

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELIOSA MANO – IMA  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE  
POLÍMEROS

DÉBORA DA CONCEIÇÃO PEREIRA DA SILVA

**AVALIAÇÃO DE SISTEMAS HÍBRIDOS DE POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) (PHB) À  
BASE DE COMPOSTOS DE ZIRCÔNIO VISANDO A APLICAÇÃO EM  
EMBALAGENS ALIMENTÍCIAS**

Rio de janeiro  
2018

DÉBORA DA CONCEIÇÃO PEREIRA DA SILVA

**AVALIAÇÃO DE SISTEMAS HÍBRIDOS DE POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) (PHB) À  
BASE DE COMPOSTOS DE ZIRCÔNIO PARA APLICAÇÃO EM EMBALAGENS  
ALIMENTÍCIAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Maria Inês Bruno Tavares

Coorientadora: Dr.<sup>a</sup> Livia Rodrigues de Menezes

Rio de Janeiro

2018

### CIP - Catalogação na Publicação

S586a Silva, Débora da Conceição Pereira da  
AVALIAÇÃO DE SISTEMAS HÍBRIDOS DE POLI(3  
HIDROXIBUTIRATO) (PHB) À BASE DE COMPOSTOS DE  
ZIRCÔNIO VISANDO A APLICAÇÃO EM EMBALAGENS  
ALIMENTÍCIAS / Débora da Conceição Pereira da  
Silva. -- Rio de Janeiro, 2018.  
87 f.

Orientadora: Maria Inês Bruno Tavares.  
Coorientadora: Livia Rodrigues Menezes.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do  
Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas  
Professora Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Tecnologia de Polímeros, 2018.

1. Polímeros. 2. Poli(3-hidroxitirato). 3.  
Hidróxido de zircônio. 4. Óxido de zircônio. 5.  
Embalagens alimentícias. I. Bruno Tavares, Maria  
Inês, orient. II. Rodrigues Menezes, Livia,  
coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

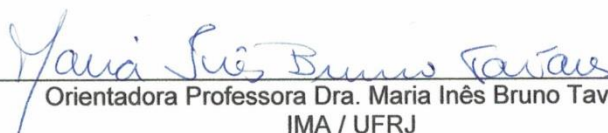
DÉBORA DA CONCEIÇÃO PEREIRA DA SILVA

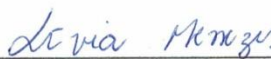
**AVALIAÇÃO DE SISTEMAS HÍBRIDOS DE POLI(3-HIDROXIBUTIRATO)  
(PHB) A BASE DE COMPOSTOS DE ZIRCÔNIO VISANDO A APLICAÇÃO  
EM EMBALAGENS ALIMENTÍCIAS**

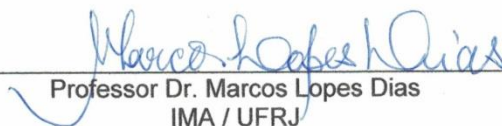
Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

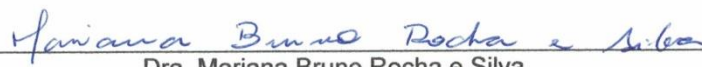
Aprovado em: 8/8/2018

**BANCA EXAMINADORA**

  
Orientadora Professora Dra. Maria Inês Bruno Tavares  
IMA / UFRJ

  
Coorientadora Professora Dra. Livia Rodrigues de Menezes  
IMA / UFRJ

  
Professor Dr. Marcos Lopes Dias  
IMA / UFRJ

  
Dra. Mariana Bruno Rocha e Silva  
IMA / UFRJ

  
Professora Dra. Sheila Garcia  
FF / UFRJ

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, que permitiu a realização deste sonho e me concedeu saúde, força e perseverança para enfrentar as dificuldades;

A minha filha Victória, que sempre será minha razão de viver e motivo de tentar ser uma pessoa melhor a qual ela tenha orgulho de ser filha;

Ao meu pai Adyr ( em memória) pelo amor incondicional, por me fazer sorrir mesmo nas horas em que eu queria chorar, por secar minhas lágrimas, por incentivar e acreditar na minha capacidade;

Ao meu esposo Ubirajara, que sempre respeitou meu desejo de continuar estudando para realizar um dos meus sonhos e sempre esteve ao meu lado dando forças.

A minha orientadora, Maria Inês, por acreditar no meu potencial e reacender a chama do saber com todo seu carinho e atenção;

A minha coorientadora, Lívia, que em muitas horas foi muito mais do que coorientadora, foi amiga, incentivadora, curiosa, carinhosa, alegre, festeira e que sempre fez tudo parecer mais simples.

Aos professores que doaram um pouco do seu tempo e saber para enriquecer meu crescimento e aprendizado;

Ao meu colega de profissão, professor Antônio Pádua Castello Branco, que me apresentou ao Instituto e a minha orientadora;

Aos meus amigos que sofreram comigo no curso de nivelamento, na prova de ingresso e em todas as outras provas e seminários pelos quais passamos juntos, realmente somos " A Família IMA";

Aos colegas de laboratório J121 e 108 b pelas sugestões, risadas, comemorações e união. Meu dia era muito mais tranquilo na presença de todos.

A Clara Teixeira, "Clarinha", pelo apoio, incentivo, companheirismo nos congressos e palestras;

A Professora Elizabeth Ermel C. Monteiro pelo carinho e sugestões no ato de ensinar a analisar o FTIR;

Aos funcionários da secretaria, portaria, serviços gerais e técnicos dos laboratórios do IMA;

A todos que direta ou indiretamente me ajudaram a concluir esta etapa em minha vida.

" A mente que se abre a nova ideia jamais retornará ao tamanho original."

**Isaac Newton**

## RESUMO

As embalagens são muito importantes para os alimentos devido as suas funções de armazenar, proteger, informar e conveniência, porém, são produzidas a partir de materiais plásticos derivados de combustíveis fósseis e rapidamente descartadas logo após o seu uso. O descarte indiscriminado e o acúmulo no meio ambiente geram sérios problemas ambientais que podem ser minimizados com a utilização de polímeros biodegradáveis como o PHB. O PHB é um biopolímero biodegradável e biocompatível produzido pela fermentação bacteriana, que possui como pontos negativos a dificuldade de processamento devido à proximidade entre  $aT_m$  e a temperatura de degradação térmica e seu elevado grau de cristalinidade. Os compostos à base de zircônio possuem excelente estabilidade térmica e foram utilizados para melhorar as propriedades do PHB. Foram obtidos filmes de PHB por vazamento de solução com  $Zr(OH)_4$  e  $ZrO_2$  nas proporções de 0,01, 0,05 e 0,5% m/v. Os filmes obtidos foram caracterizados TGA, DSC, POM, XRD, FTIR e TD-MNR. As análises térmicas mostram um aumento da estabilidade térmica para todas as amostras e uma redução no grau de cristalinidade para os filmes de PHB com 0,01% e 0,05% de  $Zr(OH)_4$ . A microscopia óptica evidenciou a formação de cristais menores e menos perfeitos para as concentrações de 0,01% e 0,05% de  $Zr(OH)_4$ . O XRD corroborou com o DSC e também indicou a diminuição da cristalinidade para o filme de PHB com 0,01% de  $Zr(OH)_4$ . O FTIR mostrou a presença de carbonilas livres devido ao deslocamento de sua banda para número de ondas maiores para o PHB com 0,01% e 0,05% de  $Zr(OH)_4$ , sugerindo uma boa dispersão e interação entre a matriz de PHB e  $Zr(OH)_4$  para estas concentrações que poderiam estar dificultando a interação através de ligações de hidrogênio entre a carbonila e o grupo metila do PHB, gerando cristais com perfeição e espessuras lamelares diferentes, conforme observado no DSC e POM. O TD-MNR indicou que o  $Zr(OH)_4$ , nas concentrações de 0,01% e 0,05%, poderia estar interagindo com a fase amorfa do PHB devido ao aumento no tempo de relaxação. Este resultado foi explicado pela restrição da mobilidade molecular das cadeias de PHB, que dificultaria a cristalização, conseqüentemente, reduzindo o grau de cristalinidade. Em contraste os filmes de PHB/ $ZrO_2$  apresentaram poucas modificações nas propriedades térmicas na matriz de PHB.

**Palavras-chave:** PHB,  $Zr(OH)_4$ ,  $ZrO_2$ , Grau de Cristalinidade.



## ABSTRACT

Packaging is very important for food due to its functions of storing, protecting, informing and convenience, however, are produced from plastic materials derived from fossil fuels and quickly discarded shortly after their use. The indiscriminate disposal and the accumulation in the environment generate serious environmental problems that can be minimized with the use of biodegradable polymers such as PHB. PHB is a biodegradable and biocompatible biopolymer produced by bacterial fermentation that has negative points due to the difficulty of processing due to proximity between its  $T_m$  and degradation temperature, as well as its degree of crystallinity. The zirconium based compounds have excellent thermal stability and were used to improve the properties of PHB. PHB films were obtained by casting the solution with  $Zr(OH)_4$  and  $ZrO_2$  in the proportions of 0.01, 0.05 and 0.1% w/w. The films obtained were characterized as TGA, DSC, POM, XRD, FTIR and TD-NMR. The thermal analyzes show an increase in thermal stability for all samples and a reduction in the degree of crystallinity for PHB films with 0.01% and 0.05% of the  $Zr(OH)_4$ . Optical microscopy showed the formation of smaller and less perfect crystals for the concentrations of 0.01% and 0.05% of the  $Zr(OH)_4$ . XRD corroborated with DSC and indicated decrease in crystallinity for the PHB film with 0.01%  $Zr(OH)_4$ . The FTIR showed the presence of free carbonyls due to shifting of its band for PHB with 0.01% and 0.05% of  $Zr(OH)_4$ . Suggesting a good dispersion and interaction between the PHB matrix and  $Zr(OH)_4$  for those concentrations that could be hindering the interaction through hydrogen bonds between the carbonyl and the methyl group of PBH, generating crystals with perfection and different lamellar thicknesses, as observed in the DSC and POM. TD-NMR indicated that  $Zr(OH)_4$ , at concentrations of 0.01% and 0.05%, could be interacting with the amorphous of PHB phase due to the increase in relaxation time. These results were explained by the restriction of the molecular mobility of PHB chains that would hinder crystallization, consequently, reducing the degree of crystallinity. In contrast the PHB/ $ZrO_2$  films presented few modifications in the PHB matrix.

**Keywords:** PHB;  $Zr(OH)_4$ ;  $ZrO_2$ ; Degree of crystallinity.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Funções gerais das embalagens alimentícias.	17
Figura 2. Biopolímeros e seus mecanismos de obtenção.	19
Figura 3. Fórmula estrutural do poli(ácido lático).	20
Figura 4. Fórmula estrutural do amido. (a) amilose e (b) amilopectina.	20
Figura 5. Fórmula estrutural do biopolímero quitina.	21
Figura 6. Fórmula estrutural dos polihidroxialcanoatos.	22
Figura 7. Estrutura química do poli(3-hidroxi-butirato).	23
Figura 8. Grânulos com acúmulo de PHB.	24
Figura 9. Síntese do PHB.	25
Figura 10. Região amorfa e cristalina com as ligações de hidrogênio entre as cadeias de PHB.	27
Figura 11. Mecanismos utilizados para modificação do PHB.	28
Figura 12. Mineral zircônio.	31
Figura 13. Fórmula estrutural do hidróxido de zircônio.	31
Figura 14. Estruturas cristalinas de $ZrO_2$ : a) cúbico, b) tetragonal e c) monoclinica. Esferas vermelha e azul correspondem a átomos de oxigênio e zircônio, respectivamente.	32
Figura 15. Decomposição térmica dos nanocompósitos de PMMA sob atmosfera de nitrogênio.	34
Figura 16. Fluxograma de preparo dos filmes de PHB, PHB/ $ZrO_2$ e PHB/ $Zr(OH)_4$ .	37
Figura 17. Caracterizações realizadas nos filmes de PHB, PHB/ $ZrO_2$ e PHB/ $Zr(OH)_4$ .	38
Figura 18. Curvas termogravimétricas do $Zr(OH)_4$ e $ZrO_2$ .	42
Figura 19. Curvas termogravimétricas do PHB puro e PHB/ $Zr(OH)_4$ .	42
Figura 20. Curvas termogravimétricas do PHB puro e PHB/ $ZrO_2$ .	43
Figura 21. Curvas DTA do PHB puro e PHB/ $Zr(OH)_4$ .	44
Figura 22. Curvas de DTA do PHB puro e PHB/ $ZrO_2$ .	45
Figura 24. Curvas de DSC para o PHB puro e PHB com diferentes concentrações de $ZrO_2$ .	49
Figura 25. Ligações de hidrogênio entre a carbonila do PHB e a hidroxila do $Zr(OH)_4$ que poderiam estar restringindo a mobilidade da matriz polimérica.	50

Figura 26. Curva de cristalização para o PHB puro e diferentes concentrações de $Zr(OH)_4$ .	51
Figura 27. Curva de cristalização para o PHB puro e diferentes concentrações de $ZrO_2$ .	52
Figura 28. Fotomicrografias obtidas através da microscopia óptica de luz polarizada dos sistemas no início do resfriamento. a) PHB puro; b) PHB com 0,01% de $Zr(OH)_4$ e c) PHB com 0,05% de $Zr(OH)_4$ .	53
Figura 29. Fotomicrografias obtidas através da microscopia óptica de luz polarizada dos sistemas após 25 minutos de resfriamento. a) PHB puro; b) PHB com 0,01% de $Zr(OH)_4$ e c) PHB com 0,05% de $Zr(OH)_4$ após 25 minutos de resfriamento.	54
Figura 30. Padrões de XRD para os sistemas de PHB puro e diferentes concentrações de $Zr(OH)_4$ .	56
Figura 31. Padrões de XRD para os sistemas de PHB puro e diferentes concentrações de $ZrO_2$ .	57
Figura 32. Espectro de Infravermelhos do $Zr(OH)_4$ e $ZrO_2$ .	58
Figura 33. Espectro de Infravermelhos do PHB puro e PHB/ $Zr(OH)_4$ nas diferentes concentrações.	59
Figura 34. Espectro de Infravermelhos do PHB puro e PHB/ $ZrO_2$ nas diferentes concentrações.	61
Figura 35. Curvas de domínio a partir do tempo para o PHB puro e PHB com as diferentes concentrações de $Zr(OH)_4$ .	64
Figura 36. Curvas de domínio a partir do tempo para o PHB puro e PHB com as diferentes concentrações de $ZrO_2$ .	64

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação das propriedades físicas do polipropileno e PHB.	26
Tabela 2 . Propriedades térmicas de filmes obtidos por sopro com nanopartícula de zircônia modificada (TGA).	33
Tabela 3. Temperaturas $T_{onset}$ e $T_{peak}$ do PHB puro e PHB com diferentes concentrações de hidróxido e óxido de zircônio.	44
Tabela 4. Porcentagem dos cristais menores e maiores encontrados no PHB puro e nos sistemas de PHB com $Zr(OH)_4$ e $ZrO_2$ nas diferentes concentrações.	47
Tabela 5. Valores obtidos através da curva de DSC para o PHB puro e PHB com diferentes concentrações de $Zr(OH)_4$ e $ZrO_2$ .	49
Tabela 6. Deslocamentos dos picos de difração para PHB puro e PHB com diferentes concentrações de $Zr(OH)_4$ .	55
Tabela 7. Grau de Cristalinidade do PHB puro e dos sistemas de PHB contendo hidróxido e óxido de zircônio.	57
Tabela 8. Deslocamento da carbonila para o sistema de PHB puro e PHB/ $Zr(OH)_4$ .	60
Tabela 9. Valores de $T_1H$ para o PHB puro e PHB/ $Zr(OH)_4$ e PHB/ $ZrO_2$ .	62

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	14
<b>2. OBJETIVOS</b>	16
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	16
3.1 EMBALAGENS ALIMENTÍCIAS	16
3.2 BIOPOLÍMEROS	18
3.2.1 Poli(ácido láctico)	19
3.2.2 Amido	20
3.2.3 Quitosana	21
3.2.4 Poli(hidroxicanoatos)	21
3.3 SISTEMAS HÍBRIDOS ORGÂNICO/INORGÂNICO	28
3.3.1 Óxidos metálicos	29
3.1.1 Zircônio(Zr)	30
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	34
4.1 MATERIAIS	34
4.2 EQUIPAMENTOS	35
4.3 MÉTODOS	36
4.3.1 Preparação dos compostos de zircônio com a matriz de PHB	36
4.4 Caracterização dos sistemas PHB/Zr(OH) <sub>4</sub> e PHB ZrO <sub>2</sub>	37
4.4.1 Análise termogravimétrica (TGA)	38
4.4.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	39
4.4.3 Microscopia óptica de luz polarizada (POM)	39
4.4.4 Difração de raios X (XRD)	40
4.4.5 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	40
4.4.6 Ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (NMR-TD)	40
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	41

5.1	ANÁLISES TÉRMICAS	41
5.1.1	Análise termogravimétrica (TGA)	41
5.1.2	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	46
5.2	Microscopia óptica de luz polarizada (POM)	52
5.3	Difração de raios X (XRD)	54
5.5	Ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (NMR-TD)	61
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>65</b>
<b>7.</b>	<b>SUGESTÕES</b>	<b>67</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>68</b>
	<b>APÊNDICE A - TRABALHOS APRESENTADOS EM SEMINÁRIOS E CONGRESSOS</b>	<b>86</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A tecnologia de embalagens alimentícias está em constante evolução em resposta a crescentes desafios de uma sociedade moderna (REALINE *et al.*, 2014). A embalagem de alimentos é projetada para proteger os alimentos de fatores externos, como temperatura, luz e umidade, que podem levar à sua degradação, além de proteger o seu conteúdo de outras influências como odores, microrganismos, choques, poeira, vibrações e compressão (SANTOS *et al.*, 2017).

A produção mundial de plásticos à base de petróleo tem apresentado um crescimento contínuo por mais de 50 anos e, aproximadamente, 40% são destinados ao setor de embalagem que se tornou uma mercadoria essencial à nossa vida diária (ETXABIDE *et al.*, 2017).

Nas últimas décadas, o meio ambiente tornou-se uma das principais preocupações globais, principalmente em relação a poluição, o esgotamento dos recursos naturais e a degradação ambiental e os resíduos plásticos não biodegradáveis provenientes das embalagens alimentícias têm merecido atenção especial devido ao seu acúmulo no meio ambiente e altos custos de reciclagem (MULLER; MARTÍNEZ; CHIRALT, 2017).

No final de 2015, estimou-se que foram produzidos 8.300 milhões de toneladas (t) de polímeros à base de petróleo, gerando um valor aproximado de 6.300 t de resíduos plásticos, dos quais 12% foram incinerados, 9% foram reciclados e 79% foram descartados em aterros sanitários ou no ambiente natural (YEO *et al.*, 2017).

Os biopolímeros surgiram como uma alternativa nas indústrias alimentícias para minimizar os problemas ambientais gerados pelos plásticos não biodegradáveis e não renováveis (HERNANDEZ *et al.*, 2017). O PHB é um biopolímero da classe dos poli(hidroxialcanoatos) (PHAs) sintetizado por diferentes tipos de bactérias, através da fermentação, e armazenado em grânulos intracelulares. É um poliéster termoplástico, isotático, altamente cristalino que possui propriedades de resistência a tração semelhantes às do polipropileno (D'AMICO *et al.*, 2016). Porém, a baixa resistência a degradação térmica (220°C) associada ao ponto de fusão relativamente elevado (175°C) resulta numa janela de processamento estreita limitando algumas aplicações em escala industrial (DÍEZ-PASCUAL; DÍEZ VICENT, 2014).

Diferentes estratégias têm sido estudadas com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas e térmicas do PHB, tais como a preparação de nanocompósitos com nanopartículas ou a adição de outro polímero para obter misturas (D'AMICO *et al.*, 2106).

Os sistemas híbridos são materiais nanocompósitos que garantem a interface dos domínios orgânico e inorgânico, cuja alta versatilidade oferece uma ampla gama de possibilidades para a preparação de materiais sob medida em termos de propriedades químicas e físicas (SANCHEZ *et al.*, 2003) Os sistemas formados podem ser homogêneos, quando os compostos orgânicos e inorgânicos são miscíveis ou sistemas heterogêneos, quando pelo menos um dos componentes possui dimensão que varia de alguns Ångstrons a vários nanômetros.

Os componentes orgânico/ inorgânico podem apresentar ligações fracas (hidrogênio, van der Waals ou ligações iônicas) ou fortes ligações químicas (covalentes ou íons-covalentes) (SANCHEZ *et al.*, 2005). Os sistemas híbridos podem ser obtidos através da incorporação de componentes inorgânicos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , PbS, ZnS) (LÜ; YANG, 2009).

O óxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ) é bastante utilizado devido à sua estabilidade térmica e química (LI *et al.*, 2013) e o hidróxido de zircônio ( $\text{Zr(OH)}_4$ ) é obtido através da cerâmica zircônia por meio de reações em fase aquosa, precipitação química e síntese hidrotérmica (HUANG; TANG; ZHANG, 2001). A literatura necessita de mais estudos acerca da utilização de compostos à base de zircônio em matrizes poliméricas, pois ainda são pouco explorados.

Devido ao impacto ambiental gerado pela utilização dos polímeros à base de petróleo, tem se buscado materiais alternativos que visem diminuir os problemas gerados pelo descarte indiscriminado e acúmulo das embalagens no meio ambiente. O PHB apresenta-se bastante promissor devido a sua biodegradabilidade e o uso de composto à base de zircônio poderá aumentar a estabilidade térmica e a janela de processamento do PHB, permitindo a sua aplicação mais ampla na indústria de embalagens alimentícias.



