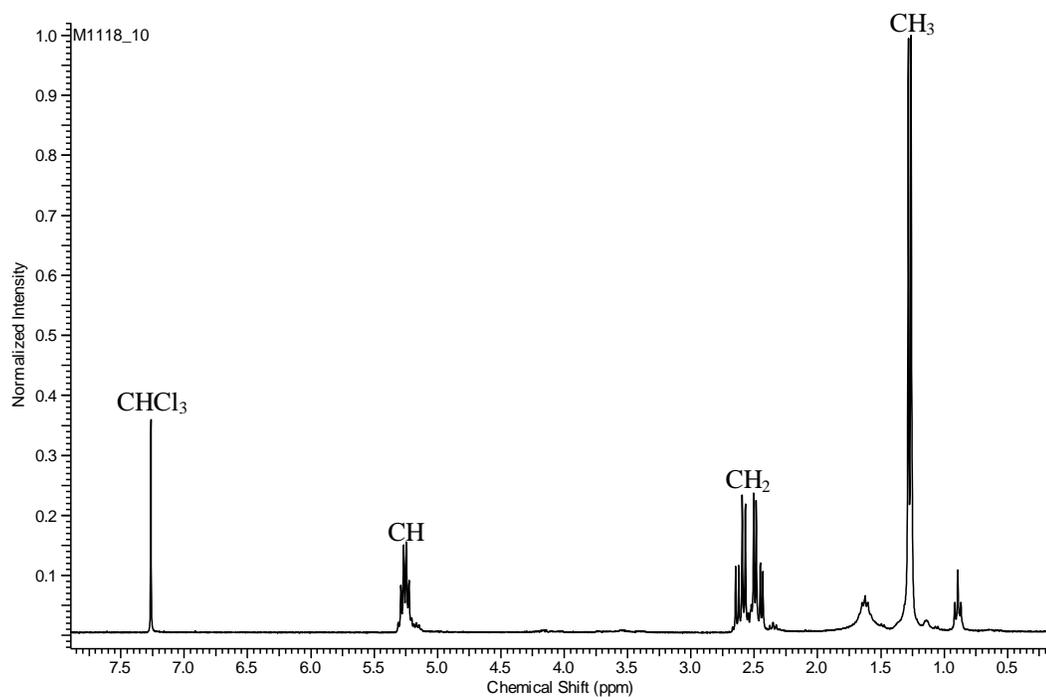


Figura 40 - Espectro de RMN- ^1H da blenda PHB/quitosana não-irradiada.

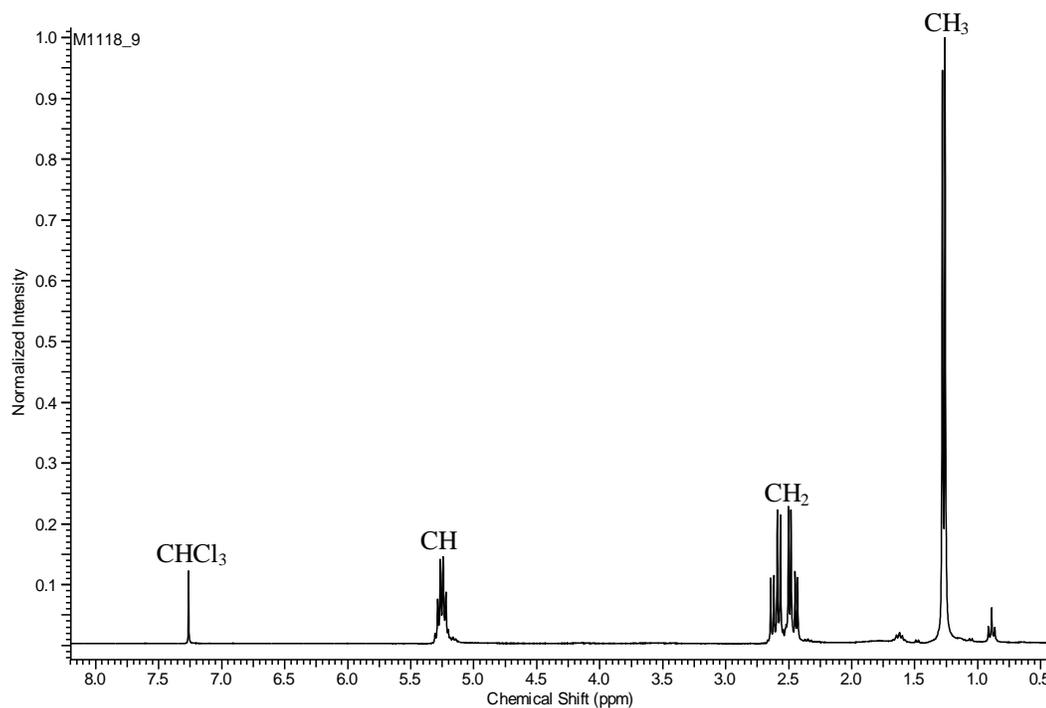


Figura 41 - Espectro de RMN- ^1H da blenda PHB/quitosana irradiada a 25 kGy.

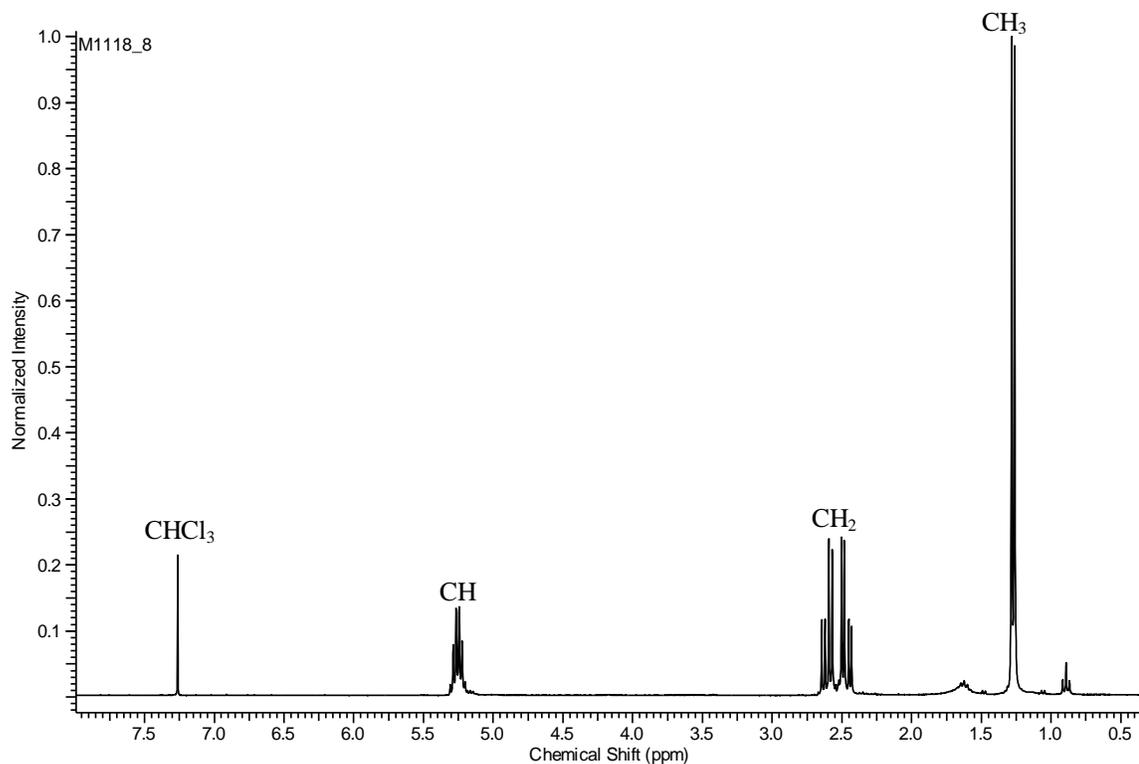


Figura 42 - Espectro de RMN- ^1H da blenda PHB/quitosana irradiada a 50 kGy.

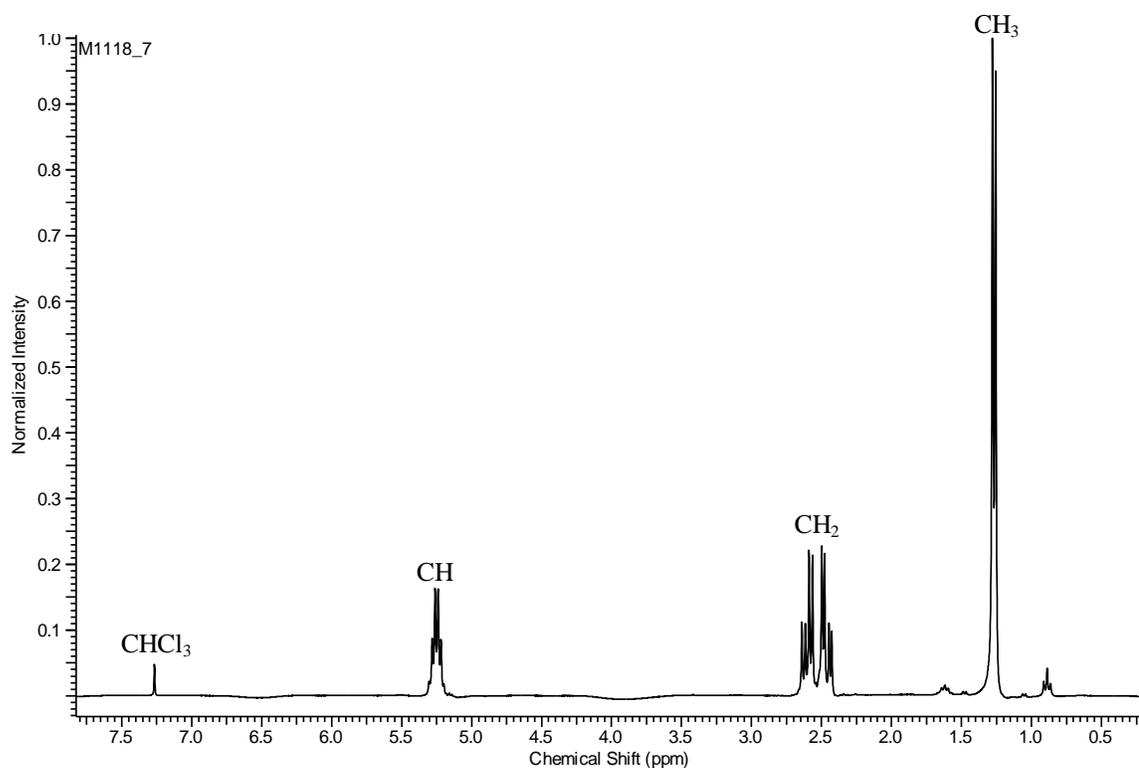


Figura 43 - Espectro de RMN- ^1H da blenda PHB/quitosana irradiada a 75 kGy.

