

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

P

P

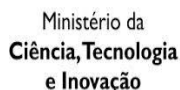
E

Q



Anailda Maria Pereira Lopes de Souza

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA DESINFECÇÃO POR
AGENTES QUÍMICOS E DA IRRADIAÇÃO GAMA NO
POLI(3-HIDROXIBUTIRATO)**



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, Gás Natural e Biocombustíveis



AVALIAÇÃO DO EFEITO DA DESINFECÇÃO POR AGENTES QUÍMICOS E DA IRRADIAÇÃO GAMA NO POLI(3-HIDROXIBUTIRATO)

Anailda Maria Pereira Lopes de Souza
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Orientadora Prof^a Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida
Coorientadora Prof^a Dra. Glória Maria Vinhas

Recife
2016

ANAILDA MARIA PEREIRA LOPES DE SOUZA

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA DESINFECÇÃO POR AGENTES QUÍMICOS E DA
IRRADIAÇÃO GAMA NO POLI(3-HIDROXIBUTIRATO)**

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

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Orientadora: Profa. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida.

Coorientadora: Profa. Dra. Glória Maria Vinhas.

Recife
2016

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

S729a	Souza, Anailda Maria Pereira Lopes de. Avaliação do efeito da desinfecção por agentes químicos e da irradiação gama no poli(3-hidroxibutirato) / Anailda Maria Pereira Lopes de Souza. - 2016. 88 folhas, il., gráfs., tabs. Orientadora: Profa. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida. Coorientadora: Profa. Dra. Glória Maria Vinhas. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2016. Inclui Referências e Apêndices. 1. Engenharia Química. 2. Poli(3-hidroxibutirato). 3. Glutaraldeído. 4. Etanol. 5. Desinfecção. I. Almeida, Yêda Medeiros Bastos de. (Orientadora). II. Vinhas, Glória Maria. (Coorientadora). III. Título. UFPE 660.2 CDD (22. ed.) BCTG/2016-318
-------	---

ANAILDA MARIA PEREIRA LOPES DE SOUZA

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA DESINFECÇÃO POR AGENTES QUÍMICOS E DA
IRRADIAÇÃO GAMA NO POLI(3-HIDROXIBUTIRATO)**

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 14 de março de 2016 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Profa. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida/DEQ-UFPE

Profa. Dra. Glória Maria Vinhas/DEQ-UFPE

Prof. Dr. Alexandre Ricardo Pereira Schuler/DEQ-UFPE

Prof. Dr. Luciano Costa Almeida/DEQ-UFPE

Profa. Dra. Renata Francisca da Silva Santos/DEN-UFPE

Dedico este trabalho à minha família,
ao meu esposo José Carlos e as minhas
filhas Brenda, Larissa e Ianne.

AGRADECIMENTOS

À Deus por iluminar meu caminho e me dar forças para percorrê-lo.

Aos meus pais, José Leite pereira (*in memoriam*) e Alaide Maria Pereira por todos os cuidados e orientações durante toda a minha vida.

Ao meu esposo José Carlos Lopes de Souza pela paciência, apoio, incentivo, amor e respeito.

As minhas amadas filhas Brenda, Larissa e Ianne (a caçulinha) pelo grande carinho e compreensão e por todos os momentos que fiquei ausente, em momentos de suas vidas.

A Prof^a. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida e a Prof^a. Dra. Glória Maria Vinhas pela orientação, amizade sincera e dedicação.

Aos sinceros e queridos amigos que consegui ao longo desse tempo, Viviane Caetano, Tiago Araujo, Magno Teixeira, Carla Silva, Thiago Emanuel, Raquel Marques, Grasielly Karine, Gelsoneide Gois, Alceu Gusmão, Salim Arruda, Andrea Leão, Camila Almeida, Victor Bezerra, Deyvid Moraes, Daniela Gomes, Vanessa Lima e Celso Lima por toda força e apoio. Só tenho a agradecer a Deus por ter colocado cada um deles na minha vida.

A todos os colegas que fiz no Laboratório de Materiais Poliméricos e Caracterização, local onde foi desenvolvida a pesquisa.

Ao Departamento de Energia Nuclear, em especial a André, pela irradiação dos filmes poliméricos.

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

Ao laboratório Lateclim – UFPE – especial a Camila Almeida e Marília pela realização da análise termogravimétrica (TG e DTG).

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, pela concessão da bolsa.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

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

“Estude que você irá vencer,
pense nas meninas! Frase que me
estimula a continuar sempre”.
Anailda Souza

RESUMO

Muitos trabalhos vem norteados a utilização do poli(3-hidroxibutirato)-PHB, polímero da família dos Poli(hidroxicarboxilatos), que possui como principais características, biodegradabilidade e biocompatibilidade, o que lhe permite aplicações na área médico-hospitalar, médico-farmacêutica, embalagens alimentícias, entre outras. O estudo sobre a degradação de polímeros quando exposto a qualquer tipo de fonte degradativa é tema de grande interesse científico e industrial, em razão das alterações químicas que podem ocorrer na cadeia, podendo ocasionar a cisão (ou quebra) de ligações na cadeia principal ou em grupos laterais, reticulação, eliminação ou substituição de cadeias laterais, reações intramoleculares, auto-oxidação e despolimerização. A avaliação das propriedades do PHB após um processo de esterilização, ou mesmo da estabilidade desse material quando exposto a alguma substância química e/ou radiação gama é um importante tema de estudo pois é necessário adequar os materiais às normas, principalmente em aplicações como embalagem para uso médico hospitalar. Esse trabalho teve como objetivo avaliar a estabilidade à radiação gama do PHB, bem como investigar a estabilidade desse polímero quando imerso nas soluções de glutaraldeído 2% e etanol 70%. Os filmes de PHB foram preparados pela técnica de *solution casting*. Analisou-se amostras de filmes de PHB puro; PHB irradiados a 25 kGy; PHB imerso em glutaraldeído 2% irradiado 25 kGy e não irradiados com tempo de imersão na solução por 2, 4, 6 e 8 horas; PHB imerso em etanol 70% (EtOH) irradiado 25 kGy e não irradiados, com tempo de imersão na solução por 2, 4, 6 e 8 horas. As propriedades destes foram avaliadas a partir de diversas técnicas, tais como: infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ensaio de tração, calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TGA). A partir das análises por componentes principais realizadas através dos espectros de infravermelho das amostras dos filmes de PHB puro, PHB imersos em glutaraldeído 2%, etanol 70% e, após exposição à radiação gama, apresentaram alterações químicas na sua estrutura, após exposição à radiação gama ou imersão nos agentes químicos estudados. Verificou-se, portanto, que o PHB é sensível à radiação gama, apresentando como efeito fundamental perdas de suas propriedades mecânicas, o que pode ser resultante do processo de cisão molecular. Contudo, em relação a esterilização do polímero com glutaraldeído e etanol, não se evidenciou perdas nas propriedades mecânicas das amostras imersas em ambas as soluções. Quanto às propriedades térmicas, amostras de PHB imersas em glutaraldeído 2% e etanol 70% apresentaram comportamento semelhante ao PHB puro. A degradação térmica dos filmes de PHB ocorreu em um único estágio e em uma faixa de temperatura que variou para a amostra PHB puro de 225,4 °C a 295,1 °C. O comportamento térmico das amostras de PHB imersas em glutaraldeído e etanol observado pelas curvas de TGA, antes e após processos de esterilização por radiação gama, foi semelhante ao comportamento térmico do filme de PHB puro.

Palavras-chave: Poli(3-hidroxibutirato). Glutaraldeído. Etanol. Desinfecção.

ABSTRACT

A lot of study have conducted the use of poly (3-hydroxybutyrate)-PHB, a polymer from the poly (hydroxyalkanoates) family, which has main characteristics such as biodegradability and biocompatibility that allows applications in the medical-hospital, medical-pharmaceutical and food packaging areas. A study on polymer degradation when exposed to any type of degradative source is a subject of great scientific and industrial interest due to the chemical changes that may occur in the chain such as scission, crosslinking, elimination or substitution of side chains, intramolecular reactions, auto-oxidation and depolymerization. Sterilized PHB or even its stability when exposed to some chemical substance or gamma radiation, becomes important topics of study to fit the standards, especially in applications such as packaging for hospital-medical use. The objective of this work was to evaluate the PHB gamma radiation stability and to investigate the stability of this polymer when immersed in 2% glutaraldehyde and 70% ethanol solutions. PHB films were prepared by the technique of solution casting. The analyzed samples were: films of pure PHB; PHB irradiated at 25 kGy; PHB immersed in 2% glutaraldehyde irradiated 25 kGy and non-irradiated, with immersion time in the solution for 2, 4, 6 and 8 hours; PHB immersed in ethanol 70% (EtOH) irradiated 25 kGy and non-irradiated, with immersion time in the solution for 2, 4, 6 and 8 hours. Its properties were evaluated from several techniques such as: Fourier transform infrared (FTIR), tensile test, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TGA). Based on the analysis of the main components of different types of PHB samples (PHB immersed in 2% glutaraldehyde, 70% ethanol and after exposure to gamma radiation) showed chemical changes in structure, after exposure to gamma radiation or immersion in the chemical agents studied. It was verified that the PHB is sensitive to gamma radiation, presenting as fundamental effect losses of its mechanical properties, which may be the result of the molecular scission process. However, in relation to the sterilization of the polymer with glutaraldehyde and ethanol, no losses were observed in the mechanical properties of the samples immersed in both solutions. Regarding to the thermal properties PHB samples immersed in 2% glutaraldehyde and 70% ethanol presented similar behavior in comparison to pure PHB. The thermal degradation of PHB films occurred in a single stage and in a temperature range, which varied for the pure PHB sample from 225.4 ° C to 295.1 ° C. The thermal behavior of PHB samples immersed in glutaraldehyde and ethanol prior to and after gamma ray sterilization procedures observed by the TGA curves were similar to the thermal behavior of the pure PHB film.

Keywords: Poly (3-hydroxybutyrate). Glutaraldehyde. Ethanol. Disinfection.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Grânulos de PHB no interior de células bacterianas	20
Figura 2	Estrutura química do PHB.	21
Figura 3	Estrutura química do Glutaraldeído.	24
Figura 4	Preparação dos filmes de PHB.	27
Figura 5	Filmes de PHB.	28
Figura 6	Corpos de prova de filmes de PHB	30
Figura 7	Fluxograma de execução da pesquisa.	30
Figura 8	Espectro FTIR do PHB puro na região 4000-650 cm^{-1} .	35
Figura 9	Espectro FTIR do PHB puro na região 1800-1100 cm^{-1} .	36
Figura 10	Espectros FTIR do PHB puro, PHB/GLU/2 h, PHB/GLU/4 h, PHB/GLU/6 h e PHB/GLU/8 h na região 4000-650 cm^{-1} .	37
Figura 11	Espectros FTIR do PHB puro, PHB/25 kGy, PHB/GLU/2 h, PHB/25 kGy/GLU/2 h, PHB/GLU/4 h, PHB/25 kGy/GLU/4 h, PHB/GLU/6 h, PHB/25 kGy/GLU/6 h, PHB/GLU/8 h e PHB/25 kGy/GLU/8 h na região 4000-650 cm^{-1} .	37
Figura 12	Gráfico de escores da PC1 x PC2 referente aos filmes PHB puro, PHB/GLU/ 2 h, PHB/GLU/4 h, PHB/GLU/6 h e PHB/GLU/8 h.	38
Figura 13	Gráfico dos loadings da PC1 x PC2 referente aos filmes PHB puro, PHB/GLU/2 h, PHB/GLU/4 h, PHB/GLU/6 h e PHB/GLU/8 h.	38
Figura 14	Espectros FTIR do PHB puro, PHB/EtOH/2 h, PHB/EtOH/4 h, PHB/EtOH/6 h e PHB/EtOH/8 h na região 4000-650 cm^{-1} .	39
Figura 15	Espectros FTIR do PHB puro, PHB/25 kGy, PHB/EtOH/2 h, PHB/25 kGy/EtOH/2 h, PHB/EtOH/4 h, PHB/25 kGy/EtOH/4 h, PHB/EtOH/6 h, PHB/25 kGy/EtOH/6 h, PHB/EtOH/8 h e PHB/25 kGy/EtOH/8 h na região 4000-650 cm^{-1} .	39
Figura 16	Gráfico de escores da PC1 x PC2 referente aos filmes PHB puro, PHB/EtOH/2 h (A2), PHB/EtOH/4 h (A4), PHB/EtOH/6 h (A6) e PHB/EtOH/8 h (A8).	40
Figura 17	Gráfico dos loadings da PC1 x PC2 referente aos filmes PHB puro, EtOH 70% 2 h (A2), EtOH 70% 4 h (A4), EtOH 70% 6 h (A6) e EtOH 70% 8 h (A8).	40
Figura 18	PCA dos espectros de infravermelho dos filmes de PHB puro (I); PHB irradiado (II) e imersos nos agentes químicos (III).	41
Figura 19	Gráfico dos loadings da PC1 x PC2 referente aos filmes PHB puro (I), PHB irradiado (II) e imersos nos agentes químicos (III).	41

Figura 20	Tensão máxima das amostras de filmes PHB puro, PHB/25 kGy, PHB/GLU/2 h, PHB/25 kGy/GLU/2 h, PHB/GLU/4 h, PHB/25 kGy/4 h, PHB/GLU/6 h, PHB/25 kGy/6 h, PHB/GLU/8 h e PHB/25 kGy/GLU/8 h.	42
Figura 21	Deformação específica das amostras de filmes PHB puro, PHB/25 kGy, PHB/GLU/2 h, PHB/25 kGy/GLU/2 h, PHB/GLU/4 h, PHB/25 kGy/4 h, PHB/GLU/6 h, PHB/25 kGy/6 h, PHB/GLU/8 h e PHB/25 kGy/GLU/8 h.	44
Figura 22	Módulo de elasticidade das amostras de filmes PHB puro, PHB/25 kGy, PHB/GLU/2 h, PHB/25 kGy/GLU/2 h, PHB/GLU/4 h, PHB/25 kGy/GLU/4 h, PHB/GLU/6 h, PHB/25 kGy/GLU/6 h, PHB/GLU/8 h e PHB/25 kGy/GLU/8 h.	46
Figura 23	Tensão máxima das amostras de filmes PHB puro, PHB/25 kGy, PHB/EtOH/2 h, PHB/25 kGy/EtOH/2 h, PHB/EtOH/4 h, PHB/25 kGy/EtOH/4 h, PHB/EtOH/6 h, PHB/25 kGy/EtOH/6 h, PHB/EtOH/8 h e PHB/25 kGy/EtOH/8 h.	48
Figura 24	Deformação específica das amostras de filmes PHB puro, PHB/25 kGy, PHB/EtOH/2 h, PHB/25 kGy/EtOH/2 h, PHB/EtOH/4 h, PHB/25 kGy/EtOH /4 h, PHB/EtOH/6 h, PHB/25 kGy/EtOH/6 h, PHB/EtOH/8 h e PHB/25 kGy/EtOH/8 h.	50
Figura 25	Módulo de elasticidade das amostras de filmes PHB puro, PHB/25 kGy, PHB/EtOH/2 h, PHB/25 kGy/EtOH/2 h, PHB/EtOH/4 h, PHB/25 kGy/EtOH/4 h, PHB/EtOH/6 h, PHB/25 kGy/EtOH/6 h, PHB/EtOH/8 h e PHB/25 kGy/EtOH/8 h.	52
Figura 26	Curva da TG na cor vermelha e da DTG na cor azul, referentes à análise térmica da amostra de PHB puro.	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Principais vantagens e desvantagens do etanol como agente desinfetante.	26
Tabela 2	Siglas das amostras dos filmes de PHB utilizados na pesquisa.	29
Tabela 3	Principais bandas vibracionais do PHB.	35
Tabela 4	Resultado da ANOVA para as tensões na força máxima (MPa).	43
Tabela 5	Resultado da ANOVA para a deformação específica (%).	45
Tabela 6	Resultado da ANOVA para módulo de elasticidade (MPa).	47
Tabela 7	Resultado da ANOVA para as tensões na força máxima (MPa)	49
Tabela 8	Resultado da ANOVA para a deformação específica (%).	51
Tabela 9	Resultado da ANOVA para módulo de elasticidade (MPa).	52
Tabela 10	Parâmetros do DSC das amostras de filmes de PHB puro irradiado 25 kGy e não irradiados, imerso na solução de glutaraldeído 2% (GLU) nos intervalos de 2 e 8 horas.	54
Tabela 11	Parâmetros do DSC das amostras de filmes de PHB puro irradiado 25 kGy e não irradiados, imerso na solução de etanol 70% (EtOH) nos intervalos de 2 e 8 horas.	55
Tabela 12	Temperaturas T_{onset} , T_{endset} e T_{pico} para as a mostra estudadas indicadas na Figura 28, e Apêndice D.	56
Tabela 13	Perda de massa e resíduo em percentual para os filmes.	58
Tabela 14	Temperaturas T_{onset} , T_{endset} e T_{pico} para as a mostra estudadas indicadas na Figura 28 e Apêndice D1.	58
Tabela 15	Perda de massa e resíduo em percentual para os filmes.	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CAS	<i>American Chemical Society</i> da <i>American Chemical Society</i>
CEG	Grupos Carboxílicos Terminais
CEN	<i>Comité Européen de Normalisation</i>
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
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 ou módulo de Young
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
HATR	Reflectância total atenuada
ICB	Instituto de Ciências Biomédicas
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
LRT	Limite de resistência na ruptura
MIR	Infravermelho Médio
NTP	<i>National Toxicology Program</i>
NIR	Infravermelho Próximo
PC	Componente principal
PCA	Análise de componentes principais
PHB	Poli(3-hidroxibutirato)
PHBV	Poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato)
PLA	Poli(ácido láctico)
PP	Polipropileno
PVA	Poli(vinil álcool)
PVC	Poli(cloreto de vinila)
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 específica
σ	Tensão na força máxima

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1	POLÍMERO	18
2.1.1	Polímero biodegradável	18
2.1.2	Poli-hidroxialcanoatos (PHA's)	19
2.1.2.1	Poli(3-hidroxibutirato) – PHB	19
2.2	DEGRADAÇÃO DO POLÍMERO	21
2.3	EFEITOS DA RADIAÇÃO GAMA NO PHB	22
2.4	CONTROLE MICROBIANO POR AGENTES QUÍMICOS	24
2.4.1	Glutaraldeído	24
2.4.2	Etanol	25
3	METODOLOGIA	27
3.1	MATERIAIS	27
3.2	MÉTODOS	27
3.2.1	Preparação dos filmes	27
3.2.2	Desinfecção dos filmes	28
3.2.3	Irradiação das amostras	31
3.2.4	Caracterização dos filmes de PHB	31
3.2.4.1	Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	31
3.2.4.1.1	Análise por componentes principais (PCA)	32
3.2.4.2	Propriedades mecânicas	32
3.2.4.3	Análises térmicas	32
3.2.4.3.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	32
3.2.4.3.2	Termogravimetria (TG)	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1	ESPECTROSCOPIA NO INFRA VERMELHO	35
4.2	PROPRIEDADES MECÂNICAS	42
4.3	ANÁLISES TÉRMICAS	53
4.3.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	53
4.3.2	Análises termogravimétrica (TG)	55
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	61
	REFERÊNCIAS	62

APÊNDICES	67
APÊNDICE A – RESULTADOS DO ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO	68
APÊNDICE B - COMPARAÇÕES ENTRE MÉDIAS DO TESTE DE TUKEY	73
APÊNDICE C - CURVAS DO DSC	79
APÊNDICE D - CURVAS DE TG E DTG	84

1 INTRODUÇÃO

A vasta utilização dos polímeros de origem petroquímica se deve a sua diversidade de aplicação, leveza, boa resistência mecânica, baixo custo e grande longevidade, o que torna esses polímeros atrativos para serem empregados em uma gama de produtos (WANG; WANG; LIU, 2015). No entanto, esses polímeros podem poluir, quando descartados de forma incorreta, pois podem produzir substâncias tóxicas durante o processo de degradação, o que vem ocasionando sérios prejuízos ao meio ambiente visto que sua degradação é lenta, podendo demorar décadas para sua total degradação (FIGUEIREDO *et al.*, 2014; KIRBAS; KESSKIN; GUNER, 1999; TORIKAI; HASEGAWA, 1999). Com isso, torna-se necessário estudos de outras alternativas de polímeros que contribuam para um menor grau de poluição e que possam satisfazer as exigências industriais e ambientais.

Estudos investigativos são desenvolvidos com objetivo de produzir polímeros a partir de fontes renováveis e com reduzido impacto sobre o meio ambiente, e que podem contribuir na proposição de insumos oriundos do processamento da biomassa e com sustentabilidade ambiental (GANDINI; LACERDA; TROVATTI, 2013).

Muitos trabalhos vêm norteando a utilização do poli(3-hidroxibutirato)-PHB, polímero da família dos Poli(hidroxicanoatos)-PHA, que possui como principais características: biodegradabilidade e biocompatibilidade, o que lhe permite aplicações na área médico-hospitalar, médico-farmacêutica, embalagens alimentícias, entre outras. No Brasil, o PHB é produzido com o nome comercial de Biocycle™ pela PHB Industrial. A produção ocorre pelo processo de fermentação bacteriana, no qual os micro-organismos alimentam-se de açúcares (sacarose, glicose, entre outros) e os transformam em grânulos intracelulares que são poliésteres. Para as bactérias, esses poliésteres (o plástico biodegradável) servem como uma reserva de energia. As etapas seguintes do processo produtivo são a extração e purificação do polímero acumulado dentro das bactérias (COELHO; ALMEIDA; VINHAS, 2008). Esse plástico pode se degradar no meio ambiente por um período de seis a doze meses, enquanto que o plástico de origem petroquímica pode levar dezenas de anos para se degradar (SANTOS *et al.*, 2013; COUTINHO *et al.*, 2004).

O PHB é utilizado com sucesso na fabricação de diversos produtos, como recipientes para embalagens, caixa para eletrodomésticos, peça de automóveis (PHB INDUSTRIAL S.A., 2015), porém, ainda necessita de estudos mais aprofundados para sua utilização, qualificando

e dando mais segurança de suas respostas, quando em contato principalmente com alguns agentes químicos, que podem ocasionar degradação no polímero.

A exposição de materiais poliméricos a fontes degradativas é um fator de grande interesse científico e industrial, em razão das alterações químicas que podem ocorrer na cadeia principal, podendo ocasionar a cisão de ligações na cadeia principal ou em grupos laterais, reticulação, eliminação ou substituição de cadeias laterais, reações intramoleculares, auto-oxidação e despolimerização. Também há uma necessidade de investigar os principais processos responsáveis pela degradação de polímeros como: térmico, fotoquímico, mecânico, radiação de alta energia, químico e *stress-cracking* (DE PAOLI, 2009). Esses efeitos comprometem as propriedades do material, interferindo diretamente na qualidade e durabilidade do produto comercializado, o que torna de grande importância o estudo desses efeitos degradativos (SHACKELFORD, 2013).

A avaliação nas propriedades do PHB após um processo de esterilização, ou mesmo a estabilidade desse material quando exposto a alguma substância química e/ou radiação gama, passa a ser um tema importante de estudo, para se adequar as normas, principalmente em aplicações como embalagens para uso médico hospitalar. Como o PHB vem sendo investigado para aplicação e substituição total ou parcial dos polímeros convencionais, torna-se importante avaliar seu comportamento na presença de diferentes agentes químicos, como também se faz necessário investigar sua estabilidade ao processo de esterilização por radiação gama, que é um método de esterilização reconhecidamente seguro, cuja dose de esterilização para polímero é 25 kGy (FREIER *et al.*, 2002; KOWALSKI; MORRISSEY, 1996).