## 2. OBJETIVOS

Avaliar o efeito da incorporação de componentes de zircônio, como hidróxido e óxido, na matriz de PHB, buscando à geração de materiais híbridos com maior resistência térmica e menor grau de cristalinidade, visando sua aplicação em embalagens alimentícias.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

São objetivos específicos deste trabalho:

- Obter materiais híbridos a partir de sistemas em solução utilizando a matriz de PHB e os compostos de zircônio ( $ZrO_2 \cdot Zr(OH)_4$ );
- Avaliar a interação da matriz de PHB com os compostos utilizados e avaliar seu efeito sobre o arranjo cristalino desta matriz;
- Verificar mudanças de propriedades térmicas do PHB com os compostos a base de zircônio;
- Avaliar o efeito dos compostos do zircônio na mobilidade molecular dos materiais híbridos obtidos.

## 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 EMBALAGENS ALIMENTÍCIAS

As embalagens tradicionais de alimentos possuem como função a proteção, comunicação, conveniência e contenção (BIJI *et al.*, 2015). Essas embalagens destinam-se a proteger os alimentos da adulteração ou contaminação de fontes físicas, químicas e biológicas que envolvem a deterioração, aumento da vida de prateleira e segurança dos alimentos embalados (Figura 1). Muitos materiais, tais como vidro, metal, papel, papelão e materiais plásticos têm sido utilizados na produção das embalagens, porém, os materiais plásticos têm sido empregados com grande sucesso devido às suas propriedades funcionais, conveniência, resistência e de menor custo (FAZIO *et al.*, 2017; SOUZA, 2017).

Em 2015 foi estimada a produção cerca de 300 milhões de toneladas de matérias-primas provenientes do plástico. Este aumento acentuado juntamente com

a resistência à degradação dos polímeros comerciais estão como principais causas da "poluição branca", que é gerada devido ao descarte inadequado e,consequentemente, o acúmulo de lixo plástico no meio ambiente (CAZÓN *et al.*, 2017, 2016; KAMBOJ, 2016). Mais de 60% dos resíduos plásticos são produzidos a partir de embalagens que geralmente são utilizadas apenas uma única vez e descartadas pós-consumo (PAN *et al.*, 2016).

Figura 1. Funções gerais das embalagens alimentícias.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os materiais plásticos derivados de combustíveis fósseis apresentam um grave problema ambiental e o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis produzidas a partir de biopolímeros se apresentam como uma solução alternativa, para minimizar os danos causados ao meio ambiente pelos tipos de materiais empregados até o momento (CAZÓN *et al.*, 2017; ATARÉS; CHIRALT, 2016).

O setor de embalagens contribui com mais e 50% do consumo total de plásticos biodegradáveis e esta demanda deverá aumentar a uma taxa de crescimento anual de 33% no período de 2013 a 2023, à medida que os materiais se tornam mais acessíveis financeiramente e as melhorias nas propriedades permitam maior variedade de aplicações (SCARFATO; DI MAIO; INCARNATO, 2015).

### 3.2 BIOPOLÍMEROS

Os biopolímeros aparecem como uma alternativa de uso para os polímeros obtidos a partir do petróleo e apresentam como vantagens serem abundantes, biodegradáveis e, em alguns casos, ter sua origem de fontes renováveis (OTHAM, 2014). Foram estudados pela primeira vez como polímeros que contribuem para a preservação do meio ambiente e, de acordo com a Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM), os biopolímeros podem ser definidos como materiais que são completamente degradados em dióxido de carbono e água pela ação de microrganismos de ocorrência natural, como bactérias, fungos e algas (IWATA, 2015; MASMOUDI *et al.*, 2016).

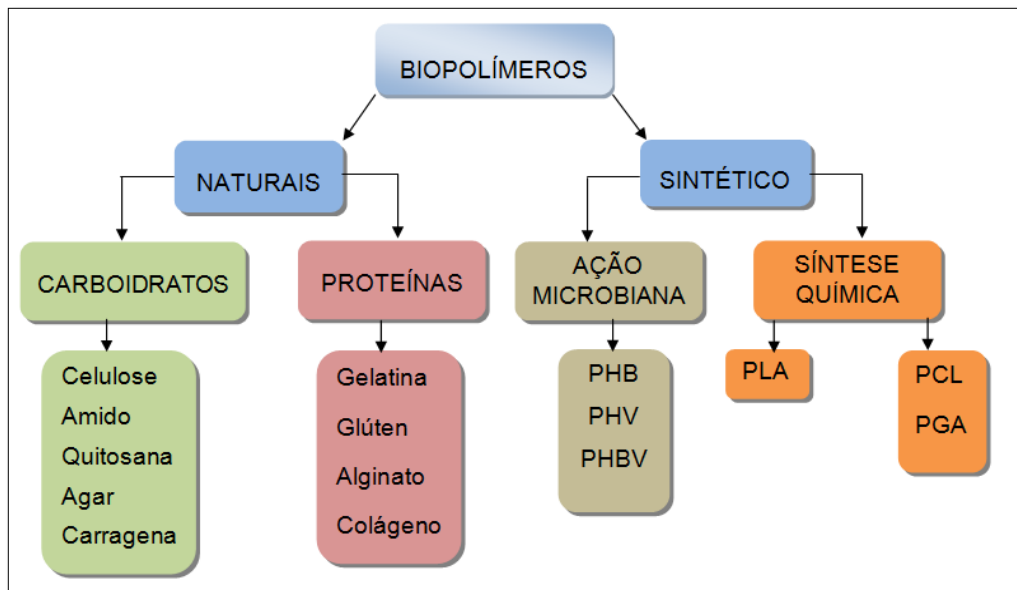
Os biopolímeros podem ser desenvolvidos para uso como materiais médicos, embalagens, cosméticos, alimentos, aditivos, tecidos para roupas, produtos químicos para tratamento de água, plásticos industriais, absorventes, biossensores bem como, elementos de armazenamento (REBELO; FERNANDES; FANGUEIRO, 2017).

Os biopolímeros podem ser divididos de acordo com a matéria prima utilizada e seus processos de obtenção como biopolímeros naturais que englobam os carboidratos de origem animal e vegetal, proteínas, polímeros biodegradáveis sintéticos e os poliésteres biogênicos obtidos por ação microbiana (WHAN RHIM; MAN PARK; SIK HA, 2013; BUGNICOURT *et al.*, 2014).

A Figura 2 mostra os meios de obtenção dos biopolímeros. Os poli(hidroxicanoatos) (PHAs), poli(3-hidroxi-butilato) (PHB), poli(hidroxi-valerato) (PHV) e poli(hidroxi-butilato-co-valerato)(PHBV) são obtidos a partir produção microbiana ou fermentação, o poli(ácido láctico) (PLA) é proveniente de fontes renováveis da biomassa, a policaprolactona(PCL) e o poli(ácido glicólico) (PGA) já são de fontes fósseis (OTHMAN, 2014).

De acordo com PELLMAN e colaboradores (2103), os biopolímeros de uso atual e/ou possíveis de serem utilizados na produção de embalagens de alimentos são o PLA, o amido, o PHB, a quitosana e as proteínas da soja e milho.

Figura 2. Biopolímeros e seus mecanismos de obtenção.



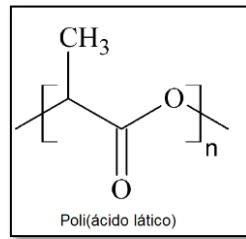
Fonte: Adaptado de OTHMAN (2014).

### 3.2.1 Poli(ácido láctico)

O PLA é um poliéster alifático termoplástico biodegradável obtido através da fermentação dos açúcares presentes nos carboidratos das plantas como milho, cana de açúcar, batata, beterraba e tapioca e sua estrutura está representada na Figura 3. A obtenção do polímero que poderá ocorrer através da polimerização por condensação direta do ácido láctico ou por polimerização de abertura de anel do dímero lactídeo utilizando um catalisador adequado (CASTRO -AGUIRRE *et al.*, 2016; NAGARAJAN; MOHANTY; MISRA, 2016; SAINI; ARORA; RAVI KUMAR, 2016; BAJPAI; SINGH, MADAAN, 2014).

A estrutura química do ácido láctico contém um átomo de carbono assimétrico que poderá originar duas configurações opticamente ativas conhecidas como isômero L e D. A proporção destas unidades nanométricas afeta algumas propriedades como o grau de cristalinidade, a temperatura de fusão e a facilidade de processamento. Os polímeros de PLA comercializados são geralmente obtidos a partir do L-lactídeo e resulta na formação do polímero poli(ácido láctico) semicristalino que possui temperaturas de transição e fusão relativamente altas (MOHAMAD HAAFIZ *et al.*, 2013).

Figura 3. Fórmula estrutural do poli(ácido láctico).



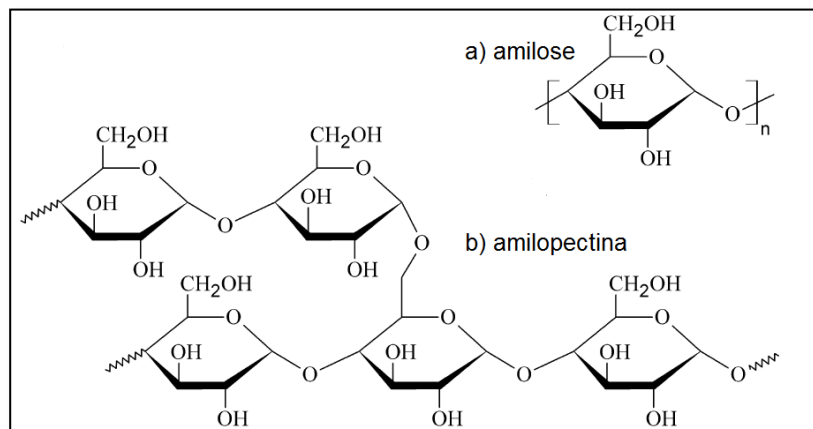
Fonte: PUKÁNSKY; IMRE (2013).

### 3.2.2 Amido

É um dos polímeros biodegradáveis mais abundantes, de baixo custo que consiste basicamente em dois componentes (Figura 4), a amilose, um  $\alpha$ - D (1-4) glucano, na maior parte linear, e a amilopectina, um  $\alpha$ - D (1-6), no ponto de ramificação. O amido é muito hidrofílico devido à presença das hidroxilas na superfície dos grãos de amido, possuindo forte interação intermolecular com o hidrogênio (KASEEM; HAMAD; DERI,2012).

O amido natural encontra-se sob a forma de grânulos, podendo ser utilizado como carga de enchimento de polímeros e, após a termoplastificação, sofrer processamento clássico como os demais plásticos, tal como o processamento por extrusão (MENSITIERI *et al.*, 2011). Os filmes de amido possuem grande facilidade de preparação, mas são pobres em relação as suas propriedades físicas. Estes filmes podem ser melhorados através de misturas com outros polímeros naturais para a produção de embalagens comestíveis (SOROUR; ABDOU,2014).

Figura 4. Fórmula estrutural do amido. (a) amilose e (b) amilopectina.



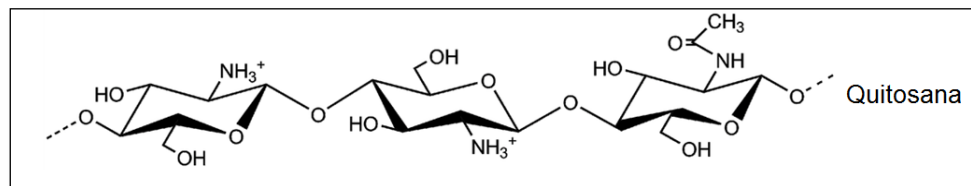
Fonte: PUKÁNSKY; IMRE (2013).

### 3.2.3 Quitosana

A quitosana é um polímero bio compatível e biodegradável, obtido a partir da quitina, que é um polissacarídeo muito abundante encontrado em meios marinhos e especialmente no exoesqueleto de crustáceos e insetos, cartilagens de moluscos, e paredes celulares de fungos. A quitina é um polissacarídeo nitrogenado hidrofóbico formado por microfibrilas cristalinas ordenadas que possui três formas polimórficas:  $\alpha$ -quitina;  $\beta$ -quitina; e  $\gamma$ -quitina. A  $\alpha$ -quitina é a forma mais estável das três variações cristalinas e está disposta em cordões anti-paralelos (KYZAS; BIKIARIS, 2015; HAMED; ÖZOGUL; REGENSTEIN, 2016).

A quitosana é um polissacarídeo linear obtido pela desacetilação parcial da quitina, que contém copolímeros com estrutura constituída pela d-glucosamina (unidades desacetiladas) e N-acetil-d-glucosamina (unidades acetilada) pelas ligações glicosídicas  $\beta$  (1  $\rightarrow$  4), conforme demonstrado na Figura 5 (ELSABEE; ABDU, 2013; NYGAARD *et al.*, 2015; HAMED; ÖZOGUL; REGENSTEIN, 2016).

Figura 5. Fórmula estrutural do biopolímero quitina.



Fonte: adaptado de NYGAARD (2015).

### 3.2.4 Poli(hidroxicanoatos)

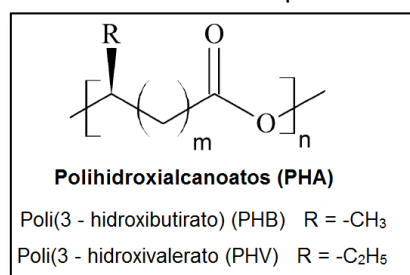
Os PHAs apresentam-se como biopolímeros mais promissores devido a sua biodegradabilidade, origem de fonte natural, sustentabilidade e relação com o meio ambiente. São poliésteres termoplásticos 100% biodegradáveis, provenientes do monômero do ácido R-hidroxicanoico (HA), que são biossintetizados por uma ampla gama de bactérias gram-positivas e gram-negativas e armazenados como compostos intracelulares de carbono e energia. Esses compostos são produzidos em condições de estresse quando há excesso de carbono e limitação de nutrientes essenciais como nitrogênio, oxigênio, fósforo, enxofre, traços de elementos como Mg, Ca e Fe ou após mudança de pH (KESHAVARZ; ROY, 2010; KHOSVARI-DARANI *et al.*, 2013; ANJUM *et al.*, 2016).

A produção mais simples de PHA ocorre em duas etapas: crescimento e acumulação. Na etapa de crescimento as bactérias são introduzidas numa solução com fonte de carbono e nutrientes adequadas. No segundo estágio, acumulação, ocorre à limitação de um nutriente essencial (LAYCOCK *et al.*, 2013). Os PHAs acumulam-se em grânulos citoplasmáticos que tipicamente têm um diâmetro de 0,2 a 0,5  $\mu\text{m}$  (URTUVIA *et al.*, 2014).

Os PHAs possuem propriedades físicas muito semelhantes ao polipropileno e são classificados de acordo com o número de carbonos que constituem o monômero (Figura 6). A cadeia curta possui de 3 -5 carbonos, sendo seus biopolímeros rígidos, frágeis e com alto grau de cristalinidade. Um PHA de cadeia média contém de 6 a 14 átomos de carbono, são flexíveis, possuem baixo teor de cristalinidade, resistência à tração e alto ponto de fusão (URTUVIA *et al.*, 2014; SINGH, 2015; LI; YANG; LOH, 2016).

Os PHAs de cadeia curta são o poli(3-hidroxiacetato), o poli(3-hidroxi-3-pentanoato), o poli(3-hidroxi-3-pentanoato-co-3-hidroxi-3-pentanoato), o poli(3-hidroxi-3-pentanoato-co-3-hidroxi-3-pentanoato-co-3-hidroxi-3-pentanoato), o poli(3-hidroxi-3-pentanoato-co-3-hidroxi-3-pentanoato-co-3-hidroxi-3-pentanoato-co-3-hidroxi-3-pentanoato) (HHx), o poli(3-hidroxi-3-pentanoato-co-3-hidroxi-3-pentanoato-co-3-hidroxi-3-pentanoato-co-3-hidroxi-3-pentanoato-co-3-hidroxi-3-pentanoato) (PHO) e o poli(3-hidroxi-3-pentanoato-co-3-hidroxi-3-pentanoato-co-3-hidroxi-3-pentanoato-co-3-hidroxi-3-pentanoato-co-3-hidroxi-3-pentanoato-co-3-hidroxi-3-pentanoato) (HO) são de cadeia longa. Os PHAs são o maior grupo de poliéster natural, pois apresentam mais de 150 monômeros identificados (KESHAVARZ; ROY, 2010; LI; YANG; LOH, 2016).

Figura 6. Fórmula estrutural dos polihidroxi-*l*-alcanoatos.

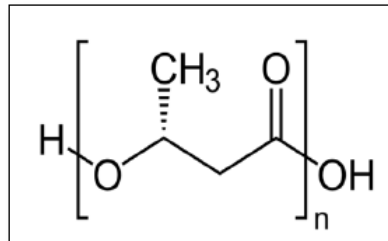


Fonte: PUKÁNSKY; IMRE (2013).

#### 3.2.4.1 Poli(3-hidroxiacetato)

O PHB é o polímero termoplástico mais representativo e utilizado da classe do PHA (Figura 7). Em 1926, o microbiologista francês do Instituto Pasteur Maurice Lemoigne isolou e extraiu, com clorofórmio, um polímero da bactéria *Bacillus megaterium*, o qual demonstrou ser um poliéster do ácido 3-hidroxi-3-pentanoico (BALAJI *et al.*, 2013; ANJUM *et al.*, 2016).

Figura 7. Estrutura química do poli(3-hidroxiбутирато).



Fonte: SINGH (2015).

O PHB é produzido intracelularmente e acumulado em grânulos como material de reserva de carbono e energia e pode ser sintetizado por uma gama de bactérias gram-positivas e negativas (Quadro 1), podendo corresponder até 80% do peso seco da célula bacteriana. (KHOSRAVI - DARANI *et al.*, 2013; PEÑA *et al.*; 2014).

Quadro1. Principais bactérias que sintetizam o PHB.

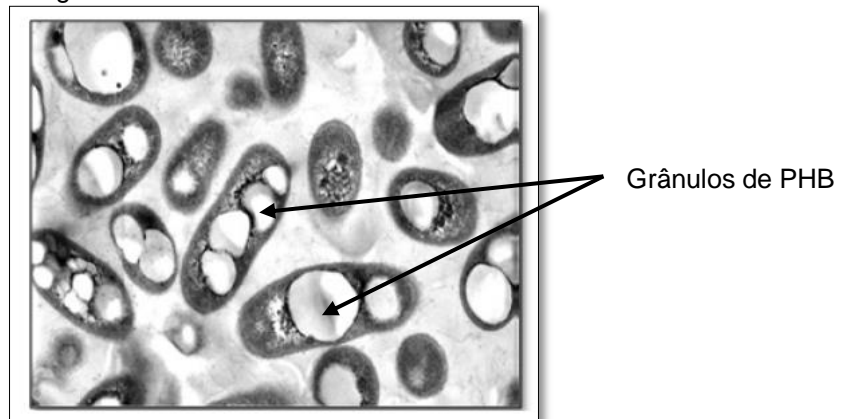
<i>Alcaligenes latus</i>
<i>Bacillus spp.</i>
<i>Burkholderia sacchari, B. cepacia</i>
<i>Caulobacter crescentus</i>
<i>Escherichia coli mutants</i>
<i>Halamonas boliviensis</i>
<i>Legionella pseudomophila</i>
<i>Methylocystis sp</i>
<i>Microlunatus phosphorus</i>
<i>Pseudomonas aeruginosa, P.oleovorans, P. putida</i>
<i>Rhizobium melilote, R. viciae, R. stutzeri</i>
<i>Rhodopseudomonas palustris</i>
<i>Spirulina platensis (cyanobacterium)</i>
<i>Staphylococcus epidermidis</i>
<i>Cupriavidus necator, C. necator H16, etc.</i>

Fonte: JIRAGI (2013).



O acúmulo dos grânulos de PHB (Figura 8) ocorre em resposta às condições adversas como a deficiência de nutrientes, tais como fósforo, nitrogênio e enxofre, podendo ser utilizados para evitar a morte celular durante a escassez de alimento (SHARMA; DHINGRA, 2016).

Figura 8. Grânulos com acúmulo de PHB.



Fonte: JIRAGE (2013).

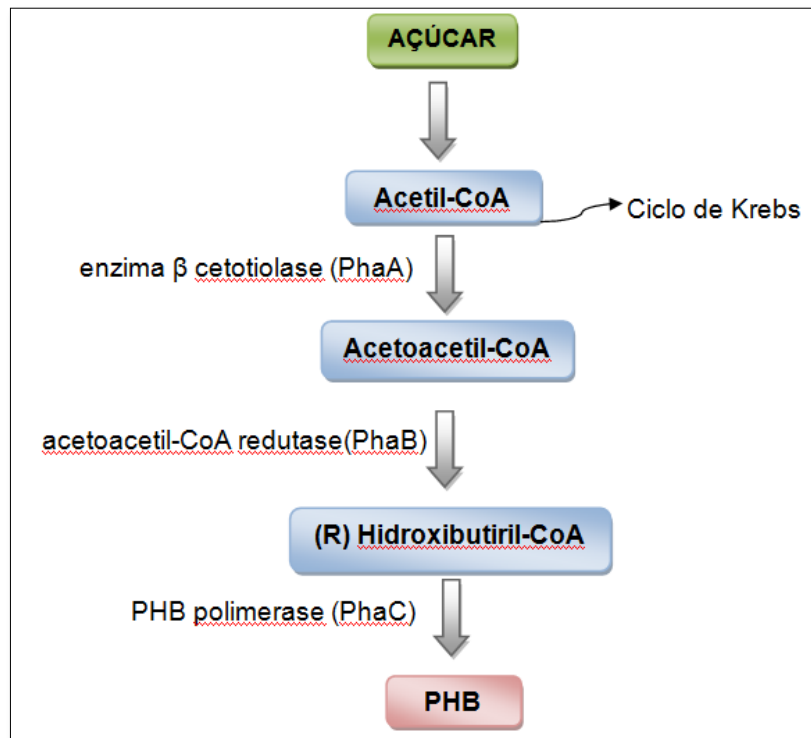
A síntese do PHB (Figura 9) ocorre em três etapas que envolvem enzimas distintas. Na primeira etapa ocorre a condensação de duas moléculas de Acetil-CoA para a produção do acetoacetyl-CoA por meio da enzima  $\beta$  cetotiolase (PhaA). Em seguida, ocorre a redução do acetoacetyl-CoA a (R)-3-hidroxi-butiril-CoA. Esta reação é catalisada por uma enzima dependente de NADPH, acetoacetyl-CoA redutase (PhaB). A última etapa corresponde à polimerização do (R)-3-hidroxi-butiril-CoA e a formação do polímero PHB por ação da enzima PHB polimerase (PhaC) (BALAJI *et al.*, 2013; PEÑA *et al.*, 2014; SHARMA; DHINGRA, 2016).