A Figura 44 mostra o espectro de RMN-¹H do filme de PHB puro após processo de esterilização térmica. Os sinais característicos desses espectros mudaram significativamente, indicando que houve uma degradação do material. É possível observar uma diminuição da área dos picos referentes ao grupo metila, em 1,27 ppm, ao grupo metileno, em 2,53 ppm, e ao grupo metina, em 5,25 ppm. Em contrapartida, os sinais de outros picos aumentaram a intensidade, como foi o caso da água, em 1,65 ppm. Houve também o aparecimento de novos picos, em 2,35 ppm e 1,14 ppm, provavelmente referentes aos produtos de degradação.

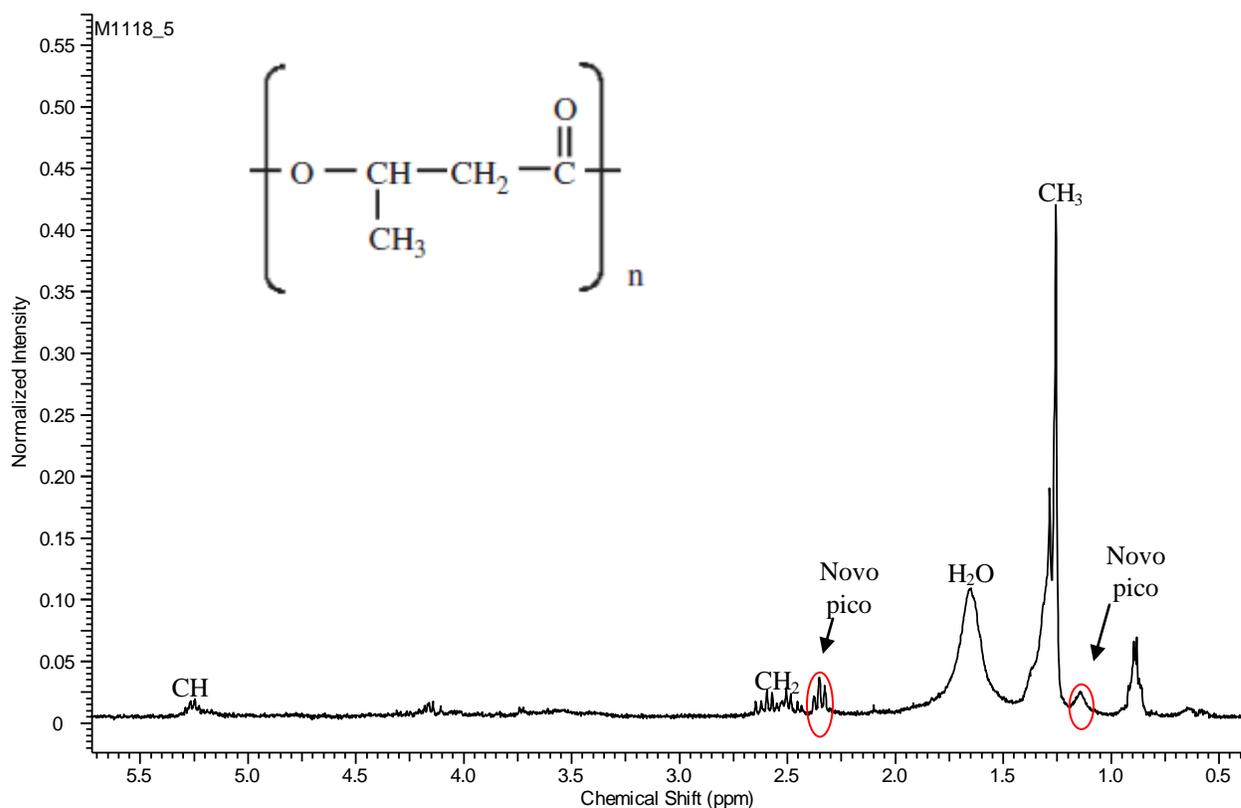


Figura 44 - Espectro de RMN-¹H do filme de PHB puro após esterilização térmica.

4.4 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DAS BLENDS E DOS POLÍMEROS PUROS

4.4.1 *Propriedades morfológicas*

A morfologia da superfície dos filmes foi estudada por MEV, como mostra a Figura 45. O filme de PHB puro apresentou uma superfície rugosa e irregular (Figura 45a). Com a adição da quitosana, os filmes apresentaram mudanças em suas características morfológicas. Foram observados grânulos (Figura 45b) que podem ser associados à presença da quitosana.

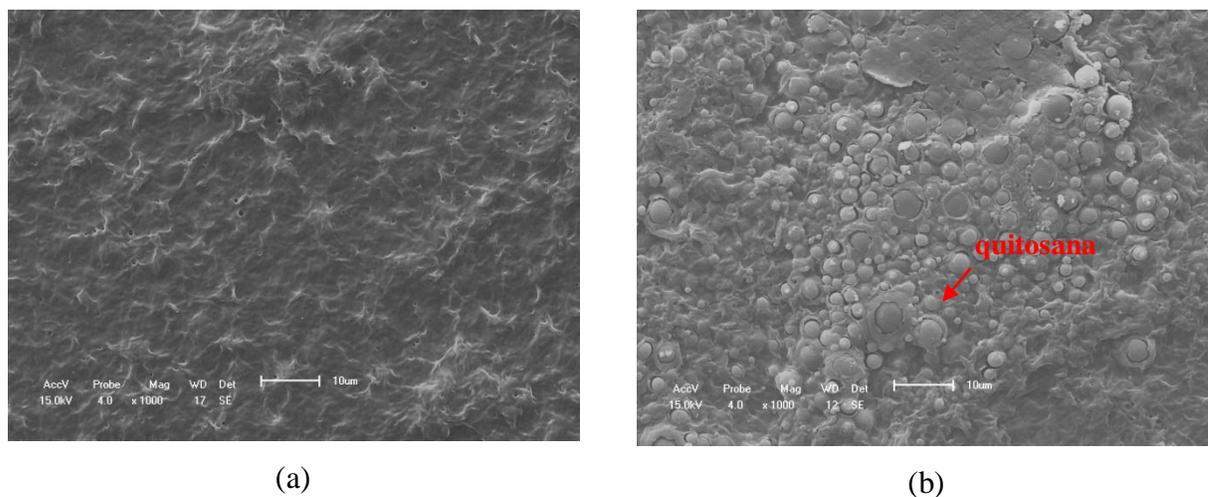


Figura 45 - Micrografia dos filmes de PHB puro (a) e da blenda PHB/quitosana (b) com ampliação de 1000x.

A superfície da blenda após processo de esterilização térmica (Figura 46a) ainda se apresentou rugosa e com a presença de grânulos (quitosana). Também foi possível observar a presença de alguns vazios na matriz. Já os filmes irradiados a 25 kGy (Figura 46b) apresentaram-se lisos e homogêneos.

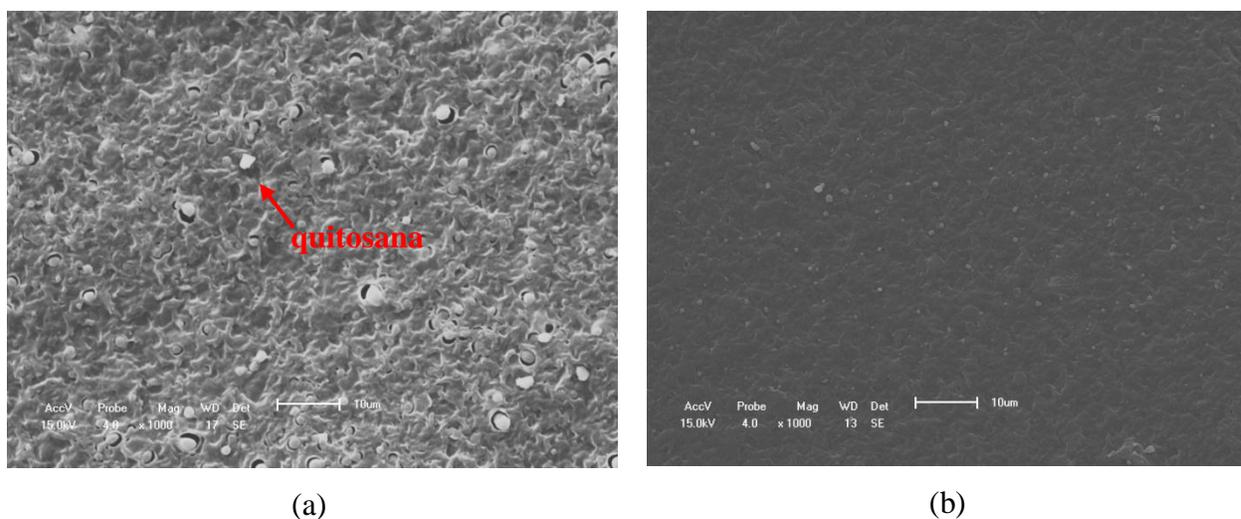


Figura 46 - Micrografia dos filmes de PHB/quitosana esterilizado termicamente (a) e a 25 kGy (b) com ampliação de 1000x.

4.4.2 Propriedades mecânicas

Foram realizados testes de resistência à tração para os filmes de PHB puro, PHB/quitosana e quitosana pura antes e após processos de esterilização térmica ou radiolítica. As propriedades mecânicas avaliadas neste trabalho foram tensão máxima, deformação específica e módulo de elasticidade.

A partir das Figuras 47, 48 e 49, é possível observar que as propriedades mecânicas dos filmes de quitosana após esterilização térmica diminuem drasticamente. Isso comprovou a alta sensibilidade térmica da quitosana que também foi observada por Corazzari *et al.* (2015). Apesar das grandes variações das propriedades mecânicas dos filmes de quitosana pura, após processo de esterilização térmica, as blendas mostraram-se mais estáveis, variando pouco as suas propriedades. Para a tensão máxima, o filme de quitosana pura sofreu uma redução de 92,4 % nessa propriedade, enquanto a blenda praticamente não sofreu alteração. Para a deformação específica, o filme de quitosana pura sofreu uma redução de 62,5 %, enquanto a blenda se manteve praticamente constante. Já para o módulo de elasticidade, essa redução foi de 63,4 % para o filme de quitosana pura e 13,6 % para a blenda. Esses fatos mostraram que a presença da quitosana não comprometeu as propriedades mecânicas estudadas da blenda após processo de esterilização térmica, isso faz com que este material seja promissor para possíveis aplicações médico-hospitalares ou alimentícias. Os dados utilizados para construção desses gráficos estão apresentados no Apêndice A.