Esse trabalho teve como objetivo avaliar a estabilidade do PHB à radiação gama, bem como, investigar a estabilidade desse polímero quando imerso nas soluções de glutaraldeído 2% e etanol 70%, expostos ou não à radiação gama.

Como objetivos específicos têm-se:

- Preparar filmes de PHB puro via *solution casting*, empregando clorofórmio como solvente;
- Submeter os filmes de PHB, nas soluções glutaraldeído 2% e etanol 70%, com tempo de imersão de 2, 4, 6 e 8 horas;

- Avaliar as propriedades dos filmes de PHB puro, antes e após a radiação gama, através de ensaio de tração, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).
- Avaliar as alterações químicas das amostras de PHB puro, imerso nas soluções de glutaraldeído e etanol, antes e após a exposição à radiação gama, pela análise de componentes principais (PCA).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 POLÍMERO

A palavra polímero, do grego poli (muitos) + meros (partes), são macromoléculas formadas pela repetição de muitas unidades químicas iguais, os meros ou unidades repetitivas. Essas unidades que se repetem são de baixo peso molecular (monômeros) que reagem entre si para formar os polímeros (DE PAOLI, 2009; CANEVAROLO JR., 2006; MANRICH, 2005).

Os plásticos podem ser subdivididos em duas categorias, segundo seu comportamento tecnológico, diante das condições de processamento: termoplásticos e termofixos (RODOLFO JUNIOR; NUNES; ORMANJI, 2006). Os termoplásticos são materiais plásticos que apresentam a capacidade de ser repetidamente amolecidos pelo aumento de temperatura e endurecidos pelo resfriamento. Já os termofixos ou termorrígidos são materiais plásticos que, quando curados, com ou sem aquecimento, não podem ser mais moldados por meio de um aquecimento posterior (RODOLFO JUNIOR; NUNES; ORMANJI, 2006).

Os polímeros estão geralmente presentes no estado sólido e apresentam alta resistência térmica e mecânica. Quanto à estrutura molecular dos polímeros, estes são classificados em função das estruturas moleculares (macromoléculas) e dependem dos grupos funcionais presentes e das condições de polimerização. Na literatura, os polímeros são classificados de acordo com suas cadeias moleculares, podendo ser lineares, ramificados e com ligações cruzadas ou reticulados (BOWER, 2002).

Quanto à forma final de utilização, os polímeros podem ser divididos em plásticos, fibras poliméricas, borrachas (ou elastômeros), espumas, tintas e adesivos (CALLISTER; RETHWISCH, 2009).

2.1.1 Polímero biodegradável

Segundo a norma ASTM D883, polímero biodegradável é definido como “um plástico degradável, em que a degradação é resultado da ação de micro-organismos de ocorrência natural, como bactérias, fungos e algas. Esses micro-organismo devem possuir enzimas adequadas para romper algumas das ligações químicas da cadeia principal do polímero, sendo necessárias condições favoráveis de temperatura, umidade, pH e disponibilidade de oxigênio. Portanto, suas cadeias poliméricas podem ser rompidas por processos não enzimáticos, como a hidrólise e a fotólise (FECHINE, 2010).

Pode-se citar duas classes de polímeros biodegradáveis: uma que ocorre naturalmente (amido, celulose, etc.) e os que são produzidos através de sínteses como poli(ácido glicólico) (PGA), poli(ácido láctico) (PLA) (FECHINE; TERENCE; WELLEN, 2011). Além desses, há classes de poliésteres produzidos por fermentação bacteriana como poli(3-hidroxibutirato)-PHB que metabolicamente é produzido por reserva energética durante o metabolismo da célula e é conhecido por ser 100% biodegradado (PELICANO; PACHEKOSKI; AGNELLI, 2009; CASARIN *et al.*, 2013).

2.1.2 Poli(hidroxialcanoatos) - PHA

Essa classe de polímeros constitui-se em biopolímeros biodegradáveis que podem ser produzidos a partir de fontes renováveis e sustentáveis, como bactérias e plantas (DÍAZ, 2015). Com uma vasta variedade de micro-organismos como forma de reserva energética e de carbono, e podem ser sintetizados a partir de matérias-primas renováveis (REDDY *et al.*, 2013). Os PHA têm a vantagem de serem degradados por muitos micro-organismo, como as bactérias e fungos, podendo este fenômeno ocorrer tanto na presença, como na ausência de oxigênio (aeróbios e anaeróbios) (DÍAZ, 2015; BRITO *et al.*, 2011).

As suas propriedades físicas, mecânicas, além da biocompatibilidade e biodegradabilidade, os tornam materiais amplamente aplicados em dispositivos médicos, utilizados em embalagens de alimentos, na área farmacêutica e outras aplicações (QUINES *et al.*, 2015). Além disso, eles são adequados para atuar como suporte para a engenharia de tecidos, devido à sua capacidade para suportar o crescimento celular e organização, com sua capacidade de dissolução no interior dos organismos e seus produtos de degradação não serem tóxicos (BARBANTI; ZAVAGLI; DUEK, 2005). Esses polímeros são muito diversificados, contudo, apenas alguns deles estão continuamente em destaque. Dentre os PHA pode-se destacar: o poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e seu copolímero o poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (P(3HB-co-3HV)) (QUINES *et al.*, 2015).

2.1.2.1 Poli(3-hidroxibutirato) - PHB

O PHB foi descoberto na bactéria *Bacillus megaterium* pelo microbiologista Lemoigne, (1925). É um dos polímeros biodegradáveis mais conhecidos, sendo produzido por

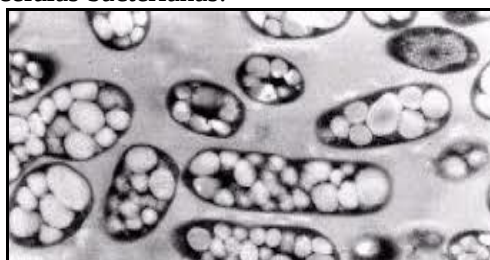
fermentação bacteriana desde 1925, a partir de matéria-prima renovável de hidratos de carbono (BUCCI; TAVARES; SELL, 2007; ROSA *et al.*, 2004).

Entre 1995 e 2000 instalou-se a primeira produção em planta piloto do PHB no Brasil, desenvolvida por uma joint venture entre a Copersucar (Cooperativa dos Produtores de Cana-de-açúcar do Estado de São Paulo), o IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas) e pelo ICB (Instituto de Ciências Biomédicas da USP), criando-se a Copersucar-IPT-ICB, na usina de açúcar e álcool Usina da Pedra (QUENTAL *et al.*, 2010). Em 2000, a produção comercial de PHB se iniciou com a criação da empresa PHB Industrial que é responsável pela produção do PHB no Brasil, localizada em Serrana, próxima à Usina da Pedra, utilizando a cana-de-açúcar que está integrada com a usina sucroalcooleira (QUENTAL *et al.*, 2010).

Para a implantação da PHB no Brasil não foram encontradas dificuldades, uma vez que este país é um grande produtor de cana-de-açúcar. Sendo a cana-de-açúcar é uma cultura muito antiga, que se adaptou muito bem as condições do clima e solo brasileiro, com expansão da tecnologia na agricultura, meios de manejo apropriados (solo irrigado e adubado). A produção pode ocorrer durante todo ano, respeitando o tempo de desenvolvimento da cultura. Atualmente, o Brasil destaca-se como o principal produtor mundial, com uma produção total de cana-de-açúcar moída na safra 2014/15, estimada em 658,7 milhões de toneladas (safra 2015/2016) (CONAB, 06/01/15).

O Poli(3-hidroxibutirato) ou simplesmente PHB é um poliéster linear biodegradável, pertencente à classe dos poli(hidroxialcanoatos) – PHA, obtido por via microbiológica. O PHB é produzido e acumulado por bactérias (Figura 1) na forma de grânulos intracelulares para armazenamento de energia (COELHO; ALMEIDA; VINHAS, 2008).

Figura 1 - Grânulos de PHB no interior de células bacterianas.

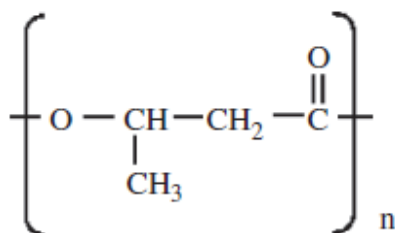


Fonte: Silva *et al.* (2007).

O PHB, representado na Figura 2, é um polímero biocompatível, biodegradável, termoplástico semicristalino, duro e quebradiço, escoa facilmente durante o processamento,

não é solúvel em água e é pouco permeável a O₂, H₂O e CO₂. Este biopolímero é isotático e capaz de atingir um grau de cristalinidade na faixa de 55-80%. A temperatura de transição vítrea (T_g) do PHB é de aproximadamente 5 °C e a temperatura de fusão (T_m) é 175 °C, considerada relativamente alta (BELGACEM; GANDINI, 2008). Uma das desvantagens do PHB é sua instabilidade térmica, acima de 170 °C ocorre diminuição na massa molar (COELHO; ALMEIDA; VINHAS, 2008).

Figura 2 – Estrutura química do PHB.



Fonte: Santos *et al.* (2009)

Por sua característica termoplástica, o PHB pode ser utilizado para diversos fins, como na fabricação copos descartáveis, garrafas, canetas, potes para cosméticos, embalagens alimentícias, em biomedicina, farmacêuticos, tubetes de reflorestamento, dentre outros (WELLEN; CANEDO; RABELLO, 2015).

O PHB é obtido a partir de uma grande variedade de organismos, principalmente bactérias de solo, sendo sintetizado quando existe grande oferta de alimentos, em geral açúcares, gorduras e alcoóis (MOZUMDER *et al.*, 2014).

Apesar da vantagem de sua aplicação quanto à preservação do meio ambiente, esse biopolímero tem sua aplicação limitada devido ao seu maior custo, e por ser rígido quando comparado a alguns polímeros de origem petroquímica (COUTINHO *et al.*, 2004)

Devido à temperatura de fusão do PHB (175 °C) ser semelhante a do polipropileno-PP (176 °C), e ainda por apresentar características biodegradáveis e biocompatibilidade, o PHB vem despertando o interesse de pesquisadores, principalmente na área biomédica (OLIVEIRA; ARAÚJO; GUEDES, 2006).

2.2 DEGRADAÇÃO DO POLÍMERO

A degradação é compreendida como qualquer reação química que altera a qualidade de interesse de um material polimérico ou de um composto polimérico. Como “qualidade de

interesse” entende-se a característica inerente ao uso de um determinado artefato polimérico. Podem ser considerados, por exemplo, a flexibilidade, a resistência elétrica, o aspecto visual, a resistência mecânica, a dureza, etc. (DE PAOLI, 2009).

Assim, a degradação ou alteração das propriedades de um polímero é resultante de reações químicas de diversos tipos, que podem ser intra- ou intermoleculares. Pode ser um processo de despolimerização, de oxidação, de reticulação ou de cisão de ligações químicas. A degradação pode ser causada por eventos diferentes, dependendo do material, da forma de processamento e do seu uso.

A degradação em polímeros, ocasionadas por agentes químicos, pode ocorrer quando o mesmo é exposto à solução degradante, ou em situações muito específicas, quando o polímero é exposto a algum tipo de contaminante, como os agentes químicos internos, tendo como exemplo, os resíduos de catalisadores, aditivos, cargas, dentre outros. Em aplicações práticas do uso de polímero, pode ocorrer ataque químico por agentes externos, quando a superfície do material polimérico entra em contato com esses agentes (óleos lubrificantes, líquidos de embalagens, soluções de lavagem e de esterilização, entre outros) podendo assim, desencadear a degradação no polímero.

Dando mais ênfase aos agentes químicos externos, pois é um dos focos da pesquisa, também tem-se como exemplos, os artefatos de borracha natural ou de borracha de EPDM (poli(etileno-co-propileno-co-dieno), que são muito usados em aplicações cirúrgicas e hospitalares, e que passam por tratamentos químicos, lavagem ou esterilização, sendo reutilizados várias vezes. Um dos processos mais comuns usados em hospitais é o uso de soluções de esterilização, como a solução comercial de glutaraldeído (SHIH, *et al.*, 2011).

2.3 EFEITOS DA RADIAÇÃO GAMA NO PHB

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. Segundo a “Medical Devices Directorate”, administração de uma dose de radiação de 25 kGy é aceita como garantia de esterilidade (FREIER *et al.*, 2002; KOWALSKI; MORRISSEY, 1996).

A radiação ionizante de alta energia constitui uma técnica valiosa para determinados produtos, tendo em vista que muitos não podem ser submetidos aos procedimentos

convencionais de esterilização por calor, sendo uma das medidas de esterilização muito utilizada no setor de embalagens e principalmente na aplicação médica.

A radiação, ao interagir com materiais poliméricos, pode ocasionar modificações na sua estrutura molecular, podendo resultar na reticulação ou cisão das cadeias poliméricas (DE PAOLI, 2009). O PHB, no momento que é exposto à irradiação gama, sofre predominantemente cisão na cadeia principal, resultando na redução da sua massa molar e a liberação de gases como o monóxido de carbono e dióxido de carbono (LUO; NETRAVALI, 1999). Portanto, torna-se necessário compreender os efeitos da radiação sobre o PHB com o objetivo de torná-lo mais competitivo no mercado.

Santos e colaboradores (2009) estudaram a utilização de cinco aditivos comerciais diferentes, adicionados ao PHB. Os filmes que continham os aditivos foram irradiados a 25 kGy e as alterações na massa molar viscosimétrica (Mv) foram investigadas a fim de selecionar o aditivo mais eficaz e sua concentração ideal. O efeito da irradiação gama sobre a biodegradabilidade do PHB puro e PHB com aditivos também foi estudada. Entre os estabilizadores testados, um aditivo do tipo antioxidante secundário, promoveu uma proteção contra as radiações de 82,6%, no intervalo de dose de 0-35 kGy. A radiação gama alterou o comportamento de biodegradabilidade dos filmes de PHB. No entanto, nesse trabalho não foram observadas diferenças significativas no processo de biodegradação dos filmes irradiados com 25 e 50 kGy.

Machado e colaboradores (2010) abordaram as propriedades mecânicas e térmicas do poli-3-hidroxibutirato (PHB) e de compósitos de PHB/pó de madeira, processados, com diferentes concentrações do pó de madeira, antes e após a exposição à radiação gama. O efeito da radiação gama (^{60}Co) nas propriedades químicas, mecânicas e estruturais do PHB, pela irradiação de corpos de prova foi estudado, empregando-se doses de irradiação entre 5 e 200 kGy. Com a irradiação, o PHB puro e o compósito com 10% de pó de madeira tornaram-se um pouco mais rígidos, provavelmente, devido à reticulação das cadeias poliméricas.

Fechine e colaboradores (2011) estudaram o efeito da radiação no Poli(3-hidroxibutirato) (PHB) nas doses de 25, 50, 100 e 200 kGy. A partir dos resultados obtidos pelos pesquisadores verificou-se que o PHB é altamente sensível a radiação gama, tendo como consequência principal perdas de suas propriedades mecânicas, o que provavelmente é decorrente do processo de cisão molecular. Concluindo que a utilização da radiação gama para esterilização de amostras de PHB, provavelmente, necessitará de aditivos inibidores de

radicais livres. Com isso, provavelmente ter-se-á uma amostra esterilizada e com suas propriedades mecânicas mantidas.

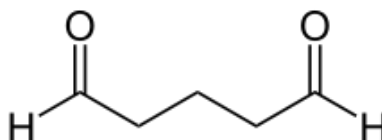
2.4 CONTROLE MICROBIANO POR AGENTES QUÍMICOS

Podem-se utilizar métodos físicos e químicos para o controle microbiano. Para o controle físico, tem-se como exemplo a radiação gama, que já foi abordado no trabalho. Para o controle por agentes químicos tem-se: alcoóis, agentes de superfície, halogênios (iodo, cloro, flúor, bromo), Agentes Químicos Esterilizantes: aldeídos e gases esterilizantes.

2.4.1 Glutaraldeído

O Glutaraldeído é um dialdeído, que pode se apresentar pronto para o uso. É um líquido oleoso, incolor, e na solução aquosa a 2% tem um largo espectro de atividade antimicrobiana (PELCZAR JR.; CHAN; KRIEG, 1997). Na Figura 3, tem-se a estrutura química do glutaraldeído.

Figura 3 - Estrutura química do glutaraldeído.



Fonte: National Toxicology Program
- NTP (2000)

Segundo o protocolo da ANVISA (2007), o glutaraldeído é esterilizante (8 a 10 h) e desinfetante de alto nível (30 min), sendo indicado para a esterilização de artigos críticos e semicríticos termossensíveis, desinfecção de alto nível e descontaminação. É eficaz contra *Mycobacterium tuberculosis*, alguns fungos e vírus, incluindo os da hepatite B e HIV (SHIH, 2011). É classificado como um desinfetante de alto nível, o que significa que ele tem uma ação letal contra todos os tipos de micro-organismo, exceto para altas concentrações de esporos bacterianos (RUTALA, 1996).

Algumas de suas vantagens, é a capacidade de penetrar no sangue, pus e restos orgânicos; não ataca material de borracha ou plástico e tendo como desvantagens, apresenta toxicidade cutânea, celular e inalatória; libera vapor tóxico, razão para se evitar o

processamento de materiais em salas mal ventiladas, em recipientes sem tampa ou com vazamentos; aconselha-se o uso de máscaras com camada de carvão ativado para diminuir o efeito tóxico, utilizando também equipamentos de segurança adequados como luvas, máscara, óculos, quando em manipulação frequente; é alergênico; não pode ser utilizado em superfícies; sua atividade corrosiva aumenta com a diluição; seu tempo de reutilização varia com a biocarga; pode ser retido por materiais porosos, daí exigir enxague rigoroso, para evitar seus resíduos tóxicos (ANVISA, 2007).

A sua função principal em instalações médicas é como um agente antimicrobiano, sendo eficaz à temperatura e pressão ambiente. É muito utilizado na área médica, principalmente na desinfecção de endoscópios (SHIH, 2011).

Apesar do glutaraldeído ser eficiente na lavagens de alguns materiais plásticos, não há relatos na literatura sobre o uso desse agente de desinfecção na desinfecção do PHB.

2.4.2 Etanol

Os alcoóis, etílico e isopropílico, desempenham papéis importantes, como antissépticos e desinfetantes, devido ao seu custo reduzido, baixa toxicidade, facilidade de ser adquirido e simplicidade na hora da utilização (ANVISA, 2012).

Estudo comparativo da eficácia dos diversos produtos comumente utilizados na prática do procedimento de higienização das mãos: sabão líquido, PVP-I degermante, clorexidina degermante, solução aquosa de PVP-I, álcool a 70% e clorexidina associada a álcool a 79%, desenvolvido por Osler (1995), concluiu que o etanol na 70% obteve melhor eficiência como bactericida, com um efeito residual maior, comparado a outros antissépticos.

O etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) na concentração de 70% é eficiente contra micro-organismo quando estão realizando todas as suas atividades metabólicas, e por ser solúvel em água é mais utilizado como desinfetante. Contudo, não é recomendável a esterilização de objetos, pois não mata os endósporos bacterianos (PELCZAR JR; CHAN; KRIEG, 1997). Em sua aplicação se mostra mais eficiente quando comparado a outras soluções antissépticas.

Algumas vantagens e desvantagens da utilização do etanol 70% como agente desinfetante que devem ser levadas em consideração são apresentadas na Tabela 2 (DALLAN, 2005).

Tabela 1 - Principais vantagens e desvantagens do etanol como agente desinfetante.

Vantagens	Desvantagens
Possui ação bactericida, viruscida e fungicida	Não é esporicida
Possui odor agradável	Possui atividade questionável perante vírus
Evapora-se sem formação de resíduos	Em alguns casos pode provocar irritação na pele e mucosas (desidratação e queimadura)
Não colore os materiais	Possui alta volatilidade e inflamabilidade
Geralmente não tóxico	Possui certa incompatibilidade com borracha e materiais plásticos
É estável (quando guardado adequadamente)	Não é registrado como desinfetante pelo <i>Environmental Protection Agency</i> (EPA)
Normalmente não é irritante nem provoca alergia	
Possui baixo custo	
Material de fácil obtenção e utilização	

Fonte: Dallan (2005).

Também não foram encontrados na literatura estudos relacionados a desinfecção do PHB com o etanol 70%

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS

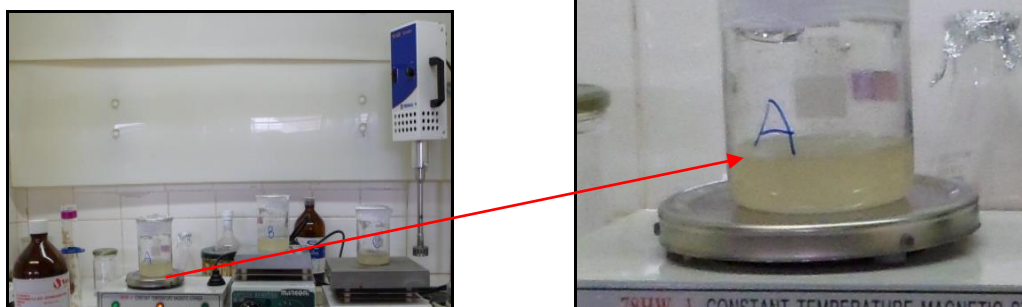
O PHB em pó foi doado pela PHB Industrial S/A. Os solventes clorofórmio e etanol utilizados foram da marca Vetec; o glutaraldeído da marca Nuclear. Todos os reagentes foram utilizados sem nenhum tratamento ou preparação.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Preparação dos filmes

Os filmes de PHB foram preparados pela técnica de *solution casting*, onde o solvente evapora da solução polimérica, quando vertido em suporte, que no nosso caso foi uma placa de petri (15 cm de diâmetro), formando assim o filme (ROCHA *et al.*, 2014). Inicialmente, 1,3 g do polímero foi dissolvido em 40 mL de clorofórmio, na temperatura de 60 °C, sob agitação, durante um período de 3 horas (Figura 4).

Figura 4 – Preparação dos filmes de PHB.



Fonte: Autor

Em seguida, a solução foi deixada em repouso por 48 horas para que o PHB intumescesse, logo após foi homogeneizada por 30 minutos em um homogeneizador Turratec TE-102 e filtrada em chumaço de algodão. Por fim, foi vertida em uma placa de petri (15 cm de diâmetro), em mesa nivelada e deixada evaporar a temperatura ambiente 28-30 °C, até a formação do filme, que ocorreu em média após 48 horas (Figura 5).

Figura 5 – Filme de PHB.



Fonte: Autor.

3.2.2 Desinfecção dos filmes

Foram utilizadas solução de glutaraldeído na concentração de 2 %, conforme o Informe Técnico nº04/07 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2007), e a solução de etanol 70%, conforme o formulário nacional da farmacopeia brasileira da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2012).