Geralmente a síntese de PHB apresenta um aumento mais significativo quando ocorre a falta de nitrogênio, o qual reduz a produção de aminoácidos, gerando um aumento da enzima Acetil Co-A e da atividade da  $\beta$ -cetotiolase que promovem o acúmulo de PHB (SHARMA; DHINGRA, 2016).

A extração dos grânulos de PHB envolve o rompimento das células bacterianas e posterior separação do polímero do material celular. A ruptura da célula pode ser melhorada realizando um pré-tratamento com produtos químicos, como álcalis e/ou ácidos e /ou físicos (calor). A extração é realizada por meio de solventes clorados, como o clorofórmio, cloreto de metileno e 1,3-dicloroetano, que modificam a membrana celular e depois solubilizam o polímero. A separação do

PHB do solvente é realizada pela evaporação do solvente ou precipitação em um não solvente (FIORESE *et al.*; 2009).

Figura 9. Síntese do PHB.



Fonte: adaptado de SHARMA, 2016.

O PHB é altamente cristalino e apresenta propriedades mecânicas de resistência à tração muito semelhantes ao polipropileno (PP)(Tabela 1) ou o polietileno (PE), é totalmente atóxico, biodegradável e biocompatível (PODZOROVA; TERTYSHNAYA; POPOV, 2014; KHOSRAVI - DARANI, 2013; BALAJI *et al.*, 2013), além de relativa resistência a degradação hidrolítica, pouca solubilidade em água, baixa permeabilidade ao oxigênio, fraca resistência a ácido e bases, boa resistência à radiação ultravioleta (250 - 350 nm), boa solubilidade ao clorofórmio e outros solventes clorados e resistência à tração de 40 MPa (JIRAGE *et al.*, 2013).

Apesar de apresentar propriedades vantajosas em relação aos polímeros petroquímicos relacionadas à biodegradabilidade, o PHB ainda apresenta o uso limitado devido a sua pobre propriedade mecânica no que tange sua resistência flexural e sua capacidade de alongamento na ruptura, alto custo de produção e

dificuldade de processamento devido a proximidades entre as temperaturas de fusão (175 - 180°C) e degradação térmica (PAWAR; PURWAR, 2013).

Tabela 1. Comparação das propriedades físicas do polipropileno e PHB.

<b>Propriedade física</b>	<b>Polipropileno</b>	<b>PHB</b>
Temperatura de transição vítrea (°C)	5 - 15	5 – 10
Cristalinidade (%)	65 - 70	65 – 80
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0.905 - 0.94	1.23 - 1.25
Peso molecular (10 <sup>5</sup> )	2.2 - 7	1 – 8
Módulo de flexão (GPa)	1.7	3.5 – 4
Resistência a tração (MPa)	39	40
Alongamento à ruptura (%)	400	6 – 8
Resistência à ultravioleta	Pobre	Bom
Resistência à solvente	Bom	Pobre
Permeabilidade ao oxigênio (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .atm.d)	1700	45
Biodegradabilidade	Não há	Bom

Fonte: Adaptado SHARMA, 2016.

Segundo AZIS e colaboradores (2015), a fragilidade do PHB é devida à proximidade entre a temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) e a temperatura ambiente, aumento da cristalinidade devido à cristalização secundária quando ocorre o armazenamento à temperatura ambiente e a pureza do PHB, que gera uma densidade de nucleação extremamente baixa. Tais fatores são responsáveis pela ocorrência da cristalização em baixas temperaturas, resultando na formação de esferulitos muito grandes que prejudicam as propriedades mecânicas, devido ao craqueamento interesferulítico.

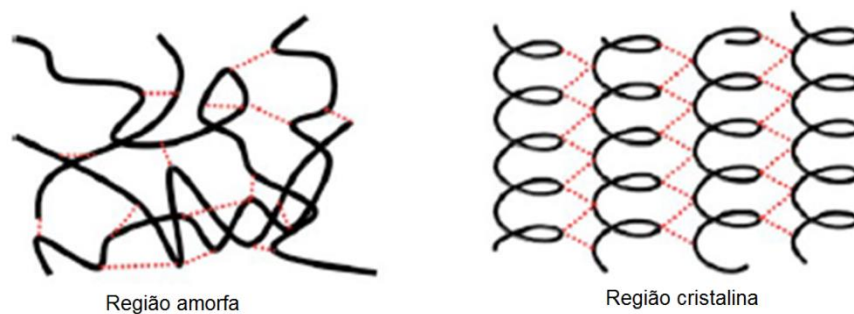
De acordo com LAN e SUN (2018), a janela de processamento do PHB é estreita devido à grande fragilidade causada pelos tamanhos dos esferulitos cristalinos que são maiores do que 200 nm e alta cristalinidade. Tais problemas podem ser melhorados quando se acrescentam diferentes tipos de cargas funcionalizadas na matriz polimérica visando alterações nas propriedades físicas do PHB.

Uma curta exposição do PHB à temperatura próxima a 180° C pode induzir a degradação térmica através da cisão aleatória da cadeia polimérica pelo processo de eliminação *cis* que acompanha a formação de produtos degradados de compostos olefínicos e ácidos carboxílicos, como ácido crotônico e vários oligômeros (HONG,HSU,YE, 2013).

O PHB apresenta como característica a cristalização polimórfica, sendo capaz de se cristalizar nas formas  $\alpha$  e  $\beta$ . A forma  $\alpha$  origina cristais lamelares helicoidais, enquanto a  $\beta$  é caracterizada pela conformação zigue-zague planar. A livre orientação das cadeias na região amorfa entre os cristais lamelares helicoidais, forma  $\alpha$ , é responsável pelo aparecimento da forma  $\beta$ , que promove a melhora das propriedades mecânicas de filmes e fibras (CHATURVEDI *et al.*, 2011; KABE *et al.*, 2012; PEÑA *et al.*; 2014).

O PHB possui a célula cristalina com estrutura ortorrômbica que apresenta duas cadeias helicoidais antiparalelas. Sua cristalinidade é de 55% a 85% e sua estrutura cristalina é estabilizada por ligação de hidrogênio entre os grupos carbonila e metil (CH<sub>3</sub>) das hélices adjacentes (KOVAL'AKOVÁ *et al.*, 2017). Ou seja, as interações entre as cadeias de PHB ocorrem através de ligações de hidrogênio entre C=O de uma cadeia helicoidal com o CH<sub>3</sub> da outra cadeia helicoidal (BRELA *et al.*, 2017), segundo a ilustração da Figura 10.

Figura 10. Região amorfa e cristalina com as ligações de hidrogênio entre as cadeias de PHB.

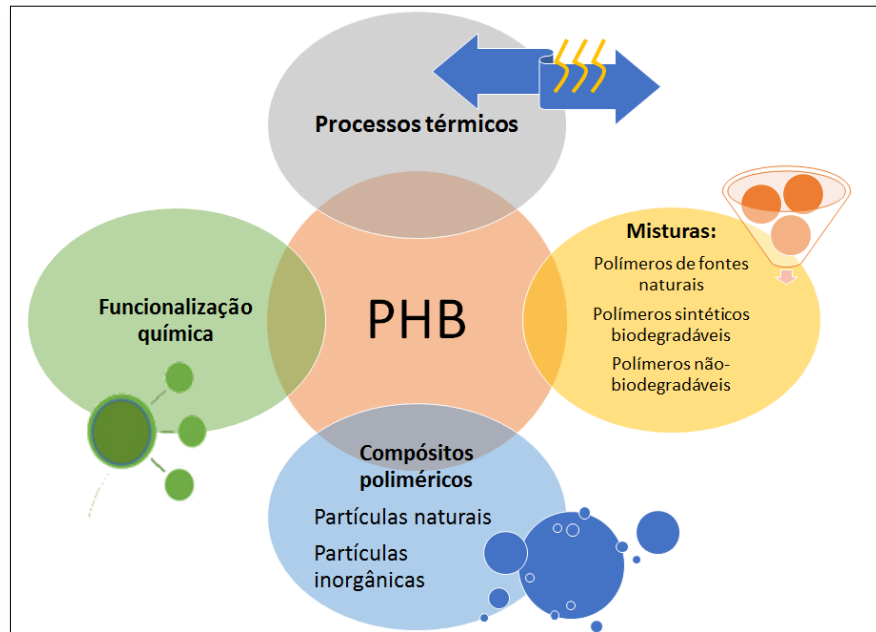


Fonte: Adaptado de HOSHINA *et al.*, 2010.

A modificação do PHB tem sido utilizada pelos pesquisadores como solução para minimizar os problemas deste polímero que decorrem desde a sua produção e processamento até a estocagem de artefatos obtidos através dele. As modificações realizadas na matriz deste polímero são, geralmente, relacionadas ao destino do mesmo e pode ocorrer através da trefilação e tratamento térmico, incorporação de

cargas, aditivos ou outros polímeros, tanto biodegradáveis ou não, ou na superfície, caso necessite aumentar a biocompatibilidade desses materiais, conforme indicado na Figura 11 (SILVA, 2011; YEO *et al.*, 2017).

Figura 11. Mecanismos utilizados para modificação do PHB.



Fonte: Adaptado de YEO *et al.*, 2017.

### 3.3 SISTEMAS HÍBRIDOS ORGÂNICO/INORGÂNICO

Os sistemas híbridos orgânicos/inorgânicos no campo dos nanocompósitos podem ser definidos como nanocompósitos obtidos de componentes orgânicos e inorgânicos combinados em escalas de comprimento que variam na escala nanômetros (MAMMERI *et al.*, 2005). Os nanocompósitos híbridos combinam as vantagens dos polímeros orgânicos, tais como: baixa densidade, flexibilidade, boa resistência ao impacto e excelente processabilidade, e materiais inorgânicos que apresentam alto índice de refração, boa resistência química e alta estabilidade térmica (LU; YANG, 2009).

Os sistemas híbridos orgânico-inorgânicos pertencem a uma classe de materiais cujas estruturas possuem unidades orgânicas e inorgânicas interagindo entre si a nível molecular. Estes materiais são divididos em duas classes de acordo com o tipo de interação existente entre eles. A classe I apresenta interações fracas entre os componentes orgânico-inorgânicos, tais como ligações de hidrogênio, van

der Waals e interações eletrostáticas fracas. Na classe II os componentes são ligados através de fortes ligações covalentes ou coordenativas (SAMIEY; CHENG; WU, 2014).

Os sistemas híbridos orgânico-inorgânicos buscam melhorar as propriedades dos polímeros e por meio de ligações covalentes ou por interações físicas, que possam ser geradas e aumentar a afinidade entre o polímero orgânico e as fases inorgânicas dada a melhoria na compatibilidade entre as fases do nanomaterial (OTSUKA;CHUJO, 2010). Tais interações podem alterar a taxa de cristalização do polímero, a cristalinidade, a morfologia e a microestrutura (LIM; NODA; IM, 2007).

O termo híbrido é usado para sistemas diferentes que abrangem materiais como polímeros de coordenação altamente ordenados e cristalinos e compostos sol-gel amorfos. Os compostos híbridos são de grande interesse por apresentarem características entre as duas fases originais ou mesmo novas propriedades e, conseqüentemente, a formação de materiais multifuncionais. Quando a fase inorgânica é nanométrica em alguma de suas dimensões temos a formação dos nanocompósitos que incluem, como parte inorgânica, os nanotubos, os silicatos, as nanopartículas de metais, os óxidos metálicos e os semicondutores (PANDEY; MISHRA, 2011).

A incorporação de cargas inorgânicas em matrizes poliméricas pode fornecer melhorias nas propriedades de transporte, térmicas e mecânicas para aplicação em materiais de membrana, embalagens e materiais estruturais(KARUL *et al.*, 2009).

### 3.3.1 Óxidos metálicos

Os óxidos metálicos desempenham papel muito importante em muitas áreas da química, física e ciência de materiais. Os elementos metálicos possuem a capacidade de formar uma ampla diversidade de compostos óxidos que apresentam um vasto número de geometrias estruturais (GARCIA; RODRIGUEZ, 2007).falta colocar

As nanopartículas de óxidos metálicos possuem amplas aplicações em vários campos, como medicina, armazenamento de energia, catálise, embalagens de alimentos, dispositivos óptico-eletrônicos, dispositivos semicondutores, aeroespacial e sensoriamento. Estes óxidos metálicos podem ser compostos por uma gama de materiais como óxido de zinco (ZnO), dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), óxido de cobre (CuO),

dióxido de zircônio ( $ZrO_2$ ), óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ), dióxido de silício ( $SiO_2$ ), óxido de ferro ( $Fe_2O_3$ ), óxido de magnésio ( $MgO$ ), óxido de níquel ( $NiO$ ), etc. (MALLAKPOUR; MADANI, 2015).

Segundo RAZA; RIAZ e BANAT (2018), nanocompósitos de poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV) reforçados com óxido de zinco apresentaram estabilidade térmica, cristalinidade, rigidez e resistência aumentadas e o nanocompósito sintetizado poderia ser utilizado como embalagens de alimentos. Ou seja, a metalização apresenta-se como uma maneira bastante eficaz de modificação de polímeros para obtenção de (PHAs) com maior funcionalidade.

### 3.1.1 Zircônio(Zr)

O zircônio foi descoberto em 1789 quando o químico alemão Martin Heinrich Klaproth fundiu o mineral zircão com álcalis em um vaso de prata, obtendo um produto que se dissolvia em ácido sulfúrico e que continha um óxido de um elemento desconhecido o qual foi proposto o nome zirkonerde e terra de zircônia. Acredita-se que o nome zircônio seja originado da palavra Persa "zerk" (pedra preciosa) ou da palavra "zargun" (cor de ouro) (SILVA, 2012).

O zircônio é um elemento químico bem representativo da crosta terrestre, podendo ser mais abundante do que o níquel, chumbo e zinco. A principal fonte de zircônio é o zircão, que também é conhecido como zirconita ( $ZrSiO_4$ ). O zircão (Figura 12) é composto por 67,2% de  $ZrO_2$  e 32,8% de  $SiO_2$ . Em 1892, foi descoberto o mineral badeleíta que também é uma fonte de  $ZrO_2$ , com 80 a 90 % de  $ZrO_2$ , e impurezas como os óxidos háfnio, titânio, silício e ferro (SOMAVILLA, 2013).

Figura 12. Mineral zircônio.



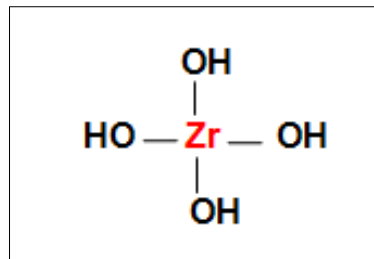
Fonte: <http://cienciacentralcc.blogspot.com/2014/07/zirconio-zr.html>.

O zircônio encontra-se no grupo IV B da tabela periódica, localizado verticalmente entre o titânio e o háfnio. O estado de oxidação mais estável e comum para o Zr é o +4, embora possam ocorrer valências de 5, 6, 7 e 8 por coordenação química. O  $Zr^{+4}$  dificilmente existe em soluções aquosas, mas sempre aparece combinado com outro elemento, sendo usualmente o oxigênio, flúor e silício devido à sua grande afinidade por eles (SILVA, 2012).

### 3.3.1.2 Hidróxido de zircônio ( $Zr(OH)_4$ )

O hidróxido de zircônio (Figura 13) é obtido através da cerâmica zircônia por meio de reações em fase aquosa, precipitação química e síntese hidrotérmica. Entre estes métodos ocorre a síntese de hidróxido de zircônio ou zircônia hidratada que poderá, posteriormente, ser precursora do dióxido de zircônio (HUANG; TANG; ZHANG, 2001).

Figura 13 . Fórmula estrutural do hidróxido de zircônio.



Fonte: <http://www.acccorporation.com/metals/rare-earth-metals.html>

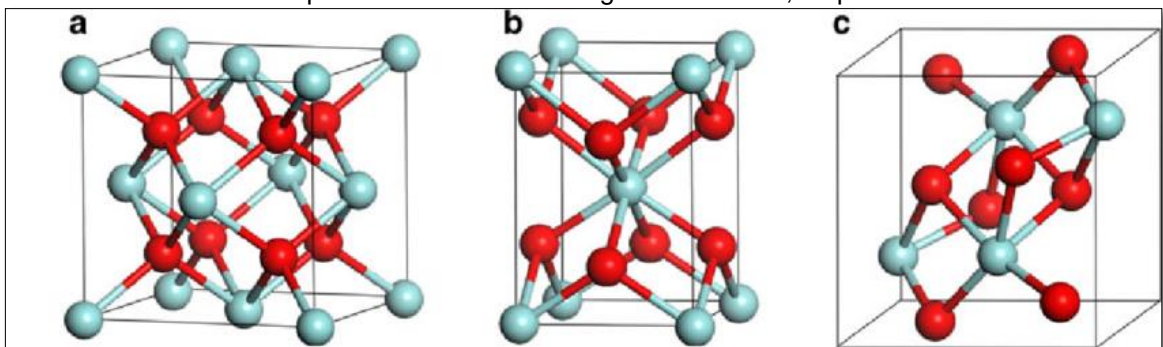


### 3.3.1.3 Dióxido de zircônio ( $ZrO_2$ )

O dióxido de zircônio é um material inorgânico, quimicamente inerte, não tóxico e não solúvel em água ( LUO *et al.*, 2013). Este material tem sido utilizado como reforço de polímeros para produção de; compostos com melhor desempenho devido as suas notáveis propriedades como excelente estabilidade térmica, alto índice de refração e dureza além de elevada resistência: química, à fratura e ao desgaste (HU; ZHOU; WU, 2009, ALKINCI; SEN; SEN,2014). Devido às suas propriedades, o dióxido de zircônio é largamente aplicado em uma variedade de campos tecnológicos, como catálise, sensores de oxigênio, ópticos e dispositivos eletrônicos (SWAIN; PRUSTY; JENA, 2013). O  $ZrO_2$  também atua como isolante devido à sua baixa condutividade térmica (HALDER; GOYAT; GHOSH, 2015).

O dióxido de zircônio apresenta polimorfismo com três fases de cristais que são estáveis em diferentes faixas de temperaturas(Figura 14). A fase monoclinica existe em temperaturas até 1100°C, a tetragonal na faixa de temperatura de 1175 °C a 2370°C e a cúbica com temperaturas superiores a 2370 °C (SWAIN; PRUSTY; JENA, 2013; AJABSHIR; NIASARI, 2016).

Figura 14.Estruturas cristalinas de  $ZrO_2$ : a) cúbico, b) tetragonal e c) monoclinica. Esferas vermelha e azul correspondem a átomos de oxigênio e zircônio, respectivamente.



Fonte: HAN; ZHU( 2013).

Segundo ACOSTA e colaboradores (2015), os compostos poliméricos de poli(metacrilato de metila) (PMMA) com  $ZrO_2$ (0,5 e 1% peso), obtidos por extrusão, apresentaram excelente aumento na estabilidade térmica quando adicionado  $ZrO_2$ .

SWAIN e colaboradores (2013) prepararam nanocompósitos, por emulsão, de poli(metacrilato de metila) com dióxido de zircônio nas proporções de 2, 4, 6, 8 e 10% e observaram que a estabilidade térmica foi melhorada com a adição

crescente desta nanopartícula, ocorrendo um aumento de 35 °C para a temperatura de degradação. Os autores atribuíram este efeito à boa dispersão do  $ZrO_2$  na matriz polimérica e ao aumento da propriedade de barreira que dificulta a saída de substâncias voláteis, retardando o início da degradação térmica. Outras nanopartículas, como a argila, também retardam o início da degradação térmica devido ao seu efeito de barreira.

Em 2014, KUMAR e pesquisadores prepararam bionanocompósitos de LLPDE/LPDE/PLA /MA-g-PE com nanopartícula zircônia modificada com titanato como agente de acoplamento e avaliaram a estabilidade térmica do filme obtido por sopro para obtenção de embalagens. Segundo os pesquisadores, a adição de zircônia aumentou a estabilidade térmica e a temperatura máxima de degradação de 241° C para 312°C, conforme mostrado na Tabela 2.