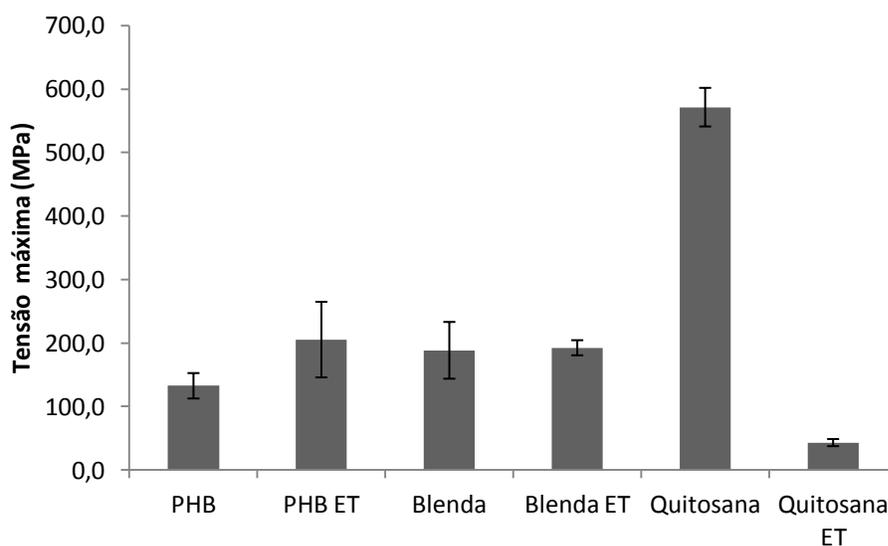


Figura 47 - Gráfico da tensão máxima x amostras dos filmes antes e após processo de esterilização térmica (ET).

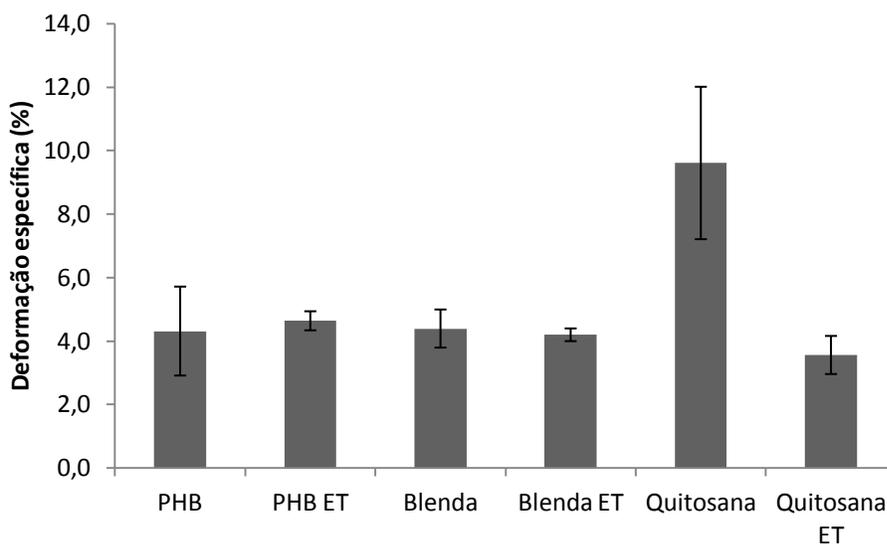


Figura 48 - Gráfico da deformação específica x amostras dos filmes antes e após processo de esterilização térmica (ET).

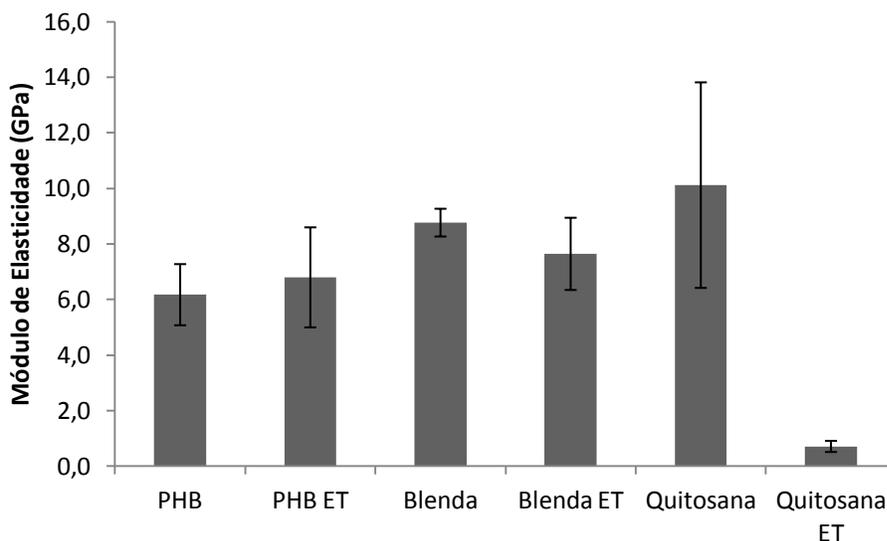


Figura 49 - Gráfico do módulo de elasticidade x amostras dos filmes antes e após processo de esterilização térmica (ET).

As Figuras 50, 51 e 52 mostram uma comparação entre as propriedades mecânicas dos filmes de quitosana pura antes e após esterilização radiolítica. Foi observada uma queda brusca em suas propriedades mecânicas (tensão máxima e módulo de elasticidade), exceto a deformação específica que se manteve praticamente constante. Os dados utilizados para construção desses gráficos estão apresentados no Apêndice A.

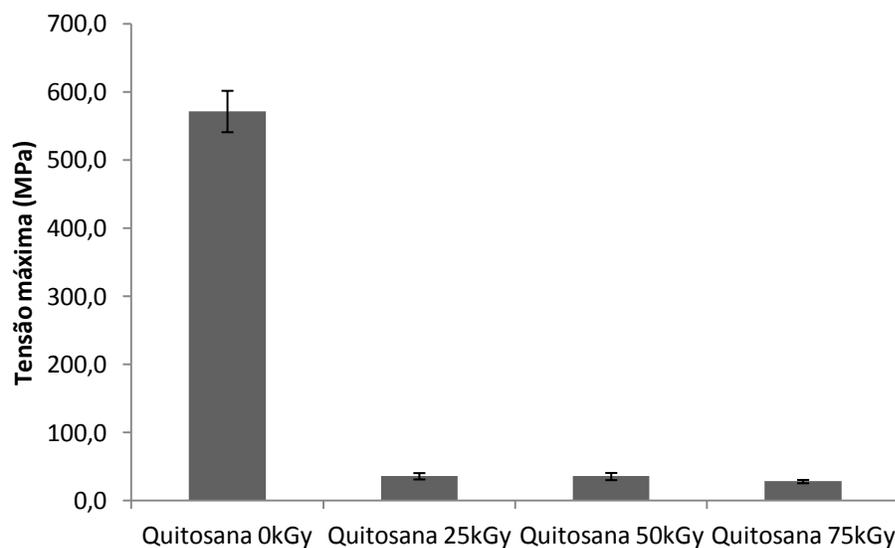


Figura 50 - Gráfico da tensão máxima x amostras dos filmes de quitosana pura não irradiada e irradiada.

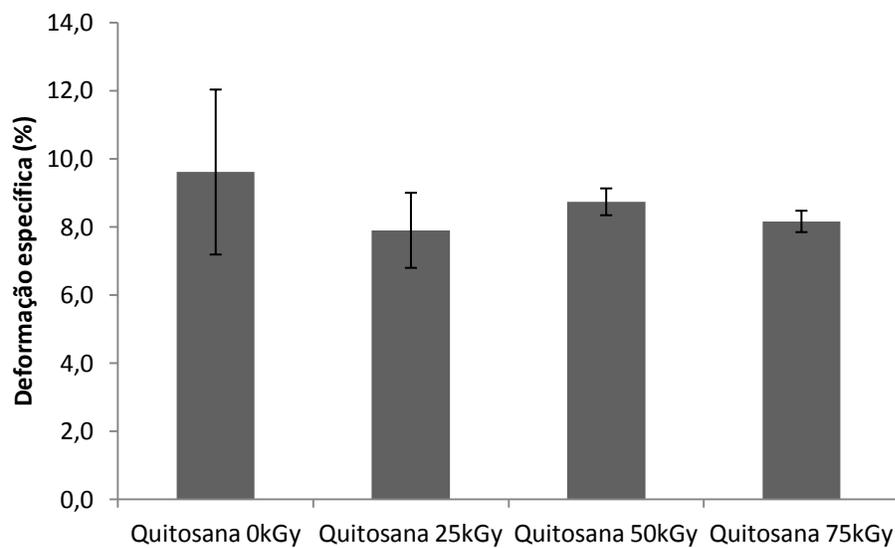


Figura 51 - Gráfico da deformação específica x amostras dos filmes de quitosana pura não irradiada e irradiada.

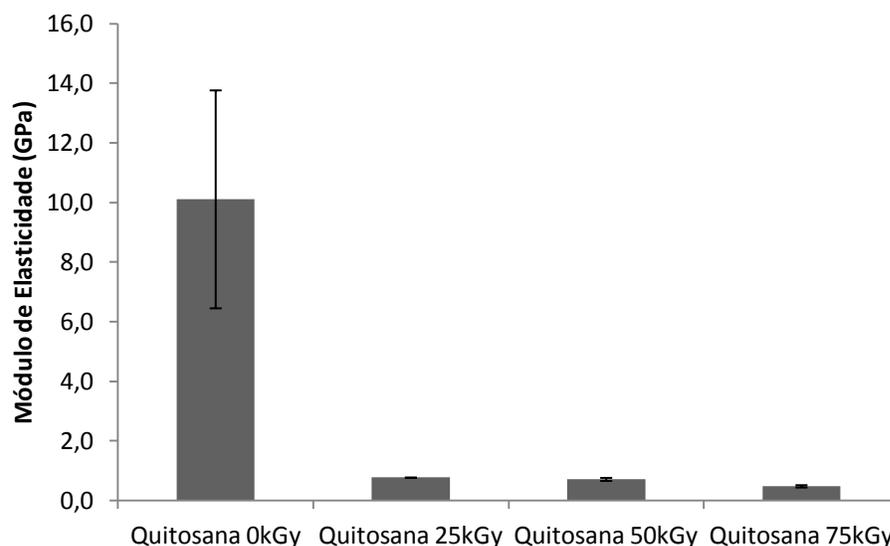


Figura 52 - Gráfico do módulo de elasticidade x amostras dos filmes de quitosana pura não irradiada e irradiada.

Não foi possível realizar os ensaios mecânicos dos filmes de PHB puro e das blendas após esterilização radiolítica, pois esses se apresentaram altamente quebradiços. Esse fato é um forte indício de que houve degradação do material após irradiação.

4.4.3 Propriedades térmicas

4.4.3.1 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

As temperaturas características (cristalização e fusão), a entalpia de fusão e porcentagem de cristalização obtidas por DSC estão relatadas na Tabela 5. A temperatura de cristalização e fusão do filme de PHB puro são, respectivamente, 113 e 167 °C, que é praticamente a mesma do PHB em pó (Tabela 5) e estas temperaturas estão de acordo com as encontradas na literatura (ABDELWAHAB *et al.*, 2012). Como observado também na Tabela 5, a porcentagem de quitosana na blenda não altera a temperatura e entalpia de cristalização, a temperatura de fusão e o grau de cristalinidade deste material. Esse resultado também foi observado por Matet e colaboradores (2015) que comprovaram que baixos percentuais de quitosana (2, 5 e 10 %) na blenda PE/quitosana não alterou a temperatura de cristalização e fusão. As blendas esterilizadas a 50 e 75 kGy apresentaram dois picos de cristalização e uma diminuição nos valores de entalpia de cristalização e grau de cristalinidade em relação aos outros filmes. Provavelmente, essas doses

de radiação- γ comprometeram a região cristalina da blenda (D'AMICO; MANFREDI; CYRAS, 2012). As curvas de DSC obtidas para estes filmes estão apresentadas no Apêndice B.