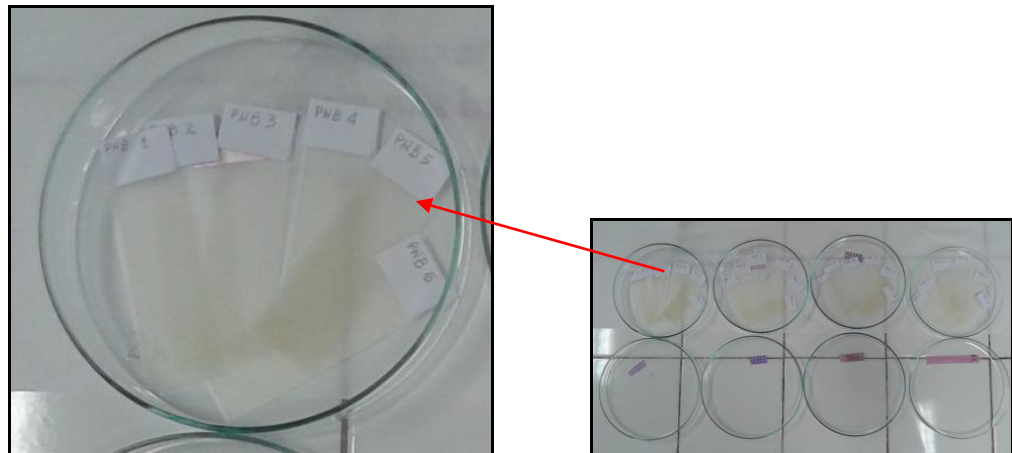
Nesse trabalho foram analisadas as seguintes amostras de filmes de PHB conforme estão descritos na Tabela 2, onde no decorrer do texto, foram usadas apenas as siglas.

Tabela 2 – Siglas das amostras dos filmes de PHB utilizados na pesquisa.

TIPOS DE FILMES	SIGLAS
Poli(3-hidroxibutirato) puro (controle)	PHB puro
Poli(3-hidroxibutirato) imerso em glutaraldeído 2% por 2 horas	PHB/GLU/2 h
Poli(3-hidroxibutirato) imerso em glutaraldeído 2% por 4 horas	PHB/GLU/4 h
Poli(3-hidroxibutirato) imerso em glutaraldeído 2% por 6 horas	PHB/GLU/6 h
Poli(3-hidroxibutirato) imerso em glutaraldeído 2% por 8 horas	PHB/GLU/8 h
Poli(3-hidroxibutirato) imerso em etanol 70% por 2 horas	PHB/EtOH/2 h
Poli(3-hidroxibutirato) imerso em etanol 70% por 4 horas	PHB/EtOH/4 h
Poli(3-hidroxibutirato) imerso em etanol 70% por 6 horas	PHB/EtOH/6 h
Poli(3-hidroxibutirato) imerso em etanol 70% por 8 horas	PHB/EtOH/8 h
Poli(3-hidroxibutirato) irradiado a 25 kGy	PHB/25 kGy
Poli(3-hidroxibutirato) irradiado a 25 kGy e imerso em glutaraldeído 2% por 2 horas	PHB/25 kGy/GLU/2 h
Poli(3-hidroxibutirato) irradiado a 25 kGy e imerso em glutaraldeído 2% por 4 horas	PHB/25 kGy/GLU/4 h
Poli(3-hidroxibutirato) irradiado a 25 kGy e imerso em glutaraldeído 2% por 6 horas	PHB/25 kGy/GLU/6 h
Poli(3-hidroxibutirato) irradiado a 25 kGy e imerso em glutaraldeído 2% por 8 horas	PHB/25 kGy/GLU/8 h
Poli(3-hidroxibutirato) irradiado a 25 kGy e imerso em etanol 70% por 2 horas	PHB/25 kGy/EtOH/2 h
Poli(3-hidroxibutirato) irradiado a 25 kGy e imerso em etanol 70% por 4 horas	PHB/25 kGy/EtOH/4 h
Poli(3-hidroxibutirato) irradiado a 25 kGy e imerso em etanol 70% por 6 horas	PHB/25 kGy/EtOH/6 h
Poli(3-hidroxibutirato) irradiado a 25 kGy e imerso em etanol 70% por 8 horas	PHB/25 kGy/EtOH/8 h

As amostras dos filmes de PHB utilizados na pesquisa apresentaram dimensões de 2,5 cm x 7,5 cm (Figura 6) segundo norma ASTM D 882, na espessura de $1,10 \pm 0,01$ mm.

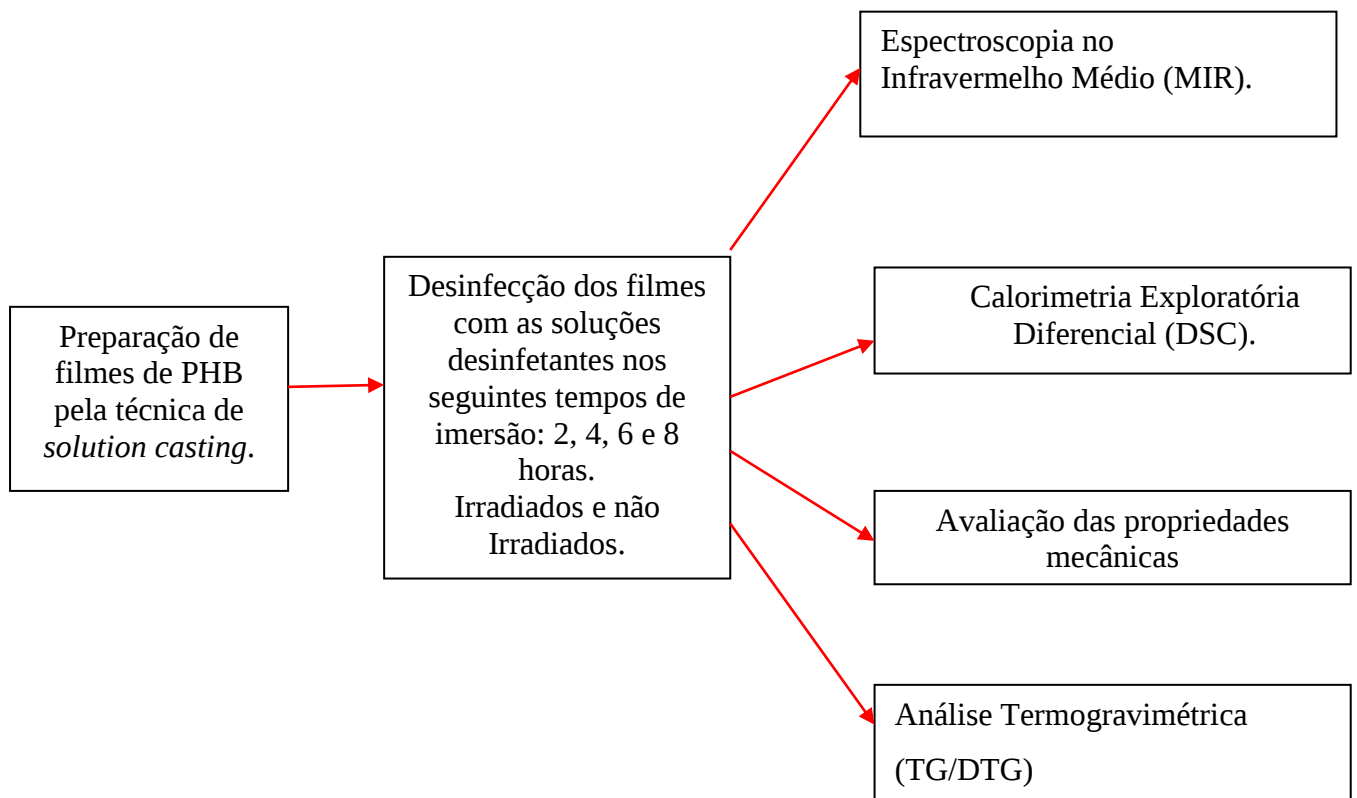
Figura 6 - Corpos de prova dos filmes de PHB.



Fonte: Autor.

Após o tempo de imersão, os filmes foram lavados três vezes com água destilada e secos à vácuo em dessecador (ANVISA, 2007). Um fluxograma de execução da pesquisa (Figura 7) está apresentado a seguir, detalhando as etapas da metodologia.

Figura 7 - Fluxograma de execução da pesquisa.



Fonte: Autor.

3.2.3 Irradiação das amostras

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, nas doses de 25, 50 e 75 kGy. A fonte de ^{60}Co Gammacell modelo GC 220 foi usada na taxa de 3,6 kGy/h para a irradiação dos filmes à temperatura ambiente e na presença de oxigênio.

Para um estudo preliminar da dosagem mais adequada para ser utilizada na pesquisa, os filmes de PHB foram expostos à irradiação gama nas doses de 25, 50 e 75 kGy. Após os filmes serem irradiados, observou-se que as dosagem de 50 e 75 kGy, havia deixado o polímero muito quebradiço, o que impossibilitaria a sua manipulação, no tocante as caracterizações, principalmente o ensaio de tração. Portanto, definiu-se utilizar a dosagem de 25 kGy, sendo a dosagem que menos danificou o polímero, e que garante eficiência de esterilização (FREIER *et al.*, 2002; KOWALSKI; MORRISSEY, 1996).

3.2.4 Caracterização dos filmes de PHB

3.2.4.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho analisa a interação da radiação eletromagnética com a matéria, fornecendo informações sobre as principais ligações e grupos funcionais de uma determinada substância orgânica e assim a identificação do produto obtido (CANEVAROLO JR, 2007). A Refletância Total Atenuada (ATR) é utilizada para conseguir espectros de boa qualidade de polímeros em forma de filmes, folhas, dentre outros (CANEVAROLO JR, 2007).

Os espectros foram obtidos por transmissão direta e por reflexão total atenuada (ATR) utilizando um espectrofotômetro *FTIR* de Marca *Perkin Elmer*[®], Modelo *Spectrum 400 FTIR-IR/FT – NIR Spectrometer*, na faixa espectral de 4000 - 650 cm^{-1} , resolução 4 cm^{-1} , empregando-se o total de 16 scans. O tempo de leitura de cada amostra polimérica foi de 23 segundos e a análise foi realizada a temperatura ambiente (23 ± 1) °C, no Laboratório de Combustíveis (LAC) do Departamento de Engenharia Química da UFPE.

Para este ensaio, realizaram-se seis repetições para cada filme, conforme especificado na metodologia (Tabela 2), totalizando 108 amostras de PHB.

3.2.4.1.1 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 utilizou os espectros no infravermelho dos filmes de PHB puro e exposto aos diferentes agentes.

3.2.4.2 Ensaaios Mecânicos

Os filmes de PHB foram submetidos a ensaios de tração em uma máquina universal da marca EMIC®, Modelo DL – 500MF conforme a norma ASTM D882 (Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheething), na temperatura ambiente (aproximadamente 25 ± 1 °C), sem controle de umidade e o ensaio ocorreu com as seguintes condições: velocidade de ensaio da garra: 10 mm/min; distância inicial entre as garras: 30 mm; dimensão do corpo de prova: 2,5 x 7,5 cm, com espessura de $1,10 \pm 0,01$ mm. A referida análise foi realizada no LMPC.

O ensaio foi realizado em triplicata para cada amostra, totalizando 54 amostras. Avaliou-se as propriedades de tensão na força máxima (MPa), deformação específica (%) e módulo de elasticidade (MPa). Para avaliar diferenças estatisticamente significativas entre os valores das médias dessas propriedades mecânicas foi utilizado o teste de Tukey. Para isso, aplicou-se, previamente, a análise de variância (ANOVA) aos dados.

3.2.4.3 Análises térmicas

3.2.4.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Segundo IONASHIRO (2005), DSC “é uma técnica que mede a diferença de energia fornecida à substância e um material referência, em função da temperatura, enquanto a substância e o material referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura”.

As amostras de PHB foram caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) em equipamento da marca Mettler Toledo, modelo DSC 1 STAR^e SYSTEM, utilizando cadinho de alumínio sob atmosfera de nitrogênio (fluxo: 50 mL/min) com massa entre 5 e 10 mg. O equipamento encontra-se instalado no Laboratório de Cromatografia da UFPE.

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 Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), (CANEDO, 2014). Foram analisadas as amostras PHB puro; PHB/GLU/2 h; PHB/GLU/8 h; PHB/EtOH/2 h; PHB/EtOH/8 h; PHB/25 kGy; PHB/25 kGy/GLU/2 h; PHB/25 kGy/GLU/8 h; PHB/25 kGy/EtOH/2 h e PHB/25 kGy/EtOH/8 h.

3.2.4.3.2 Termogravimetria (TG)

As amostras de PHB foram submetidas a testes termogravimétricos para obtenção da variação da massa, em função da temperatura ou tempo. Essa análise usada é usada com eficiência para a determinação quantitativa de umidade e de outros voláteis em materiais poliméricos (CANEVAROLO JR, 2007).

Para a análise do TG utilizou-se uma termobalança Perkin Elmer, modelo STA 600. Os testes foram realizados com taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, sob fluxo de 20 mL.min⁻¹ de nitrogênio, em uma faixa de temperatura de 30-600 °C. As amostras foram ensaiadas com a quantidade de amostra entre 5 a 10 mg de PHB. As análises foram realizadas no Laboratório Lateclim da UFPE.

Foram analisadas as amostras PHB puro; PHB/GLU/2 h; PHB/GLU/8 h; PHB/EtOH/2 h; PHB/EtOH/8 h; PHB/25 kGy; PHB/25 kGy/GLU/2 h; PHB/25 kGy/GLU/8 h; PHB/25 kGy/EtOH/2 h e PHB/25 kGy/EtOH/8 h.

A partir da análise simultânea das curvas de TGA e de DTG foram determinadas graficamente, para cada um dos dois processos de degradação:, temperatura do início do

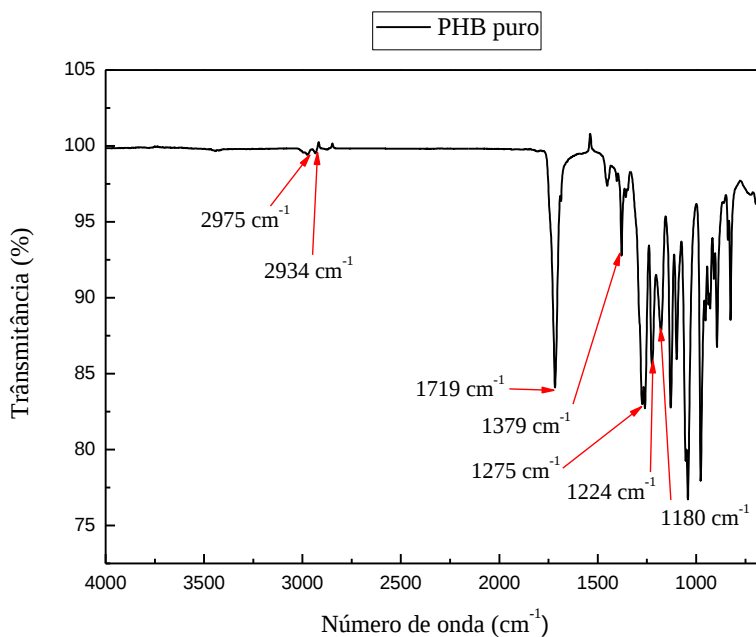
evento de degradação (T_{onset}), temperatura do término do evento de degradação (T_{endset}) e a temperatura de pico(T_{Pico}), correspondendo a temperatura de maior variação de perda de massa.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A Figura 8 mostra o espectro no infravermelho da amostra de PHB puro, na região entre 4000 a 650 cm^{-1} .

Figura 8 - Espectro FTIR do PHB puro na região 4000-650 cm^{-1} .



Os resultados obtidos no infravermelho para o PHB estão de acordo com os resultados obtidos por Souza (2015), que observou as mesmas bandas, conforme pode ser visto na Tabela 3, que apresenta as principais bandas vibracionais encontradas pelo referido autor, que estão em consonância com as bandas encontradas neste trabalho.

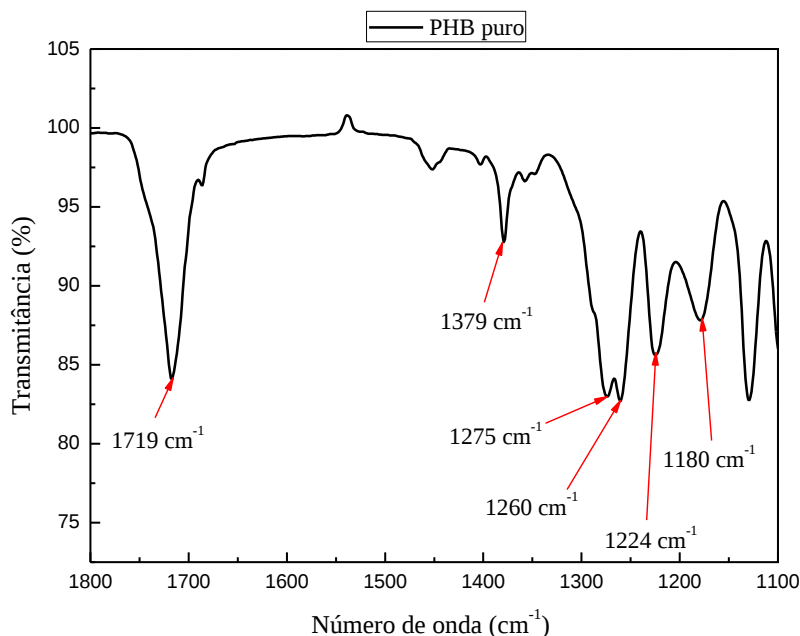
Tabela 3 - Principais bandas vibracionais do PHB.

Tipo de vibração	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

Fonte: SOUZA (2015).

A Figura 9 mostra uma ampliação do espectro da amostra de PHB puro na região entre 1800 a 1110 cm^{-1} .

Figura 9 - Espectro FTIR do PHB puro na região 1800-1100 cm^{-1} .



Estes resultados também estão de acordo com os resultados obtidos por Díaz *et al* (2015), que relataram que todos os PHB bacterianos (incluindo o PHB comercial de 50 kDa), estudados por eles, exibiam as mesmas bandas associadas com a estrutura típica do PHB.

Nas Figuras 10 e 11 estão apresentados os espectros de infravermelho dos filmes de PHB após imersão no glutaraldeído 2% durante 2, 4, 6 e 8 horas, não irradiados e irradiados. A complexibilidade dos espectros de infravermelho em função das diferentes bandas vibracionais dificultou uma análise minuciosa das possíveis alterações químicas nos filmes de PHB após a exposição ao glutaraldeído. Para tanto, foi utilizado a análise de 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.

Figura 10 - Espectros FTIR do PHB puro, PHB/GLU/2 h, PHB/GLU/4 h, PHB/GLU/6 h e PHB/GLU/8 h na região 4000-650 cm^{-1} .

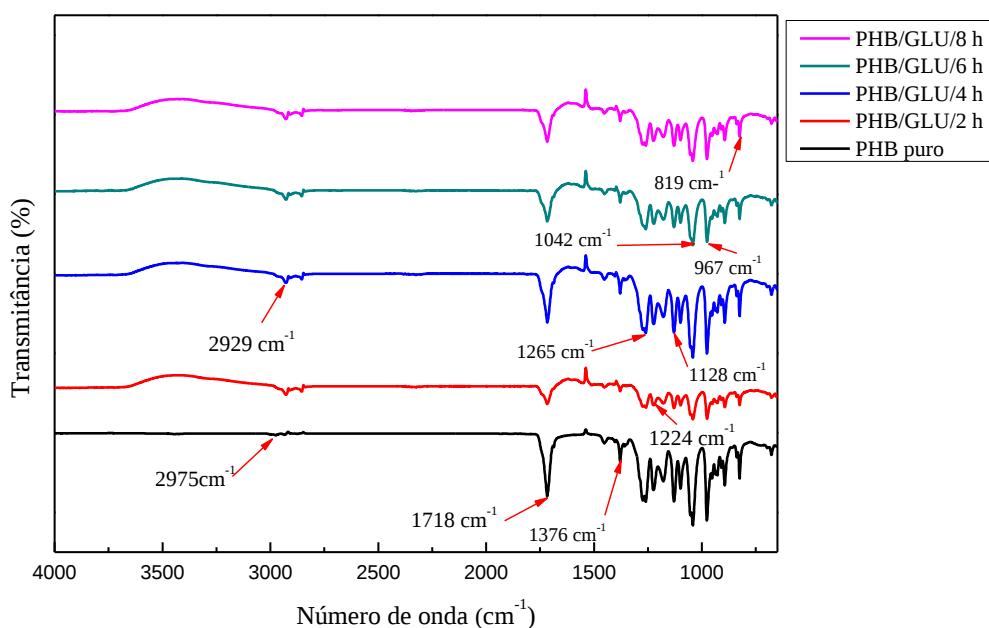
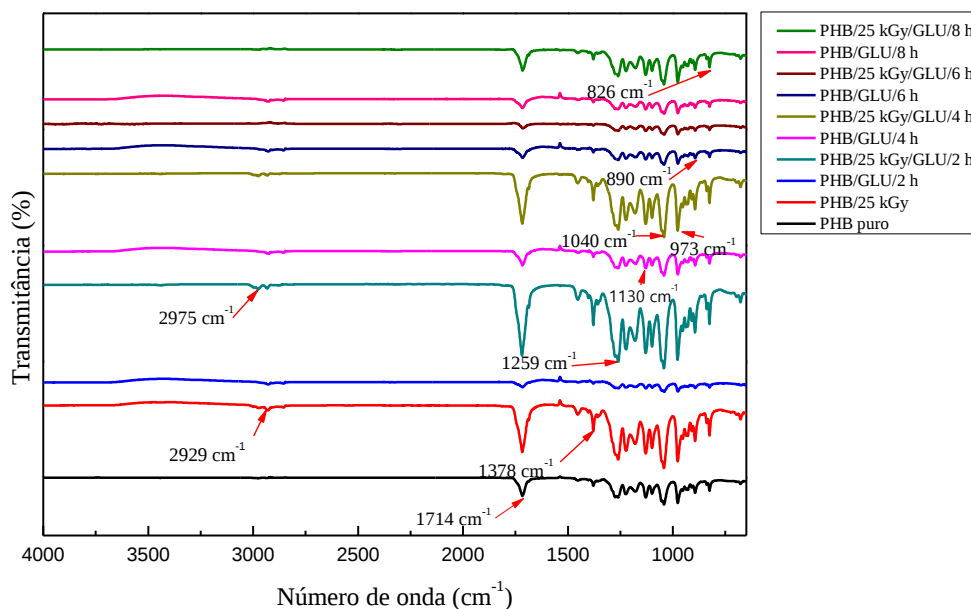


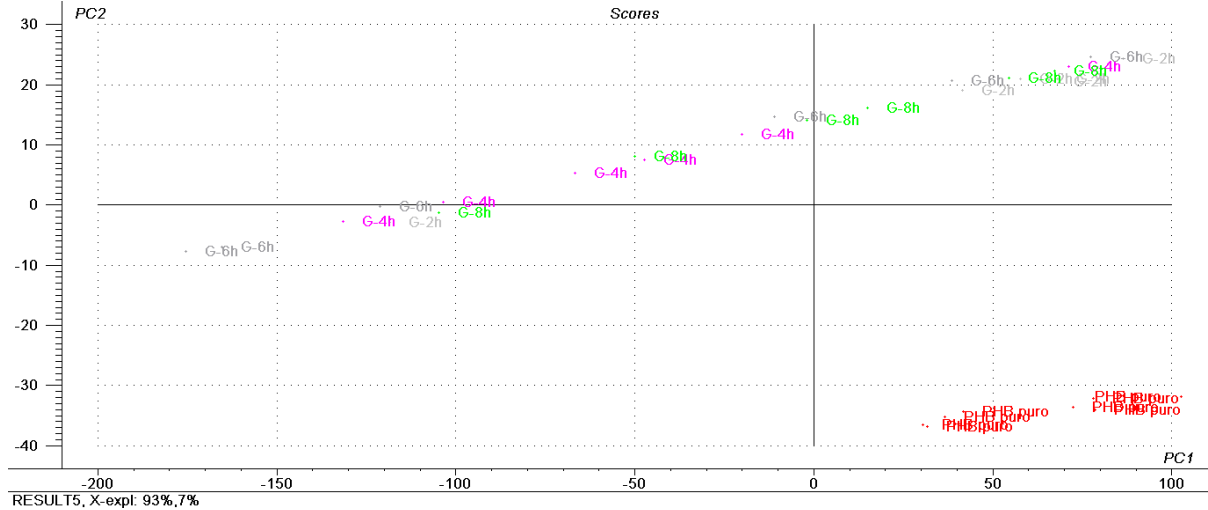
Figura 11 - Espectros FTIR do PHB puro, PHB/25 kGy, PHB/GLU/2 h, PHB/25 kGy/GLU/2 h, PHB/GLU/4 h, PHB/25 kGy/GLU/4 h, PHB/GLU/6 h, PHB/25 kGy/GLU/6 h, PHB/GLU/8 h e PHB/25 kGy/GLU/8 h, na região 4000-650 cm^{-1} .