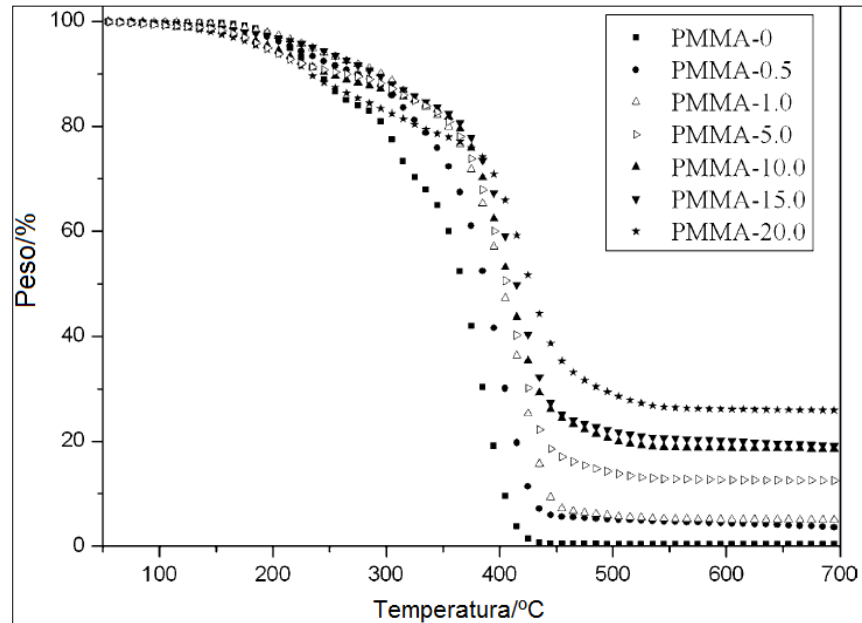
Tabela 2 . Propriedades térmicas de filmes obtidos por sopro com nanopartícula de zircônia modificada (TGA).

<b>Formulação das amostras</b>	<b>Tm (°C)</b>	<b>Temperatura máxima de degradação</b>
LLPDE/LPDE/PLA	121	241
LLPDE/LPDE/PLA - 0,5% $ZrO_2$	123.6	291
LLPDE/LPDE/PLA - 1% $ZrO_2$	125.8	293
LLPDE/LPDE/PLA -1,5 $ZrO_2$	126.9	312
LLPDE/LPDE/PLA - 2 % $ZrO_2$	123.2	300

Fonte: Adaptado de KUMAR; UPADHYAYA; CHAND (2014).

WANG e colaboradores (2005) prepararam nanocompósitos de poli(metilacrilato de metila), sílica ( $SiO_2$ ) e  $ZrO_2$  utilizando o processo sol-gel e analisaram, entre outras, as propriedades térmicas do filme obtido. A TGA dos filmes de PMMA obtidos sob atmosfera de nitrogênio demonstrou que ocorreu um aumento na temperatura de degradação térmica mesmo com pequenas concentrações de  $SiO_2/ZrO_2$  (Figura 15).

Figura 15. Decomposição térmica dos nanocompósitos de PMMA sob atmosfera de nitrogênio.



Fonte: Adaptado de WANG et al., 2005

A temperatura de degradação das cadeias de PMMA é de aproximadamente 380°C, sendo este valor aumentado para 399 °C com 5% das cargas inorgânicas e 420°C quando o conteúdo inorgânico atinge 15%. Segundo os autores, esta melhora na estabilidade térmica está relacionada a formação de uma rede interpenetrante entre a matriz e a carga inorgânica que restringe a movimentação dos radicais livres responsáveis pelo ataque à cadeia principal de PMMA.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

Para realização deste trabalho foram utilizados os materiais citados a seguir:

- PHB da Biocycle®, 99.5% de pureza,  $M_n$  147.600 g.mol<sup>-1</sup>,  $M_w$  de 375.800g.mol<sup>-1</sup> e polidispersão (MWD) de 2.5;
- Clorofórmio estabilizado PA da Merck®,  $M_n$  119.38g.mol<sup>-1</sup>;

- Hidróxido de zircônio IV ( $H_4O_4Zr$ ) da Sigma-Aldrich®,  $M_n$  159.25 g.mol<sup>-1</sup>, densidade 3.25 g/mL a 25°C;
- Óxido de zircônio (IV) com tamanho < 50nm da Sigma-Aldrich®.

## 4.2 EQUIPAMENTOS

No desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Analisador Termogravimétrico TGA Q500 V6.7/Build Instrument 203/Module TGA (IMA/UFRJ);
- Calorímetro de varredura diferencial, Rigaku, modelo TAS 100 com acessório, USA Thermoflex TG 8110 (IMA/UFRJ);
- Espectrômetro de RMN Maran Ultra 23, Oxford, UK (IMA/UFRJ);
- Difratorômetro de raios X RigakuUltima IV, Japão (IMA/UFRJ);
- FTIR Perkin Elmer Spectrum Versão: 10.4.2 – Modelo: Frontier FT-IR/FIR, Reino Unido (IMA/UFRJ);
- Balança Electronic Balance FA-2104N, Bioprecisa, Brasil (IMA/UFRJ);
- Placa de agitação magnética Fisaton, modelo 752, Brasil (IMA/UFRJ);
- Ultrassom de ponteira Ultronique QR 500, Brasil (IMA/UFRJ);
- Maran Ultra, Instruments (IMA/UFRJ);
- Microscópico óptico Olympus BX50 (IMA/UFRJ) ;
- Máquina fotográfica Nikon coolpix 5400 (IMA/UFRJ);
- DSL Nicomp 300, Japão (IMA/UFRJ).

## 4.3 MÉTODOS

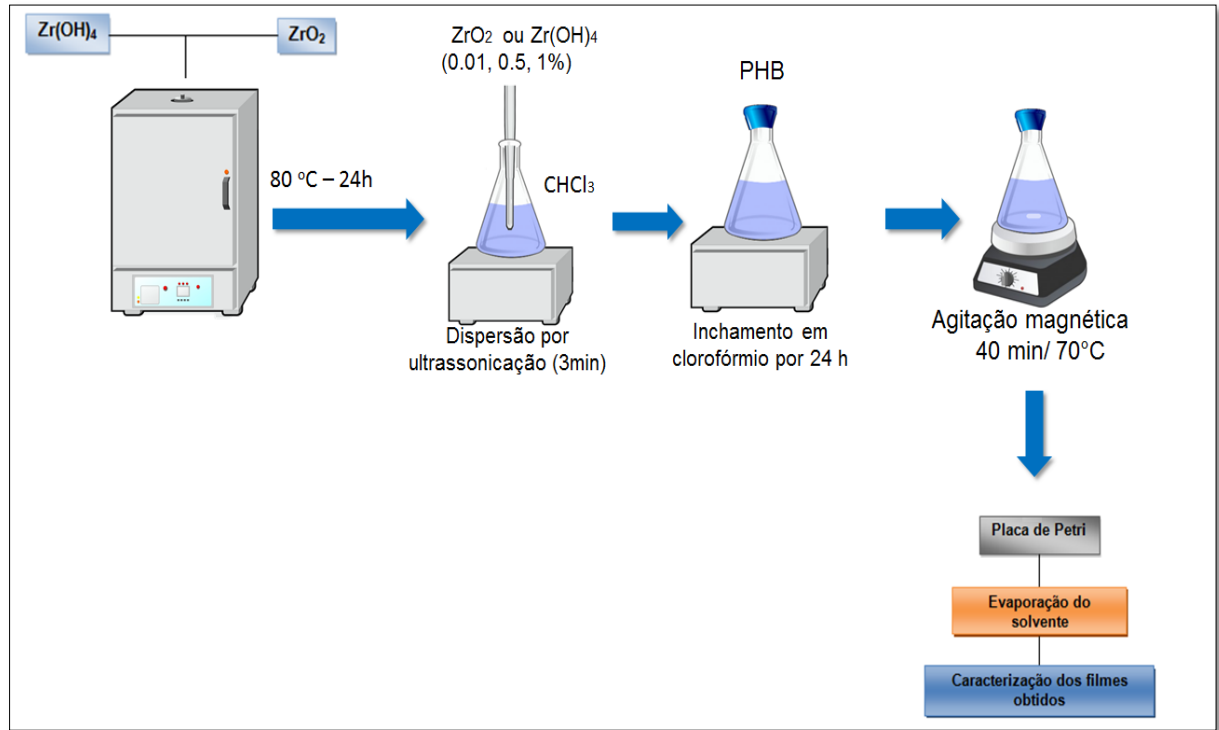
### 4.3.1 Preparação dos compostos de zircônio com a matriz de PHB

Os compostos de PHB e zircônio foram preparados aplicando a técnica de vazamento por solução utilizando o clorofórmio como solvente. Foram preparados filmes de PHB como controle e dois compósitos contendo de óxido de zircônio e hidróxido de zircônio individualmente. As etapas da metodologia estão discriminadas, a seguir:

1. Dispersão do óxido e hidróxido de zircônio por sonicação;
2. Adição e solubilização do PHB;
3. Inchamento do polímero;
4. Polimerização;
5. Evaporação do solvente;
6. Caracterização do polímero puro e dos compostos a base de zircônio.

Diferentes proporções (0,01%, 0,05% e 0,1% m/m em relação a massa de PHB) dos compostos de zircônio foram dispersos em clorofórmio utilizando o ultrassom de ponteira (Ultronique QR 500/frequência de 20 KHz) durante 3 minutos, com 1 pulso a cada 3 segundos. Posteriormente, o PHB em pó foi adicionado na proporção de 5%(m/v). Tanto os compostos de zircônio como o controle de PHB foram homogeneizados ao clorofórmio por meio de agitação magnética por 1 minuto. Após este processo, os sistemas foram fechados e mantidos em descanso por 24 h, a temperatura ambiente, para o inchamento do polímero. Transcorrida as 24 horas de inchamento, os sistemas foram colocados em banho com agitação à temperatura de 70°C por aproximadamente 40 minutos para completa solubilização do PHB. Os sistemas foram resfriados a temperatura ambiente e vertidos nas placas de Petri para total evaporação do solvente, a temperatura ambiente, e obtenção dos filmes. Figura 16 mostra o fluxograma da preparação dos filmes de PHB com os componentes à base de zircônio.

Figura 16 .Fluxograma de preparo dos filmes de PHB, PHB/ZrO<sub>2</sub> e PHB(Zr(OH)<sub>4</sub>).

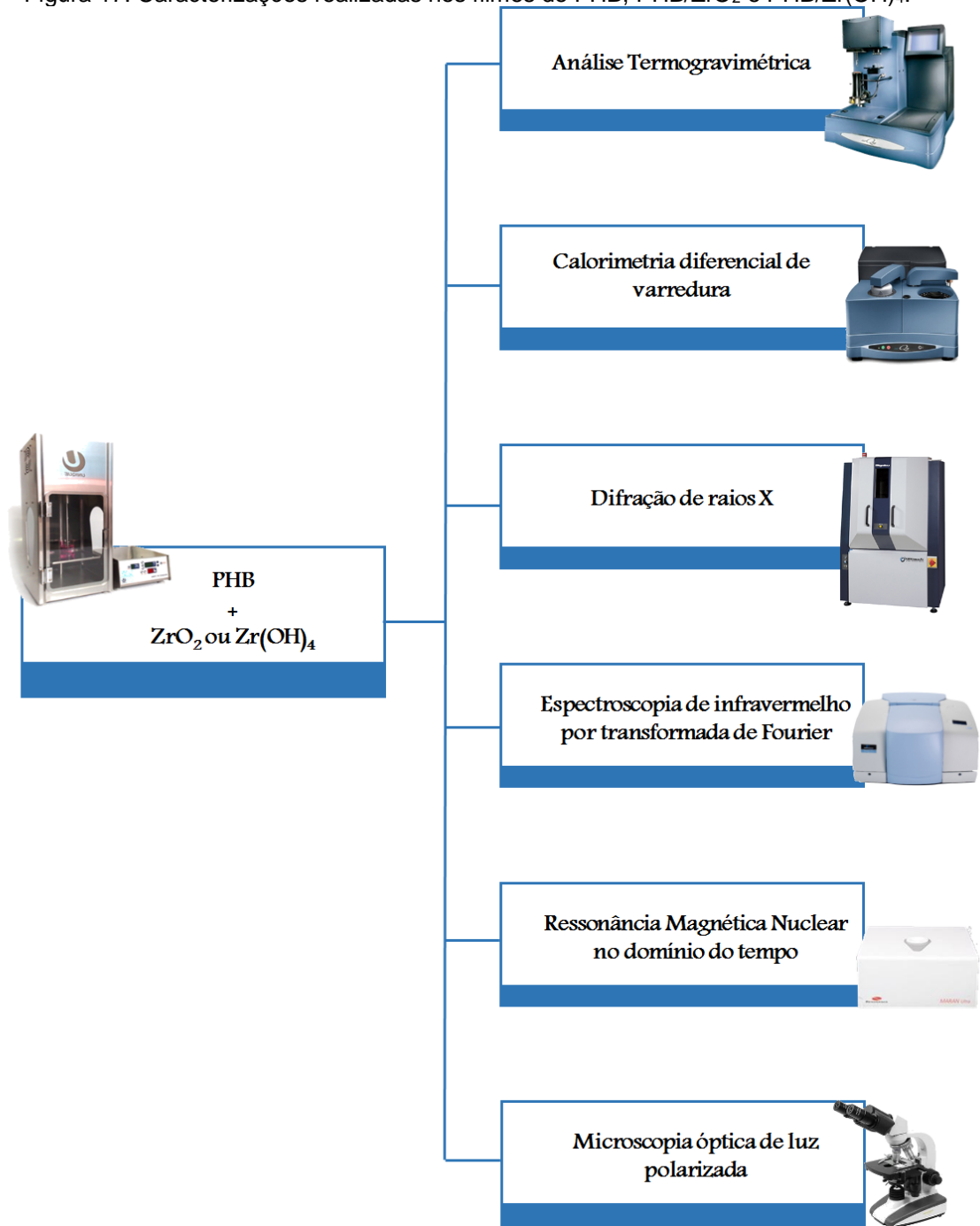


Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.4 Caracterização dos sistemas PHB/Zr(OH)<sub>4</sub> e PHB ZrO<sub>2</sub>

A Figura 18 apresenta as técnicas utilizadas para a caracterização dos filmes de PHB e PHB com Zr(OH)<sub>4</sub> e ZrO<sub>2</sub> obtidos.

Figura 17. Caracterizações realizadas nos filmes de PHB, PHB/ZrO<sub>2</sub> e PHB/Zr(OH)<sub>4</sub>.



Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.4.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Como a análise termogravimétrica indica a porcentagem de perda de massa em função da temperatura e /ou do tempo, esta técnica foi usada para determinar a temperatura de degradação térmica do PHB e dos sistemas a base de zircônio. A

análise dos compostos foi realizada em atmosfera inerte de nitrogênio, com uma taxa de aquecimento constante de 10°C/min. A faixa de aquecimento foi de 30 a 700°C sob o fluxo de N<sub>2</sub> de 50 ml/min.

#### 4.4.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura foi utilizada para determinar a influência da adição do hidróxido e óxido de zircônio nas transições térmicas como: Transição Vítreia (T<sub>g</sub>), Temperatura de Cristalização (T<sub>c</sub>) e a Temperatura de Fusão Cristalina (T<sub>m</sub>). As medidas foram realizadas utilizando um equipamento TA Instruments Q 1000 sob o fluxo de N<sub>2</sub> de 50 ml/min, com a taxa de aquecimento de 10°C/min, na faixa de -30 °C a 200°C.

Para o cálculo da cristalinidade do PHB foi utilizada a equação 1 descrita a seguir:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{hc}}{\Delta H_m^0} \quad \text{equação 1}$$

Onde: ΔH<sub>m</sub> denota a entalpia de fusão do material; ΔH<sub>hc</sub> corresponde a entalpia de cristalização em aquecimento e ΔH<sub>m</sub><sup>0</sup> é a entalpia de fusão teórica do PHB 100% de 146 J g<sup>-1</sup> [18].

#### 4.4.3 Microscopia óptica de luz polarizada (POM)

A microscopia óptica de luz polarizada foi utilizada para a observação da morfologia cristalina do PHB com os compostos à base de zircônio obtidos e para observar a cinética de cristalização. As micrografias foram registradas com um aumento de 10x do microscópio. As amostras foram preparadas a partir dos filmes obtidos, as quais foram colocadas sobre uma lamínula e estas sobre uma placa agitadora magnética com aquecimento a 185°C por aproximadamente 4 minutos e resfriadas a temperatura ambiente (20 °C) para observação do crescimento cristalino. Os registros foram realizados com intervalos de 15 minutos.



#### 4.4.4 Difração de raios X (XRD)

As análises de raios X foram realizadas com intuito de verificar a forma e a intensidade dos picos para os materiais produzidos, avaliando-se assim, a influência do hidróxido e óxido de zircônio na morfologia do polímero e os possíveis picos dos compostos obtidos. As amostras foram analisadas com a emissão de radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), na temperatura ambiente e em 40KV e 30 mA. Os padrões de difração foram coletados numa taxa de varredura de  $2^\circ < 2\theta < 60^\circ$ , por 1 segundo e passo de  $0,05^\circ$ .

Após a obtenção dos difratogramas, a cristalinidade e posicionamento dos picos das amostras foram calculados através do método de Rulland com uso do software Fityk0.9.8.

#### 4.4.5 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram efetuadas em  $25^\circ\text{C}$ , na faixa de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , no equipamento Perkin Elmer Spectrum versão: 10.4.2 do modelo Frontier FTIR/FIR, utilizando o acessório ATR para os compostos obtidos para verificar a interação entre o hidróxido e óxido de zircônio com a matriz polimérica de PHB. Foram realizadas 40 varreduras com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.4.6 Ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (NMR-TD)

A ressonância magnética nuclear no domínio do tempo permite entender em nível molecular, o comportamento dinâmico de compósitos e os nanomateriais em geral. Pelo emprego da NMR, estes materiais podem ser analisados por núcleos referentes à matriz polimérica e o efeito da adição da nanopartícula à esta matriz e, também, por diferentes técnicas, como relaxometria do núcleo de hidrogênio. As medidas foram realizadas usando um espectrômetro de ressonância Maran Ultra 23, operando a  $23,4 \text{ MHz}$  (para prótons) e equipado com uma sonda de temperatura variável de  $18 \text{ mm}$ . Empregou-se a técnica de inversão-recuperação para a determinação dos valores de relaxação nuclear, utilizando pulso de  $90^\circ$  de  $7,4 \mu\text{s}$ ,

com faixa de  $\tau$  variando entre 0,1 a 5000s, com 32 pontos com 4 ciclos em cada ponto, com intervalo de reciclo de 10 s, na temperatura ambiente do laboratório.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta sessão serão apresentados os resultados e discussões acerca da pesquisa realizada para a elaboração desta Dissertação.

### 5.1 ANÁLISES TÉRMICAS

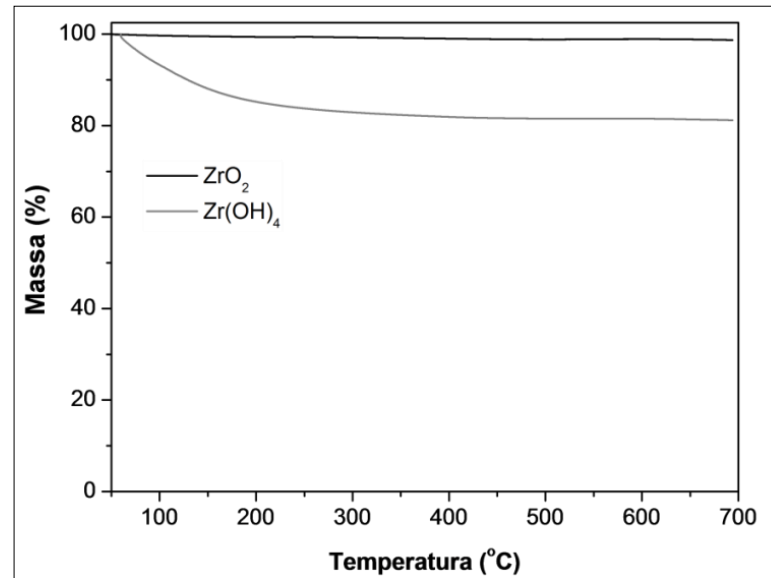
#### 5.1.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 18 mostra os eventos de degradação térmica das cargas à base de zircônio. O  $Zr(OH)_4$  exibiu perda de massa em torno de 17% referente a umidade, entre as temperaturas de 50°C e 400 °C. Este resultado era esperado, apesar das partículas terem sido colocadas na estufa, devido ao comportamento altamente hidrofílico das hidroxilas que elevam a interação com a água, podendo adsorver rapidamente a umidade presente no ambiente. O  $ZrO_2$  não apresentou perda de massa para as temperaturas de análise.

As curvas de degradação térmica do PHB e seus compósitos com diferentes concentrações de hidróxido e óxido de zircônio estão mostrados nas Figuras 19 e 20.

O PHB puro e todos os compostos a base de zircônio apresentaram um único evento de degradação, mostrando uma leve perda de umidade e /ou voláteis à temperatura acima de 100°C. Durante a degradação térmica do PHB ocorre a cisão aleatória das cadeias poliméricas pelo processo de eliminação *cis* que originam, aos poucos, oligômeros de PHB e produtos voláteis como o ácido crotônico, até culminar na degradação total da matriz (ARIFFIN, 2010; SONG *et al.*, 2018, SÁNCHEZ-SAFONT *et al.*, 2018). De acordo com as curvas de DTA (Figuras 21 e 22) e a Tabela 3, o PHB apresenta a temperatura inicial e máxima de degradação em torno de 213°C e 244°C, respectivamente.