Tabela 5 - Parâmetros do DSC dos filmes de PHB puro e PHB/quitosana

Amostras	T _c (°C)	T _m (°C)	ΔH_c (J/g)	X _c (%)
PHB pó	114	170	66,35	45,45
PHB puro	113	167	68,43	46,87
PHB/quitosana	110	166	67,39	46,16
PHB/quitosana ET	113	165	70,35	48,19
PHB/quitosana 25 kGy	114	165	66,81	45,76
PHB/quitosana 50 kGy	72/61	166	37,27	25,53
PHB/quitosana 75 kGy	71/57	164	25,27	17,31

ET – Esterilizado termicamente

X_c – grau de cristalinidade

4.4.3.2 Termogravimetria (TG)

A degradação térmica dos filmes de PHB puro antes e após esterilização térmica ou radiolítica está apresentada na Figura 53. As análises termogravimétricas dos filmes de PHB puro mostraram degradação total em um único estágio entre 250 e 300 °C.

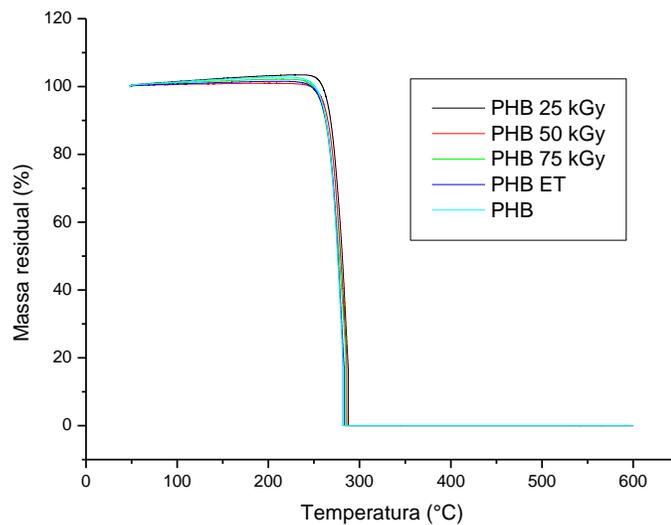


Figura 53 – Curvas de TGA para os filmes de PHB puro antes e após processos de esterilização térmica (ET) ou radiolítica.

As análises termogravimétricas dos filmes de quitosana pura antes e após processos de esterilização térmica ou radiolítica estão apresentadas na Figura 54. A degradação térmica da quitosana aconteceu em três estágios: processo de desidratação, decomposição do biopolímero e geração de material carbonizado. Na faixa de temperatura entre 50 e 150 °C, a perda de massa pode ser associada à dessorção da água presente na superfície do polímero. Na faixa entre 150-450 °C foi observado o processo principal de degradação térmica. Segundo Corazarri *et al.* (2015), nesta etapa ocorre a liberação de H₂O, NH₃, CO, CO₂ e CH₃COOH. Por fim, na faixa de 450-600 °C houve a liberação de CH₄. A porcentagem da perda de massa das amostras de quitosana em cada estágio da degradação e a massa residual está relatada na Tabela 6.

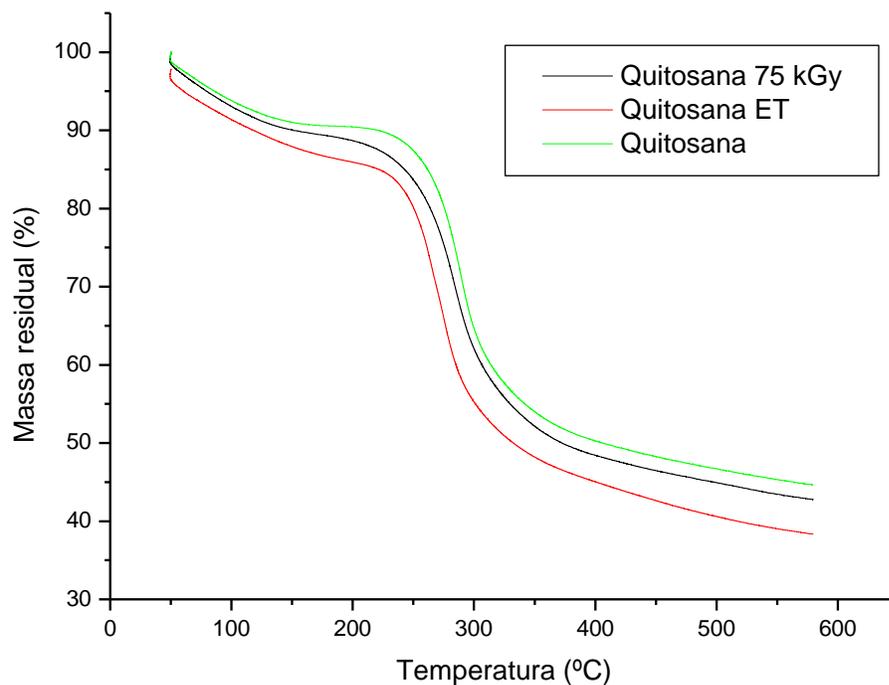


Figura 54 – Curvas de TGA para os filmes de quitosana pura antes e após processos de esterilização térmica (ET) ou radiolítica.

Tabela 6 – Dados obtidos das curvas de TG das amostras de quitosana em estudo.

Amostras	Perda de massa (%)			Massa residual (%)
	1º estágio (50-150 °C)	2º estágio (150-450 °C)	3º estágio (450-600 °C)	
Quitosana 75 kGy	10,0	43,5	3,7	42,8
Quitosana ET	10,0	45,3	4,3	38,3
Quitosana pura	9,0	42,7	3,6	44,7

ET – Esterilizado termicamente

O comportamento térmico da blenda PHB/quitosana, antes e após processos de esterilização térmica ou radiolítica, foi semelhante ao filme de PHB puro. A degradação térmica aconteceu em um único estágio entre 250 e 300 °C (Figura 55). As amostras não apresentaram massas residuais.

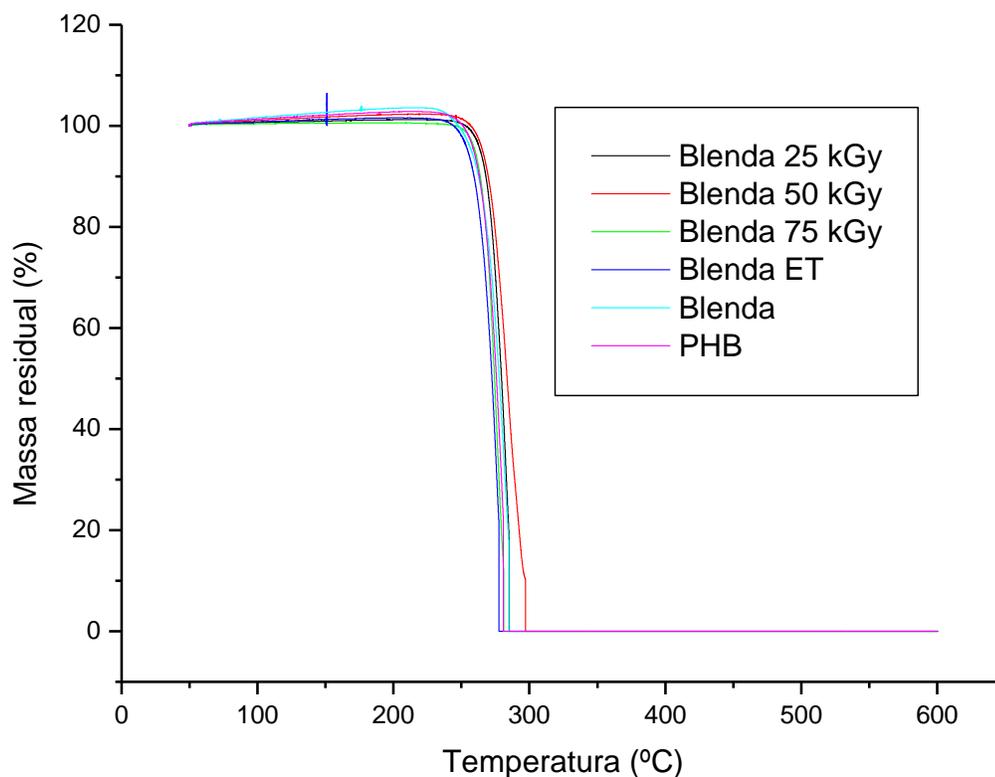


Figura 55 – Curvas de TGA para as blendas PHB/quitosana antes e após processos de esterilização térmica (ET) ou radiolítica.

4.5 ATIVIDADE ANTIMICROBIANA

Conforme constatado na literatura, os filmes de quitosana pura apresentam atividade antimicrobiana (CARVALHO *et al.*, 2011; DAMIAN *et al.*, 2005; PENICHE; ARGUELLES-MONAL; GOYCOOLEA, 2008). Testes de atividade antimicrobiana para filmes de quitosana pura foram realizados pelo grupo de pesquisa e constataram a formação de um halo de inibição ao crescimento microbiano ao redor do disco do filme de quitosana (Figura 56).

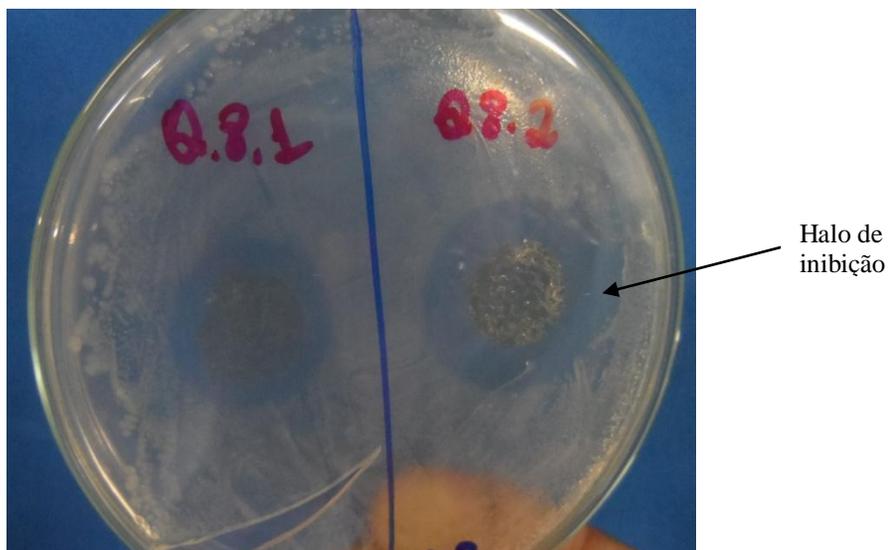


Figura 56 – Ensaio da atividade antimicrobiana para o filme de quitosana pura.