O resultado da PCA dos espectros FTIR do PHB puro, PHB/GLU/2 h, PHB/GLU/4 h, PHB/GLU/6 h, PHB/GLU/8 h está apresentado na Figura 12. Esse gráfico evidenciou a formação de dois agrupamentos distintos, em função da estrutura química das amostras. O

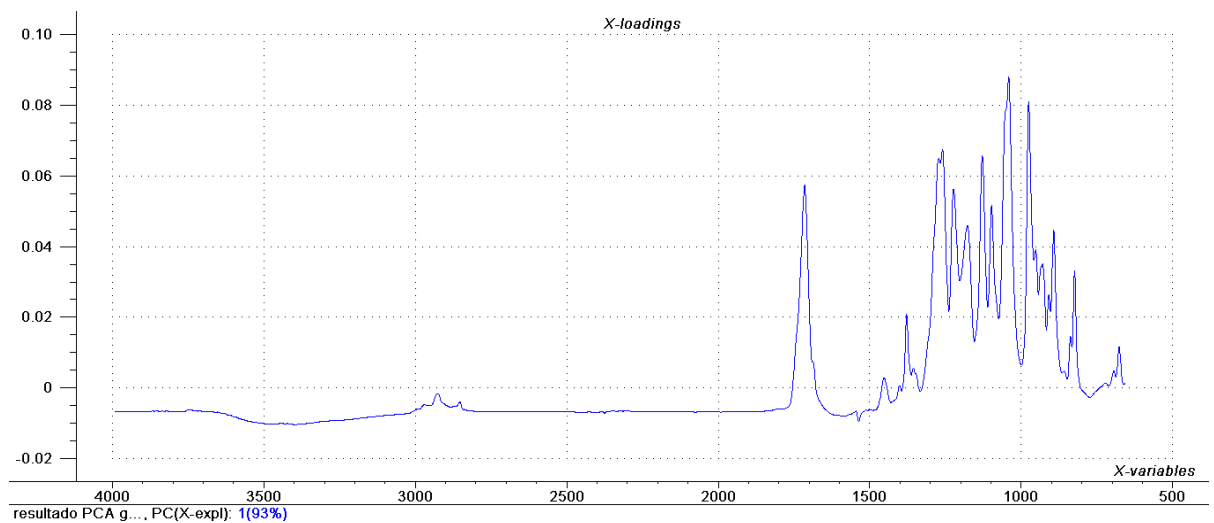
agrupamento em vermelho são as amostras de PHB puro e o agrupamento nas outras cores descreve as amostras de PHB que foram imersas em glutaraldeído durante 2, 4, 6 e 8 h. Desta forma, pode-se afirmar que houve alteração na estrutura do polímero PHB com a imersão no glutaraldeído. A porcentagem de variância explicada pelas duas primeiras PC's são, respectivamente, 93% e 7%.

Figura 12 - Gráfico de escores da PC1 x PC2 referente aos filmes PHB puro, PHB/GLU/2 h, PHB/GLU/4 h, PHB/GLU/6 h e PHB/GLU/8 h.



Na Figura 13 é ilustrado o gráfico dos *loadings*. Pode-se verificar que os números de onda mais relevantes foram 1719, 1275, 1180, 1379 e 1224 cm^{-1} . Todos esses números de onda estão relacionados às vibrações de grupos funcionais do PHB.

Figura 13 - Gráfico dos loadings da PC1 x PC2 referente aos filmes PHB puro, PHB/GLU/2 h, PHB/GLU/4 h, PHB/GLU/6 h e PHB/GLU/8 h.



Nas Figuras 14 e 15 são ilustrados os espectros de infravermelho dos filmes de PHB após imersão no etanol, durante 2, 4, 6 e 8 horas, não irradiados e irradiados, respectivamente.

Figura 14 - Espectros FTIR do PHB puro, PHB/EtOH/2 h, PHB/EtOH/4 h, PHB/EtOH/6 h e PHB/EtOH/8 h na região 4000-650 cm^{-1} .

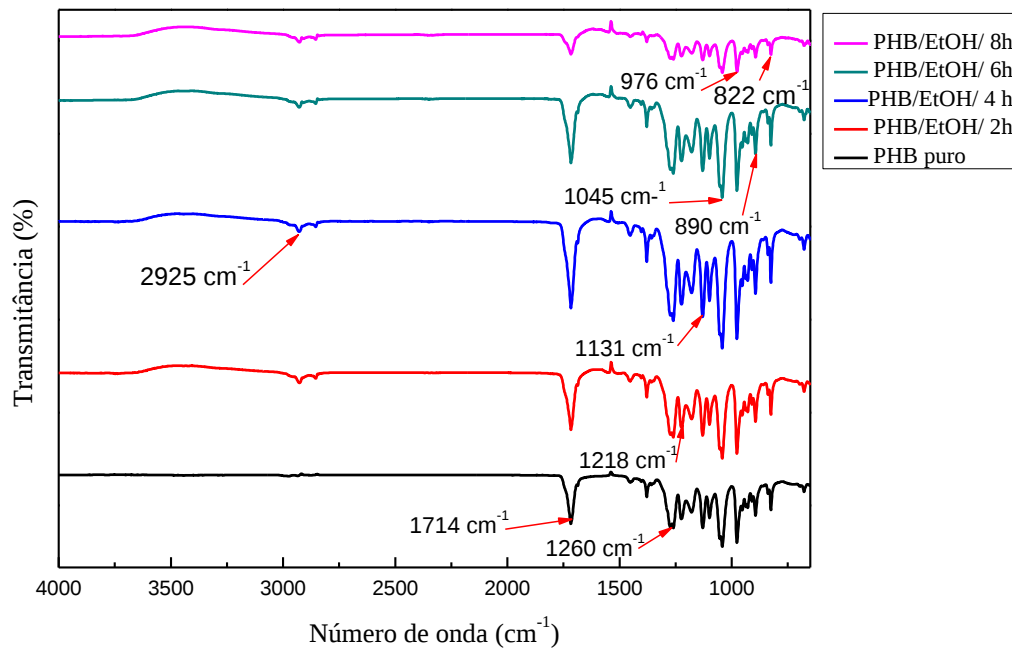
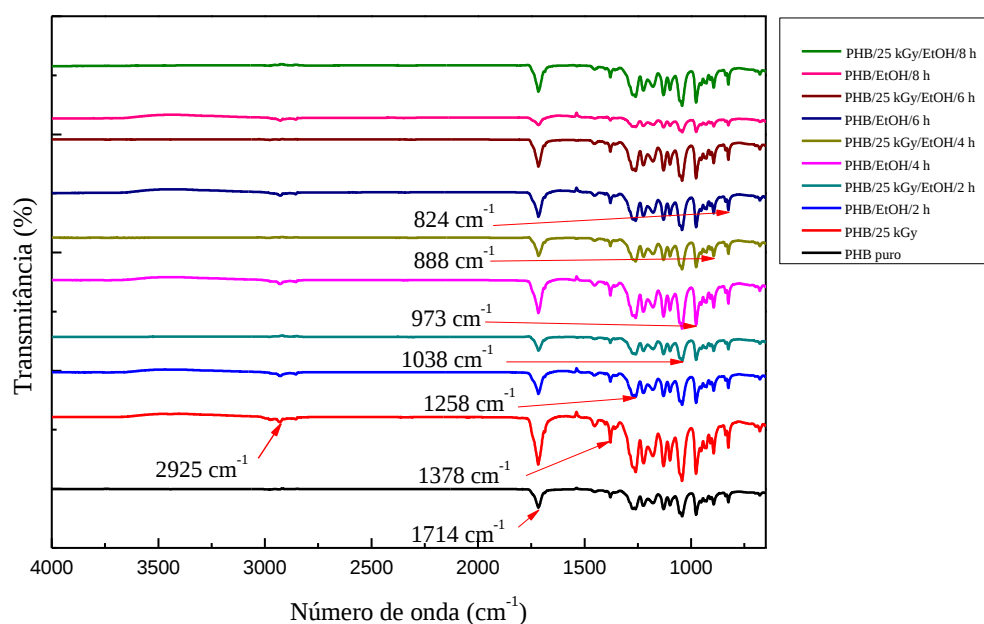


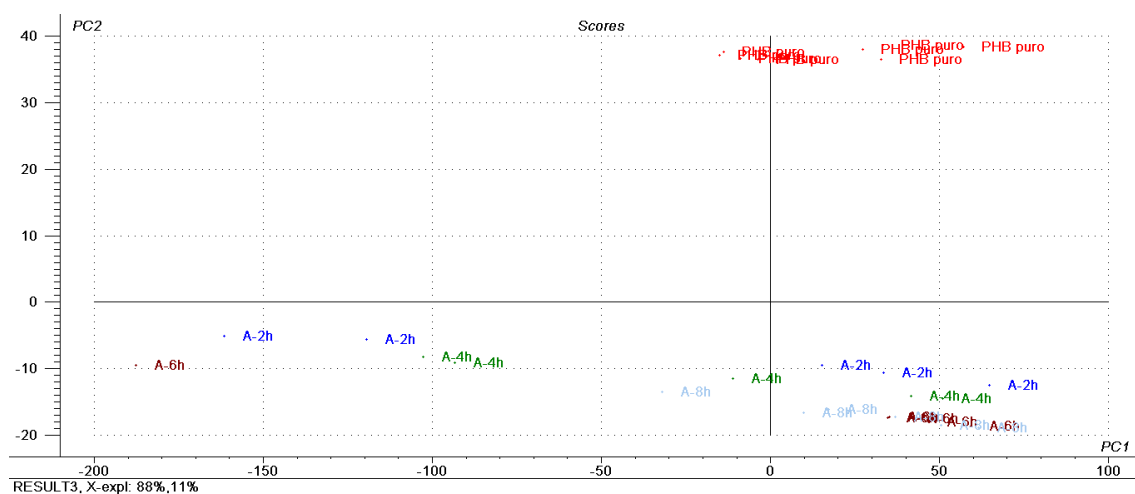
Figura 15 - Espectros FTIR do PHB puro, PHB/25 kGy, PHB/EtOH/2 h, PHB/25 kGy/EtOH/2 h, PHB/EtOH/4 h, PHB/25 kGy/EtOH/4 h, PHB/EtOH/6 h, PHB/25 kGy/EtOH/6 h, PHB/EtOH/8h e PHB/25 kGy/EtOH/8 h na região 4000-650 cm^{-1} .



Para avaliar se houve algum tipo de modificação nos filmes de PHB foi realizada uma PCA.

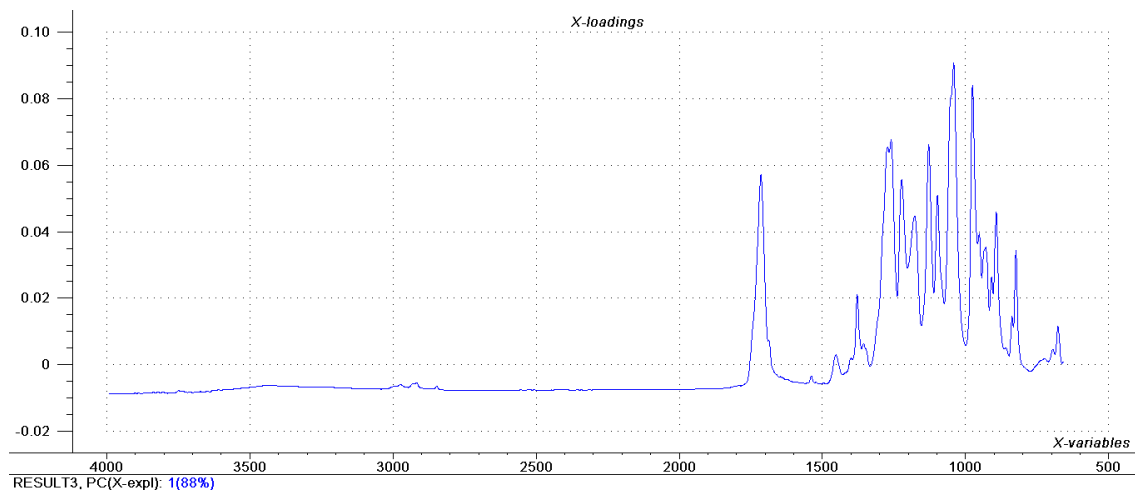
Na Figura 16 é ilustrado o gráfico dos escores para a PC1 e PC2 referentes às amostras de PHB e as amostras de PHB expostas em etanol por 2, 4, 6 e 8 h. A porcentagem de variância explicada por essas duas PC's foram 88% e 11%. Através da PCA, pode-se observar que houve claramente a separação de dois grupos distintos, os que foram expostos ao etanol e o PHB puro. Essa separação de agrupamentos pode ser atribuída a alguma alteração na estrutura química do polímero, após exposição ao agente químico.

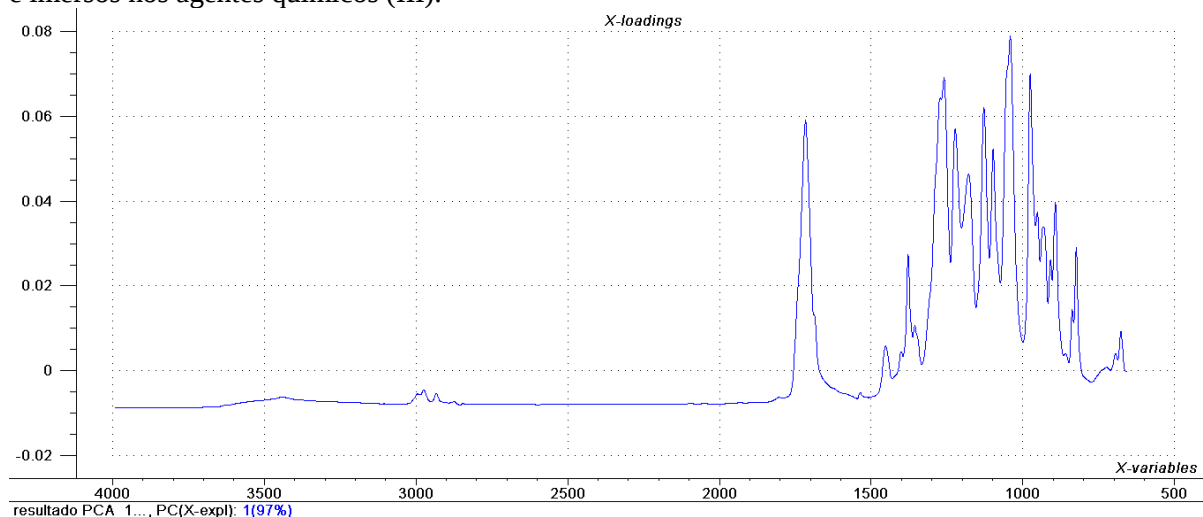
Figura 16 - Gráfico de escores da PC1 x PC2 referente aos filmes PHB puro, PHB/EtOH/2 h (A 2h), PHB/EtOH/4 h (A 4h), PHB/EtOH/6 h (A 6h) e PHB/EtOH/8 h (A 8h).



Na Figura 17 é ilustrado o gráfico dos *loadings*. Pode-se verificar que os números de onda que mais contribuíram para a separação desses agrupamentos foram 1719, 1275, 1180, 1379 e 1224 cm^{-1} . Todos esses números de onda estão relacionados às vibrações de grupos funcionais do PHB.

Figura 17 - Gráfico dos *loadings* da PC1 x PC2 referente aos filmes PHB puro, PHB/EtOH/2 h (A 2h), PHB/EtOH/4 h (A 4h), PHB/EtOH/6 h (A 6h) e PHB/EtOH/8 h (A 8h).



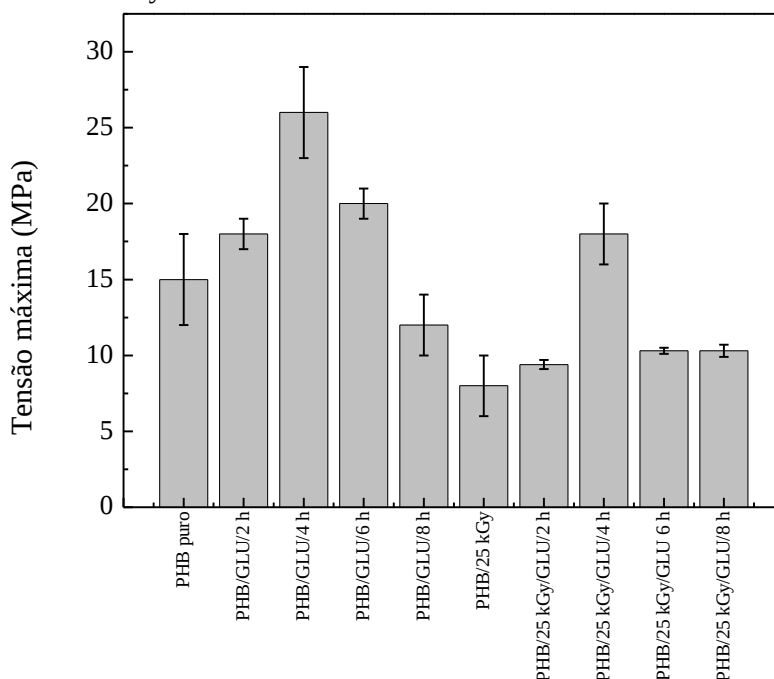


O resultado das alterações químicas na estrutura do espectro do PHB irradiado corrobora com os resultados encontrados na literatura (SOUZA, 2015; CYRAS, *et al.*, 2009). Contudo, não foram encontrados na literatura para efeitos de comparação, resultados dos espectros do PHB quando imersos em etanol ou glutaraldeído.

4.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS

As tensões na força máxima dos filmes de PHB puro, PHB/25 kGy e PHB (irradiados e não irradiados) posteriormente imersos em solução de glutaraldeído 2 %, nos tempos de 2, 4, 6 e 8 horas, são apresentados na Figura 20. Os dados individuais são apresentados na Tabela 16 no Apêndice A.

Figura 20 – Tensão máxima das amostras de filmes PHB puro, PHB/25 kGy, PHB/GLU/2 h, PHB/25 kGy/GLU/2 h, PHB/GLU/4 h, PHB/25 kGy/4 h, PHB/GLU/6 h, PHB/25 kGy/6 h, PHB/GLU/8 h e PHB/25 kGy/GLU/8 h.



Conforme a Figura 20, a tensão na força máxima do filme de PHB puro foi 47 % maior que o filme de PHB/25 kGy. Resultado semelhante foi observado por Fachine *et al.* (2011), que estudaram as propriedades de tração do PHB irradiado com a dose de 25 kGy.

Em geral, observou-se que as tensões na força máxima dos filmes de PHB irradiados e posteriormente imersos em glutaraldeído foram menores do que a dos filmes não irradiados, apenas imersão no glutaraldeído. A exceção observada foi para o filme de

PHB/25 kGy/GLU/4 h, que apresentou uma tensão na força máxima próxima à do filme de PHB/GLU/2 h.

Para avaliar as afirmações feitas anteriormente foi realizada a Análise de Variância (ANOVA) dos dados, cujos resultados são apresentados na Tabela 4. Os números de tratamento, de repetições e de unidades foram iguais a 10, 3 e 30, respectivamente. O valor do coeficiente de determinação (R^2) foi igual a 93 % e o valor do coeficiente de variação (CV) foi de 12 %.

Tabela 4 –Tabela de ANOVA para o resultado de tensão na força máxima (MPa).

Causa de variação	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	9	902,25	100,25	31,32
Resíduos	20	64,02	3,2008	
Total	29	966,26		

GL = graus de liberdade, SQ = soma dos quadrados, QM = quadrado médio.

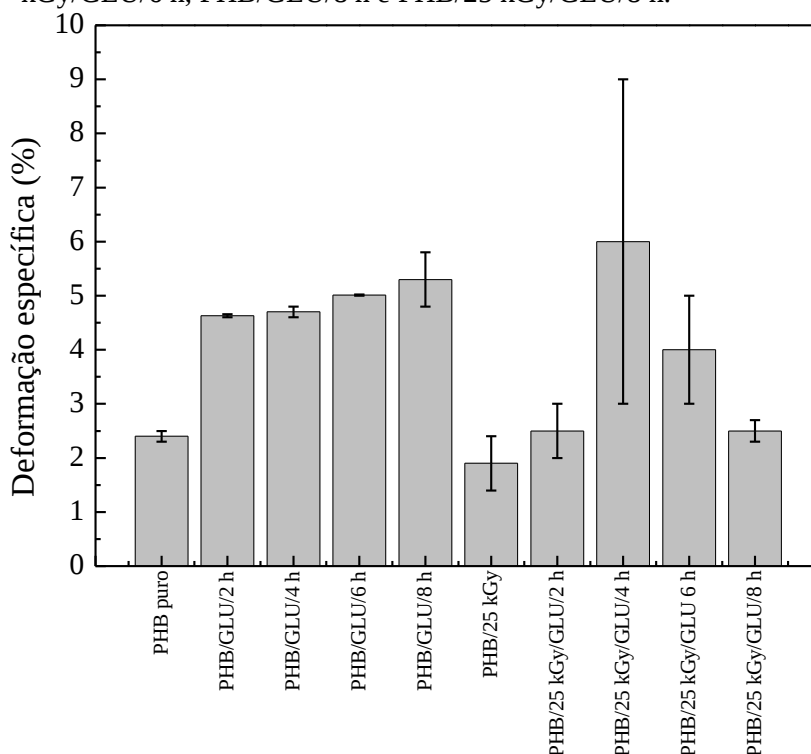
O valor do $F_{\text{calculado}}$ (31,32) foi maior do que o valor do F_{tabelado} (2,393) para o nível de significância de 5 % (5,008). Portanto, foi utilizado o teste de Tukey para avaliar quais médias diferiram estatisticamente entre si. O valor da diferença mínima significativa (Δ) foi de 5,17 MPa e os resultados das comparações entre as médias são apresentados na Tabela 18 no Apêndice B.