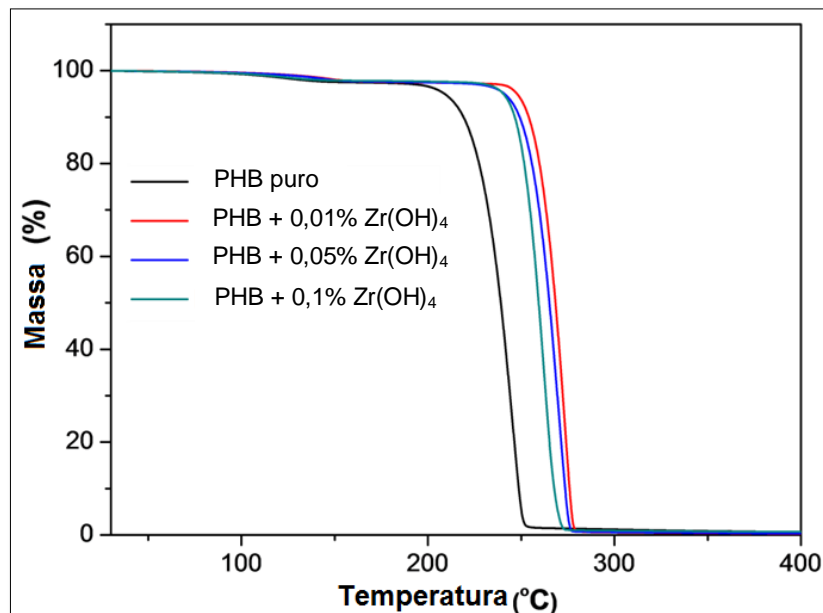
Figura 18. Curvas termogravimétricas do  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  e  $\text{ZrO}_2$ .



Fonte: Elaborado pelo autor.

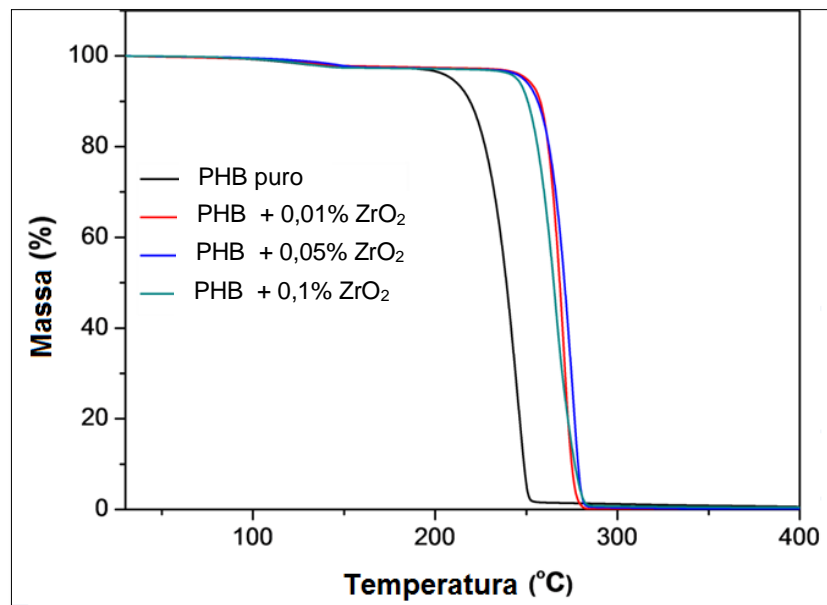
O Filmes de PHB/ $\text{Zr}(\text{OH})_4$  e PHB/ $\text{ZrO}_2$  apresentaram um significativo aumento na estabilidade térmica para as concentrações de 0,01,0,05 e 0,1%, sendo mais evidente para as concentrações de 0,01% de  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  e  $\text{ZrO}_2$  (Figuras 19 e 20).

Figura 19. Curvas termogravimétricas do PHB puro e PHB/ $\text{Zr}(\text{OH})_4$ .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 20. Curvas termogravimétricas do PHB puro e PHB/ZrO<sub>2</sub>.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 3 mostra que a temperatura inicial de degradação ( $t_{\text{onset}}$ ) do PHB/Zr(OH)<sub>4</sub> sofreu um aumento de 39°C para a concentração de 0,01% e 29°C para as demais concentrações. A temperatura máxima de degradação ( $T_{\text{peak}}$ ) aumentou 30°C para a concentração de 0,01%, 24°C e 15°C para as concentrações 0,05 e 0,1%, respectivamente, de PHB/Zr(OH)<sub>4</sub>.

As temperaturas iniciais de degradação para o ZrO<sub>2</sub> apresentaram um aumento aproximado de 37°C para as concentrações de 0,01 e 0,05% e 32°C para 0,1%. Nestes mesmos sistemas, o aumento da  $T_{\text{peak}}$  foi superior para a concentração de 0,05% (30 °C). As concentrações de 0,01 e 0,1% por sua vez, apresentaram aumento de 26°C e 22°C, respectivamente (Tabela 3). As curvas de DTA (Figuras 21 e 22) indicaram um aumento da  $T_{\text{onset}}$  e  $T_{\text{peak}}$  para todos os compostos à base de zircônio, sendo mais significativo para as concentrações de 0,01% de Zr(OH)<sub>4</sub> e 0,05% de ZrO<sub>2</sub>. Também se observa que o melhor resultado na estabilidade térmica do PHB não é proporcional ao aumento da carga de zircônio na matriz (Tabela 3).

O perfil mais estreito e de maior intensidade para os sistemas híbridos de PHB e compostos à base de zircônio observado nas curvas de DTA (Figuras 21 e 22) indica que os componentes à base de zircônio encontram-se bem dispersos na

matriz de PHB, levando a uma degradação mais homogênea da mesma como um todo. Geralmente, o aumento da estabilidade térmica depende de uma dispersão eficaz das cargas na matriz polimérica (BERTINI *et al.*, 2012).

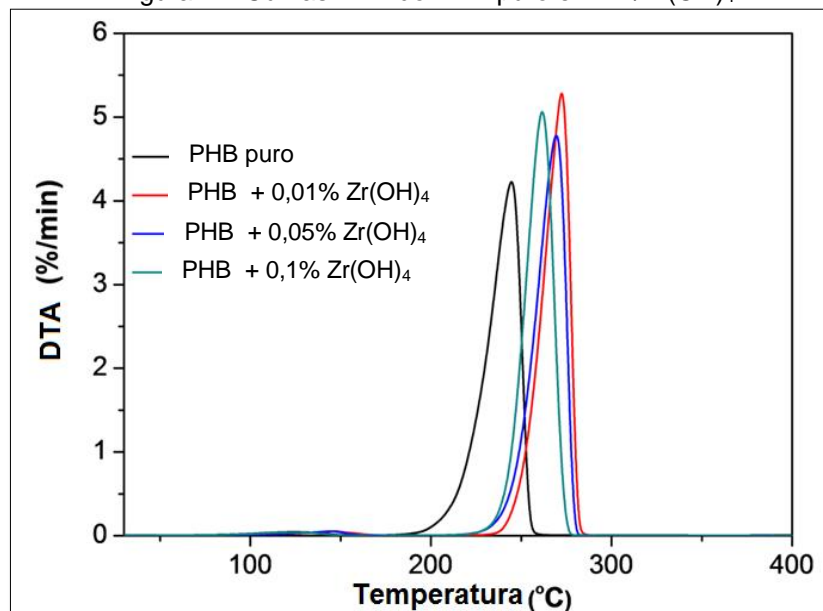
Tabela 3. Temperaturas  $T_{onset}$  e  $T_{peak}$  do PHB puro e PHB com diferentes concentrações de hidróxido e óxido de zircônio.

Amostras	$T_{onset}$ ( $^{\circ}\text{C} \pm 2$ )	$T_{peak}$ ( $^{\circ}\text{C} \pm 2$ )
PHB	213	244
PHB + 0,01% $\text{Zr}(\text{OH})_4$	252	274
PHB + 0,05% $\text{Zr}(\text{OH})_4$	242	268
PHB + 0,1% $\text{Zr}(\text{OH})_4$	242	259
PHB + 0,01% $\text{ZrO}_2$	250	270
PHB + 0,05% $\text{ZrO}_2$	249	274
PHB + 0,1% $\text{ZrO}_2$	245	266

Fonte: Elaborado pelo autor

Segundo CHANDRA e colaboradores (2010), a zircônia apresenta grande estabilidade térmica e seu uso como nanopartícula pode aumentar as opções de desenvolvimento de métodos analíticos.

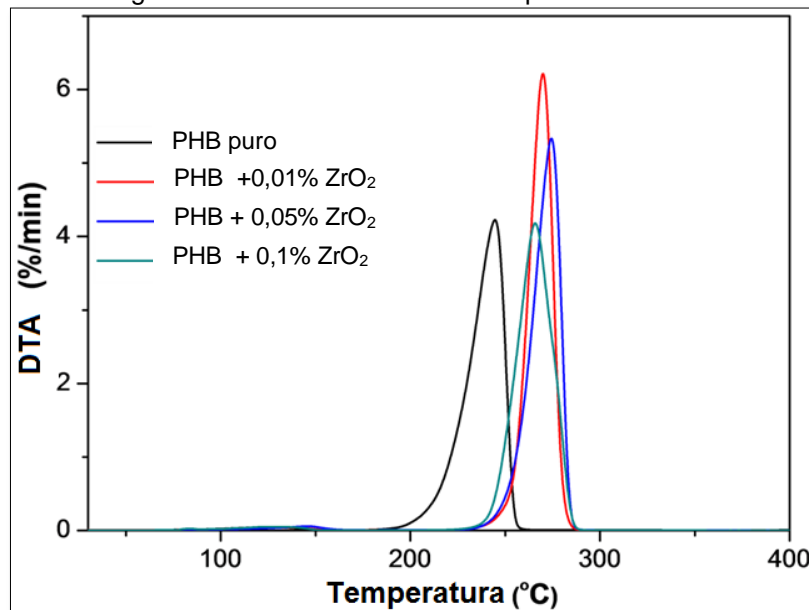
Figura 21. Curvas DTA do PHB puro e PHB/ $\text{Zr}(\text{OH})_4$ .



Fonte: Elaborado pelo autor.

IULIANELLI e colaboradores (2018) realizaram experimentos de PHB com 0,5, 0,75 e 1% de  $\text{TiO}_2$  e observaram que o aumento progressivo na concentração da nanopartícula gerava um aumento na estabilidade térmica e o deslocamento da  $t_{\text{onset}}$  para temperaturas mais elevadas em todos os sistemas. Observou se também um estreitamento da curva de DTA para as concentrações de 0,75 e 1% indicando que o óxido de titânio causa maior homogeneidade para perda de massa.

Figura 22. Curvas de DTA do PHB puro e PHB/ $\text{ZrO}_2$ .



Fonte: Elaborado pelo autor.

AURIEMMA e colaboradores (2015) produziram filmes de PHB com composto fenólico natural, o ácido tânico (TA) nas concentrações de 5, 10 e 15% as quais foram referidas como PHB/TA5, PHB/TA10 e PHB/TA15 e observaram a estabilidade térmica dos filmes obtidos através da reologia e calorimetria. As curvas de TGA mostram que o ácido tânico aumenta a estabilidade térmica a partir do deslocamento da curva de degradação para temperaturas mais elevadas. Esse resultado foi atribuído a interações químicas capazes de formar reticulações entre as cadeias de PHB e ácido tânico, não permitindo mais a dissolução do polímero em clorofórmio.

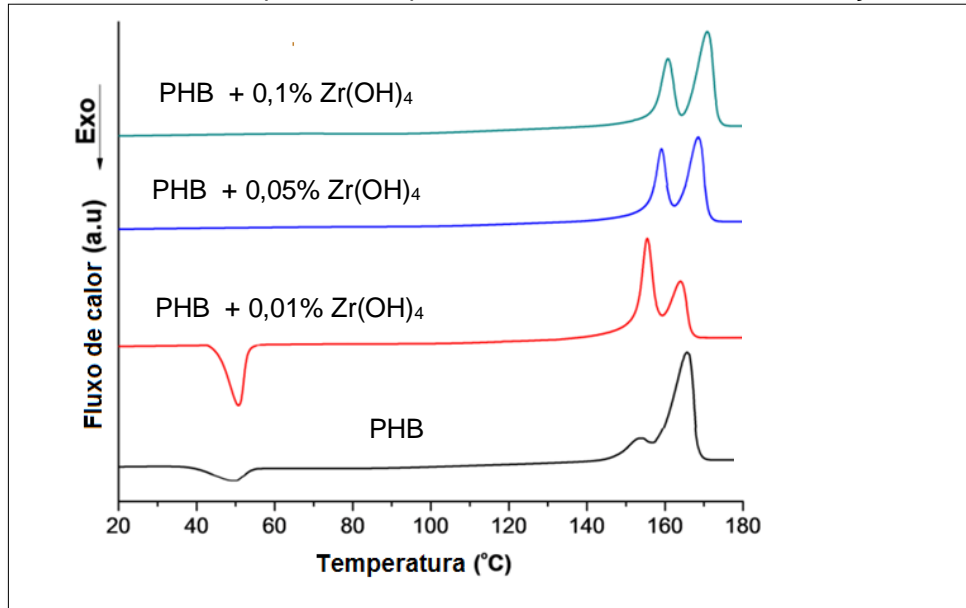
### 5.1.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

O PHB puro apresentou um pico referente à cristalização de aquecimento em 50°C, característico de todos os poliésteres, e outros dois picos de fusão cristalina ( $T_m$ ), um menos intenso em 153°C e outro de maior intensidade na temperatura de 166°C (Figura 24 e 25). Este perfil é devido a existência de cristais com diferentes tamanhos, espessuras lamelares e perfeições (HONG *et al.*, 2011). O pico de menor intensidade aparece devido a fusão parcial de cristais imperfeitos, enquanto o de maior intensidade está relacionado a fusão de cristais perfeitos e recristalizados durante o processo de aquecimento (SATO *et al.*, 2015; MIRANDA; RIVAS; PÉREZ, 2017).

O aparecimento de picos múltiplos na região de fusão de poliésteres como o PHB tem sido observado com frequência e a literatura fornece várias explicações referentes a suas origens: processos simultâneos de refusão-recristalização-fusão, diferentes perfeições cristalinas e presença de duas ou mais modificações cristalinas (polimorfismo) (WELLEN *et al.*, 2013).

A Figura 23 mostra os picos de fusão cristalina para o PHB puro e para os sistemas contendo  $Zr(OH)_4$ . Os picos de DSC indicam maior homogeneidade do sistema pela presença bem definida de picos referentes a formação de cristais com perfeições e espessuras lamelares bastante distintas. O PHB com 0,01% de  $Zr(OH)_4$  apresentou um pico de recristalização de fusão mais evidente e dois picos de fusão cristalinas mais intensos e definidos do que o PHB puro, porém observa-se uma nítida inversão referente à formação de cristais mais imperfeitos em relação aos mais perfeitos. As concentrações de 0,05 e 0,1% de  $Zr(OH)_4$  também apresentam dois picos de fusão cristalina intensos onde, os cristais com maior perfeição cristalina exibem intensidades similares ou próximas cristais com menor perfeição cristalina. A Tabela 4 indica as proporções de cristais menores e maiores encontrados no sistema PHB puro e PHB/ $Zr(OH)_4$  nas diferentes concentrações.

Figura 23. Curvas de DSC para o PHB puro e PHB com diferentes concentrações de  $Zr(OH)_4$ .



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com a Tabela 5, o PHB contendo 0,01% de  $Zr(OH)_4$  apresenta uma diminuição na temperatura de fusão cristalina para os dois picos em relação ao PHB puro, podendo este resultado estar associado à presença de uma maior população de cristais com menor perfeição cristalina (Tabela 4). As concentrações de 0,05% e 0,1% de  $Zr(OH)_4$  apresentam temperatura de fusão cristalina maior do que o PHB puro e tal fato pode ser atribuído à presença de cristais com diferentes perfeições e tamanhos com proporções muito próximas.

Tabela 4. Porcentagem dos cristais menores e maiores encontrados no PHB puro e nos sistemas de PHB com  $Zr(OH)_4$  e  $ZrO_2$  nas diferentes concentrações.

<b>Amostras</b>	<b>Cristais menos perfeitos (%)</b>	<b>Cristais mais perfeitos (%)</b>
PHB puro	21	79
PHB + 0,01% $Zr(OH)_4$	68	32
PHB + 0,05% $Zr(OH)_4$	46	54
PHB + 0,1% $Zr(OH)_4$	41	59
PHB + 0,01% $ZrO_2$	25	75
PHB + 0,05% $ZrO_2$	38	62
PHB + 0,1% $ZrO_2$	18	82

Fonte: Elaborado pelo autor.



YEO e colaboradores (2010) realizaram experimentos com sulfeto de prata ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) e PHB e observaram que o aparecimento de múltiplos picos de fusão estava relacionado à formação de cristais imperfeitos, bem como a diminuição da  $T_m$  devido a fusão destes cristais imperfeitos a temperaturas menores.

SILVA e pesquisadores (2018) obtiveram compósitos de PHB com óxido de zinco (ZnO) com teor de carga de 1 e 10% e descreveram o aparecimento de dois picos cristalinos. Segundo os autores, um baixo teor de carga de ZnO não apresenta mudanças significativas nos eventos de fusão, o que é diferente para PHB + 10% ZnO que apresenta um comportamento irregular. Um teor de ZnO suficiente alto leva à formação de cristais fortemente imperfeitos, reduzindo assim a faixa de fusão, ou seja, a adição de maior teor de ZnO deslocou os picos de fusão do PHB para temperaturas mais baixas e, possivelmente, está relacionado à presença de esferulitos menos perfeitos.

Os resultados do PHB puro e dos sistemas à base de  $\text{ZrO}_2$  são mostrados na Figura 24. As curvas de DSC mantêm o perfil do PHB puro, havendo predominância de cristais mais perfeitos em relação aos cristais menos perfeitos. Em 0,01% e 0,05% de  $\text{ZrO}_2$  tem-se um aumento da população de cristais menos perfeitos em relação ao PHB puro apresentando um sistema mais heterogêneo em relação à perfeição cristalina. A concentração de 0,1% de  $\text{ZrO}_2$  possui perfil semelhante ao PHB puro (Tabela 4).

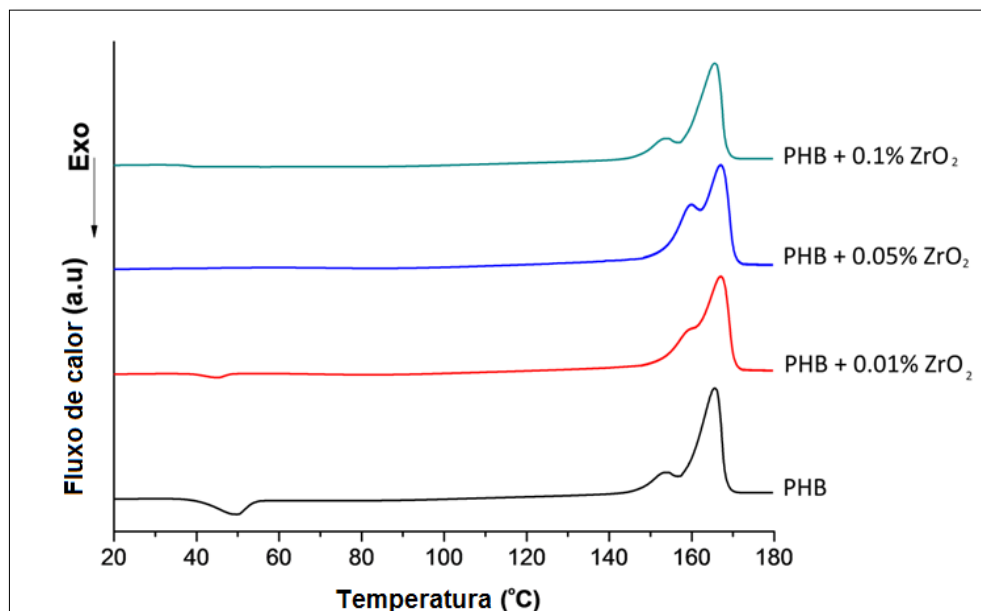
De acordo com a Tabela 5, os filmes de PHB contendo 0,01% e 0,05% de  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ , além de apresentaram uma diminuição da temperatura de fusão cristalina para os dois picos em relação ao PHB puro, também possuem diminuição da entalpia de fusão cristalina e grau de cristalinidade, sendo mais evidente para a concentração de 0,01%. Neste sentido, a diminuição da cristalinidade pode estar relacionada a uma forte interação da matriz com este composto, que culmina por limitar o processo de cristalização, levando a formação de cristais menos perfeitos e da cristalinidade final destes sistemas. A concentração de 0,1% apresentou aumento nas temperaturas de fusão cristalina para os dois picos bem como, uma leve redução nos valores da entalpia de fusão cristalina e grau de cristalinidade, indicando que a partir desta concentração pode ocorrer a formação de aglomerados que permitem maior interação dos componentes de  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  entre si.

Tabela 5. Valores obtidos através da curva de DSC para o PHB puro e PHB com diferentes concentrações de  $Zr(OH)_4$  e  $ZrO_2$ .

Amostras	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_{hc}$ (J/g)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)
PHB	153/166	65	4	96	63
PHB + 0,01% $Zr(OH)_4$	150/161	48	15	80	44
PHB + 0,05% $Zr(OH)_4$	158/167	57	-	87	59
PHB + 0,1% $Zr(OH)_4$	160/169	64	-	90	61
PHB + 0,01% $ZrO_2$	158/169	64	1	88	59
PHB + 0,05% $ZrO_2$	156/169	65	-	91	62
PHB + 0,1% $ZrO_2$	155/164	65	-	91	62

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 23 .Curvas de DSC para o PHB puro e PHB com diferentes concentrações de  $ZrO_2$ .