Não foi constatado a formação do halo ao redor do disco da blenda PHB/quitosana. Provavelmente, o baixo percentual de quitosana na blenda foi insuficiente para conferir atividade antimicrobiana ao material. Outra explicação seria um possível aprisionamento ou encapsulamento da quitosana na matriz de PHB, evitando a migração da mesma no meio e, conseqüentemente, interferindo em sua capacidade inibitória ao crescimento microbiano.

5 CONCLUSÕES

A avaliação das propriedades dos filmes de PHB puro, de quitosana pura e das blendas PHB/quitosana após processos de esterilização térmica ou radiolítica, realizada neste trabalho, forneceu algumas conclusões que estão apresentadas a seguir:

As análises por componentes principais realizadas a partir dos espectros de infravermelho das amostras dos filmes de PHB puro, quitosana pura e da blenda PHB/quitosana indicaram a formação de dois agrupamentos distintos, em função da estrutura química dos polímeros. A partir desta análise, também, foram observados grupos distintos para as blendas antes e após esterilização radiolítica. Este fato pode estar associado a alterações na estrutura química do polímero, como por exemplo, a cisão da sua cadeia principal, devido à radiação.

Os filmes de quitosana pura apresentaram alterações significativas nas propriedades mecânicas estudadas após esterilização térmica ou radiolítica. Já para os filmes de PHB puro, a esterilização térmica não comprometeu as propriedades mecânicas estudadas, em contrapartida, a esterilização radiolítica degradou completamente os filmes, resultando em filmes altamente quebradiços.

As blendas PHB/quitosana após os processos de esterilização estudados tiveram comportamento mecânico semelhante ao PHB. Isso mostrou que a quitosana não alterou as propriedades mecânicas das blendas.

Os espectros de RMN dos filmes de PHB puro e da blenda PHB/quitosana não revelaram nenhuma nova estrutura formada após esterilização radiolítica. Isso indica, provavelmente, que a degradação do polímero pode estar ocorrendo com a formação de radicais livres, que não são identificados pelo RMN-¹H, pois não apresentam prótons em sua estrutura.

O espectro de RMN do filme de PHB puro revelou novas estruturas formadas após esterilização térmica. Essas novas estruturas, provavelmente, são referentes aos produtos de degradação térmica do PHB.

Com base no MEV foi possível observar na blenda a presença de grânulos, referentes à quitosana, dispersos na matriz de PHB. Também foi observado que após esterilização térmica, a blenda apresentou uma superfície rugosa, com a presença de grânulos e alguns vazios na matriz. Já após a esterilização radiolítica, a blenda apresentou-se lisa e homogênea.

A porcentagem de quitosana adicionada e o processo de esterilização térmica não alteraram a temperatura e entalpia de cristalização, a temperatura de fusão e o grau de cristalinidade das blendas, porém as blendas irradiadas com doses de 50 e 75 kGy apresentaram uma redução no valor da entalpia de cristalização e no grau de cristalinidade da blenda, além disso, apresentaram dois picos de cristalização. Provavelmente, essas doses de radiação- γ comprometeram a região cristalina da blenda.

O comportamento térmico das blendas, antes e após processos de esterilização térmica ou radiolítica, observado pelas curvas de TGA foi semelhante ao comportamento térmico do filme de PHB puro.

As blendas não apresentaram atividade antimicrobiana, provavelmente devido ao baixo percentual de quitosana presente na blenda.

Diante das conclusões apresentadas, muitos estudos podem ser feitos para dar continuidade a este trabalho. Os principais itens que podem ser explorados em trabalhos futuros são:

- Adição de um aditivo compatibilizante, que melhore a interação entre os polímeros na blenda.
- Utilização de outro método de preparação da blenda, como por exemplo, extrusão.
- Avaliação das propriedades das blendas com percentuais de quitosana maiores do que o percentual estudado neste trabalho.
- Utilização de outros métodos para avaliar a atividade antimicrobiana da blenda.

REFERÊNCIAS

ABDELWAHAB, M. A.; FLYNN, A.; CHIOU, B. S.; IMAM, S.; ORTS, W.; CHIELLINI, E. Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA-PHB blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, p. 1822-1828, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM 6400-12**: Standard Specification for Compostable Plastics. United States, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D882-12**: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. United States, 2012.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, vol. 6.2, p. 127-139, 2011.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. John Wiley & Sons, 8ª edição, Estados Unidos, 2009.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. Artliber Editora, São Paulo, 2006.

CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. Artliber Editora, São Paulo, 2004.

CARVALHO, M. M. S. G.; STAMFORD, T. C. M.; SANTOS, E. P.; TENÓRIO, P.; SAMPAIO, F. Chitosan as an oral antimicrobial agent. Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances. **FORMATEX, Microbiology Series nº 3**, vol. 1, p. 542-550, 2011.

CASARIN, S. A.; AGNELLI, J. A. M.; MALMONGE, S. M.; ROSÁRIO, F. Blendas PHB/Copoliésteres Biodegradáveis – Biodegradação em Solo. **Polímeros**, vol. 23, nº 1, p.115-122, 2013.

CHODAK, I. Polyhydroxyalkanoates: Origin, Properties and Application. **Elsevier**, p. 451-477, 2008.

COELHO, N. S.; ALMEIDA, Y. M. B.; VINHAS, G. M. A biodegradabilidade da blenda Poli(β -hidroxibutirato-co-valerato)/amido anfótero na presença de microrganismo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 3, p. 270-276, 2008.

CORAZZARI, I.; NISTICÒ, R.; TURCI, F.; FAGA, M. G.; FRANZOSO, F.; TABASSO, S.; MAGNACCA, G. Advanced physico-chemical characterization of chitosan by means of TGA coupled on-line with FTIR and GCMS: Thermal degradation and water adsorption capacity. **Polymer Degradation and Stability**, v. 112, p. 1-9, 2015.

DAMIAN, C.; BEIRÃO, L. H.; FRANCISCO, A.; ESPÍRITO SANTO, M. L. P.; TEIXEIRA, E. Quitosana: um amino polissacarídeo com características funcionais. **Alim. Nutr.**, v.16, nº 2, p. 195-205, 2005.

D'AMICO, D. A.; MANFREDI, L. B.; CYRAS, V. P. Crystallization behavior of poly(3-hydroxybutyrate) nanocomposites based on modified clays: Effect organic modifiers. **Thermochemica Acta**, v. 544, p. 47-53, 2012.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. Chemkeys, 2ª versão on-line (revisada), 2008.

FARIA, A. U.; FRANCHETTI, S. M. M. Biodegradação de Filmes de Polipropileno (PP), Poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e Blenda de PP/PHB por Micro-organismos das Algas do Rio Atibaia. **Polímeros**, vol. 20, nº 2, p.141-147, 2010.

FECHINE, G. J. M. **Polímeros Biodegradáveis: tipos, mecanismo, normas e mercado mundial**. Ed. Mackenzie, 2013.

FONSECA, T. G; ALMEIDA, Y. M. B.; VINHAS, G. M. Reciclagem química do PET pós-consumo: caracterização estrutural do ácido tereftálico e efeito da hidrólise alcalina em baixa temperatura. **Polímeros**, vol. 24, n. 5, p. 567-571, 2014.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros Biodegradáveis – Uma solução parcial para diminuir a quantidade de resíduos plásticos. **Química Nova**, vol. 29, nº 4, p. 811-816, 2006.

GONZALEZ, A.; IRUSTA, L.; FERNÁNDEZ-BERRIDI, M. J.; IRIARTE, M.; IRUIN, J. J. Application of pyrolysis/gas chromatography/Fourier transform infrared spectroscopy and TGA techniques in the study of thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, p. 347-354, 2005.

GRANDE, R.; PESSAN, L. A.; CARVALHO, A. J. R. Ternary melt blends of poly(lactic acid)/poly(vinyl alcohol)-chitosan. **Industrial Crops and Products**, *In press*, 2015.

GRYCZKA, U.; DONDI, D.; CHMIELEWSKI, A. G.; MIGDAL, W.; BUTTAFAVA, A.; FAUCITANO, A. The mechanism of chitosan degradation by gamma and e-beam irradiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 78, p. 543-548, 2009.

HÖHNE, G. W. H.; HEMMINGER, W. F.; FLAMMERSHEIM, H. J. **Differential Scanning Calorimetry**. Editora Springer: 2ª edição revisada e ampliada, Alemanha, 2010.

IKEJIMA, T.; INOUE, Y. Crystallization behavior and environmental biodegradability of the blend films of poly(3-hydroxybutyric acid) with chitin and chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 41, p. 351-356, 2000.

MACHADO, M. L. C.; PEREIRA, N. C.; MIRANDA, L.F.; TERENCE, M. C. Estudo das propriedades mecânicas e térmicas do polímero Poli-3-hidroxibutirato (PHB) e de compósitos PHB/pó de madeira. **Polímeros**, v. 20, n. 1, p. 65-71, 2010.

MALHEIROS, V. N.; CARIDADE, S. G.; ALVES, N. M.; MANO, J. F. New poly(ϵ -caprolactone/chitosan blend fibers for tissue engineering applications. **Acta Biomaterialia**, v. 6, p. 418-428, 2010.

MALINOVÁ, L.; BROZEK, J. Mixtures poly((R)-3-hydroxybutyrate and poly(L-lactic acid) subject to DSC. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, vol. 103, p. 653-660, 2011.

MATET, M.; HEUZEY, M. C.; AJJI, A.; SARAZIN, P. Plasticized chitosan/polyolefin films produced by extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 117, p. 177-184, 2015.

OLIVEIRA, I. K. **Aplicações de Quimiometria e Espectroscopia no Infravermelho no Controle de Qualidade do Biodiesel e Mistura Biodiesel/Diesel**. Dissertação de Mestrado. UNICAMP, São Paulo (2008).

PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A.; RODOLFO JR., A. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 3, p. 174-181, 2006.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. Cengage Learning: 4ª edição, 2010.

PENICHE, C.; ARGÜELES-MONAL, W.; GOYCOOLEA, F.M. Chitin and Chitosan: Major Sources, Properties and Applications. **Elsevier**, p. 517-542, 2008.

PHB INDUSTRIAL S.A.. **Biocycle – ciclo de vida**. Site, 2015. Disponível em <http://www.biocycle.com.br/site.htm>. Acesso em: 08 jan. 2015.

REDDY, C. S. K.; GHAI, R.; RASHMI; KALIA, V. C. Polyhydroxyalkanoates: na overview. **Bioresources Technology**, v. 87, p. 137- 146, 2003.

RHIM, J. W.; PARK, H. M.; HA, C. S.; Bio-nanocomposites for food packaging applications. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1629-1652, 2013.

ROA, J. P. B.; MANO, V.; FAUSTINO, P. B.; FELIX, E. B.; SILVA, M. E. S. R.; SOUZA FILHO, J. D. Síntese e Caracterização do Copolímero Poli(3-Hidroxibutirato-co- ϵ -Caprolactona) a Partir de Poli(3-Hidroxibutirato) e Poli(ϵ -Caprolactona). **Polímeros**, vol. 20, nº 3, p. 221-226, 2010.

ROES, L.; PATEL, M. K.; WORRELL, E.; LUDWIG, C. Preliminary evaluation of risks related to waste incineration of polymer nanocomposites. **Science of the Total Environment**, p. 76-86, 2012.