O teste de Tukey apontou que a diminuição na tensão na força máxima do filme de PHB após a irradiação com a dose de 25 kGy tem diferença estatística entre as médias.

Também foi indicado que a tensão na força máxima da amostra PHB/25 kGy/GLU/4 h, difere estatisticamente das demais amostras, irradiadas e imersas em glutaraldeído e PHB/25 kGy.

As deformações específicas dos filmes de PHB puro, PHB/25 kGy e PHB (irradiados e não irradiados) posteriormente desinfetados com a solução de glutaraldeído 2 %, nos tempos de 2, 4, 6 e 8 horas, são apresentados na Figura 23. Os dados individuais são apresentados na Tabela 16 no Apêndice A.

Figura 21 – Deformação específica das amostras de filmes PHB puro, PHB/25 kGy, PHB/GLU/2 h, PHB/25 kGy/GLU/2 h, PHB/GLU/4 h, PHB/25 kGy/GLU/4 h, PHB/GLU/6 h, PHB/25 kGy/GLU/6 h, PHB/GLU/8 h e PHB/25 kGy/GLU/8 h.



A Figura 21 apresenta a deformação específica dos filmes de PHB, PHB imersos em glutaraldeído e os filmes irradiados na dose de 25 kGy e imersos em glutaraldeído. A maioria dos filmes quando exposta a radiação gama apresentou uma diminuição na deformação específica, com exceção para os filmes PHB/25 kGy/GLU/4 h que aumentou essa propriedade após a irradiação. O efeito da exposição à radiação gama nos polímeros, em geral, pode causar cisão e/ou reticulação na cadeia principal, e a predominância de um deles sobre o outro depende principalmente da estrutura química do polímero e das condições de irradiação como temperatura, presença de oxigênio, dose, entre outras (CHAPIRO, 1962)

Para avaliar as afirmações feitas anteriormente foi realizada a Análise de Variância (ANOVA) dos dados, cujos resultados são apresentados na Tabela 5. Os números de tratamento, de repetições e de unidades foram iguais a 10, 3 e 30, respectivamente. O valor do coeficiente de determinação (R^2) foi igual a 67 % e o valor do coeficiente de variação (CV) foi de 31 %.

Tabela 5 – Tabela de ANOVA para a deformação específica (%).

Causa de variação	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	9	53,23	5,91	4,23
Resíduos	20	27,93	1,3965	
Total	29	81,16		

GL = graus de liberdade, SQ = soma dos quadrados, QM = quadrado médio.

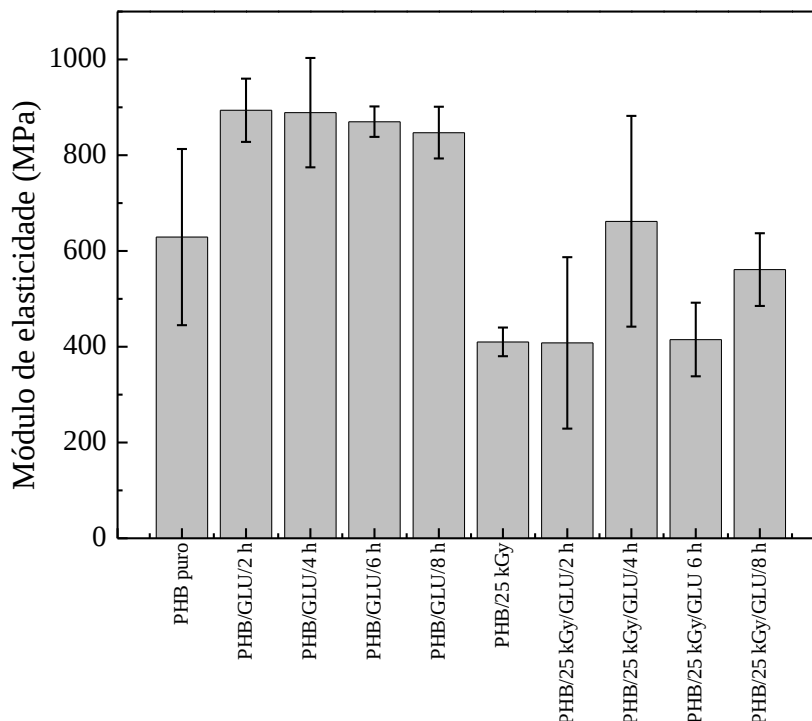
O valor do $F_{\text{calculado}}$ (4,23) foi maior do que o valor do F_{tabelado} (2,393) para o nível de significância de 5 % (5,008). Portanto, foi utilizado o teste de Tukey para avaliar quais médias diferiram estatisticamente entre si. O valor da diferença mínima significativa Δ foi de 3,42% e os resultados das comparações entre as médias são apresentados na Tabela 19 no Apêndice B.

O teste de Tukey apontou que a deformação específica dos filmes de PHB expostos à radiação gama e imersos em glutaraldeído, não diferiram estatisticamente entre si. Contudo, a amostra PHB/25 kGy/GLU/4 h diferiu estatisticamente da amostra de PHB/25 kGy.

Também foi indicado que a deformação específica dos filmes imersos em glutaraldeído não diferem estatisticamente entre si.

O módulo de elasticidade dos filmes de PHB puro, PHB/25 kGy e PHB (irradiados e não irradiados) posteriormente imersos com a solução de glutaraldeído 2 %, nos tempos de 2, 4, 6 e 8 horas, são apresentados na Figura 22. Os dados individuais são apresentados na Tabela 16 no Apêndice A.

Figura 22 – Módulo de elasticidade das amostras de filmes PHB Puro, PHB/25 kGy, PHB/GLU/2 h, PHB/25 kGy/ GLU/2 h, PHB/GLU/4 h, PHB/25 kGy/GLU/4 h, PHB/GLU/6 h, PHB/25 kGy/GLU/6 h, PHB/GLU/8 h e PHB/25 kGy/GLU/8 h.



A Figura 22 mostra os resultados do módulo de elasticidade dos filmes de PHB, PHB imersos em glutaraldeído e os filmes e irradiados na dose de 25kGy e imersos em glutaraldeído. Observa-se que houve diminuição no módulo de elasticidade dos filmes de PHB após a irradiação gama. Essa diminuição foi menos acentuada para os filmes de PHB/25 kGy/GLU/4 h que se apresentou mais rígido que os demais após a radiação.

Também foi observado que imersão do PHB no glutaraldeído contribuiu para o aumento do módulo de elasticidade, o que condiz com os resultados da avaliação da tensão na força máxima.

Para avaliar as afirmações feitas anteriormente foi realizada a Análise de Variância (ANOVA) dos dados, cujos resultados são apresentados na Tabela 6. Os números de tratamento, de repetições e de unidades foram iguais a 10, 3 e 30, respectivamente. O valor do coeficiente de determinação (R^2) foi igual a 80 % e o valor do coeficiente de variação (CV) foi de 18 %.

Tabela 6 – Tabela de ANOVA para o Módulo de elasticidade (MPa).

Causa de variação	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	9	1150327,29	127814,14	8,63
Resíduos	20	296245,21	14812,26	
Total	29	1446572,49		

GL = graus de liberdade, SQ = soma dos quadrados, QM = quadrado médio.

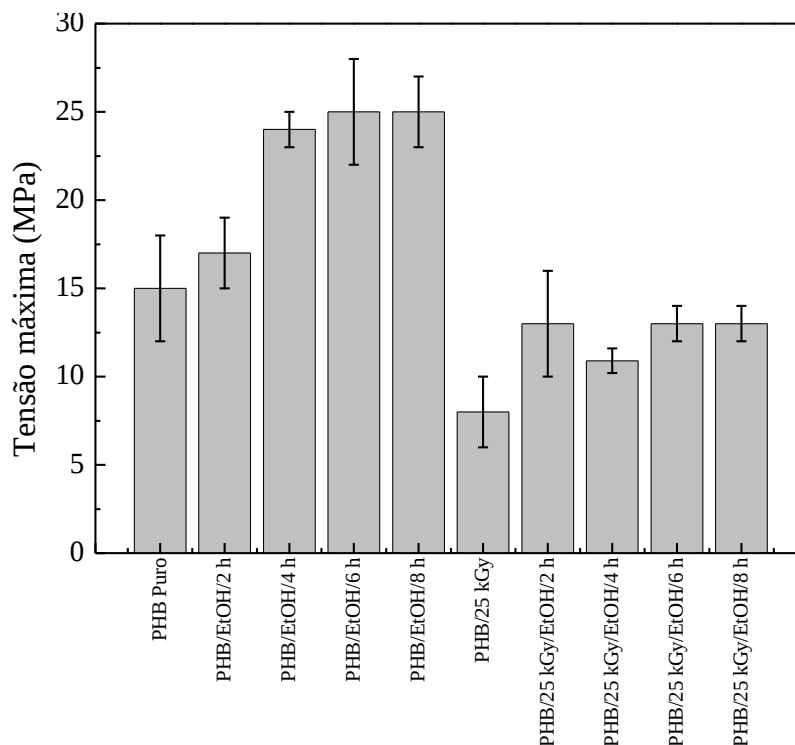
O valor do $F_{\text{calculado}}$ (8,63) foi maior do que o valor do F_{tabelado} (2,393) para o nível de significância de 5 % (5,008). Portanto, foi utilizado o teste de Tukey para avaliar quais médias diferiram estatisticamente entre si. O valor da diferença mínima significativa (Δ) foi de 351,9 MPa e os resultados das comparações entre as médias são apresentados na Tabela 20 no Apêndice B.

Conforme indicado, as médias das amostras PHB/25 kGy; PHB/25 kGy/GLU/2 h; PHB/25 kGy/GLU/6 h, não diferem estatisticamente entre si, mas diferem das médias das amostras não irradiadas.

Também foi observado que a amostra PHB/25 kGy/GLU/4h não difere estatisticamente das demais médias.

As tensões na força máxima dos filmes de PHB puro, PHB/25 kGy e PHB (irradiados e não irradiados) posteriormente imersos na solução de etanol 70%, nos tempos de 2, 4, 6 e 8 horas, são apresentados na Figura 23. Os dados individuais são apresentados na Tabela 17 no Apêndice A.

Figura 23 – Tensão na força máxima das amostras de filmes PHB puro, PHB/25 kGy, PHB/EtOH/2 h, PHB/25 kGy/EtOH/2 h, PHB/EtOH/4 h, PHB/25 kGy/EtOH/4 h, PHB/EtOH/6 h, PHB/25 kGy/EtOH/6 h, PHB/EtOH/8 h e PHB/25 kGy/EtOH/8 h.



De acordo com a Figura 23, observou-se que a tensões tensão na força máxima dos filmes de PHB imersos em etanol apresentaram um melhor desempenho em relação ao PHB puro. Contudo, após a exposição à radiação gama e imersão em etanol, observou-se uma redução nessa propriedade. Também pode ser observado que os resultados da tensão na força máxima dos filmes de PHB irradiados e imersos em etanol foram maior quando comparados com a amostra de PHB/25 kGy.

Para avaliar as afirmações feitas anteriormente foi realizada a Análise de Variância (ANOVA) dos dados, cujos resultados são apresentados na Tabela 7. Os números de tratamento, de repetições e de unidades foram iguais a 10, 3 e 30, respectivamente. O valor do coeficiente de determinação (R^2) foi igual a 93 % e o valor do coeficiente de variação (CV) foi de 12 %.

Tabela 7 –Tabela de ANOVA para as tensões na força máxima (MPa).

Causa de variação	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	9	1037,53	115,28	29,03
Resíduos	20	79,43	3,9714	
Total	29	1116,96		

GL = graus de liberdade, SQ = soma dos quadrados, QM = quadrado médio.

O valor do $F_{\text{calculado}}$ (29,03) foi maior do que o valor do F_{tabelado} (2,393) para o nível de significância de 5 % (5,008). Portanto, foi utilizado o teste de Tukey para avaliar quais médias diferiram estatisticamente entre si. O valor da diferença mínima significativa (Δ) foi de 5,76 MPa e os resultados das comparações entre as médias são apresentados na Tabela 21 no Apêndice B.

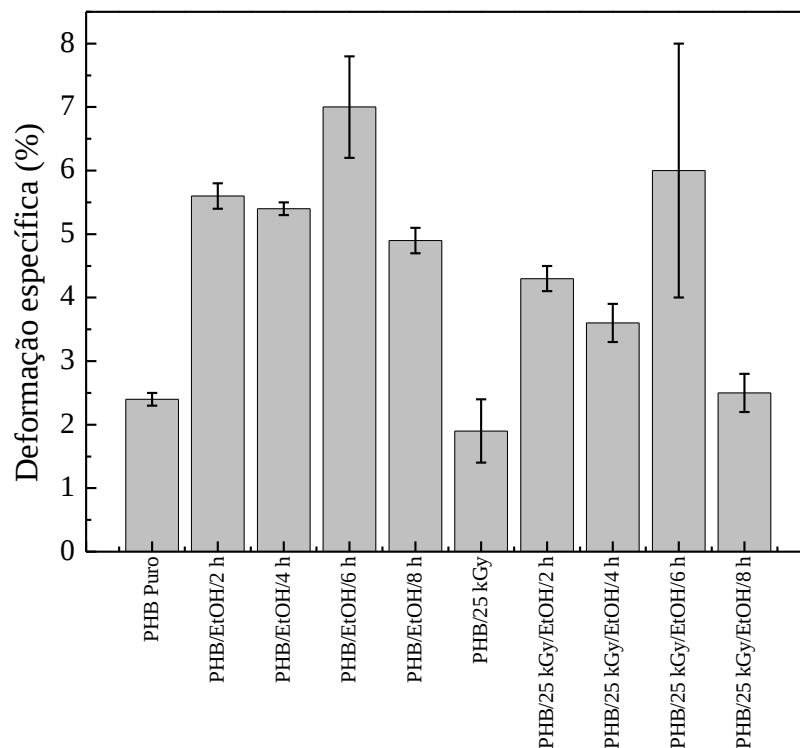
O teste de Tukey apontou que as amostras PHB/EtOH/4 h; PHB/EtOH/6 h; PHB/EtOH/8 h, diferem estatisticamente das amostras PHB/puro e PHB /EtOH/2 h.

Observou-se que os filmes de PHB após a irradiação com a dose de 25 kGy, e irradiados e imersos em etanol, não diferem estatisticamente entre si .

Também foi indicado que a amostra do PHB puro, não difere estatisticamente das médias PHB/25 kGy/EtOH/2 h; PHB/25 kGy/EtOH/4 h; PHB/25 kGy/EtOH/6 h; PHB/25 kGy/EtOH/8 h.

As deformações específicas dos filmes de PHB puro, PHB/25 kGy e PHB (irradiados e não irradiados) posteriormente imersos na solução de etanol 70%, nos tempos de 2, 4, 6 e 8 horas, são apresentados na Figura 24. Os dados individuais são apresentados na Tabela 17 no Apêndice A.

Figura 24 – Deformação específica das amostras de filmes PHB puro, PHB/25 kGy, PHB/EtOH/2 h, PHB/25 kGy/ EtOH/2 h, PHB/EtOH/4 h, PHB/25 kGy/EtOH/4 h, PHB/EtOH/6 h, PHB/25 kGy/EtOH/6 h, PHB/EtOH/8 h e PHB/25 kGy/EtOH/8 h.



Conforme mostra na Figura 24, a deformação específica das amostras PHB/EtOH/2 h; PHB/EtOH/4 h e PHB/EtOH/8 h, apresentaram um aumento em relação ao PHB puro, tendo sido observado um percentual mais elevado para a amostra PHB/EtOH/6 h.

Em geral, observou-se que os filmes de PHB expostos à radiação gama e posteriormente imersos em etanol (PHB/25kGy/EtOH/2h; PHB/25kGy/EtOH/4h PHB/25kGy/EtOH/6h e PHB/25kGy/ EtOH/8h) obtiveram aumento na deformação específica, quando comparados com o PHB puro.

Para avaliar as afirmações feitas anteriormente foi realizada a Análise de Variância (ANOVA) dos dados, cujos resultados são apresentados na Tabela 8. Os números de tratamento, de repetições e de unidades foram iguais a 10, 3 e 30, respectivamente. O valor do coeficiente de determinação (R^2) foi igual a 86 % e o valor do coeficiente de variação (CV) foi de 18 %.

Tabela 8 –Tabela de ANOVA para as deformação específica (%).

Causa de variação	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	9	77,11	8,57	13,16
Resíduos	20	13,02	0,6508	
Total	29	90,12		

GL = graus de liberdade, SQ = soma dos quadrados, QM = quadrado médio.

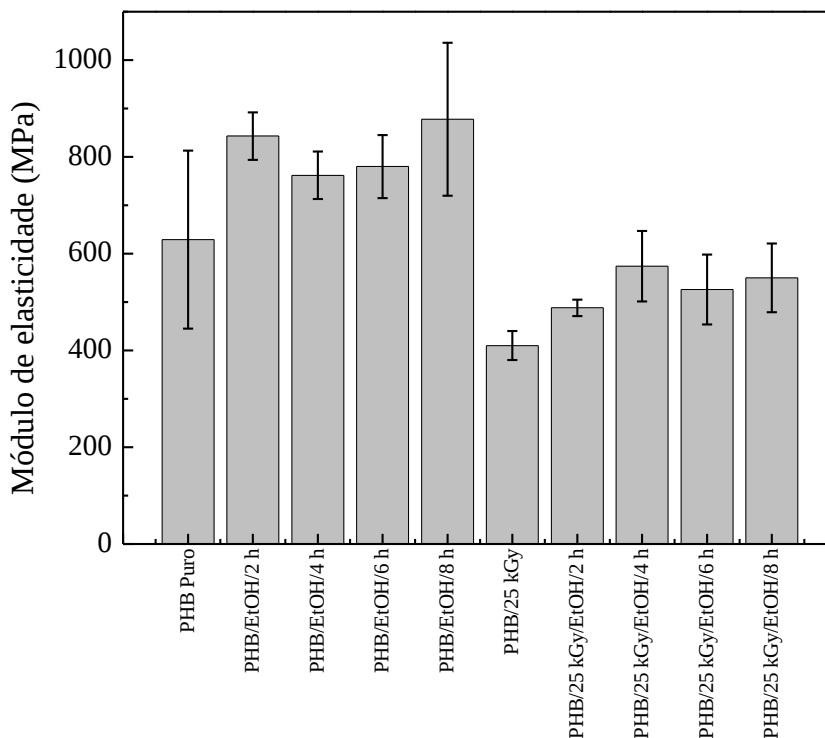
O valor do $F_{\text{calculado}}$ (13,16) foi maior do que o valor do F_{tabelado} (2,393) para o nível de significância de 5 % (5,008). Portanto, foi utilizado o teste de Tukey para avaliar quais médias diferiram estatisticamente entre si. O valor da diferença mínima significativa (Δ) foi de 2,33 % e os resultados das comparações entre as médias são apresentados na Tabela 22 no Apêndice B.

O teste de Tukey apontou que a média da amostra de PHB puro tem diferença estatística entre as médias PHB/EtOH/2 h; PHB/EtOH/4 h; PHB/EtOH/6 h PHB/EtOH/8 h. Contudo, entre as médias das amostras imersas em etanol, não se observou diferença estatística entre si

A amostra PHB/25 kGy e PHB/25 kGy/EtOH/8 h, não diferem estatisticamente entre si, mas diferem estatisticamente das demais médias (PHB/EtOH/2 h; PHB/EtOH/4 h; PHB/EtOH/6 h PHB/EtOH/8 h).

O módulo de elasticidade dos filmes de PHB puro, PHB/25 kGy e PHB (irradiados e não irradiados) posteriormente imersos em solução de etanol 70 %, nos tempos de 2, 4, 6 e 8 horas, são apresentados na Figura 25. Os dados individuais são apresentados na Tabela 17 no Apêndice A.

Figura 25 – Módulo de elasticidade das amostras de filmes de PHB puro, PHB/25 kGy, PHB/EtOH/2 h, PHB/25 kGy/EtOH/2 h, PHB/EtOH/4 h, PHB/25 kGy/EtOH/4 h, PHB/EtOH/6 h, PHB/25 kGy/EtOH/6 h, PHB/EtOH/8 h e PHB/25 kGy/EtOH/8 h.



A Figura 25 mostra o módulo de elasticidade dos filmes de PHB puro, filmes imersos em etanol e filmes irradiados e imersos em etanol. Em geral, observou-se que o módulo de elasticidade dos filmes de PHB irradiados, e posteriormente imersos em etanol, apresentaram uma redução, quando comparados ao PHB puro, comportamento este semelhante ao da solução de glutaraldeído.

Para avaliar as afirmações feitas anteriormente foi realizada a Análise de Variância (ANOVA) dos dados, cujos resultados são apresentados na Tabela 9. Os números de tratamento, de repetições e de unidades foram iguais a 10, 3 e 30, respectivamente. O valor do coeficiente de determinação (R^2) foi igual 81% e o valor do coeficiente de variação (CV) foi de 14%.

Tabela 9 –Tabela de ANOVA para módulo de elasticidade (MPa).

Causa de variação	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	9	700932,73	77881,41	9,23
Resíduos	20	168789,29	8439,4643	
Total	29	869722,01		

GL = grau de liberdade, SQ = soma dos quadrados, QM = quadrado médio.

O valor do $F_{\text{calculado}}$ (9,23) foi maior do que o valor do F_{tabelado} (2,393) para o nível de significância de 5 % (5,008). Portanto, foi utilizado o teste de Tukey para avaliar quais médias diferiram estatisticamente entre si. O valor da diferença mínima significativa (Δ) foi de 265,62 MPa e os resultados das comparações entre as médias são apresentados na Tabela 23 no Apêndice B.

O teste de Tukey apontou que as médias das amostras de PHB puro; PHB/EtOH/2h; PHB/EtOH/4 h; PHB/EtOH/6 h e PHB/EtOH/8 h não diferem estatisticamente entre si.

A média da amostra do PHB puro não difere estatística entre as demais médias estudadas.

O efeito da radiação gama no PHB tende a diminuir as suas propriedades mecânicas, resultado que poderia ser esperado, visto que a radiação gama ao interagir com materiais poliméricos pode ocasionar modificações na estrutura molecular, podendo resultar na cisão das cadeias poliméricas (DE PAOLI, 2009).

Em relação ao efeito da imersão do PHB nas soluções de glutaraldeído ou etanol, as propriedades (tensão na força máxima, deformação específica e módulo de elasticidade) tendem a aumentar, quando comparado com o PHB puro.

De uma forma geral, as propriedades mecânicas dos filmes de PHB quando esterilizado na dose de 25 kGy tende a diminuir quando comparado com os filmes de PHB apenas imerso nos agentes químicos em diferentes tempos de exposição. Pode-se inferir a ocorrência da cisão da estrutura do polímero causado pelo efeito exclusivo da radiação gama.

4.3 ANÁLISES TÉRMICAS

4.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os resultados da análise por DSC são mostrados na Tabela 10, onde estão representadas as temperaturas características (cristalização e fusão), a entalpia de cristalização e grau de cristalinidade das amostras dos filmes de PHB puro; PHB/25 kGy; PHB/GLU/2 h; PHB/GLU/8 h; PHB/25kGy/GLU/2 h e PHB/25kGy/GLU/8 h. As curvas do DSC obtidas para solução de glutaraldeído 2% estão apresentadas no Apêndice C.