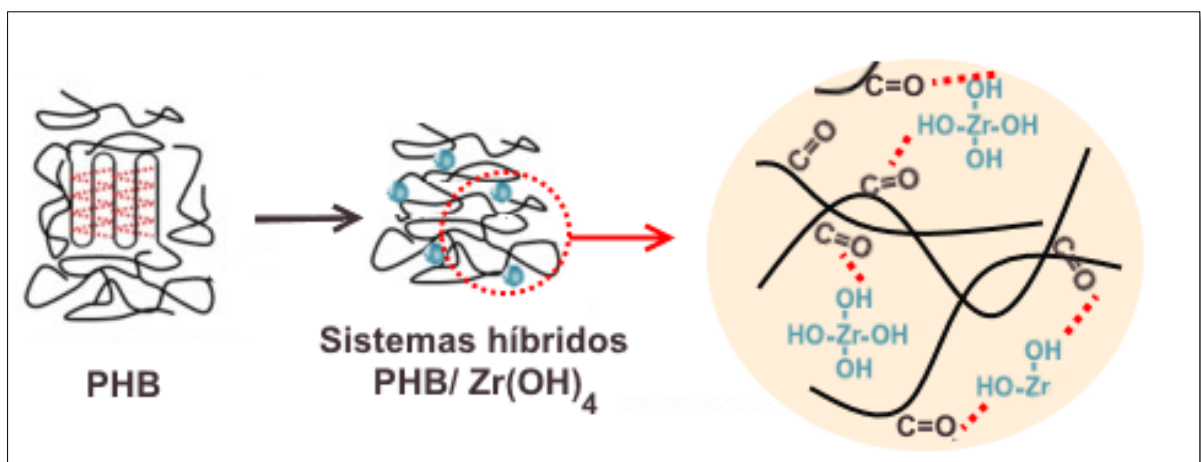
Fonte: Elaborado pelo autor.

SATO e colaboradores (2015) observaram a redução da cristalinidade nas misturas de PHB/quitina durante o processo de cristalização e atribuiu este resultado

a mobilidade reduzida das moléculas de PHB/quitina devido à formação de interações intermoleculares.

As cargas à base de zircônio influenciam no evento da cristalização, sendo mais evidente para as concentrações de 0,01 e 0,05% de  $Zr(OH)_4$ . Observou-se que, nestas concentrações, ocorre a diminuição da  $T_c$  (Tabela 5) que, de acordo com esta técnica, poderia estar relacionada com as ligações de hidrogênio entre a carbonila do PHB e a hidroxila do  $Zr(OH)_4$ , que estariam restringindo a mobilidade das cadeias, assim, necessitando de um maior resfriamento do sistema para que ocorra a cristalização, conforme esquematizado na Figura 25.

Figura 24. Ligações de hidrogênio entre a carbonila do PHB e a hidroxila do  $Zr(OH)_4$  que poderiam estar restringindo a mobilidade da matriz polimérica.



Fonte: Adaptado de YEO *et al.*, 2017.

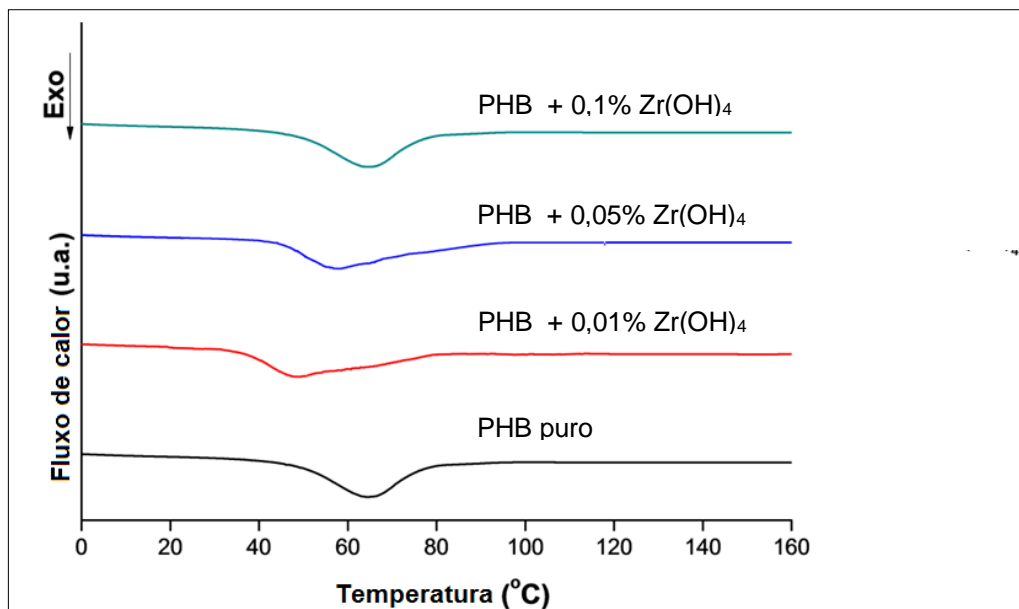
Resultados similares aos encontrados neste estudo foram vistos por WANG e colaboradores (2013) que interpretaram as curvas de DSC dos filmes de poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV) com nanocristais de quitina e PHBV com nanocristais de quitina acetilada e observaram que a temperatura de cristalização do PHBV com nanocristais de quitina não modificados era deslocada para valores menores. Este resultado foi atribuído às ligações de hidrogênio entre as carbonilas do PHBV e as hidroxilas da quitina que limitam a difusão e a migração das cadeias poliméricas.

A redução da cristalinidade do PHBV também foi relatada por XIANG *et al.*, (2015), que da mesma forma foi atribuída às ligações de hidrogênio entre as

carbonilas do PHBV e as hidroxilas do ácido tânico (TA). A incorporação do TA diminui significativamente o tamanho dos esferulitos e aumento do número dos mesmos, o que revela que o polifenol natural disperso na matriz polimérica pode restringir a mobilidade da cadeia de PHBV por meio de interações intermoleculares.

As curvas de cristalização para as concentrações de 0,01 e 0,05% de  $Zr(OH)_4$  apresentaram um alargamento do pico de cristalização, indicando a ocorrência do processo de cristalização mais heterogêneo devido à formação de cristais com diferentes tamanhos e espessuras lamelares (Figura 26).

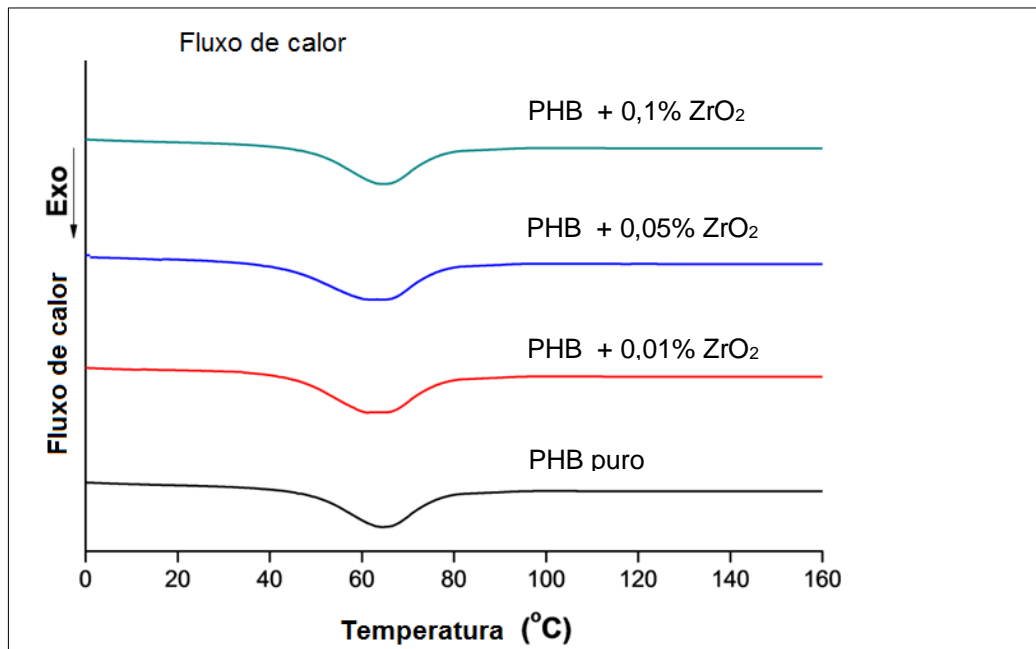
Figura 25. Curva de cristalização para o PHB puro e diferentes concentrações de  $Zr(OH)_4$ .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os filmes de PHB/ $ZrO_2$  apresentaram perfis semelhantes ao PHB puro para as temperaturas de fusão cristalina e temperatura de cristalização, uma leve redução do grau de cristalinidade e nos valores de entalpia da fusão cristalina para todas as concentrações. Tais resultados, mostrados na Figura 27 e Tabela 5, indicam que o óxido de zircônio apresenta uma menor interação com a matriz de PHB quando comparado ao hidróxido.

Figura 26. Curva de cristalização para o PHB puro e diferentes concentrações de  $ZrO_2$ .



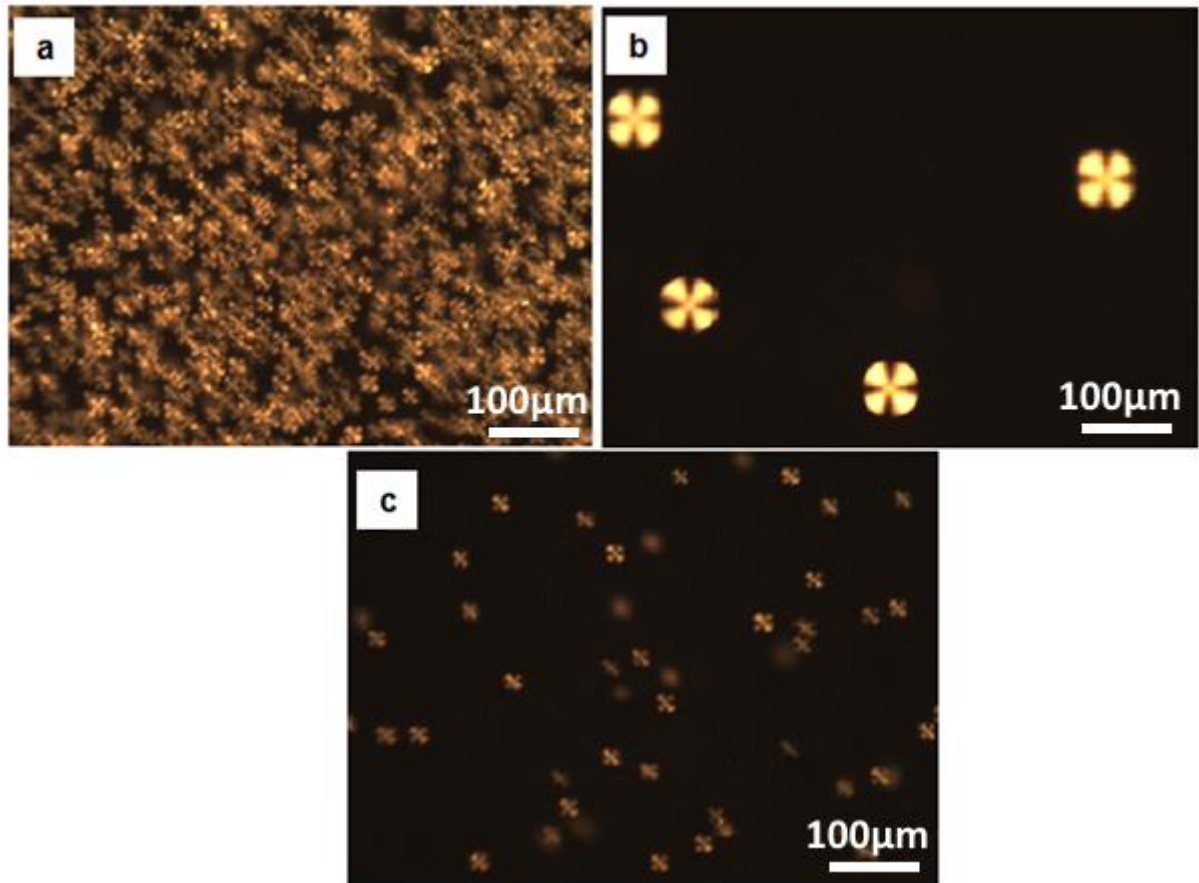
Fonte: Elaborado pelo autor.

## 5.2 Microscopia óptica de luz polarizada (POM)

Esta técnica foi utilizada para a visualização de possíveis modificações morfológicas nos cristais de PHB causadas pela presença e dispersão dos componentes à base de zircônio nas diferentes concentrações. De acordo com o DSC, o PHB com  $Zr(OH)_4$  e  $ZrO_2$  apresentaram alterações em relação a perfeição cristalina (Tabela 4), porém o aumento na proporção de cristais mais imperfeitos em relação aos mais perfeitos ficou melhor evidenciado na proporção de 0,01% de  $Zr(OH)_4$ . A concentração de 0,05% de  $Zr(OH)_4$  apresentou proporções semelhantes em relação aos cristais obtidos quanto a perfeição cristalina. É possível observar a grande quantidade de cristais formados no filme de PHB puro logo no início de seu resfriamento, caracterizando a elevada cristalinidade desta matriz polimérica (Figura 28 a). A Figura 28 b mostra o crescimento de cristais de PHB com 0,01% de  $Zr(OH)_4$ , sendo possível observar o aparecimento de cristais maiores e, provavelmente com menor perfeição cristalina. A Figura 28 c mostra a microscopia óptica do filme de PHB com 0,05% de  $Zr(OH)_4$ , apresentando quantidade de cristais

menores e, possivelmente, mais perfeitos do que aqueles observados no filme de PHB com 0,01%.

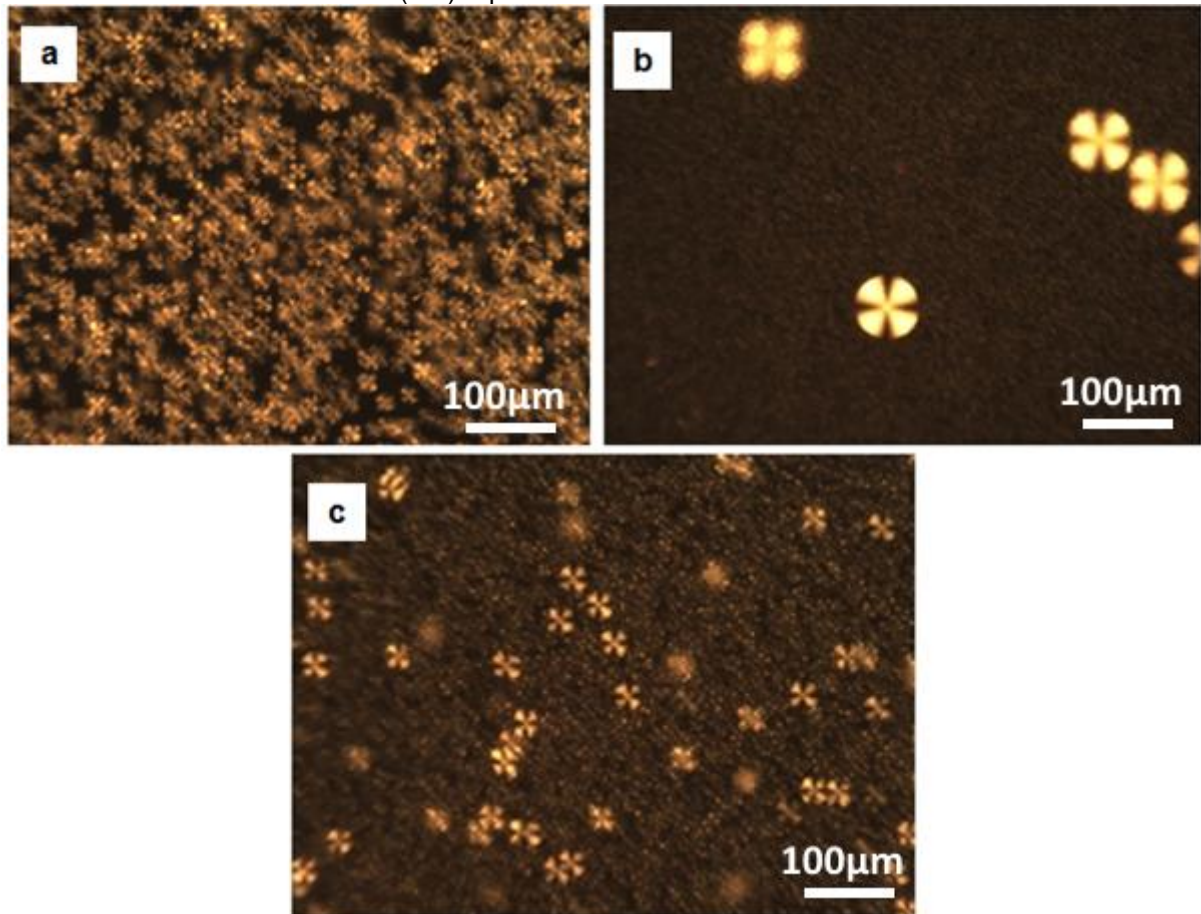
Figura 27. Fotomicrografias obtidas através da microscopia óptica de luz polarizada dos sistemas no início do resfriamento. a) PHB puro; b) PHB com 0,01% de  $Zr(OH)_4$  e c) PHB com 0,05% de  $Zr(OH)_4$ .



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 29 mostra as fotomicrografias dos filmes de PHB puro e com  $Zr(OH)_4$  após 25 minutos de resfriamento. Observa-se que a quantidade de cristais maiores e, possivelmente, imperfeitos aumenta com a diminuição da concentração de  $Zr(OH)_4$ , sugerindo que nesta concentração ocorre uma interação entre o  $Zr(OH)_4$  e a matriz de PHB capaz de interferir no crescimento dos cristais e, conseqüentemente, reduzindo o grau de cristalinidade do filme obtido com a concentração de 0,01% de  $Zr(OH)_4$ , corroborando com resultados obtidos no DSC.

Figura 28. Fotomicrografias obtidas através da microscopia óptica de luz polarizada dos sistemas após 25 minutos de resfriamento. a) PHB puro; b) PHB com 0,01% de  $Zr(OH)_4$  e c) PHB com 0,05% de  $Zr(OH)_4$  após 25 minutos de resfriamento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.3 Difração de raios X (XRD)

Foram realizadas análises de XRD para o PHB e seus compostos à base de zircônio em diferentes concentrações e os resultados encontram-se na Figura 30 e 31. Em relação ao PHB puro, observamos a presença de todos os picos característicos desta matriz que apresenta uma célula unitária ortorrômbica, tendo como principais planos cristalinos: (020), (110), (021), (101), (111), (121), (040), (222), com ângulos de difração em torno de  $2\theta = 13.8^\circ, 17.3^\circ, 19.6^\circ, 22.5^\circ, 25.6^\circ, 27.4^\circ, 30.2^\circ, 44^\circ$ , respectivamente (TAVARES *et al.*, 2017; ZHIJIANG *et al.*, 2016).

Os sistemas de PHB contendo as diferentes concentrações de  $Zr(OH)_4$  são mostrados na Figura 30. Observa-se que a curva de XRD dos sistemas com a concentração de 0,01% de  $Zr(OH)_4$  apresenta um ligeiro deslocamento dos picos para ângulos maiores (Tabela 6) e uma nítida redução na sua intensidade, indicando que o  $Zr(OH)_4$  afetou a organização da estrutura cristalina, devido tanto a sua boa

dispersão e distribuição na matriz de PHB quanto à formação de vários pontos de interações que estariam dificultando a mobilidade das cadeias e, conseqüentemente a dobra das mesmas, favorecendo a formação de cristais menores e mais imperfeitos. A efetiva redução no grau de cristalinidade do PHB (Tabela 7), para esta concentração, está de acordo com os resultados observados no DSC e na microscopia óptica. Provavelmente, as interações podem estar ocorrendo devido ao tamanho reduzido do  $Zr(OH)_4$ , de aproximadamente  $1,2 \mu m$ , que permite a sua interação com as cadeias de PHB influenciando o empacotamento das mesmas.

Para o composto de 0,05% de  $Zr(OH)_4$  também houve um ligeiro deslocamento do pico para ângulos maiores (Tabela 6) e uma leve queda no grau de cristalinidade. A concentração de 0,1% de  $Zr(OH)_4$  apresentou perfil similar ao PHB puro, indicando que as lamelas dos cristais estão mais próximas entre si, o que poderia ser explicado devido a formação de aglomerados que não conseguiriam penetrar entre as cadeias do PHB para interagir e influenciar a sua cristalinidade.

Tabela 6. Deslocamentos dos picos de difração para PBH puro e PHB com diferentes concentrações de  $Zr(OH)_4$ .