ROSA, D. S.; PANTANO FILHO, R. **Biodegradação um ensaio com polímeros**. Moara Editora. Itaitiba, São Paulo. Universidade São Francisco Editora. Bragança Paulista, São Paulo. 2003.

SANTOS, R. F. S.; ARAÚJO, E. S.; FERREIRA, C. R. C.; RIBEIRO, A. S. Radiolytic stabilization of poly(hydroxybutyrate). **Radiation Physics and Chemistry**, v. 78, p. 85-91, 2009.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos materiais**. Editora: Pearson, 6ª edição, São Paulo, 2013.

SILVA, L. F.; GOMEZ, J. G. C.; ROCHA, R. C. S.; TACIRO, M. K.; PRADELLA, J. G. C. Produção biotecnológica de poli-hidroxialcanoatos para geração de polímeros biodegradáveis no Brasil. **Química Nova**, vol. 30, n. 7, p. 1732-1743, 2007.

SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte 1. **Química Nova**, v. 35, p. 223-229, 2012.

THE UNSCRAMBLE ® V 9.7. Copyright© 1986 – 2007 CARMO Software AS. All Rights Reserved.

VAN DEN BROEK, L. A. M.; KNOOP, R. J. I.; KAPPEN, F. H. J.; BOERIU, C. G. Chitosan films and blends for packaging material. **Carbohydrate Polymers**, v. 116, p. 237-242, 2015.

VIEIRA, E. F. S.; CESTARI, A. R.; CHAGAS, R. A.; CORTES, G. K. R. Obtenção e caracterização de matriz apropriada para sistemas de liberação prolongada – estudo de liberação de herbicidas atrazina e diuron. **Química Nova**, v. 37, nº 3, p. 398 a 403, 2014.

WANG, C. Q.; WANG, H.; LIU, Y. N. Separation of polyethylene terephthalate from municipal waste plastics by froth flotation for recycling industry. **Waste Management**, vol. 35, p. 42-47, 2015.

APÊNDICES

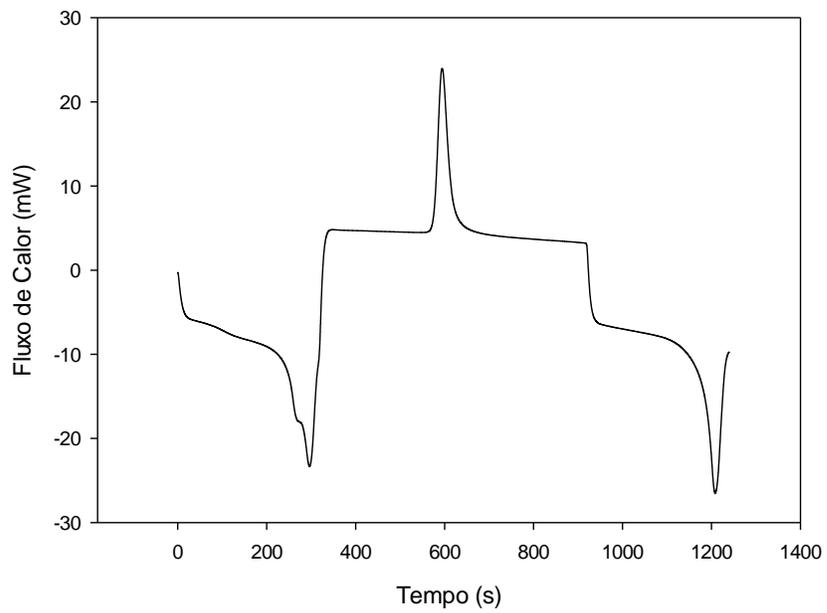
APÊNDICE A – Dados do ensaio de tração

Amostras	Tensão máxima (MPa)	Deformação específica (%)	Módulo de elasticidade (GPa)
PHB puro	132,7 ± 20,0	4,3 ± 1,4	6,2 ± 1,1
PHB puro ET	205,4 ± 59,5	4,6 ± 0,3	6,8 ± 1,8
PHB/quitosana	188,5 ± 44,7	4,4 ± 0,6	8,8 ± 0,5
PHB/quitosana ET	192,5 ± 11,9	4,2 ± 0,2	7,6 ± 1,3
Quitosana pura	571,4 ± 30,4	9,6 ± 2,4	10,1 ± 3,7
Quitosana pura ET	43,2 ± 5,6	3,6 ± 0,6	0,7 ± 0,2
Quitosana 25 kGy	36,0 ± 4,6	7,9 ± 1,1	0,8 ± 0,0
Quitosana 50 kGy	35,6 ± 5,3	8,7 ± 0,4	0,7 ± 0,1
Quitosana 75 kGy	28,2 ± 2,4	8,2 ± 0,3	0,5 ± 0,0