Tabela 10 - Parâmetros do DSC das amostras de filmes de PHB puro irradiado 25 kGy e não irradiados, imerso na solução de glutaraldeído 2% (GLU) nos intervalos de 2 e 8 horas.

Amostra	T _c (° C)	T _m (°C)	ΔH _c (J/g)	X _c (%)
PHB puro	113,0	167	68,4	46,9
PHB/GLU/2 h	113,9	168	67,9	56,5
PHB/GLU/8 h	113,6	166	66,6	45,6
PHB/25 kGy	109,7	164	59,4	40,7
PHB/25 kGy/GLU/2 h	107,3	170	68,7	47,0
PHB/25 kGy/GLU/8 h	110,1	163	67,6	46,3

T_c (°C) – Temperatura de cristalização; T_m (°C) – Temperatura de fusão; ΔH_c (J/g) – Entalpia de cristalização; X_c – Grau de cristalinidade.

As temperaturas de cristalização e fusão do filme de PHB puro são, respectivamente, 113 e 167 °C, e estas temperaturas estão próximas as encontradas na literatura por Abdelwahab *et al.*(2012); Machado *et al.* (2010); Cardoso *et al.*(2014); Souza (2015).

Podemos observar na Tabela 10 que as temperaturas características (cristalização e fusão), a entalpia de cristalização e grau de cristalinidade das amostras dos filmes de PHB puro; PHB/GLU/2 h e PHB/GLU/8 h, obtiveram valores aproximados. Contudo, no grau de cristalização a amostra PHB/GLU/2h, obteve um acréscimo de 21% em relação à amostra do PHB puro.

A influência da dosagem de irradiação gama no PHB, ocasionou redução na temperatura de cristalização e fusão, com exceção da amostra PHB/25 kGy/GLU/2 h, que obteve um acréscimo na temperatura de fusão 3 °C, quando comparamos ao PHB puro.

Na entalpia de cristalização as amostras praticamente obtiveram valores aproximados, exceto a amostra PHB/25 kGy, que obteve uma redução de 13%, comparado ao PHB puro.

No percentual de cristalização, observou-se que as amostras PHB/25 kGy/GLU/2 h; PHB/GLU/8 h e PHB/25 kGy/GLU/8 h, apresentaram valores aproximados. Contudo, a amostra PHB/25 kGy, obteve uma redução no grau de cristalinidade de 13%, quando comparamos ao PHB puro. A amostra PHB/GLU/2h, obteve um acréscimo de 21% em relação ao PHB puro.

Os resultados da análise por DSC são mostrados na Tabela 11, onde estão representadas as temperaturas características (cristalização e fusão), a entalpia de cristalização e porcentual de cristalização, das amostras dos filmes de PHB puro, PHB irradiado, PHB

irradiado e imersos em etanol 70%. As curvas do DSC obtidas para solução de etanol 70% estão apresentadas no Apêndice C.

Tabela 11 - Parâmetros do DSC das amostras de filmes de PHB puro irradiado 25 kGy e não irradiados, imerso na solução de etanol 70% (EtOH) nos intervalos de 2 e 8 horas.

Amostras	T _c (°C)	T _m (°C)	ΔH _c (J/g)	X _c (%)
PHB puro	113,0	167	68,4	46,9
PHB/EtOH/2 h	113,8	155	68,7	47,1
PHB/EtOH/8 h	114,3	165	66,7	45,7
PHB/25 kGy	109,7	164	59,4	40,7
PHB/25 kGy/EtOH/2 h	107,9	170	69,5	47,6
PHB/25 kGy/EtOH/8 h	111,8	161	69,8	47,8

T_c (°C) – Temperatura de cristalização; T_m (°C) – Temperatura de fusão; ΔH_c (J/g) – Entalpia de cristalização; X_c – Grau de cristalinidade.

Podemos observar na Tabela 11, que a temperatura de cristalização das amostras PHB/EtOH/2 h e PHB/EtOH/8 h, permaneceram praticamente constantes em relação ao PHB puro. Contudo, observou-se que quando as amostras são irradiadas, ocorre uma redução da temperatura de cristalização, e entre as amostras irradiadas a que teve uma maior redução foi a amostra PHB/25 kGy/EtOH/2 h (5°C).

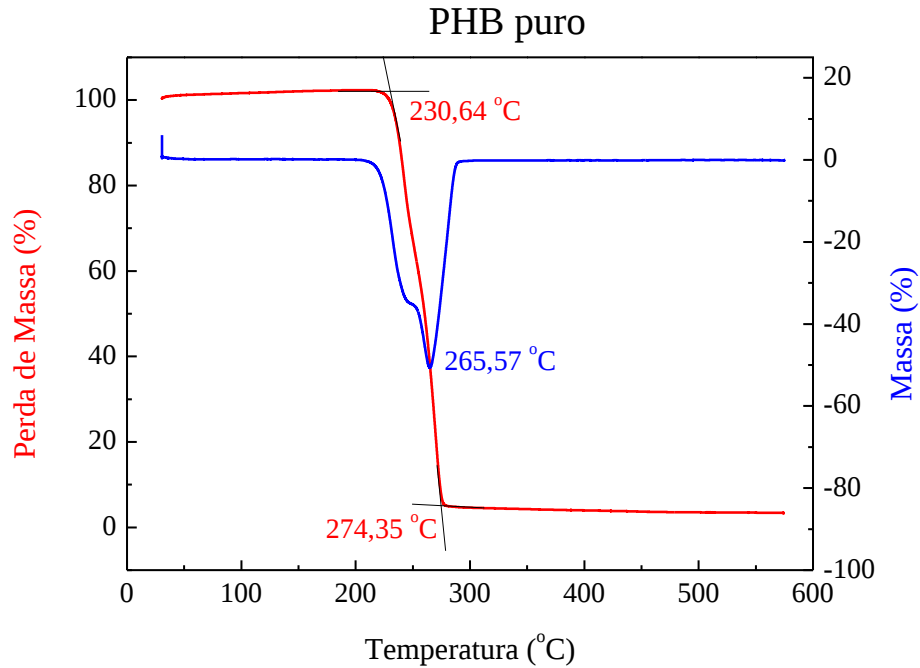
Para a temperatura de fusão, observou-se que todas as amostras irradiadas e não irradiadas, obtiveram resultado inferior ao PHB puro, exceto a amostra PHB/25 kGy/EtOH/2 h, que apresentou um aumento de 3°C.

No percentual de cristalização, obteve-se resultado semelhante com o da entalpia de cristalização, que não demonstrou diferença significativa entre amostras irradiadas e não irradiadas, sendo também destaque a amostra PHB/25 kGy, que apresentou uma redução de 13% no grau de cristalinidade.

4.3.2 Análise termogravimétrica (TG)

Na Figura 26 estão apresentadas as curvas de TG e DTG do filme de PHB puro. As temperaturas indicadas nessa figura estão discriminadas na Tabela 12. De acordo com a Figura 26, observou-se que a degradação térmica do PHB ocorreu em um único estágio, conforme observado também nas demais amostras estudadas (Apêndice C). O mesmo foi observado por Torres *et al.* (2015); Souza (2015) e Machado, *et al.* (2010). As demais curvas de TG e DTG referentes às amostras estudadas encontram-se no Apêndice D.

Figura 26 – Curva da TG na cor vermelha e da DTG na cor azul, referentes à análise térmica da amostra de PHB puro.



Na Tabela 12 são apresentados os valores de T_{onset} , T_{endset} referente às curvas de TG e a temperatura (T_{pico}) referente à curva de DTG, onde os valores foram extraídos da Figura 26 e das curvas de TG e DTG referentes às amostras estudadas (Apêndice D).

O evento extrapolado de degradação do PHB se deu na faixa de 230,64 °C a 274,35 °C, conforme demonstrado nas temperaturas T_{onset} e T_{endset} , respectivamente. Esse resultado está de acordo com o encontrado por Souza (2015), cuja faixa foi de 250 °C a 300 °C; Torres *et al.* (2015), cuja faixa foi de 250 °C a 285 °C .

Tabela 12 – Temperaturas T_{onset} , T_{endset} e T_{pico} para as amostra estudadas indicadas na Figura 26 e Apêndice D nas Figuras 37 a 41.

Amostra	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	T_{pico} (°C)
PHB puro	230,6	274,4	265,6
PHB/GLU/2 h	245,4	277,6	267,8
PHB/GLU/8 h	244,8	284,2	277,6
PHB/25 kGy	264,5	295,1	286,4
PHB/25 kGy/GLU/2 h	241,5	274,4	261,2
PHB/25 kGy/GLU/8 h	261,2	295,1	289,6

T_{onset} – início extrapolado do evento térmico; T_{endset} – final extrapolado do evento térmico;
 T_{pico} – Temperatura do ponto mínimo da curva de DTG.

Segundo os dados da Tabela 12, observou-se que a imersão do PHB na solução de glutaraldeído 2%, aumentou a estabilidade térmica do polímero em média, em 14,5 °C, independentemente do tempo de imersão do filme nessa solução, quando comparado ao PHB puro.

A irradiação do polímero na dose de 25 kGy aumentou a estabilidade térmica do polímero em 33,86 °C (Tabela 12).

A combinação da esterilização com radiação gama e com imersão em glutaraldeído, também contribuiu para o aumento da estabilidade térmica do PHB, sendo que esse incremento foi maior para a amostra PHB/25 kGy/GLU/8 h (Tabela 12).

Por outro lado, houve um aumento da temperatura do ponto mínimo da DTG de todas as amostras, exceto para o filme de PHB/25 kGy/GLU/2 h, e que também demonstrou redução nas temperaturas T_{onset} e T_{endset} (Tabela 12).

Na Tabela 13 são apresentados a perda de massa e o resíduo obtido na temperatura de 550 °C para os filmes cujas curvas de TG e de DTG foram apresentadas nas Figuras 26 e Apêndice D.

De acordo com os dados da Tabela 13 a perda de massa da amostra de PHB foi maior que a dos sistemas submetidos à irradiação e/ou desinfecção. A maior diferença foi de 8% para o PHB puro após radiação gama, enquanto que a menor foi de 2%.

Para o filme de PHB irradiado com a dose de 25 kGy, o resíduo foi de 7,56% (m/m). Machado *et al.* (2010) e Souza (2015) observaram que a degradação do PHB em atmosfera inerte não deixava resíduo. Entretanto, neste trabalho, foram observados resíduos superiores a 1,5% (m/m).

Para todas as amostras, o tempo de duração do evento extrapolado de degradação variou de 1,53 minutos (para o filme de PHB irradiado com a dose de 25 kGy) a 2,19 minutos (para o filme de PHB puro).

Tabela 13 – Perda de massa e resíduo em percentual para os filmes .

Amostra	Perda de massa (%)	Resíduo (%)
PHB puro	91	3,5
PHB/GLU/2 h	89	7,5
PHB/GLU/8 h	83	1,8
PHB/25 kGy	87	7,6
PHB/25 kGy/GLU/2 h	89	3,4
PHB/25 kGy/GLU/8 h	88	4,5

Para as amostras imersas em etanol 70%, foi observado novamente que a degradação térmica do PHB se deu em uma única etapa, independentemente do polímero ter sido irradiado ou não. As demais curvas da TG e DTG, referentes às amostras imersas em etanol encontram-se no Apêndice D.

Na Tabela 14 são apresentados os valores de T_{onset} , T_{endset} referente às curvas de TG e a temperatura (T_{pico}) referente a curva de DTG, onde os valores foram extraídos da Figura 26 e das curvas de TG e DTG referentes às amostras estudadas com etanol (Apêndice D).

Tabela 14 – Temperaturas T_{onset} , T_{endset} e T_{pico} para as amostras estudadas indicadas na Figura 26 e Apêndice D nas Figuras 42 a 45.

Amostra	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	T_{pico} (°C)
PHB puro	230,6	274,4	265,8
PHB/EtOH/2 h	225,4	262,4	248,3
PHB/EtOH/8 h	233,0	272,6	261,2
PHB/25 kGy	264,5	295,1	286,4
PHB/25 kGy/EtOH/2 h	235,6	285,4	275,1
PHB/25 kGy/EtOH/8 h	239,4	266,2	256,0

T_{onset} – início extrapolado do evento térmico; T_{endset} – final extrapolado do evento térmico;
 T_{pico} – Temperatura do ponto mínimo da curva de DTG.

Nesta Tabela observou-se que, para o filme de PHB/EtOH/2 h, houve uma diminuição da estabilidade térmica do polímero. Por outro lado, para o filme de PHB/EtOH/8 h, a estabilidade térmica foi ligeiramente maior do que a do PHB puro.

Tinha sido observado que a irradiação do PHB com a dose de 25 kGy, havia aumentado a estabilidade térmica do polímero, e que foi observado também na amostra PHB/25 kGy/EtOH/2 h. Contudo, para a amostra PHB/25 kGy/EtOH/8 h, observou-se um comportamento diferente na temperatura T_{endset} , onde obteve uma redução de 8 °C.

No que diz respeito à temperatura do ponto mínimo da curva de DTG, em geral, houve uma diminuição desse valor após a imersão do PHB na solução de etanol 70%, exceto para o filme de PHB/25 kGy/EtOH/2 h.

Na Tabela 15 são apresentados a perda de massa e o resíduo obtido na temperatura de 550 °C para os filmes cujas curvas de TG e de DTG foram apresentadas nas Figuras 26 e Apêndice D.

Tabela 15 – Perda de massa e resíduo em percentual para os filmes de PHB estudados.

Amostra	Perda de massa (%)	Resíduo (%)
PHB puro	91	3,5
PHB/EtOH/2 h	93	3,0
PHB/EtOH/8 h	93	2,0
PHB/25 kGy	87	7,6
PHB/25 kGy/EtOH/2 h	93	2,3
PHB/25 kGy/EtOH/8 h	88	3,6

De acordo com os dados da Tabela 15, a perda de massa dos filmes de PHB puro imersos na solução de etanol 70% foi maior que a do PHB puro. Esse resultado foi justamente o inverso da solução de glutaraldeído 2%.

No caso dos filmes irradiados, a posterior desinfecção também promoveu um aumento da perda de massa, na amostra PHB/25 kGy/EtOH/2 h, e uma redução na amostra PHB/25 kGy/EtOH/8 h (Tabela 15). O efeito da irradiação no PHB pode ocasionar degradação, que foi observado também nas caracterizações anteriores (FTIR, propriedades mecânicas, DSC), e

esse efeito é agravado com a ação da desinfecção com etanol. Novamente foi observada a presença de resíduos na temperatura de 550 °C, que variaram de (2,04 a 3,6) % (m/m).

O tempo de duração do evento extrapolado de degradação variou de 1,34 minutos (para o filme de PHB/25 kGy/EtOH/8 h) a 2,49 minutos (para o filme de PHB/25 kGy/EtOH/2 h).

Observou-se tanto para os resultados obtidos com a solução de glutaraldeído quanto para o etanol, a existência de massa residual que pode ser atribuída aos metabólitos secundários oriundos do processo fermentativo.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

O estudo das propriedades dos filmes de PHB puro imersos em glutaraldeído 2%, etanol 70% e após exposição à radiação gama, realizado neste trabalho, forneceu algumas conclusões que estão apresentadas a seguir:

- a) Através das análises por componentes principais realizadas a partir dos espectros de infravermelho das amostras dos filmes de PHB puro, PHB imersos em glutaraldeído 2%, etanol 70% e após exposição à radiação gama, pode-se afirmar que o PHB apresentou alterações químicas na sua estrutura, após exposição à radiação gama ou imersão nos agentes químicos estudados.
- b) Verificou-se que o PHB é sensível à radiação gama, apresentando como efeito fundamental perdas de suas propriedades mecânicas. Contudo em relação a desinfecção do polímero com glutaraldeído e etanol, não ficou evidenciado perdas mecânicas significativas das amostras imersas em ambas as soluções. Individualmente esses resultados evidenciam a predominância ao efeito da irradiação em comparação ao efeito de imersão em agentes químicos para os sistemas estudados.
- c) Nas temperaturas características (cristalização e fusão), a entalpia de cristalização e porcentagem de cristalização, é possível verificar que o comportamento das amostras de PHB imersas em glutaraldeído 2% e etanol 70% é semelhante ao PHB puro.
- d) O processo de degradação térmica ocorreu em um único estágio, e em uma faixa de temperatura, que variou para a amostra de PHB puro de 225,4 °C a 295,1 °C. O comportamento térmico das amostras de PHB imersas em glutaraldeído e etanol, antes e após processos de esterilização por radiação gama, observado pelas curvas de TGA foram semelhantes ao comportamento térmico do filme de PHB puro.
- e) Observou-se que o glutaraldeído é mais indicado para desinfecção do PHB, pois não indicou degradação.

Como perspectivas para outros trabalhos sugere-se determinar a massa molar dos sistemas para fins de avaliação da degradação.

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 D882-12**. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, United States, 2012.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D883-00**. Standard Terminology Relating of Plastics, New York, 2000.
- BARBANTI, S. H.; ZAVAGLIA, C. A. C.; DUEK, E. A. R. Polímeros Bioreabsorvíveis na Engenharia de Tecidos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 13-21, 2005.
- BELGACEM, Mohamed N.; GANDINI Alessandro. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. 5.ed. Amsterdam: Oxford: Elsevier. p. 543, 2008.
- BOWER, David I. **An Introduction to Polymer Physics**. 1 ed. Cambridge University Press: Cambridge, p. 425, 2002.
- Brasil. Ministério da Saúde. B823f Formulário nacional da farmacopeia brasileira, setembro de 2012, 2.ed., 54p. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Brasília. DF, 2012.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Informe Técnico nº 04/07 de março de 2007. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Brasília, DF, 2007.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução RDC nº 219 de 02 de agosto de 2002, que altera a Resolução da Diretoria Colegiada - RDC 46 de 20 de fevereiro de 2002. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Brasília, DF, 2002.
- BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A., *Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes*, in: **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 62, p.127-139, 2011.
- BUCCI, D. Z.; TAVARES, L. B. B.; SELL, I. Biodegradation and physical evaluation of PHB packaging - **Polymer Testing**, v.26, p. 908–915, 2007.
- CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. John Wiley & Sons, 8ª edição, Estados Unidos, 2009.
- CANEDO, E. L. Programa Integral© - Versão 3B de 08-08-2014.
- CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. 1. reimp. São Paulo: Artliber, 2007.
- CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. Artliber Editora, São Paulo, 2006.

CARDOSO, E. C. L.; SCAGLIUSI, S. R.; LIMA, L. F. C. P.; BUENO, N. R.; BRANT, A. J. C.; PARRA, D.F.; LUGÃO, A. B. Biodegradability of PP/HMSPP and natural and synthetic polymers blends in function of gamma irradiation degradation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 94, p. 249–252, 2014.

CASARIN, S. A.; AGNELLI, J. A. M.; MALMONGE, S. M. ; ROSÁRIO, F. Blendas PHB/Copoliésteres Biodegradáveis – Biodegradação em Solo. **Polímeros**, v. 23, n. 1, p. 115-122, 2013.

CHAPIRO, A. **Radiation Chemistry of Polymeric Systems**, New York: John Wiley & Sons ed., 1962.

COELHO, N. S.; ALMEIDA Y. M. B.; VINHAS G. M., “*A Biodegradabilidade da Blenda de Poli(β -hidroxibutirato-co-Valerato)/Amido Anfótero na Presença de Microrganismo*” in: **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 3, p. 270-276, 2008.

Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) – Site, 2015. <http://www.conab.gov.br> – ISSN 2318-7921. Acesso em: 09 out. 2015.

COUTINHO, B. C. ; MIRANDA, G. B.; SAMPAIO, G. R.; SOUZA, L. B. S.; SANTANA, W. J.; COUTINHO, H. D. M.; A importância e as vantagens do polihidroxibutirato (plástico biodegradável). **Holos**, p. 20, 2004.

CYRAS, V. P.; SOLEDAD, C. M.; ANALÍA, V. Biocomposites based on renewable resource: Acetylated and non acetylated cellulose cardboard coated with polyhydroxybutyrate. **Polymer**, v. 50, p. 6274–6280, 2009.

DALLAN, Paula R. M. **Síntese e caracterização de membranas de quitosana para aplicação na regeneração da pele**. 194p. Tese de Doutorado. Campinas, SP: UNICAMP, p. 194, 2005.

DE PAOLI, Marcos A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 1ª ed. São Paulo: Artliber, p. 145 , 2009.

DÍAZ, M. D.; ACOSTA, A. M.; URIBE, A. R.; PEÑA, C.; SEGURA, D.; ESPIN, G. Thermo-mechanical properties, microstructure and biocompatibility in poly- β -hydroxybutyrates (PHB) produced by OP and OPN strains of *Azotobacter vinelandii*. **European Polymer Journal**, v. 63, p. 101–112, 2015.

FECHINE, G. J. M.; TERENCE, M. C.; WELLEN, R. M. R. Estudo do efeito da radiação gama na massa molar e propriedades mecânicas do PHB e PHBV. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLIMEROS, 11º, 2011, Campos do Jordão, São Paulo, **Anais**. Campos do Jordão: CBPol, CD ROM, 2011.

FECHINE, G. J. M. **A era dos polímeros biodegradáveis**. Plástico moderno, v.1, n.423, p.28-38, 2010.

FIGUEIREDO, T. V. B.; CAMPOS, M. I.; SOUZA, L. S.; SILVA, J. R.; DRUZIANA, J. I. Produção e caracterização de polihidroxialcanoatos obtidos por fermentação da glicerina bruta residual do biodiesel. **Nova química**, v. 37, n.7, p.1111-1117, 2014.

FREIER, T.; KUNZEN, C.; NISCHAN, C.; KRAMER, S.; STERNBERG, K.; SAB, M.; HOPT, U. T.; Schmitz, K. P. In vitro and vivo degradation studies for development of a biodegradable patch based on poly(3-hydroxybutyrate). **Biomaterials**, v. 23, p.2649-2657, 2002.

GANDINI, A.; LACERDA, T. M. ; TROVATTI, E. Polímeros derivados de fontes renováveis: materiais macromoleculares para o século XXI. **Biotecnologia**, v. 35, p. 1-39, 2013.

IONASHIRO, M. **Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial** – 1. ed. São Paulo: Giz., p. 80, 2005.

KIRBAS, Z.; KESKIN N.; GUNER, A. Biodegradation of polyvinylchloride (PVC) by white rot fungi. **Bull Environ Contam Toxicol.**, v. 63, p.335-342, 1999.

KOWALSKI, J. B.; MORRISSEY, R. F. - **Sterilization of implants**, in: Biomaterials Science. An Introduction to Materials in Medicine, p.415, Ratner B.D., Hoffman A.S., Schoen, F.J.; Lemons, J.E. (eds), Academic Press, San Diego. 1996.

LEMOIGNE, M.; **Touro Soc Chim Biol**, v.8 , p. 770-782, 1926.

LUO, S.; NETRAVALI, N. Effect of ^{60}Co γ -radiation on the properties of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate). **J. Appl. Polym**, v.73, n.6, p. 1059–1067, 1999.

MACHADO, M. L. C.; PEREIRA, N. C.; MIRANDA, L. F.; TERENCE, M. C.; PRADELLA, J. G. 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.

MANRICH, Silvio. **Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldas** – São Paulo: Artliber. p. 19, 2005.