Amostra	Planos Cristalinos / ângulos de difração (graus)						
	020	110	021	101	111	121	040
PHB	13,5	17,1	19,8	22,3	25,7	27,3	30,4
PHB + 0,01% $Zr(OH)_4$	14,1	17,4	19,9	22,3	26,1	27,3	30,5
PHB + 0,05% $Zr(OH)_4$	13,9	17,2	20,1	22,3	25,9	27,2	30,4

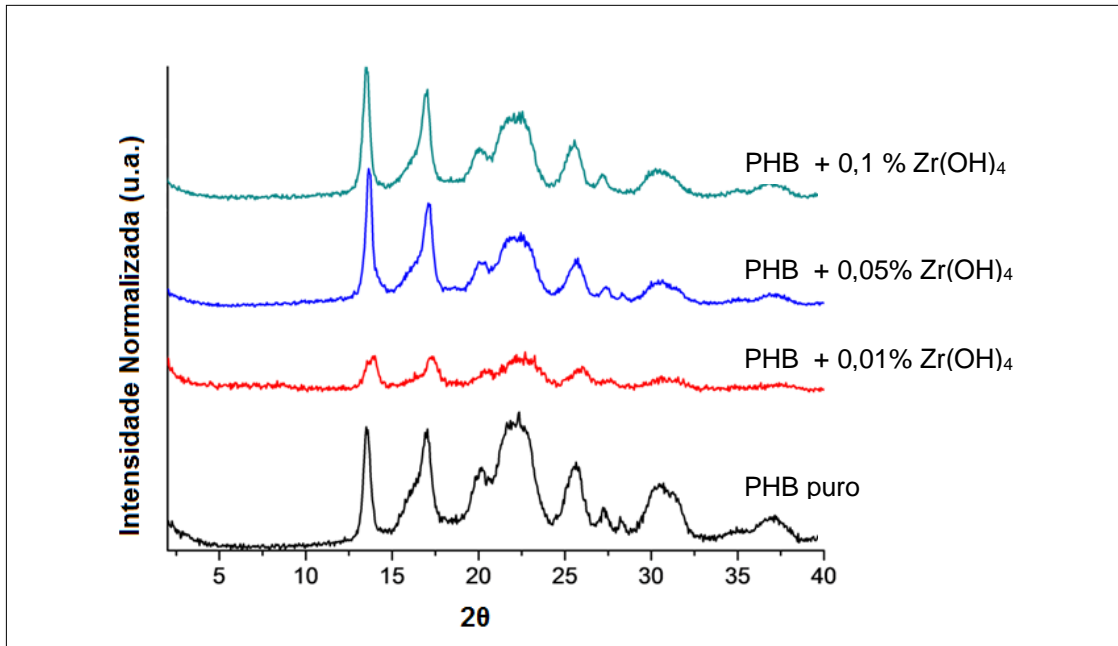
Fonte: Elaborado pelo autor

Os sistemas de PHB com  $ZrO_2$  mostrados na Figura 31 não apresentam deslocamento dos picos, porém, observa-se o aparecimento de bases mais alargadas no primeiro pico, para o sistema contendo 0,01% de  $ZrO_2$ . O segundo pico do sistema para a concentração de 0,05% apresenta uma base mais alargada e uma diminuição de intensidade. Tais resultados indicam uma leve alteração da estrutura cristalina devido à presença de cristais mais heterogêneos. O grau de cristalinidade destes sistemas sofreu uma leve redução e o aumento na concentração de  $ZrO_2$  para



0,1% sugere a formação de aglomerados na fase amorfa, porém não se observou alteração no grau de cristalinidade do PHB (Tabela 7), corroborando com os resultados obtidos no DSC.

Figura 29. Padrões de XRD para os sistemas de PHB puro e diferentes concentrações de  $Zr(OH)_4$ .



Fonte: Elaborado pelo autor.

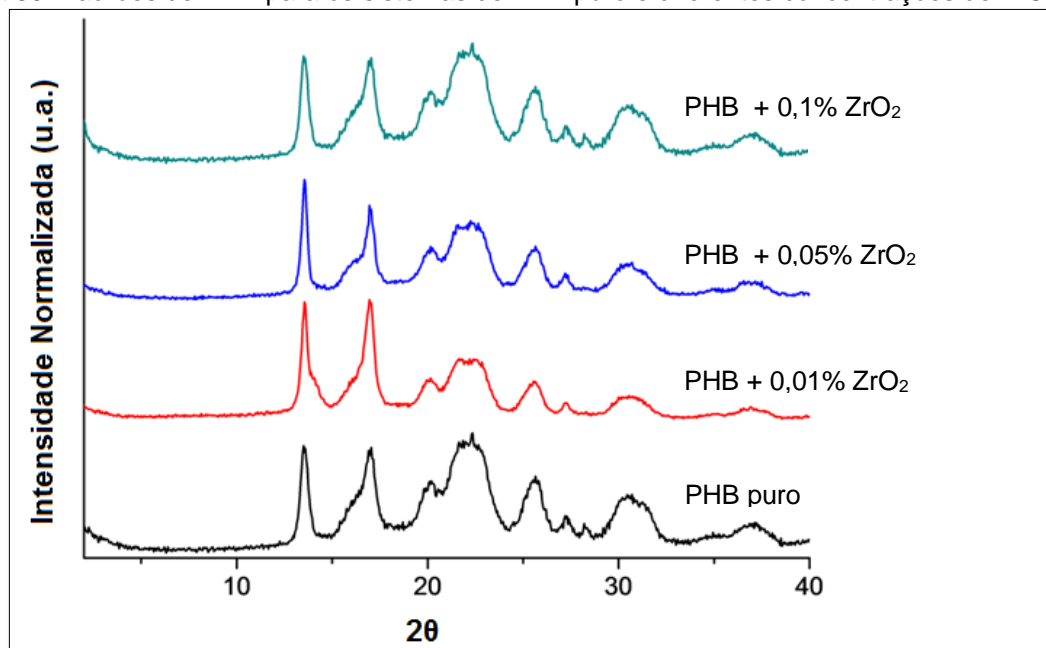
Os sistemas de PHB com  $ZrO_2$  mostrados na Figura 31 não apresentam deslocamento dos picos, porém, observa-se o aparecimento de bases mais alargadas no primeiro pico, para o sistema contendo 0,01% de  $ZrO_2$ . O segundo pico do sistema para a concentração de 0,05% apresenta uma base mais alargada e uma diminuição de intensidade. Tais resultados indicam uma leve alteração da estrutura cristalina devido à presença de cristais mais heterogêneos. O grau de cristalinidade destes sistemas sofreu uma leve redução e o aumento na concentração de  $ZrO_2$  para 0,1% sugere a formação de aglomerados na fase amorfa, porém não se observou alteração no grau de cristalinidade do PHB (Tabela 7), corroborando com os resultados obtidos no DSC.

Tabela 7. Grau de Cristalinidade do PHB puro e dos sistemas de PHB contendo hidróxido e óxido de zircônio.

Amostra	Grau de Cristalinidade (%) $\pm 2$
PHB	69
PHB + 0,01% Zr(OH) <sub>4</sub>	38
PHB + 0,05% Zr(OH) <sub>4</sub>	62
PHB + 0,1% Zr(OH) <sub>4</sub>	65
PHB + 0,01% ZrO <sub>2</sub>	63
PHB + 0,05% ZrO <sub>2</sub>	65
PHB + 0,1% ZrO <sub>2</sub>	68

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 30. Padrões de XRD para os sistemas de PHB puro e diferentes concentrações de ZrO<sub>2</sub>.



Fonte: Elaborado pelo autor.

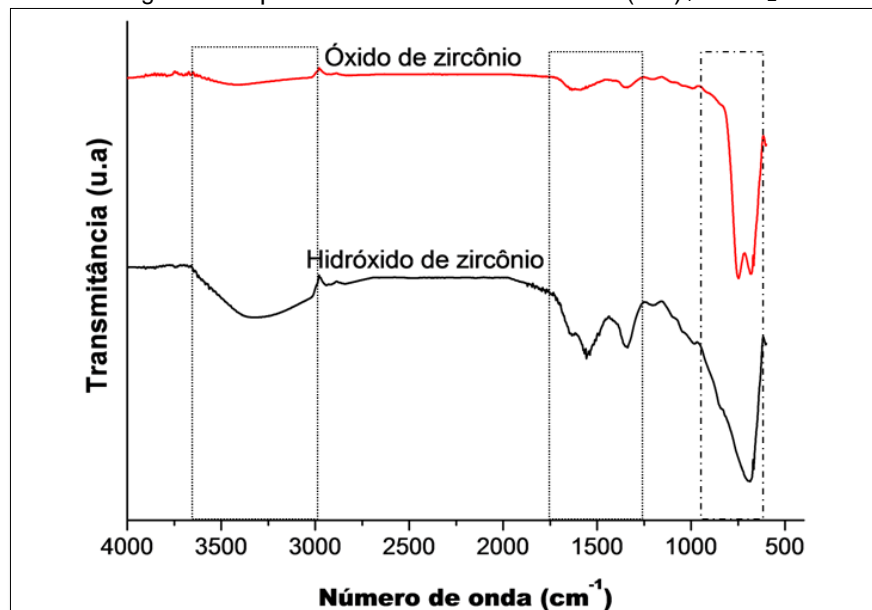
#### 5.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR das partículas de Zr(OH)<sub>4</sub> e ZrO<sub>2</sub> indicam a presença das bandas entre 3200 cm<sup>-1</sup> a 3700 cm<sup>-1</sup> referentes as vibrações de estiramento das ligações O-H da água livre e as faixas entre 1500 cm<sup>-1</sup> a 1750 cm<sup>-1</sup> que correspondem a flexão das ligações O-H da água quimicamente adsorvidas, sendo estes valores com bandas mais intensas para o Zr(OH)<sub>4</sub>, que é extremamente hidrofílico. As

bandas com faixas entre  $400\text{ cm}^{-1}$  e  $800\text{ cm}^{-1}$  correspondem as vibrações das ligações Zr-O (GURUSHANTHA *et al.*, 2017 MADHUDUDHANA *et al.*, 2016; PADOVINI *et al.*, 2014). Todos os resultados encontrados estão de acordo com a literatura e encontram-se na Figura 32.

O FTIR foi utilizado para indicar a ocorrência de interações entre o PHB e os componentes à base de zircônio e os resultados obtidos encontram-se nas Figuras 33 e 34. O PHB puro e os compostos à base de zircônio não apresentaram degradação quando submetidos a esta análise e possuem bandas com valores que correspondentes a literatura. O PHB apresenta uma banda intensa localizada em  $1723\text{ cm}^{-1}$  decorrente do estiramento C = O do grupo éster da fase cristalina. As bandas na faixa  $1280 - 1097\text{ cm}^{-1}$  correspondem a vibrações de estiramento C -O -C, e as bandas a cerca de  $2900\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas ao estiramento da ligação C-H. Além disso, a flexão assimétrica do  $\text{CH}_3$  aparece a  $1457\text{ cm}^{-1}$  (IULIANELLI *et al.*, 2018).

Figura 31. Espectro de Infravermelhos do  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  e  $\text{ZrO}_2$ .



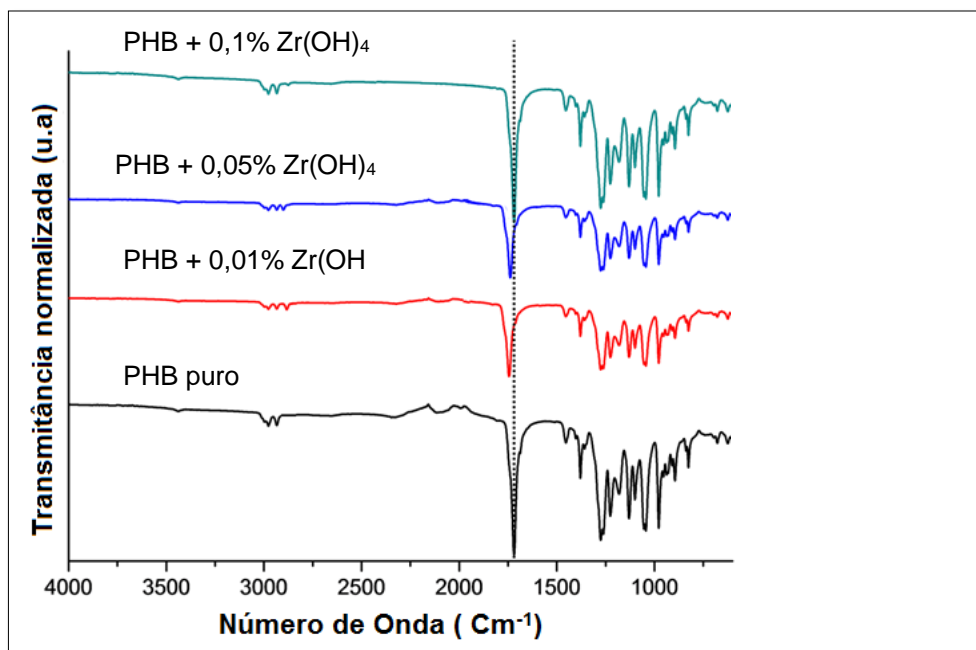
Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com KANSIZ e pesquisadores (2007), os valores mais evidentes durante a cristalização do PHA encontram-se na faixa da carbonila que pode variar de  $1740\text{ cm}^{-1}$  a  $1720\text{ cm}^{-1}$  e o deslocamento desta banda para  $1738\text{ cm}^{-1}$  e  $1722\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a duas fases distintas do polímero, a amorfa e a cristalina, respectivamente. Em termos estruturais, esta mudança espectral da fase amorfa

para a cristalina pode ser atribuída a proximidade dos átomos de oxigênio da carbonila com os hidrogênios da metila, formando ligações de hidrogênio e o deslocamento da carbonila para números de ondas menores.

A Figura 33 mostra que o PHB com 0,01% e 0,05% de  $Zr(OH)_4$  apresentaram uma diminuição na intensidade da banda da carbonila, bem como seu deslocamento para comprimento de ondas maiores,  $1736\text{ cm}^{-1}$  e  $1734\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, sendo estes valores atribuídos a fase amorfa do PHB que estariam isentos de ligações de hidrogênio. Isso sugere a diminuição da fase cristalina e o aumento da fase amorfa, ou seja, o deslocamento da absorbância para número de ondas mais elevados poderia indicar a ausência de uma estrutura mais ordenada devido a diminuição dos efeitos das ligações de hidrogênio intra molecular. O sistema com a concentração de 0,1% não apresentou mudanças em relação ao PHB puro e pode estar relacionado à formação de aglomerados.

Figura 32. Espectro de Infravermelhos do PHB puro e PHB/ $Zr(OH)_4$  nas diferentes concentrações.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O PHB é um polímero muito cristalino suas cadeias apresentam-se com arranjo helicoidal, as quais interagem umas as outras através das ligações de hidrogênio entre a carbonila de uma cadeia e o grupamento metila da cadeia

adjacente. A partícula de  $Zr(OH)_4$  por ser muito pequena e estar bem dispersa na matriz poderia permear entre estas cadeias dificultando estas ligações, conseqüentemente, formam-se cristais com tamanhos e espessuras lamelares diferentes devido à dificuldade das cadeias se empacotarem.

ZHU e colaboradores produziram filmes de PHB com catequina e observaram o aparecimento de uma nova banda, em torno de  $1718\text{ cm}^{-1}$ , menor do que a banda presente no PHB puro de  $1740\text{ cm}^{-1}$ . Os pesquisadores atribuíram esta nova banda a interação da carbonila do PHB com o hidrogênio da catequina por meio de ligações de hidrogênio. A banda em torno de  $1740\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída as carbonilas isentas de ligações de hidrogênio. Os valores relacionados aos deslocamentos das carbonilas do PHB encontram-se na Tabela 8.

Segundo MOTTIN (2016), um mesmo polímero pode apresentar espectros de absorção de infravermelho referente ao estado amorfo e cristalino devido a interações intermoleculares específicas que podem existir no polímero cristalino que levar determinadas bandas a se acentuarem ou se dividirem, ou algumas conformações específicas que podem existir somente em uma das fases que caracteriza as bandas da fase amorfa ou cristalina do polímero.

Tabela 8. Deslocamento da carbonila para o sistema de PHB puro e PHB/ $Zr(OH)_4$ .

<b>Amostras</b>	<b>Deslocamento carbonila (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>
PHB puro	1723
PHB + 0,01% $Zr(OH)_4$	1736
PHB + 0,05% $Zr(OH)_4$	1734
PHB + 0,1% $Zr(OH)_4$	1723

Fonte: Elaborado pelo autor.

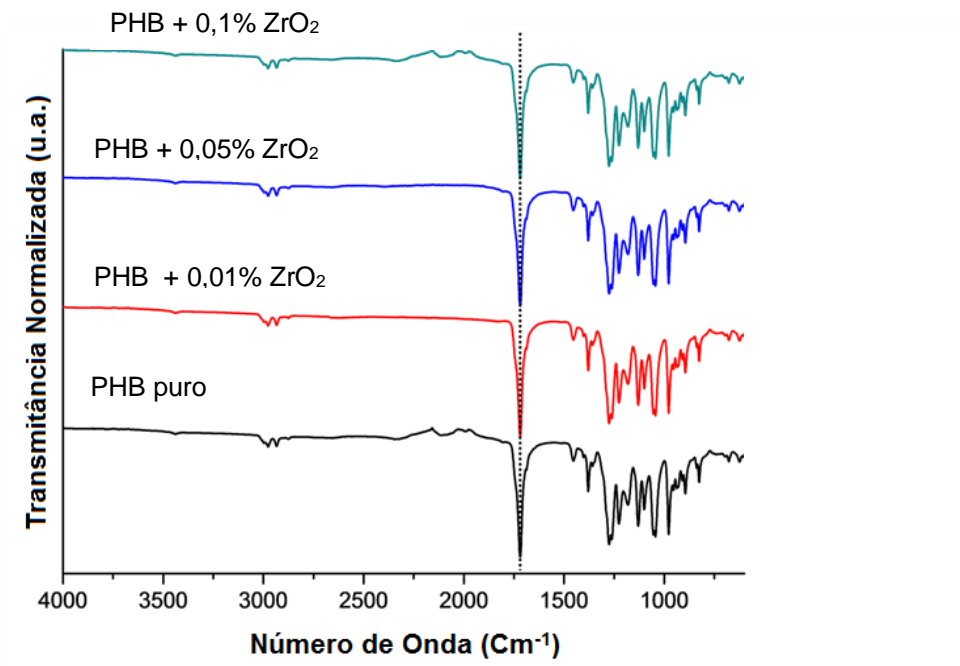
Segundo TĂNASE *et al.*(2015), quando o grau de cristalinidade do polímero é alterado as intensidades e frequências de algumas das bandas do FTIR também variam.

Os resultados obtidos corroboram com o DSC, POM e XRD dos sistemas também indicaram a diminuição da cristalinidade para as duas concentrações de 0,01% e 0,05%, devido à boa dispersão e interação entre a matriz de PHB e o  $Zr(OH)_4$ .

A Figura 34 mostra os resultados do FTIR para as concentrações de 0,01, 0,05 e 0,1% de  $ZrO_2$ , sendo possível observar que os sistemas contendo óxido não

sofreram alterações em relação a posição e intensidade das bandas de FTIR. O resultado obtido sugere que o óxido de zircônio (IV) possui maior tendência em realizar interações físicas e entre si do que com o PHB.

Figura 33. Espectro de Infravermelhos do PHB puro e PHB/ZrO<sub>2</sub> nas diferentes concentrações.



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.5 Ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (NMR-TD)

Na NMR-TD determina-se o tempo de relaxação spin-rede do hidrogênio ( $T_{1H}$ ), e este parâmetro foi utilizado para observar as mudanças ocorridas na mobilidade molecular do PHB e seus sistemas contendo 0,01, 0,05 e 0,1% de Zr(OH)<sub>4</sub> e ZrO<sub>2</sub>, devido à geração de interações intermoleculares, bem como a dispersão e a homogeneidade dos sistemas materiais obtidos (SANTOS; IULIANELLI; TAVARES, 2016). As curvas de domínio (Figuras 35 e 36) obtidas a partir do tempo de relaxação mostram o comportamento estrutural/organizacional das moléculas de acordo com as interações, e conseqüente modificações provocadas pela adição de nanopartículas na matriz polimérica (BRITO; TAVARES, 2013).

A Tabela 9 mostra o resultado das análises do PHB puro e dos seus sistemas híbridos PHB/Zr(OH)<sub>4</sub> e PHB/ZrO<sub>2</sub> com os valores dos seus respectivos domínios e tempo de relaxação (T<sub>1</sub>H).

O PHB puro apresenta três domínios de mobilidades moleculares distintas. O primeiro foi atribuído a presença de umidade e/ou voláteis no sistema. As populações de spins contendo tempo de relaxação em aproximadamente 124 ms correspondem à fase móvel, ou seja, com maior mobilidade e o valor de 617 ms corresponde à fase mais rígida. Este resultado corroboram o observado na literatura que mostra a ocorrência de pelo menos dois tipos de estrutura organizacional no PHB, onde uma é derivada da fase móvel, cujos spins nucleares tiveram menor tempo de relaxação, e a segunda, os spins nucleares pertencentes a esta fase estão constrictos, apresentando longos tempos de relaxação (MONTEIRO *et al.*, 2012).

Tabela 9. Valores de T<sub>1</sub>H para o PHB puro e PHB/Zr(OH)<sub>4</sub> e PHB/ZrO<sub>2</sub>.

<b>Amostras</b>	<b>T<sub>1</sub>H(1)– ms</b>	<b>T<sub>1</sub>H(2) - ms</b>	<b>T<sub>1</sub>H(3) - ms</b>
PHB	8	125	617
PHB + 0,01% Zr(OH) <sub>4</sub>	4	332	914
PHB + 0,05% Zr(OH) <sub>4</sub>	12	600	
PHB + 0,1% Zr(OH) <sub>4</sub>	73	579	
PHB + 0,01% ZrO <sub>2</sub>	8	275	715
PHB + 0,05% ZrO <sub>2</sub>	8	388	796
PHB + 0,1% ZrO <sub>2</sub>	10	463	735

Fonte: Elaborado pelo autor.

O PHB com 0,01% de Zr(OH)<sub>4</sub> apresenta um aumento significativo do tempo de relaxação da fase móvel e rígida, sendo mais evidente na fase móvel onde o tempo de relaxação spin-rede teve seu valor aumentado de 125 ms para 332 ms. Este resultado sugere a ocorrência de uma boa dispersão e distribuição do Zr(OH)<sub>4</sub> na matriz polimérica e as fortes interações entre a matriz polimérica de PHB e o Zr(OH)<sub>4</sub>. Essas interações parecem restringir a mobilidade das cadeias de PHB, dificultando a dobra sobre as mesmas e, conseqüentemente, reduzindo o grau de

crystalinidade e induzindo a formação de cristais com diferentes tamanhos e espessuras lamelares, conforme observado no DSC, POM, XRD e FTIR, corroborando os resultados obtidos.