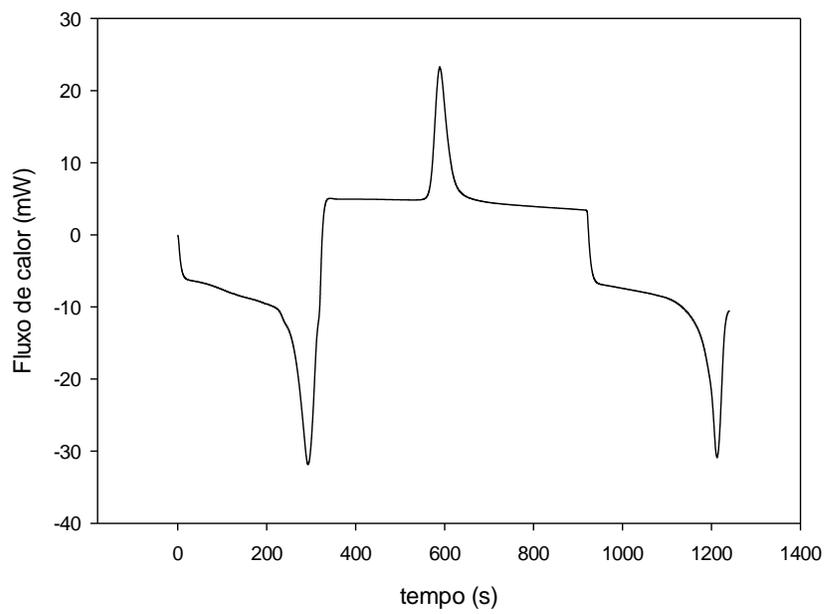
ET – Esterilização térmica

APÊNDICE B – Curvas de DSC

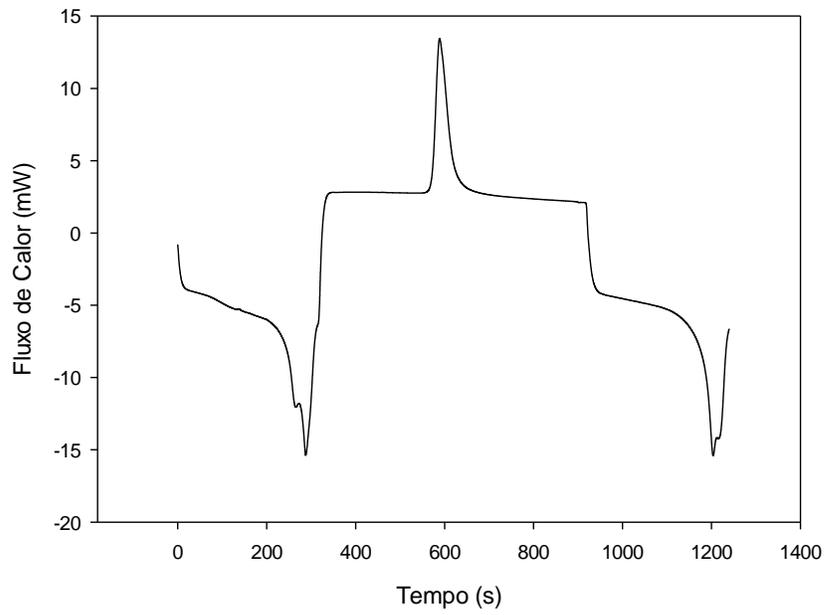
PHB puro



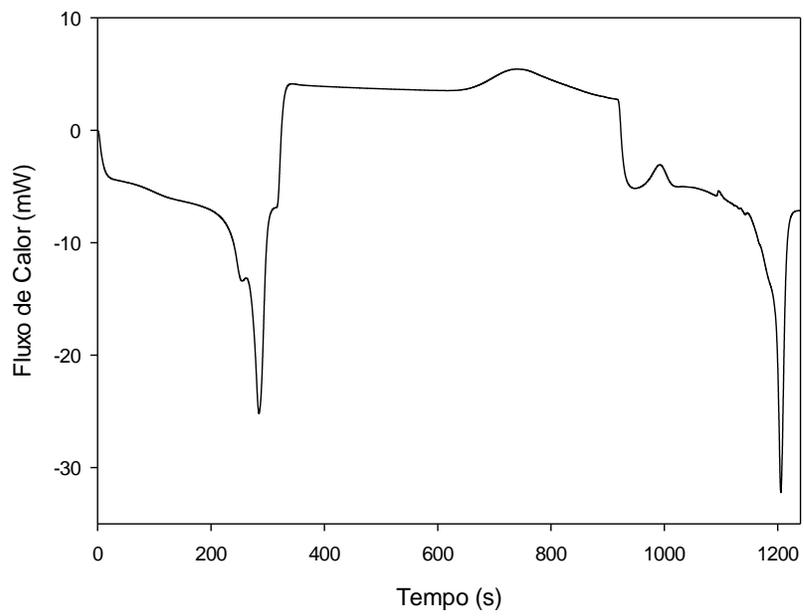
PHB pó



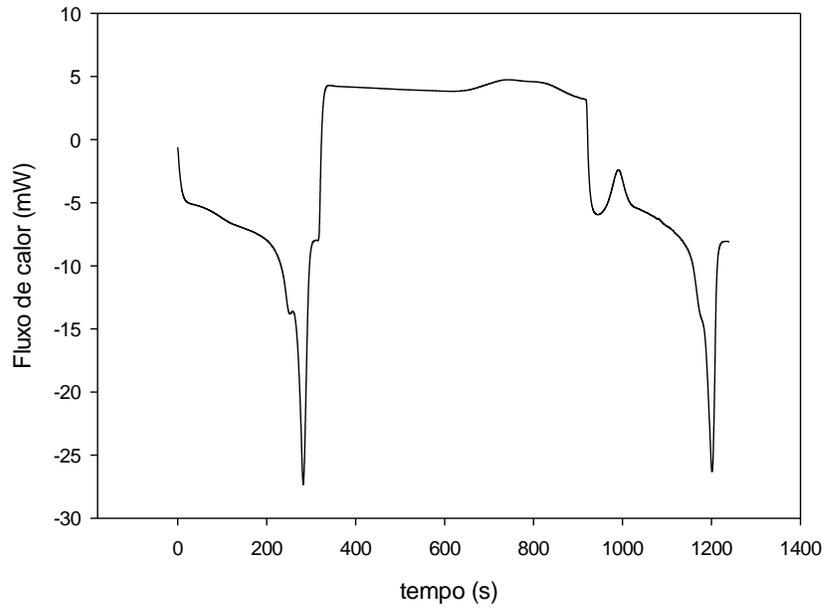
PHB/Qui 25kGy



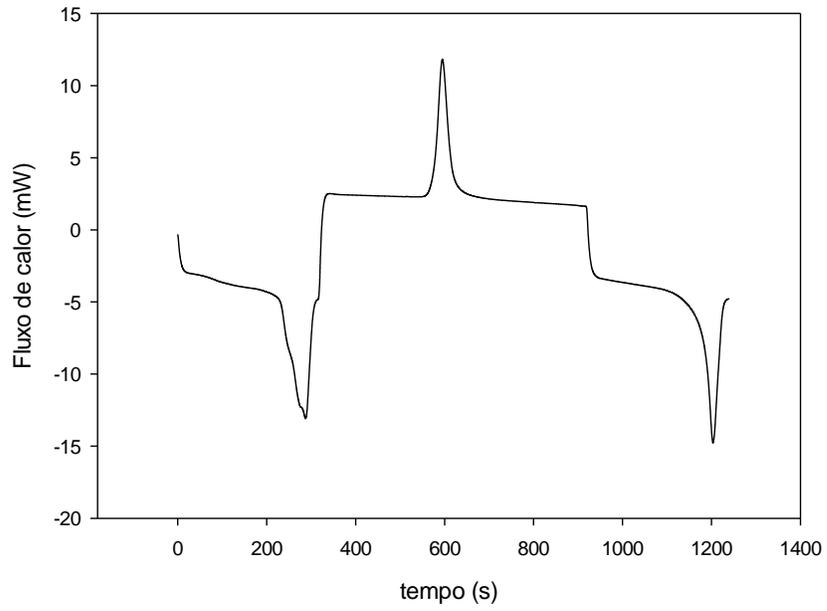
PHB/Qui 50 kGy



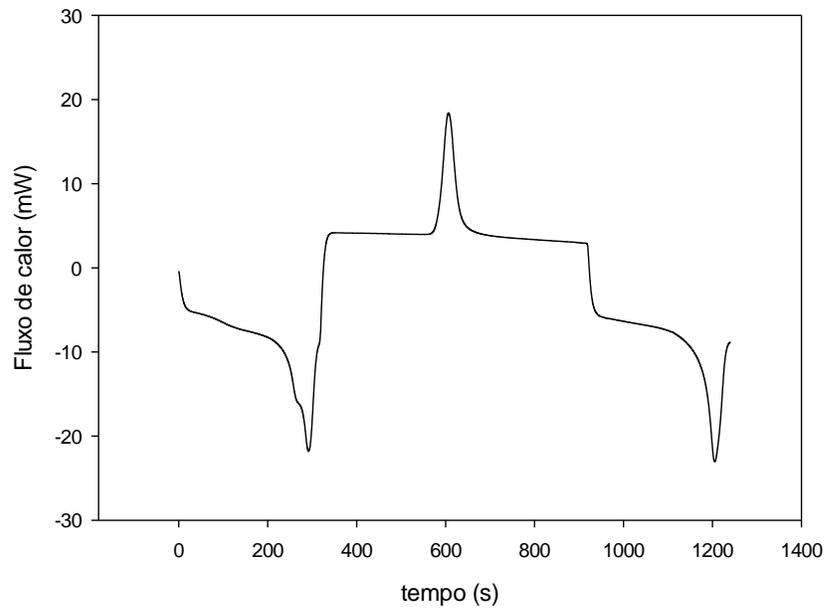
PHB/quitosana 75kGy



PHB/quitosana Esterilização térmica



PHB/quitosana



APÊNDICE C – Artigo publicado em congresso

Avaliação do efeito da esterilização térmica de blendas de PHB/quitosana por análise de infravermelho.

Grasielly Karine Martins de Souza^{1*}, *Andreilina Maria Pinheiro*¹, *Glória Maria Vinhas*¹

1: Departamento de Engenharia Química, UFPE. Recife, Brasil

* e-mail: grau_kari@hotmail.com

Resumo

Devido às suas propriedades, como atoxicidade e biocompatibilidade, o polihidroxibutirato (PHB) e a quitosana têm sido utilizados na fabricação de produtos do setor médico-hospitalar e alimentício. Ambos os setores demandam a esterilização térmica de seus produtos. Nesse contexto, o objetivo principal deste trabalho foi avaliar o efeito da esterilização térmica em filmes de PHB puro, quitosana pura e blendas de PHB/quitosana através da análise de infravermelho. Constatou-se que o filme de quitosana após esterilização térmica sofreu alteração em sua estrutura química, tornando-se mais estável termicamente. Já a estrutura química do PHB permaneceu praticamente inalterada. A PCA das misturas PHB/Quitosana antes e após esterilização evidenciou a formação de dois grupos distintos.

Palavras-chave: Polihidroxibutirato (PHB), quitosana, esterilização térmica, infravermelho.

1 INTRODUÇÃO

A crescente utilização de materiais plásticos pela sociedade se deve principalmente pelas suas características, como atoxicidade, durabilidade, facilidade de serem moldados, capacidade de serem reciclados, baixo custo e versatilidade de aplicação¹. Porém, o descarte desses materiais tem gerado grandes problemas ambientais. Uma alternativa possível para o gerenciamento do resíduo plástico é a substituição de polímeros sintéticos convencionais por polímeros biodegradáveis.

Dentre os polímeros biodegradáveis, destaca-se a classe dos polihidroxicanoatos (PHAs), que são poliésteres alifáticos produzidos por uma variedade de bactérias². Um dos PHAs mais conhecido é o polihidroxibutirato (PHB), que é um termoplástico, biocompatível, atóxico e apresenta propriedades físicas e mecânicas comparadas a do polipropileno (PP), polímero não-biodegradável oriundo da rota petroquímica^{3,4}.

Outro polímero biodegradável bastante promissor é a quitosana, que é um polissacarídeo linear, atóxico, biocompatível e apresenta atividade antimicrobiana^{5,6}. Tanto o PHB como a quitosana são bastante aplicados no setor médico-hospitalar e na indústria de alimentos. Ambos os segmentos demandam a esterilização térmica de seus produtos. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo principal a avaliação do efeito da esterilização térmica em blendas de PHB/quitosana através da análise de infravermelho. Para isso, foi feita uma análise dos

componentes principais (PCA) dos espectros no infravermelho do filme de PHB puro, do filme de quitosana pura e das blendas de PHB/quitosana antes e após esterilização térmica.

A PCA é uma técnica quimiométrica de reconhecimento de padrões, ou seja, utiliza ferramentas matemáticas e estatísticas para explorar os resultados obtidos por meio de análises químicas. Através da redução de dimensões, ela permite detectar padrões ou agrupamento de amostras com características semelhantes, estabelecer quais variáveis são correlacionadas ou redundantes e observar amostras anômalas. A redução da dimensão do espaço de parâmetros é realizada através da transformação da variável original, representando-a em novos eixos⁷.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

O PHB utilizado foi fornecido pela PHB Industrial SA e a quitosana de médio peso molecular utilizada foi da marca Sigma-Aldrich.

2.2 Preparação das blendas de PHB/Quitosana

Os filmes foram obtidos utilizando a técnica de evaporação de solventes.

2.2.1 Filme de PHB puro

Num béquer de 250 mL foram adicionados 1,3 g de PHB e 50 mL de clorofórmio. A solução foi agitada por 2 horas em agitador magnético a 60° C. Após agitação a solução foi deixada em repouso por 48 horas para que o PHB inchasse. Após as 48 horas, a solução de PHB foi agitada em homogeneizador por 15 minutos e filtrada utilizando chumaço de algodão para retirar possíveis impurezas da solução. Após a filtração, o filme foi vertido em placa de petri. Os filmes foram secos a temperatura ambiente.

2.2.2 Filme de quitosana pura

Em um erlenmeyer de 250 mL foram adicionados 1,0 g de quitosana e 100mL de solução de ácido acético (0,5%). A solução foi agitada em agitador magnético a temperatura ambiente até completa solubilização. Os filmes foram secos em estufa a 40°C.

2.2.3 Blenda PHB/quitosana

As soluções de PHB e quitosana foram preparadas separadamente como descrito nos itens anteriores. Após solubilização, foram adicionadas 1mL da solução de quitosana na solução de PHB. As mesmas foram agitadas por 15 minutos para completa homogeneização e a solução final foi vertida em placa de petri. Os filmes foram secos a temperatura ambiente.

2.3 Técnicas de caracterização

2.3.1 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

As análises de espectroscopia no infravermelho (FTIR) foram realizadas no Espectrômetro Spectrum 400 FT-IR/ FT-NIR – Perkin Elmer, com acessório HATR e os espectros foram obtidos com resolução de 4 cm⁻¹, empregando-se o total de 16 scans e faixa de 4000 a 650 cm⁻¹.

2.3.2 Análise por componentes principais

Para análise da PCA foi usado um software Unscrambler, versão 9.7⁸. Esse programa construiu uma matriz de dados multivariados, onde cada variável representa um eixo do espaço matemático das características das amostras. São realizadas manipulações algébricas na matriz de covariância das variáveis e novos eixos são calculados, com direção no sentido da maior variância. Esses novos eixos são os componentes principais (PCs). A matriz de dados analisada foram espectros dos filmes de PHB puro, da quitosana pura e das blendas PHB/quitosana antes e após esterilização térmica.

2.3.3 Análise termogravimétrica – TGA

As amostras de PHB e de quitosana antes e após esterilização foram submetidas a testes termogravimétricos para obtenção das faixas de perda de massa. Foi utilizada uma termobalança Perkin Elmer, modelo STA 6000. Os testes foram realizados com taxa de 10°C/min, em atmosfera de nitrogênio, em uma faixa de temperatura de 30-600 °C.

2.4 Esterilização térmica

Os filmes de PHB puro, de quitosana pura e as blendas de PHB/quitosana foram submetidos à esterilização térmica em autoclave modelo 415 Fanem. O processo consistiu no aquecimento da autoclave até atingir 120°C, ao atingir essa temperatura, os mesmos foram mantidos por um período de 15 minutos, após o tempo determinado, a autoclave foi desligada, sendo aberta a válvula de escape do vapor, até a mesma esfriar, uma vez resfriada, os filmes foram retirados da autoclave.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros de infravermelho do filme de PHB puro e da quitosana pura antes e após esterilização térmica encontram-se na Figura 1.



Figura 1: Espectro na região do infravermelho do PHB antes (A) e depois (D) da esterilização térmica e da quitosana antes (A) e depois (D) da esterilização térmica.