MOZUMDER, MD, S. I.; GOORMACHTIGH, L.; GONZALEZ, L. G.; WEVER, H. DE; Eveline I.P. VOLCKE, E. I. P. Modeling pure culture heterotrophic production of polyhydroxybutyrate (PHB). **Bioresource Technology**, v. 155, p. 272–280, 2014.

NATIONAL TOXICOLOGY PROGRAM – NTP. Toxicology and carcinogenesis studies of glutaraldehyde. dec. 2000.

OLIVEIRA, L. M.; ARAÚJO, E. S.; GUEDES, S. M. L. Gamma irradiation effects on poly(hydroxybutyrate). **Polymer degradation and stability**, v. 80, p. 2157-2162, 2006.

OSLER, T. **Antiseptics in surgery**. In: Fry De. Surgical infections. Little Brown and Company, Boston. 119-25, 1995.

PELCZAR JR., M. J.; CHAN, E. C. S.; KRIEG, N. R. **Microbiologia: conceitos e aplicações**: v.1, 2. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 1997.

PELICANO, M.; PACHEKOSKI, W. M. ; AGNELLI, J. A.M. Influência da adição de amido de mandioca na biodegradação da blenda polimérica PHBV/Ecoflex®- **Polímeros**, v.19, p.212, 2009.

PHB INDUSTRIAL S.A.. **Biocycle – ciclo de vida**. Site, 2015. Disponível em <http://www.biocycle.com.br/site.htm>. Acesso em: 09 out. 2015.

QUENTAL, A. C.; CARVALHO, F. P.; TADA, E. S.; FELISBERTI, M. I.; Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p.438-446, 2010.

QUINES, L. K. M.; SCHMIDT, M.; ZANFONATO, k.; SCHMIDELL, W.; ARAGÃO, G. M. G. Métodos de extração de poli-hidroxialcanoatos a partir de biomassa bacteriana. **Química Nova**, v.38, n.9 , 2015.

REDDY, M. M.; VIVEKANANDHAN, S.; MISRA, M.; BHATIA, S, K.; MOHANTY, A. K. Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n.10–11, p. 1653–1689, 2013.

ROCHA, G. O.; FARIAS, M.G.; CARVALHO, C. W. P.; ASCHERI, J. L. R.; GALDEANO, M.C. Filmes compostos biodegradáveis a base de amido de mandioca e proteína de soja. **Polímeros**, v.24, n.5, p. 587-595, 2014.

RODOLFO JUNIOR, A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. Braskem S. A. 2. ed. São Paulo: Pro Editores,. p. 448, 2006.

ROSA, D. S.; LOTTO, N. T.; LOPES, D. R.; GUEDES, C.G.F. The use of roughness for evaluating the biodegradation of poly- β -(hydroxybutyrate) and poly- β -(hydroxybutyrate-co- β - valerate). **Polymer Testing**, p.23 – 33, 2004.

ROYAL PHARMACEUTICAL SOCIETY, **Martindale: the complete drug reference**, Pharmaceutical Press, United Kingdom, 2011.

RUTALA, W. A. Association for Professionals in Infection Control and Epidemiology – APIC. Guideline for selection and use of disinfectants. **American Journal of Infection Control**, v. 24, p. 313-342, 1996.

SANTOS, P. A.; OLIVEIRA, M. N.; De PAOLI, M. A.; FREITAS, V. G.; ROSA, D. S. Avaliação do Efeito Pró-oxidante no PP, em Blendas com PHB. **Polímeros**, v. 23, n. 3, p. 432-439, 2013.

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, James F. **Ciência dos materiais**. 6. Ed. Campos de Sorocaba: Pearson, p. 556, 2013.

SHIH, H. Y.; WU, D. C.; HUANG, W. T.; CHANG, Y. Y.; YU, F. J. Glutaraldehyde-induced colitis: Case reports and literature review. **Kaohsiung Journal of Medical Sciences**. v.27, p. 577-580, 2011.

SOUZA, Grasielly K. M de. **Avaliação das propriedades da blenda de poli(3-hidroxibutirato) (PHB)/quitosana após processos de esterilização térmica ou radiolítica**. Dissertação de Mestrado. Recife, PE: UFPE, 2015.

TORIKAI, A.; HASEGAWA, H.; Accelerated photodegradation of poly(vinyl chloride). **Polymer Degradation and Stability**, v. 63, p. 441-445, 1999.

TORRES, M. G.; TALAVERA, J. R.R.; MUÑOZ, S. V.; PÉREZ, M. G.; CASTRO, M. P. C.; CORTES, J. C.; MUÑOZ, A. E. Effects of solvents on the radiation grafting reaction of vinyl compounds on poly (3-hydroxybutyrate). **Radiation Physics and Chemistry**, v.108, p. 87–94, 2015.

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

WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L.; RABELLO, M. S.; Melting and crystallization of poly(3-hydroxybutyrate)/carbon black compounds. Effect of heating and cooling cycles on phase transition. **Materials Research Society**, v. 30, n 21. 2015.

APÊNDICES

APÊNDICE A – RESULTADOS DO ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO

Tabela 16 - Resultados dos ensaios mecânicos para os filmes de PHB puro, imersos em glutaraldeído, filmes de PHB irradiados, filmes de PHB irradiados e imerso em glutaraldeído.

Amostra	Tensão na força máxima (MPa)	Deformação específica (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
PHB Puro	14,41	2,357	760,00
PHB Puro	11,83	2,532	419,10
PHB Puro	17,95	2,334	707,90
Média	15	2,4	629
Desvio padrão	3	0,1	184

Amostra	Tensão na força máxima (MPa)	Deformação específica (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
PHB / GLU / 2 h	17,09	4,634	818,8
PHB / GLU / 2 h	19,17	4,591	919,1
PHB / GLU / 2 h	18,61	4,652	943,4
Média	18	4,63	894
Desvio padrão	1	0,03	66

Amostra	Tensão na força máxima (MPa)	Deformação específica (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
PHB / GLU / 4 h	24,26	4,673	757,7
PHB / GLU / 4 h	28,61	4,730	950,1
PHB / GLU / 4 h	23,98	4,605	959,2
Média	26	4,7	889
Desvio padrão	3	0,1	114

Amostra	Tensão na força máxima (MPa)	Deformação específica (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
PHB / GLU / 6 h	21,63	5,004	878,3
PHB / GLU / 6 h	20,84	5,012	834,6
PHB / GLU / 6 h	19,01	5,027	896,9
Média	20	5,01	870
Desvio padrão	1	0,01	32

Amostra	Tensão na força máxima (MPa)	Deformação específica (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
PHB / GLU / 8 h	14,33	5,526	885,9
PHB / GLU / 8 h	9,849	4,737	785,8

PHB / GLU / 8 h	11,06	5,535	869,4
Média	12	5,3	847
Desvio padrão	2	0,5	54

Amostra	Tensão na força máxima (MPa)	Deformação específica (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
PHB / 25 kGy	9,70	2,51	384,10
PHB / 25 kGy	7,64	1,90	402,60
PHB / 25 kGy	6,21	1,43	442,20
Média	8	1,9	410
Desvio padrão	2	0,5	30

Amostra	Tensão na força máxima (MPa)	Deformação específica (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
PHB / 25 kGy / GLU / 2 h	9,59	1,99	534,80
PHB / 25 kGy / GLU / 2 h	9,45	2,87	485,80
PHB / 25 kGy / GLU / 2 h	9,09	2,78	202,40
Média	9,4	2,5	408
Desvio padrão	0,3	0,5	179

Amostra	Tensão na força máxima (MPa)	Deformação específica (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
PHB / 25 kGy / GLU / 4 h	15,86	3,80	570,30
PHB / 25 kGy / GLU / 4 h	18,95	9,73	503,20
PHB / 25 kGy / GLU / 4 h	19,73	3,76	913,00
Média	18	6	662
Desvio padrão	2	3	220

Amostra	Tensão na força máxima (MPa)	Deformação específica (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
PHB / 25 kGy / GLU / 6 h	10,07	4,08	500,10
PHB / 25 kGy / GLU / 6 h	10,33	2,16	394,30
PHB / 25 kGy / GLU / 6 h	10,45	4,28	350,10
Média	10,3	4	415
Desvio padrão	0,2	1	77

Amostra	Tensão na força	Deformação	Módulo de
---------	-----------------	------------	-----------

	máxima (MPa)	específica (%)	elasticidade (MPa)
PHB / 25 kGy / GLU / 8 h	10,30	2,28	496,30
PHB / 25 kGy / GLU / 8 h	10,63	2,44	540,10
PHB / 25 kGy / GLU / 8 h	9,93	2,66	645,10
Média	10,3	2,5	561
Desvio padrão	0,4	0,2	76

Tabela 17 - Resultados dos ensaios mecânicos para os filmes de PHB puro, imersos em etanol, filmes de PHB irradiados, filmes de PHB irradiados e imerso em etanol.

Amostra	Tensão na força máxima (MPa)	Deformação específica (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
PHB Puro	14,41	2,357	760,00
PHB Puro	11,83	2,532	419,10
PHB Puro	17,95	2,334	707,90
Média	15	2,4	629
Desvio padrão	3	0,1	184

Amostra	Tensão na força máxima (MPa)	Deformação específica (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
PHB / EtOH / 2h	19,6	5,324	799,4
PHB / EtOH / 2h	16,46	5,603	833,3
PHB / EtOH / 2h	15,27	5,788	895,5
Média	17	5,6	843
Desvio padrão	2	0,2	49

Amostra	Tensão na força máxima (MPa)	Deformação específica (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
PHB / EtOH / 4 h	22,41	5,324	734,2
PHB / EtOH / 4 h	23,49	5,493	818,2
PHB / EtOH / 4 h	24,95	5,493	732,6
Média	24	5,4	762
Desvio padrão	1	0,1	49

Amostra	Tensão na força máxima (MPa)	Deformação específica (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
PHB / EtOH / 6 h	28,16	6,246	853,7
PHB / EtOH / 6 h	23,89	7,82	731,9
PHB / EtOH / 6 h	23,05	7,06	753,1
Média	25	7,0	780

Desvio padrão	3	0,8	65
Amostra	Tensão na força máxima (MPa)	Deformação específica (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
PHB / EtOH / 8 h	26,55	4,997	999,4
PHB / EtOH / 8 h	23,44	5,156	935,9
PHB / EtOH / 8 h	25,57	4,666	700,1
Média	25	4,9	878
Desvio padrão	2	0,2	158

Amostra	Tensão na força máxima (MPa)	Deformação específica (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
PHB / 25 kGy	9,70	2,51	384,10
PHB / 25 kGy	7,64	1,90	402,60
PHB / 25 kGy	6,21	1,43	442,20
Média	8	1,9	410
Desvio padrão	2	0,5	30

Amostra	Tensão na força máxima (MPa)	Deformação específica (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
HB / 25 kGy / EtOH / 2h	13,88	4,15	489,40
HB / 25 kGy / EtOH / 2h	14,65	4,57	471,40
HB / 25 kGy / EtOH / 2h	9,31	4,32	504,40
Média	13	4,3	488
Desvio padrão	3	0,2	17

Amostra	Tensão na força máxima (MPa)	Deformação específica (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
HB / 25 kGy / EtOH / 4 h	10,81	3,29	659,20
HB / 25 kGy / EtOH / 4 h	11,56	3,94	531,10
PHB/25 kGy/EtOH4 h	10,24	3,68	532,90
Média	10,9	3,6	574
Desvio padrão	0,7	0,3	73

Amostra	Tensão na força	Deformação	Módulo de
---------	-----------------	------------	-----------

	máxima (MPa)	específica (%)	elasticidade (MPa)
PHB/25 kGy/EtOH/6 h	13,33	8,32	609,40
PHB/25 kGy/EtOH/6 h	12,24	4,43	480,30
PHB/25 kGy/EtOH/6 h	14,22	4,31	489,40
Média	13	6	526
Desvio padrão	1	2	72

Amostra	Tensão na força máxima (MPa)	Deformação específica (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
PHB/25 kGy/EtOH/8 h	12,52	2,56	624,50
PHB/25 kGy/EtOH/8 h	12,67	2,72	483,00
PHB/25 kGy/EtOH/8 h	14,12	2,10	541,40
Média	13	2,5	550
Desvio padrão	1	0,3	71

APÊNDICE B - COMPARAÇÕES ENTRE MÉDIAS DO TESTE DE TUKEY

Tabela 18 - Diferenças de médias para as tensões na força máxima do glutaraldeído 2%, entre as médias.

		GLU 2 h	GLU 4 h	GLU 6 h	GLU 8 h	25 kGy	25 GLU 2 h	25 GLU 4 h	25 GLU 6 h	25 GLU 8 h
		18,29	25,62	20,49	11,75	7,85	9,38	18,18	10,28	10,29
PHB PURO	14,73	3,56	10,89	5,76	2,98	6,88	5,35	3,45	4,45	4,44
GLU 2 h	18,29	—	7,33	2,20	6,54	10,44	8,91	0,11	8,01	8,00
GLU 4 h	25,62	—	—	5,12	13,87	17,77	16,24	7,44	15,33	15,33
GLU 6 h	20,49	—	—	—	8,75	12,65	11,12	2,31	10,21	10,21
GLU 8 h	11,75	—	—	—	—	3,90	2,37	6,43	1,46	1,46
25 kGy	7,85	—	—	—	—	—	1,53	10,33	2,44	2,44
25 GLU 2 h	9,38	—	—	—	—	—	—	8,80	0,91	0,91
25 GLU 4 h	18,18	—	—	—	—	—	—	—	7,90	7,89
25 GLU 6 h	10,28	—	—	—	—	—	—	—	—	0,00



TEM DIFERENÇA



NÃO TEM DIFERENÇA

Tabela 19 - Diferenças de médias para as deformações específicas do glutaraldeído 2%, entre as médias.

		GLU 2 h	GLU 4 h	GLU 6 h	GLU 8 h	25 kGy	25 GLU 2 h	25 GLU 4 h	25 GLU 6 h	25 GLU 8 h
		4,63	4,67	5,01	5,27	1,94	2,55	5,76	3,50	2,46
PHB PURO	2,41	2,22	2,26	2,61	2,86	0,47	0,14	3,35	1,09	0,05
GLU 2 h	4,63	—	0,04	0,39	0,64	2,68	2,08	1,13	1,12	2,17
GLU 4 h	4,67	—	—	0,35	0,60	2,73	2,12	1,09	1,17	2,21
GLU 6 h	5,01	—	—	—	0,25	3,07	2,47	0,75	1,51	2,56
GLU 8 h	5,27	—	—	—	—	3,32	2,72	0,49	1,76	2,81
25 kGy	1,94	—	—	—	—	—	0,61	3,82	1,56	0,52
25 GLU 2 h	2,55	—	—	—	—	—	—	3,21	0,95	0,09
25 GLU 4 h	5,76	—	—	—	—	—	—	—	2,26	3,30
25 GLU 6 h	3,50	—	—	—	—	—	—	—	—	1,04



TEM DIFERENÇA



NÃO TEM DIFERENÇA

Tabela 20 - Diferenças de médias para os módulos de elasticidade do glutaraldeído 2%, entre as médias.

		GLU 2 h	GLU 4 h	GLU 6 h	GLU 8 h	25 kGy	25 GLU 2 h	25 GLU 4 h	25 GLU 6 h	25 GLU 8 h
		893,77	889,00	869,93	847,03	409,63	407,67	662,17	414,83	560,50
PHB PURO	629,00	264,77	260,00	240,93	218,03	219,37	221,33	33,17	214,17	68,50
GLU 2 h	893,77	—	4,77	23,83	46,73	484,13	486,10	231,60	478,93	333,27
GLU 4 h	889,00	—	—	19,07	41,97	479,37	481,33	226,83	474,17	328,50
GLU 6 h	869,93	—	—	—	22,90	460,30	462,27	207,77	455,10	309,43
GLU 8 h	847,03	—	—	—	—	437,40	439,37	184,87	432,20	286,53
25 kGy	409,63	—	—	—	—	—	1,97	252,53	5,20	150,87
25 GLU 2 h	407,67	—	—	—	—	—	—	254,50	7,17	152,83
25 GLU 4 h	662,17	—	—	—	—	—	—	—	247,33	101,67
25 GLU 6 h	414,83	—	—	—	—	—	—	—	—	145,67



TEM DIFERENÇA



NÃO TEM DIFERENÇA

Tabela 21 - Diferenças de médias para as tensões na força máxima do etanol 70%, entre as médias.

		EtOH 2 h	EtOH 4 h	EtOH 6 h	EtOH 8 h	25 kGy	25 EtOH 2 h	25 EtOH 4 h	25 EtOH 6 h	25 EtOH 8 h
		17,11	23,62	25,03	25,19	7,85	12,61	10,87	13,26	13,10
PHB PURO	14,73	2,38	8,89	10,30	10,46	6,88	2,12	3,86	1,47	1,63
EtOH 2 h	17,11	—	6,51	7,92	8,08	9,26	4,50	6,24	3,85	4,01
EtOH 4 h	23,62	—	—	1,42	1,57	15,77	11,00	12,75	10,35	10,51
EtOH 6 h	25,03	—	—	—	0,15	17,19	12,42	14,16	11,77	11,93
EtOH 8 h	25,19	—	—	—	—	17,34	12,57	14,32	11,92	12,08
25 kGy	7,85	—	—	—	—	—	4,77	3,02	5,42	5,26
25 EtOH 2 h	12,61	—	—	—	—	—	—	1,74	0,65	0,49
25 EtOH 4 h	10,87	—	—	—	—	—	—	—	2,39	2,23
25 EtOH 6 h	13,26	—	—	—	—	—	—	—	—	0,16

 TEM DIFERENÇA

 NÃO TEM DIFERENÇA

Tabela 22 - Diferenças de médias para as deformações específicas do etanol 70%, entre as médias.

		EtOH 2 h	EtOH 4 h	EtOH 6 h	EtOH 8 h	25 kGy	25 EtOH 2 h	25 EtOH 4 h	25 EtOH 6 h	25 EtOH 8 h
		5,57	5,44	7,04	4,94	1,94	4,35	3,64	5,68	2,46
PHB PURO	2,41	3,16	3,03	4,63	2,53	0,47	1,94	1,23	3,27	0,05
EtOH 2 h	5,57	—	0,13	1,47	0,63	3,63	1,23	1,94	0,11	3,11
EtOH 4 h	5,44	—	—	1,61	0,50	3,49	1,09	1,80	0,25	2,98
EtOH 6 h	7,04	—	—	—	2,10	5,10	2,70	3,41	1,36	4,58
EtOH 8 h	4,94	—	—	—	—	3,00	0,59	1,30	0,74	2,48
25 kGy	1,94	—	—	—	—	—	2,40	1,69	3,74	0,52
25 EtOH 2 h	4,35	—	—	—	—	—	—	0,71	1,34	1,89
25 EtOH 4 h	3,64	—	—	—	—	—	—	—	2,05	1,18
25 EtOH 6 h	5,68	—	—	—	—	—	—	—	—	3,22

 TEM DIFERENÇA

 NÃO TEM DIFERENÇA

Tabela 23 - Diferenças de médias para os módulos de elasticidade do etanol 70%, entre as médias.

		EtOH 2 h	EtOH 4 h	EtOH 6 h	EtOH 8 h	25 kGy	25 EtOH 2 h	25 EtOH 4 h	25 EtOH 6 h	25 EtOH 8 h
		842,73	761,67	779,57	878,47	409,63	488,40	574,40	526,37	549,63
PHB PURO	629,00	213,73	132,67	150,57	249,47	219,37	140,60	54,60	102,63	79,37
EtOH 2 h	842,73	—	81,07	63,17	35,73	433,10	354,33	268,33	316,37	293,10
EtOH 4 h	761,67	—	—	17,90	116,80	352,03	273,27	187,27	235,30	212,03
EtOH 6 h	779,57	—	—	—	98,90	369,93	291,17	205,17	253,20	229,93
EtOH 8 h	878,47	—	—	—	—	468,83	390,07	304,07	352,10	328,83
25 kGy	409,63	—	—	—	—	—	78,77	164,77	116,73	140,00
25 EtOH 2 h	488,40	—	—	—	—	—	—	86,00	37,97	61,23
25 EtOH 4 h	574,40	—	—	—	—	—	—	—	48,03	24,77
25 EtOH 6 h	526,37	—	—	—	—	—	—	—	—	23,27



TEM DIFERENÇA



NÃO TEM DIFERENÇA

APÊNDICE C - CURVAS DO DSC

Filmes PHB puro, PHB/25 kGy e dos filmes imersos na solução de glutaraldeído 2% e etanol 70%.

Figura 27 - Termograma referente ao filme de PHB puro.

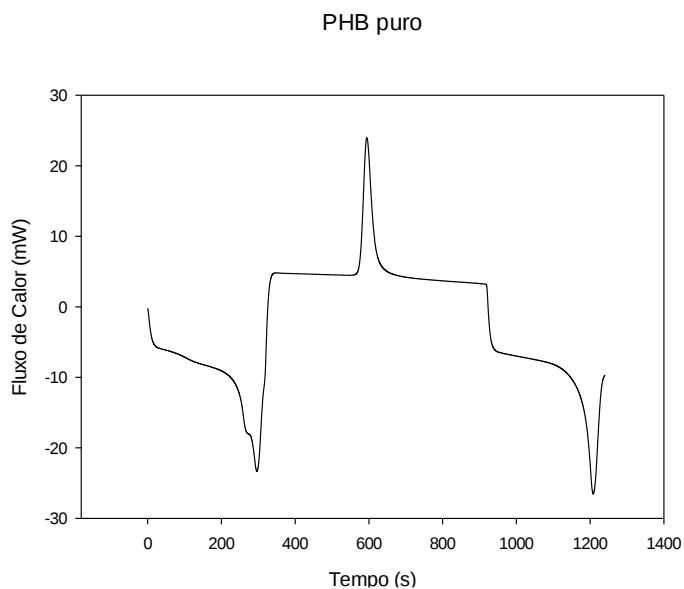


Figura 28 - Termograma referente ao filme de PHB imerso em glutaraldeído 2% por 2 horas.

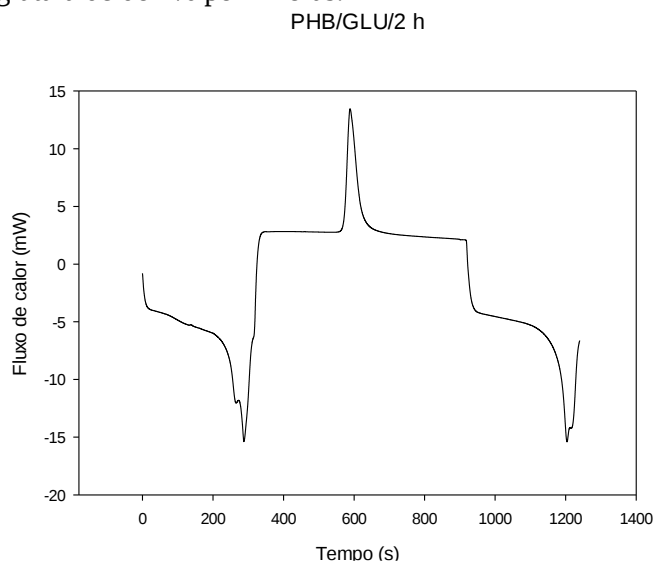


Figura 29 - Termograma referente ao filme de PHB imerso em glutaraldeído 2% por 8 horas.

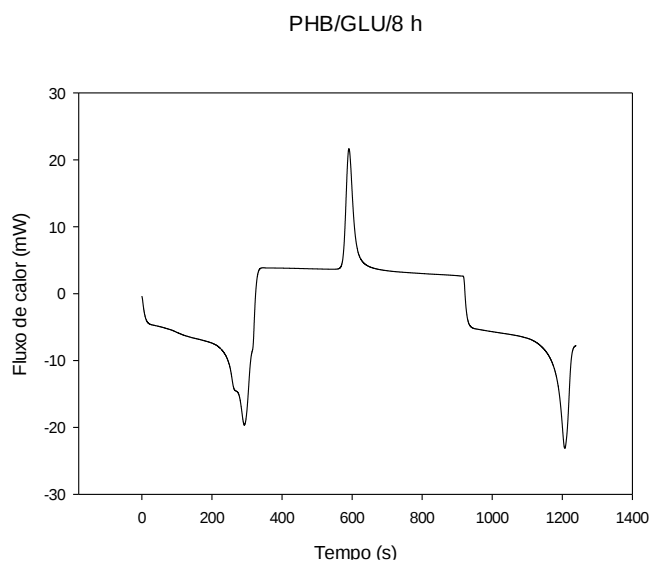


Figura 30 - Termograma referente ao filme de PHB irradiado com a dose de 25 kGy.

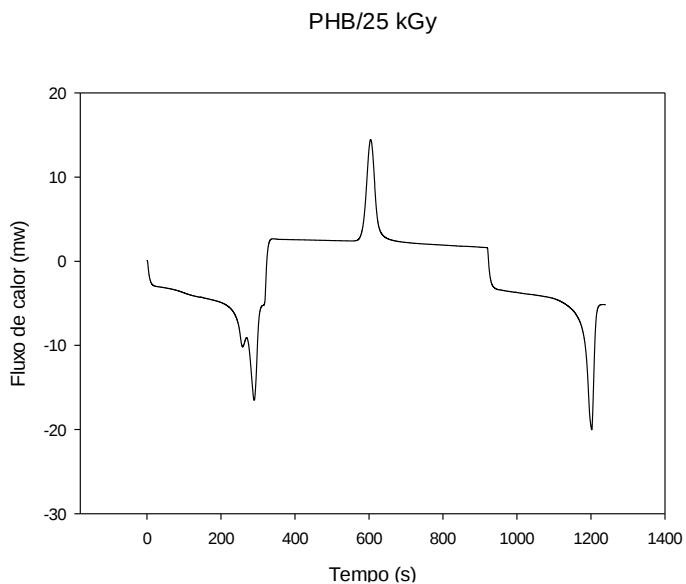


Figura 31- Termograma referente ao filme de PHB irradiado com a dose de 25 kGy e após 2 horas de imersão em solução de glutaraldeído 2%.

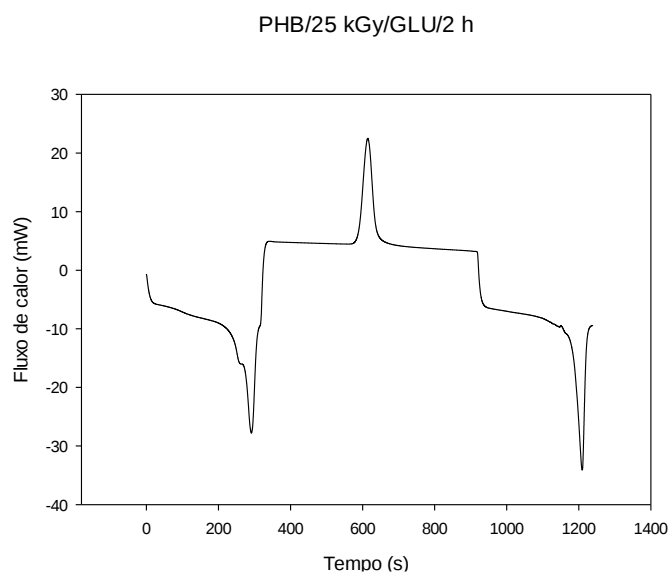


Figura 32 - Termograma referente ao filme de PHB irradiado com a dose de 25 kGy e após 8 horas de imersão em solução de glutaraldeído 2%.

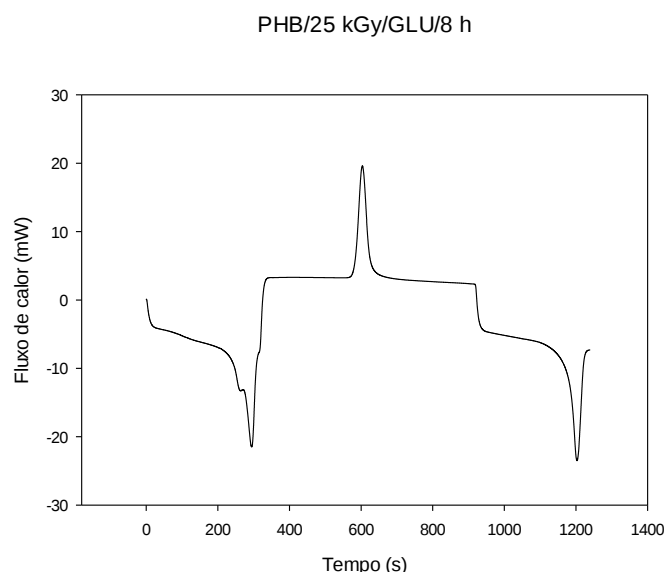


Figura 33 - Termograma referente ao filme de PHB imerso em etanol 70% por 2 horas.

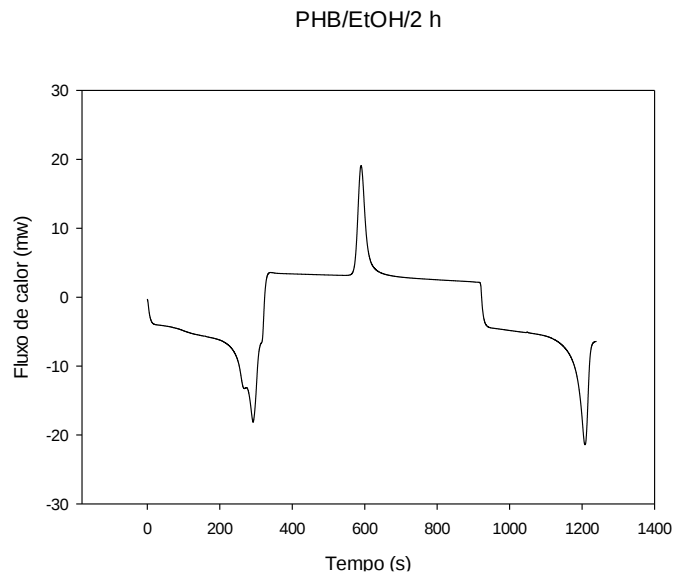


Figura 34 - Termograma referente ao filme de PHB imerso em etanol 70% por 8 horas.

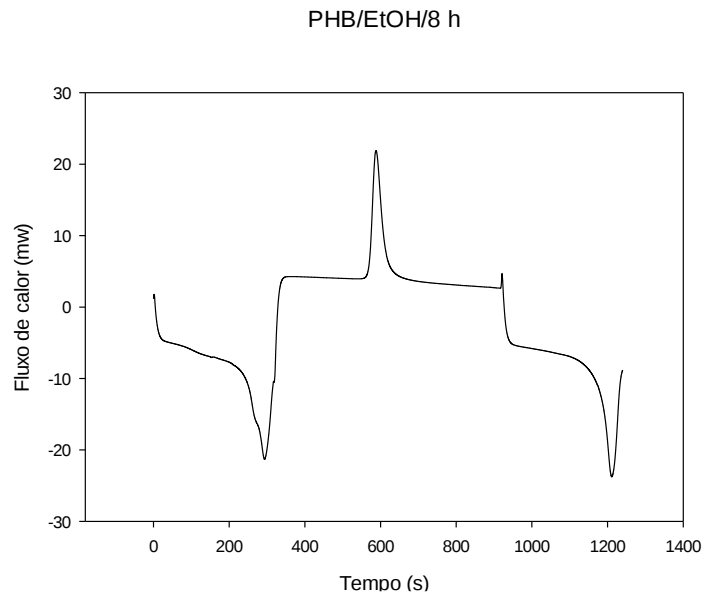


Figura 35 - Termograma referente ao filme de PHB irradiado com a dose de 25 kGy e após 2 horas de imersão em solução de etanol 70%.

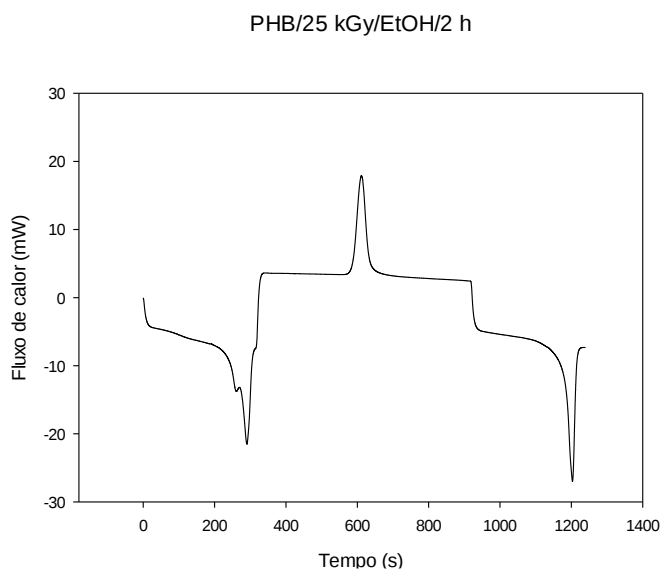
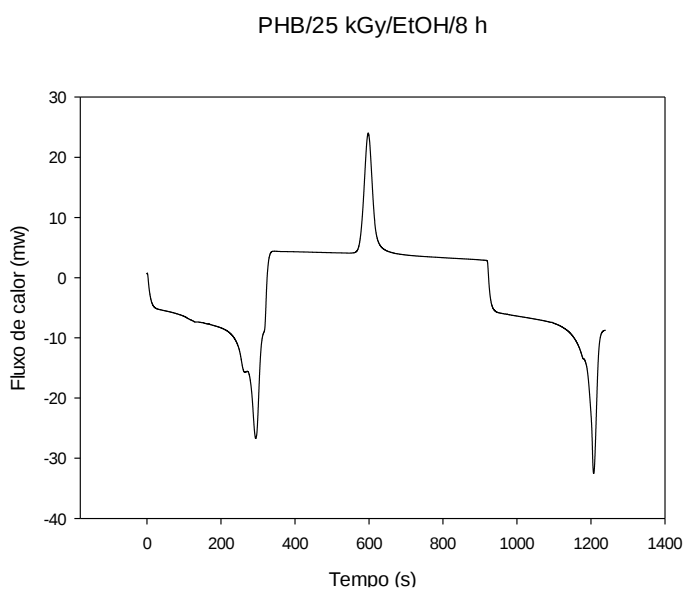


Figura 36 - Termograma referente ao filme de PHB irradiado com a dose de 25 kGy e após 8 horas de imersão em solução de etanol 70%.



APÊNDICE D - CURVAS DE TG E DTG

Figura 37 - Curvas de TG e de DTG para o filme de PHB após 2 horas de imersão em solução de glutaraldeído 2%.

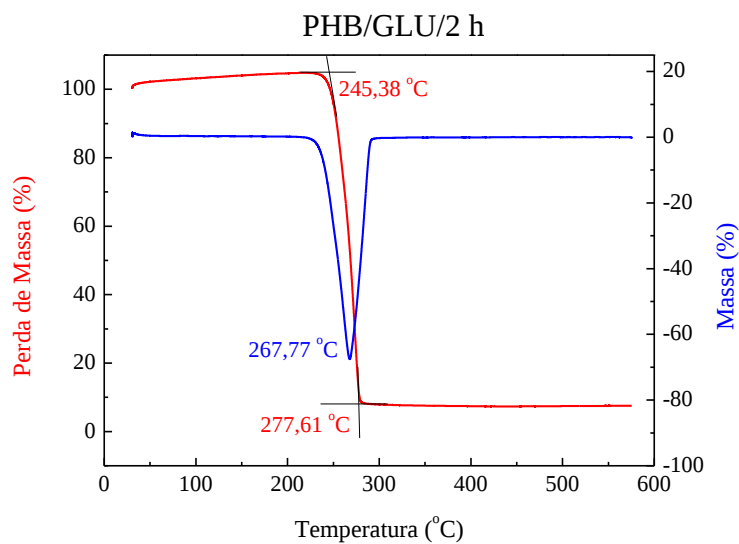


Figura 38 - Curvas de TG e de DTG para o filme de PHB após 8 horas de imersão em solução de glutaraldeído 2%.

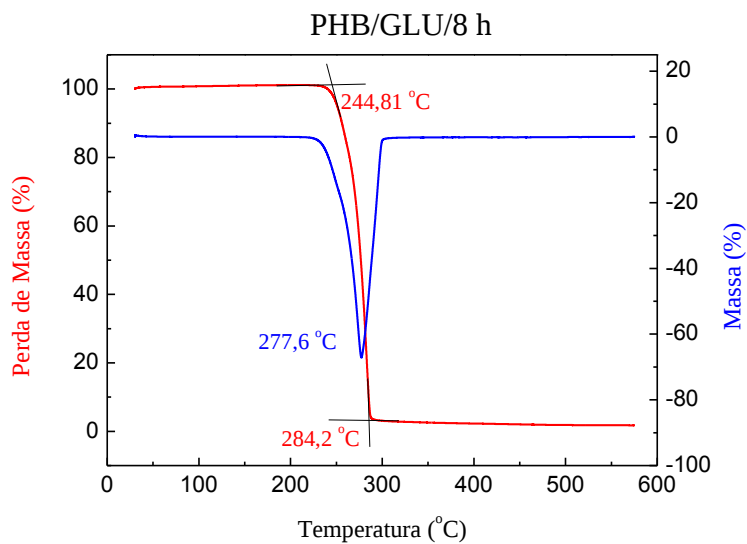


Figura 39 - Curvas de TG e de DTG para o filme de PHB irradiado com a dose de 25 kGy.

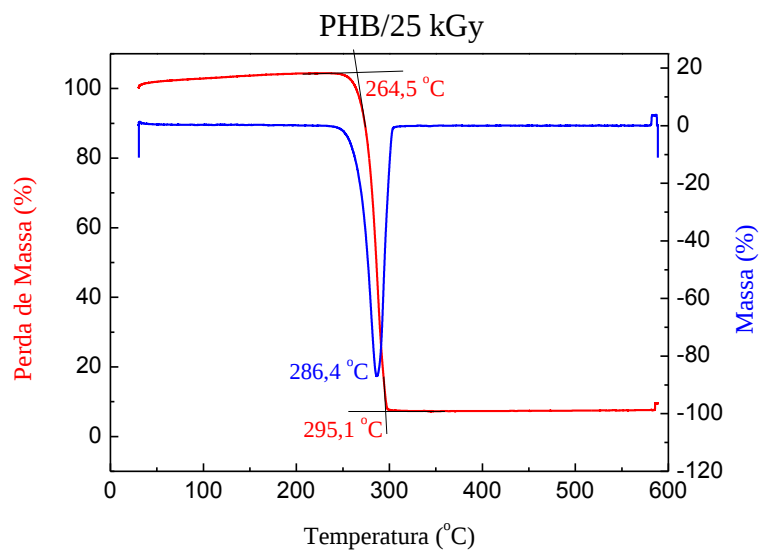


Figura 40 - Curvas de TG e de DTG para o filme de PHB irradiado com a dose de 25 kGy e após 2 horas de imersão em solução de glutaraldeído 2%.

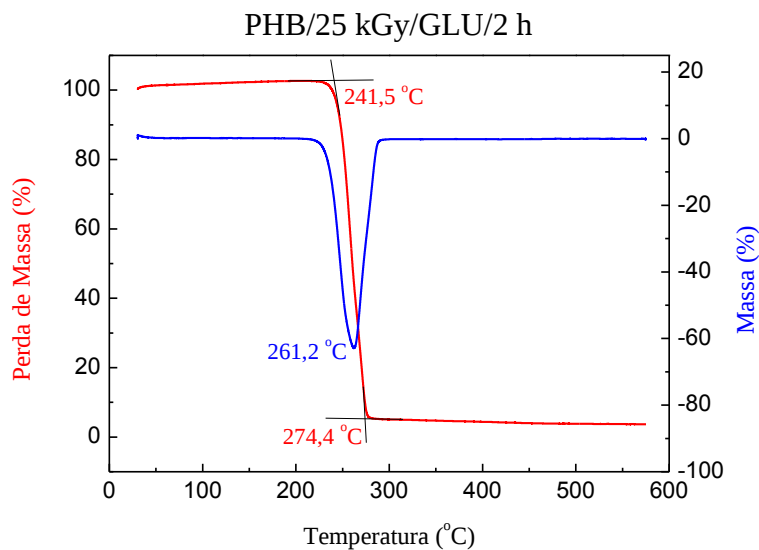


Figura 41 - Curvas de TG e de DTG para o filme de PHB irradiado com a dose de 25 kGy e após 8 horas de imersão em solução de glutaraldeído 2%.

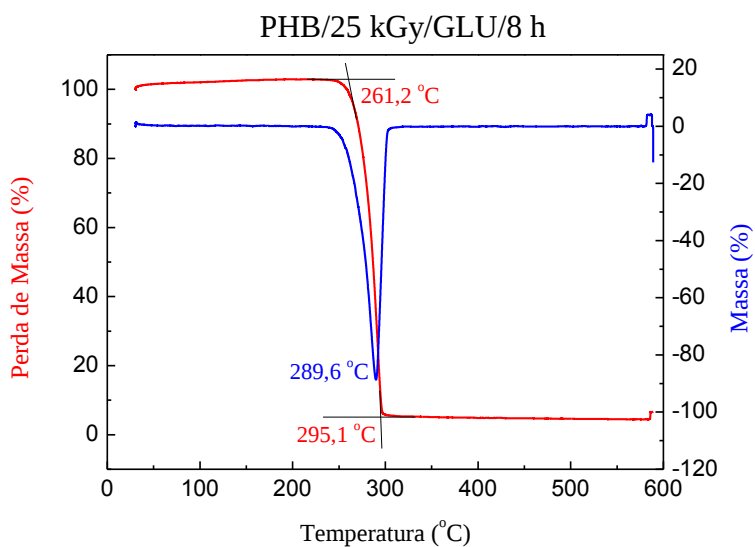


Figura 42 - Curvas de TG e de DTG para o filme de PHB após 2 horas de imersão em solução de etanol 70%.

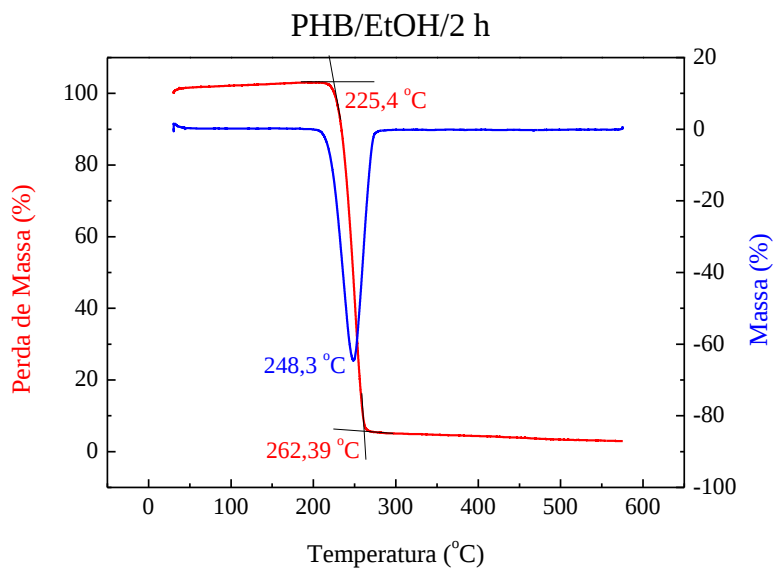


Figura 43 - Curvas de TG e de DTG para o filme de PHB após 8 horas de imersão em solução de etanol 70%.

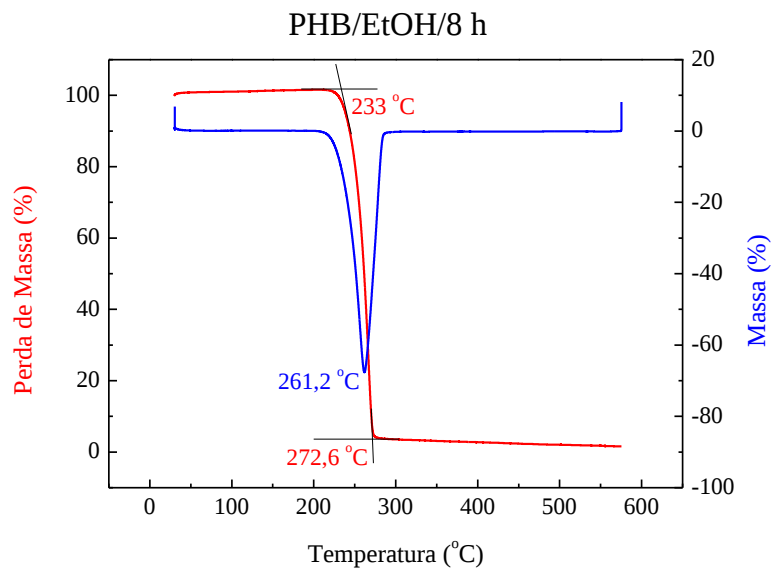


Figura 44 - Curvas de TG e de DTG para o filme de PHB irradiado com a dose de 25 kGy e após 2 horas de imersão em solução de etanol 70%.

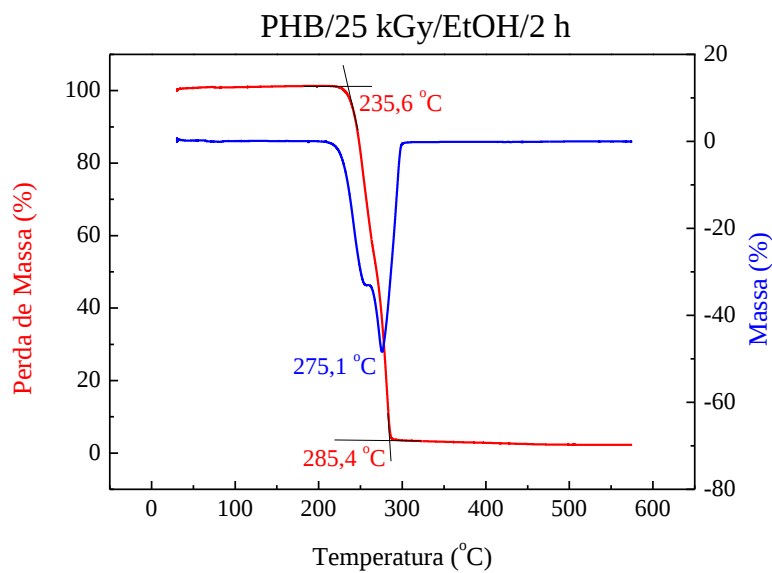


Figura 45 - Curvas de TG e de DTG para o filme de PHB irradiado com a dose de 25 kGy e após 8 horas de imersão em solução de etanol 70%.