As duas características mais marcantes no espectro do PHB foram a banda bem intensa devido à deformação axial da carbonila C=O em 1716 cm⁻¹ e as bandas de estiramento C-O, que aparecem entre 1300 a 1000 cm⁻¹, características do grupo éster; apresentou também uma banda em 1378 cm⁻¹ correspondente ao dobramento do grupo metila (CH₃). As principais bandas observadas no espectro da quitosana pura (Figura 1) foram: banda de estiramento axial de OH entre 3500 a 3000 cm⁻¹, sobreposta à banda de estiramento N-H, deformação axial de C=O de amida em 1623 cm⁻¹; deformação angular de N-H em 1529 cm⁻¹; deformação angular simétrica de CH₃ em 1373 cm⁻¹; deformação axial de -CN de amida em 1405 cm⁻¹; e deformação axial de -CN de grupos

amino em 1301 cm^{-1} ; além de bandas de estruturas polissacarídicas na região de 894 a 1120 cm^{-1} .

O resultado da PCA dos filmes de PHB puro e de quitosana pura antes e após esterilização está apresentado na Figura 2. Pode-se observar uma diferença estrutural característica entre os polímeros, sendo a PC1 responsável pela distinção dos grupos. Outra observação relevante diz respeito à alteração estrutural da quitosana após o processo de esterilização térmica, uma vez que a quitosana antes da esterilização se encontrava no eixo negativo e após a esterilização se deslocou para o eixo positivo em relação a PC2. Essa modificação estrutural na quitosana pode influenciar em suas propriedades. A PC1 explica 97% da variação dos dados amostrais, enquanto a PC2 explica 3%.

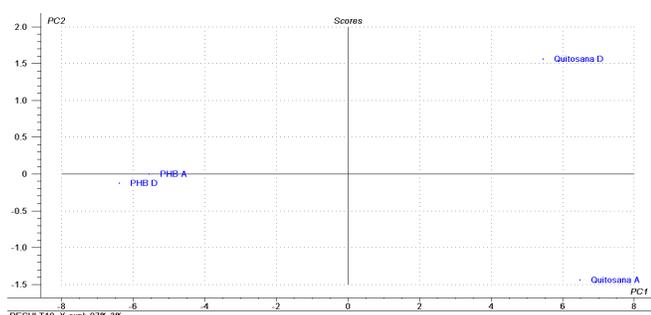


Figura 2: PCA dos filmes de PHB puro e Quitosana pura antes (A) e depois (D) da esterilização térmica.

Através da análise termogravimétrica da quitosana pura esterilizada e não-esterilizada (Figura 3) pode-se observar uma modificação da estabilidade térmica da quitosana. O filme de quitosana após o processo de esterilização mostrou-se mais estável termicamente. Enquanto o PHB manteve sua estabilidade térmica após esterilização (Figura 4).

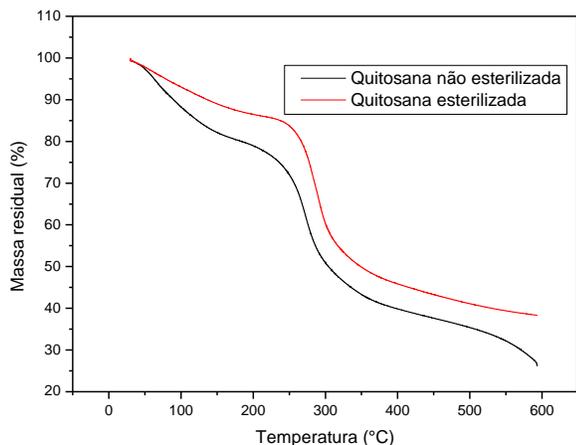


Figura 3: Curvas de análise termogravimétrica (TGA) para a Quitosana pura antes e após esterilização.

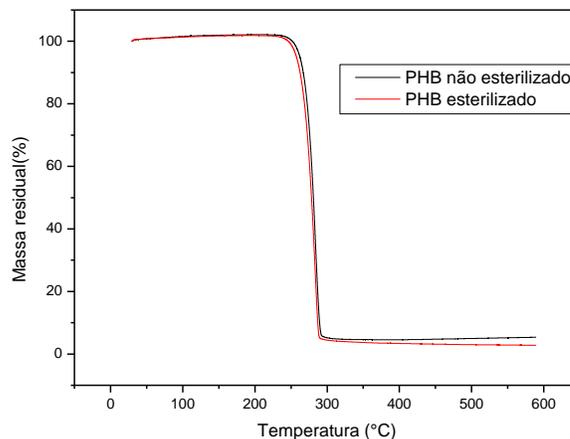


Figura 3: Curvas de análise termogravimétrica (TGA) para o PHB puro antes e após esterilização.

De acordo com a Figura 3, pode-se observar que a degradação térmica da quitosana aconteceu em três estágios: processo de desidratação, decomposição do biopolímero e geração de material carbonizado⁹.

Baseado na Figura 3, pode-se afirmar que o PHB puro sofreu acentuada degradação térmica acima de 225°C , sendo o material decomposto em um único passo até 328°C .

A Figura 5 mostra os espectros no infravermelho das blendas PHB/quitosana antes e após esterilização térmica e a partir do mesmo, pode-se perceber certa semelhança entre os espectros das blendas e do filme de PHB puro. Apenas a partir do gráfico de escores PC1 X PC2 (Figura 6), obtido na PCA, pode-se observar a formação de um novo grupo (PHB/quitosana) com características próprias diferentes do PHB puro e da quitosana pura. A PC1 explica 82% da variação dos dados amostrais, enquanto que a PC2 explica 15%.

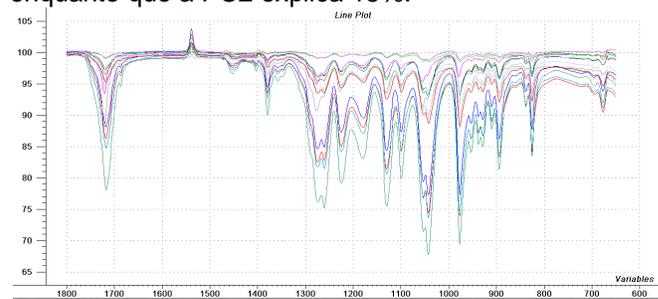


Figura 5: Espectro na região do infravermelho das blendas de PHB/quitosana antes (A) e depois (D) da esterilização térmica.

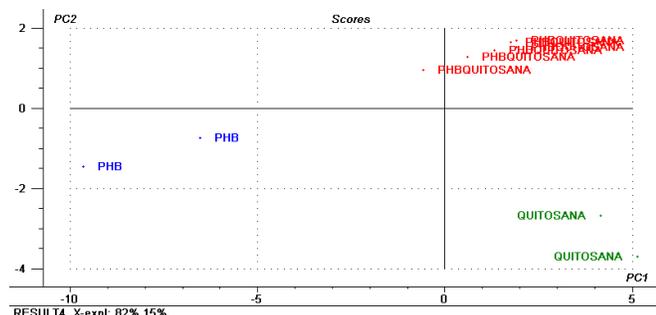


Figura 6: PCA dos filmes de PHB puro, quitosana pura e PHB/Quitosana

O gráfico de escores da PC1 X PC2 (Figura 7) para as blendas PHB/Quitosana antes e após esterilização térmica evidenciou a formação de dois agrupamentos distintos. Neste gráfico, a PC1 foi responsável pela distinção dos grupos. No escore negativo estão as amostras de PHB/Quitosana depois do processo de esterilização, no escore positivo estão os filmes de PHB/Quitosana antes do processo de esterilização. A PC1 explica 99% da variação dos dados amostrais. Enquanto a PC2 explica 1%.

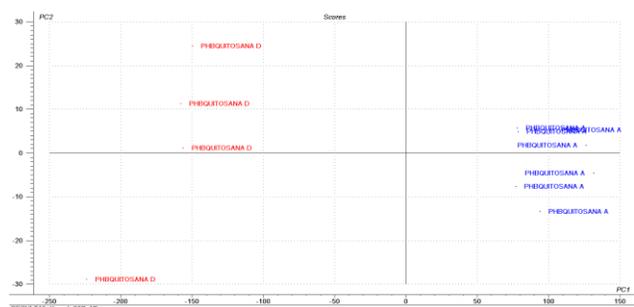


Figura 7: PCA das blendas de PHB/Quitosana antes (azul) e depois (vermelho) da esterilização térmica.

4 CONCLUSÕES

A partir da mistura polimérica entre o PHB e a quitosana, foi possível observar através da PCA dos espectros de infravermelho a formação de três classes distintas: PHB puro, quitosana pura e PHB/Quitosana. Constatou-se também que o filme de quitosana após esterilização térmica sofreu alteração em sua estrutura química, tornando-a mais estável termicamente. Já a estrutura química do PHB permaneceu praticamente inalterada. Além disso, ficou evidenciada a partir da PCA a formação de duas classes distintas de amostras dos filmes de PHB/Quitosana antes e após esterilização.

5 AGRADECIMENTO

Ao PRH-28/ANP do Departamento de Engenharia Química da UFPE pelo apoio financeiro. Ao Laboratório de Combustíveis – LAC da UFPE pelas análises de infravermelho. Ao Laboratório de Tecnologias Limpas da UFPE pela análise termogravimétrica.

6 REFERÊNCIAS

- Faria, A. U.; Franchetti, S. M. M., Biodegradação de Filmes de Polipropileno (PP), Poli(3-hidroxi-butarato) (PHB) e Blendas de PP/PHB por Microorganismos das Águas do Rio Atibaia, Polímeros, v. 20 (2010), p. 141-147.
- Iulianelli, G. C. V.; Tavares, M. I. B.; Azevedo, R. S.; Paixão, M. S., Obtenção e Caracterização de Nanocompósitos PHB/Argila, 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, Florianópolis-SC, 2013.
- Casarin, S. A.; Agnelli, J. A. M.; Malmonge, S. M.; Rosário, F., Blendas PHB/Copolíesteres Biodegradáveis – Biodegradação em Solo, Polímeros, v. 23 (2013), p. 115-122.
- Crochemore, A. G.; Vendruscolo, C. T.; Mattos, M. L. T.; Moreira, A. S.; Peralba, M. C. R., Poli(3-hidroxi-butarato) acumulado por *Pseudomonas sp. CMM43* em fase de inóculo alterando condições de agitação e temperatura, 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, Florianópolis-SC, 2013.
- Lima, P. S.; França, C.G.; Santos, K. C. V.; Andrade, D. L. A. C. S.; Canedo, E. L.; Silva, S. M. L., Preparação de Compósitos de PEAD/Quitosana: I – Influência do Teor de Quitosana na Degradação do PEAD, 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, Florianópolis-SC, 2013.
- Damian, C.; Beirão, L. H.; Francisco, A.; Espírito Santo, M. L. P.; Teixeira, E., Quitosana: Um amino polissacarídeo com características funcionais, Alim. Nutr., v. 16 (2005), p.195-205.
- Adams, M. J., Chemometrics in Analytical Spectroscopy, Springer Verlag, Cambridge (1995).
- The Unscrambler © V 9.7. Copyrights© 1986 – 2007 CARMO Software AS. All Rights Reserved.
- Santos, J. E.; Soares, J. P.; Dockal, E. R.; Campana Filho, S. P.; Cavalheiro, E. T. G., Caracterização de Quitosanas Comerciais de Diferentes Origens, Polímeros: Ciência e Tecnologia, v.13 (2003), p. 242-249.