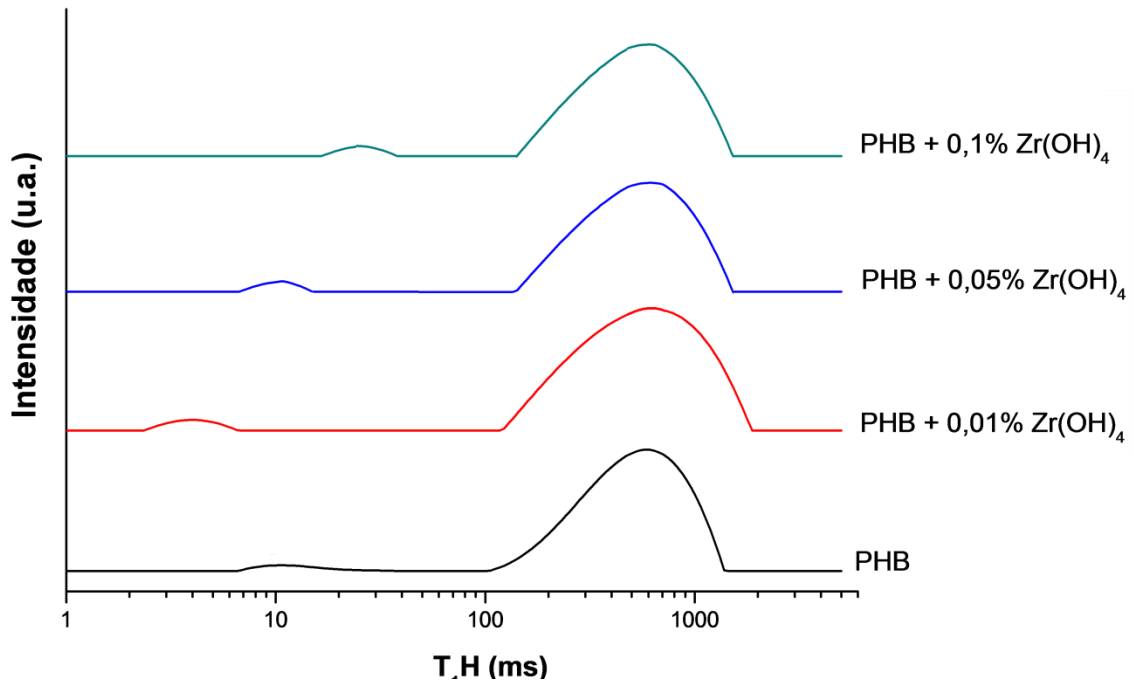
SILVA *et al.* (2016), avaliaram as interações intermoleculares nos materiais nanoestruturados PHB/ZnO e observaram alterações significativas nos valores de  $T_{1H}$  do PHB quando adicionadas partículas de ZnO. Tais alterações indicavam uma boa interação entre o polímero e a nanopartícula, as quais influenciavam na mobilidade do PHB, devido a boa dispersão na matriz polimérica.

MOTA; SILVA; MENEZES (2018) observaram que as concentrações de 0,1% nanopartículas metálicas como  $TiO_2$  e ZnO, elevavam o valor de  $T_{1H}$  do PVA poli(álcool vinílico) devido ao aumento da rigidez molecular do material, uma vez que as nanopartículas podem estar melhor dispersas na matriz polimérica, conseguindo assim uma boa interação entre a nanopartícula e o polímero. Porém, todas as concentrações de zircônia (0,1%, 0,2% e 0,3%) apresentavam aumento no tempo de relaxação quando adicionada a matriz de PVA, sendo mais expressivo para a menor concentração devido a sua melhor dispersão. Segundo os autores, a presença desta nanopartícula pode ter alterado a organização da cadeia polimérica, criando dobras e cristais mais heterogêneos, resultado da alta taxa de interação entre o PVA e a zircônia.

Os sistemas com as concentrações de 0,05% e 0,1% de  $Zr(OH)_4$  apresentaram apenas um domínio com o tempo de relaxação da fase móvel aumentada para valores mais próximos da fase rígida, podendo indicar que o  $Zr(OH)_4$  na fase móvel provoca poucas mudanças na fase rígida e no grau de cristalinidade, como indicado no DSC, XRD e FTIR. O sistema com a concentração de 0,1% de  $Zr(OH)_4$  apresenta o tempo de relaxação referente a água ou solvente bastante acentuado e pode ser devido a presença de hidroxilas livres que deixam o material mais rígido devido à redução da mobilidade molecular das cadeias.

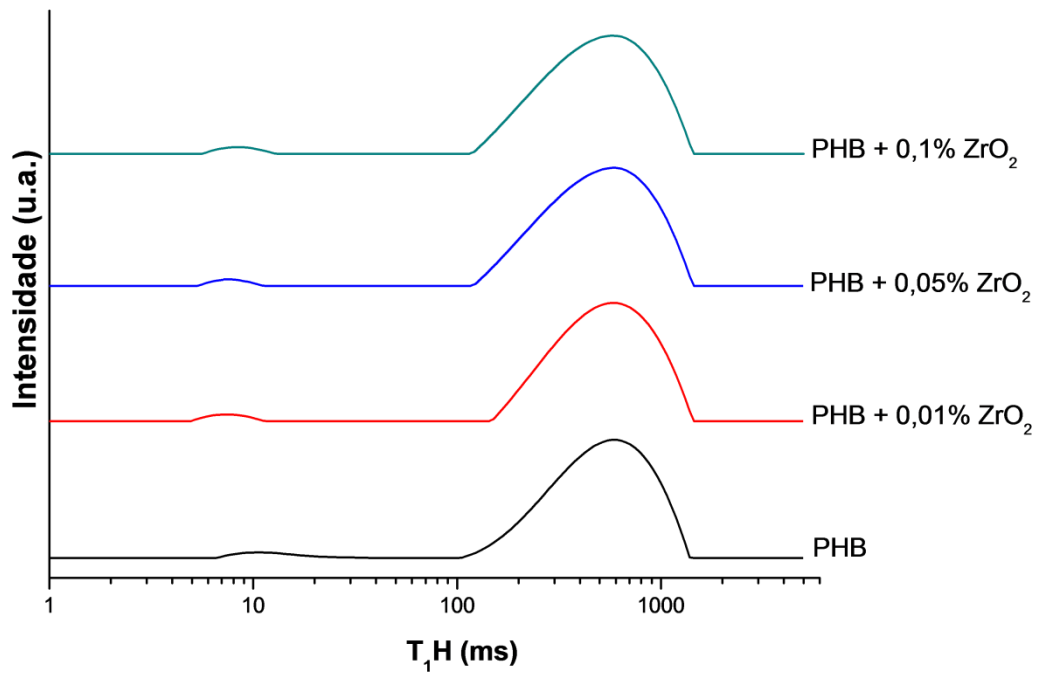


Figura 34. Curvas de domínio a partir do tempo para o PHB puro e PHB com as diferentes concentrações de  $Zr(OH)_4$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 35. Curvas de domínio a partir do tempo para o PHB puro e PHB com as diferentes concentrações de  $ZrO_2$ .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para os sistemas de PHB com  $ZrO_2$ , observou-se o aumento dos valores de relaxação das fases móvel e rígida à medida que aumentava a concentração de  $ZrO_2$ . A fase rígida atinge a sua saturação em 0,05% e a partir deste valor começa a ocorrer a formação de aglomerados e a diminuição do tempo de relaxação, quando comparado com o sistema de  $Zr(OH)_4$ . O aumento de  $T_{1H}$  da fase móvel indica que o óxido se encontra em maior quantidade nesta fase, não alterando significativamente o teor de cristalinidade, conforme comprovado no DRX, DSC e FTIR.

## 6. CONCLUSÕES

De acordo com o trabalho desenvolvido, pode se concluir-se que:

- De acordo com a metodologia proposta, foi possível a obtenção de filmes de PHB com diferentes concentrações dos componentes à base de zircônio via vazamento por solução.
- As técnicas de caracterização mostraram-se eficazes para avaliar os filmes de PHB obtidos, corroborando os resultados obtidos com as informações apresentadas na literatura.
- A análise termogravimétrica e sua derivada mostrou que a adição de  $Zr(OH)_4$  e  $ZrO_2$  aumentaram a estabilidade térmica dos filmes de PHB obtidos, bem como a temperatura inicial e a de máxima velocidade de degradação e tais resultados podem estar relacionados a boa dispersão dos componentes de zircônio na matriz de PHB. Observou-se também que estes resultados não estavam relacionados com o aumento das concentrações de  $Zr(OH)_4$  e  $ZrO_2$  na matriz polimérica.
- A técnica de DSC mostrou a presença de dois picos de fusão cristalina característicos dos poliésteres como o PHB devido a existência de cristais com diferentes tamanhos, espessuras lamelares e perfeições. Os sistemas de PHB/ $Zr(OH)_4$  apresentaram maior homogeneidade e na concentração de 0,01% há um aumento na proporção de cristais menos perfeitos. Tal

resultado sugere a ocorrência de forte interação entre o  $Zr(OH)_4$  e a matriz de PHB, que também poderia ser responsável pela diminuição da cristalinidade.

- As curvas de cristalização do PHB/ $Zr(OH)_4$  apresentam um alargamento do pico de cristalização, o que poderia indicar um processo de cristalização mais heterogêneo devido a formação de cristais com tamanhos e espessuras lamelares diferentes, sendo evidente para as concentrações de 0,01 e 0,05%.
- A microscopia óptica de luz polarizada corroborou com os resultados de DSC, indicando a presença de cristais menores e menos perfeitos para as concentrações de 0,01 e 0,05% de  $Zr(OH)_4$ .
- O XRD mostrou que a concentração de 0,01% de  $Zr(OH)_4$  afetou a organização cristalina do PHB devido a sua boa dispersão e distribuição na matriz, o que poderia gerar vários pontos de interação entre a matriz de PHB e o  $Zr(OH)_4$  que estariam dificultando a dobra da cadeia e, conseqüentemente, reduzindo o grau de cristalinidade. Os resultados obtidos corroboram com as técnicas de TGA e DSC.
- O FTIR mostrou o deslocamento da carbonila para número de ondas maiores para as concentrações de 0,01 e 0,05% de  $Zr(OH)_4$ , sugerindo a presença de carbonilas livres que poderia estar associado a dificuldade das cadeias de PHB realizarem ligações de hidrogênio entre a carbonila de uma cadeia com o grupo metil da cadeia adjacente e assim ocorreria a formação de cristais com diferentes tamanhos, espessuras e perfeições.
- O NMR-TD indicou o aumento da fase móvel da matriz de PHB para as concentrações de 0,01 e 0,05% de  $Zr(OH)_4$ , sugerindo que a boa dispersão e distribuição desta carga na matriz polimérica resultaria em fortes interações que restringiriam a mobilidade das cadeias de PHB, conseqüentemente, reduzindo o grau de cristalinidade e induzindo a formação de cristais com diferentes tamanhos e espessuras lamelares, conforme indicado nas técnicas de DSC, POM, XRD e FTIR.
- Os filmes de PHB/ $ZrO_2$  não apresentaram mudanças significativas, sugerindo preferência de interações entre as cargas de  $ZrO_2$  em relação a matriz de PHB.

- Os sistemas contendo  $Zr(OH)_4$  nas concentrações de 0,01 e 0,05% mostraram que o composto de Zr é uma excelente carga para o aumento da estabilidade térmica e diminuição da cristalinidade da matriz de PHB quando comparada com as demais cargas utilizadas nesta pesquisa.

## 7. SUGESTÕES

- Realizar a caracterização de FTIR - KBR para identificar o tipo de interação química física existente entre a matriz de PHB e os componentes de zircônio;
- Realizar POM para avaliar a cinética de cristalização do PHB com os com  $Zr(OH)_4$  e  $ZrO_2$ ;
- Verificar a influência dos componentes de zircônio nas propriedades mecânicas e de barreira na matriz de PHB;
- Obter filmes de PHB com componentes a base de zircônio através da técnica de fusão.

## REFERÊNCIAS

ACOSTA, M.A.R.; HUERTA, A.M.T.; CRESPO, M.A.D.;VELA, A.I.F., ROSALES, H.J.D.; MENESES, E.R. Influence of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles and thermal treatment on the properties of PMMA/ZrO<sub>2</sub> hybrid coatings. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.l.], v.63, n.1, p. S150 - S158, 2015. DOI: doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.10.040. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838814024608>>. Acesso em: 03 abr. 2018.

AJABSHIR, S.Z.; NIASARI; S.N. Facile route to synthesize zirconium dioxide (ZrO<sub>2</sub>) nanostructures: Structural, optical and photocatalytic studies. **Journal of Molecular Liquids**, [S.l.], v. 216, p. 545 - 551, 2016. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.01.062. Disponível em: <<https://www-sciencedirect-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0167732216300411>>. Acesso em: 04 abr.2018.

ANJUM, A.; ZUBER, M.; ZIA, K.M., NOREEN, A., NAVEED ANJUM, M.; TABASUM, S. Microbial production of polyhydroxyalkanoates (PHAs) and its copolymers: A review of recent advancements. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S.l.],v. 89, p. 161 -174, 2016. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2016.04.069. Disponível: <<https://www-sciencedirect-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0141813016303774>>. Acesso: 03 agos. 2017.

AKINCI, A.; SEN,S.; SEN,U.Friction and wear behavior of zirconium oxide reinforced PMMA composites. **Composites :Part B** , [S.l.], v.56, p. 42 - 47, 2014. DOI: 10.1016/j.compositesb.2013.08.015. Disponível em: <<https://www-sciencedirect-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S135983681300423X>>. >Acesso: 05 dez.2017.

ARAFFIN, H.; NISHIDA, H.; SHIRAI, Y.; HASSAN. M.A. Highly selective transformation of poly[(*R*)-3-hydroxybutyric acid] into *trans*-crotonic acid by catalytic thermal degradation. **Polymer Degradation & Stability**, [S.l.], v 95, n.8, p.1375 - 1381, 2010. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.01.018. Disponível em:<<https://www-sciencedirect-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0141391010000285>>. Acesso: abr. 2018.

ATARES , L.; CHIRALT, A. Essential oils as additives in biodegradable films and coatings for active food packaging. **Trends in Food Science e Technology**, [S.l.],v.48, p. 51- 62, 2016 DOI: 10.1016/j.tifs.2015.12.001 . Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0924224415300960>>. Acesso em: 03 jan.2018.

AURIEMMA, M.; PISCITELLI, A.; PASQUINO, R.; CERRUTI, P.; MALINCONICO, M.; GRIZZUTI, N. Blending poly(3-hydroxybutyrate) with tannic acid: Influence of a polyphenolic natural additive on the rheological and thermal behavior. **European Polymer Journal**, [S.I.], v.63, p. 123 -131, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.12.021>. Disponível em: <<https://www-sciencedirect-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0014305714004510>>. Acesso: 15 mai. 2018.

AZIS, M.S.A.; SAAD G.R.; NAGUIB, H. Non-isothermal crystallization kinetics of poly(3-hydroxybutyrate) in copoly(ester-urethane) nanocomposites based on poly(3-hydroxybutyrate) and cloisite 30B. **Thermochimica Acta**, [S.I.], v. 605, p.52-62, 2015. DOI: 10.1016/j.tca.2015.02.017. Disponível em: <<https://www-sciencedirect-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0040603115000660>>. Acesso : 25 mar. 2018.

BAJAJI, S.; GOPI, K.; MUTHUVELLAN, B. A review on production of poly  $\beta$  hydroxybutyrates from cyanobacteria for the production of bio plastics. **AgalResearch**, [S.I.], v.2,n.3, p.278-285, 2013. DOI: [doi.org/10.1016/j.algal.2013.03.002](http://dx.doi.org/10.1016/j.algal.2013.03.002). Disponível em: <<https://www-sciencedirect-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S2211926413000465>>. Acesso em: 24 mar.2018.

BAJPAI, P.K.; SINGH, I.; MADAAN, J. Development and characterization of PLA-based green composites: **A review. Journal of Thermoplastic Composite Materials**, [S.I.], v. 27, n.12, p.52-81, 2014. DOI:10.1177/0892705712439571 [jtc.sagepub.com](http://jtc.sagepub.com). Disponível em: <<http://journals.sagepub.com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/pdf/10.1177/0892705712439571>>. Acesso em: 22 mar.2018.

BERTINI, F.; CANETTI, M.; CACCIAMANI, A.; ELEGIR, G.; ORLANDI, M., ZOIA, L. Effect of ligno-derivatives on thermal properties and degradation behavior of poly(3-hydroxybutyrate)-based biocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, [S.I.], v.97, p.1979-1987, 2012. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.009. Disponível em: <<https://www-sciencedirect-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0141391012000870>>. Acesso: 25 mai. 2013.

BIJI, K.B.; RAVISHANKAR, C.N.; MOHAN, C.O.; SRINIVASA GOPAL, T. K. Smart packaging system for food applications: a review. **Journal of Food Science and Technology**, [S.I.], v. 52, n.10, p. 6125 - 6135, 2015. DOI: 10.1007/s13197-015-1766-7 Disponível em :<<https://link.springer.com/article/10.1007/s13197-015-1766-7>>. Acesso em: 20 mar.2018.

BRELA, M.Z.; BOCZAR, M.; WÓJCIK, M.J.; SATO, H.; NAKAJIMA, T.; OZAKI, O. The Born-Oppenheimer molecular simulations of infrared spectra of cristaline poly-(R)-3-hydroxybutyrate with analysis of weak C-H...O=C hydrogen bonds. **Chemical Physics Letters**, [S.I.], v. 678, p.112 - 118, 2017. DOI: 10.1016/j.cplett.2017.04.040. Disponível em: < <https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0009261417303615?via%3Dihub>>. Acesso em: 04 jun. 2018.

BRITO, M.L.; TAVARES, M.I.B. Desenvolvimento de nanocompósitos à base de batata. **Polímeros**, [S.I.], v. 23, p. 1-11, 2013. DOI: 10.4322/polimeros.2014.003. Disponível em :<<http://revistapolimeros.org.br/doi/10.4322/polimeros.2014.003>> . Acesso em: 13 mai. 2018.

BUGNICOURT, E.; CINELLI, P.; LAZZERI, A.; ALVAREZ, V. Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging. **Express Polymer Letters**, [S.I.], v.8, n. 11, p. 791 -808, 2014. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2014.82. Disponível em: <<http://ri.conicet.gov.ar/handle/11336/4563>>. Acesso em: 13 jan.2018.

CASTRO-AGUIRRE, E.; IÑIGUEZ-FRANCO, F.; SAMSUDIN, B.; FANG, X.; AURAS, R. Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life. **Advanced Drug Delivery Reviews**, [S.I.], v. 107, p.333-366, 2016. DOI: 10.1016/j.addr.2016.03.010. Disponível em :<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169409X16300965?via%3Dihub>>. Acesso em: 22 mar.2018.

CAZÓN, P.; VELAZQUEZ, G.; RAMÍREZ, J.A.; VAZQUEZ, M. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. **Food Hydrocolloids**, [S.I.], v.64, p. 136-148, 2017. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2016.09.009. Disponível em: <[www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X16304155](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X16304155)> . Acesso em: 20 mar. 2018.

CHANDRA, N.; SINGH, D.K.; SHARMA, M.; UPADEYAY, K.R.; AMRITHALE, S.S.; SANGHI, S.K. Synthesis and characterization of nano-sized zirconia powder synthesized by single emulsion-assisted direct precipitation. **Journal of Colloid and Interface Science** [S.I.], v.342, n. 2 p. 327 - 332, 2010. DOI: 10.1016/j.jcis.2009.10.065. Disponível em: < <https://www-sciencedirect-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0021979709014003?via%3Dihub>> .Acesso em: 13 dez. 2017.

CHATUVERDI, C.; MISHRAA, S.; TANDONA, P.; GUPTAA, V.D.; SIESLER, H.W. A comparative study of vibrational dynamics of  $\alpha$  and  $\beta$  form of poly( $\beta$ -hydroxybutyrate). **Vibrational Spectroscopy**, [S.I.], v.56,n.1, p.89-95, 2011. DOI: 10.1016/j.vibspec.2010.07.005. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0924203110001128?via%3Dihub>>. Acesso em: 23 mar. 2018.

D'AMICO, D.A.; IGLESIAS MONTES, M.L.; MANFREDI, L.B.; CYRAS, V.P. Fully bio-based and biodegradable polylactic acid/poly(3-hydroxybutyrate) blends: Use of a common plasticizer as performance improvement strategy. **Polymer Testing**, [S.I.], v. 49, p. 22 - 28, 2016. DOI:10.1016/j.polymertesting.2015.11.004. Disponível em: <<https://www-sciencedirect-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0142941815300222>>. Acesso:25 mai. 2018.

DÍEZ-PASCUAL,A.M., DÍEZ-VICENTE,A.L. . Poly(3-hydroxybutyrate)/ZnO Bionanocomposites with Improved Mechanical, Barrier and Antibacterial Properties. **International Journal of Molecular Science**, [S.I.], v.15, p.10950 - 10973, 2014. DOI:10.3390/ijms150610950. Disponível em:<<https://www-ncbi-nlm-nih-gov.ez29.capes.proxy.ufrj.br/pmc/articles/PMC4100191/>>. Acesso em: 25 mai. 2018.

ELSABEE, M.; ABDU, E.S.; Chitosan edible films and coatings: A review. **Materials Science and EngineeringC**,[S.I.] v.33, n. 4, p. 1819 -1841, 2013. DOI: 10.1016/j.msce.2013.01.010. Disponível em:<<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0928493113000234?via%3Dihub>>. Acesso em: 23 mar.2018.

ETXABIDE, A; URANGA, J.; GUERRERO, P.;DE LA CABA, K. Development of active gelatin films by means of valorization of food processing waste: A review. **food Hydrocolloids**. [S.I.]. v.68, p. 192 -198, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.08.021>. Disponível em:<<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0268005X16303605>>. Acesso em: 22 mar. 2018.

FAZIO, A.; CAROLEO, M. C.; CIONE, E.; PLASTINA, P. Novel acrylic polymers for food packaging: Synthesis and antioxidant properties. **Food Packaging and Shelf Life** , [S.I.], v. 11, p. 84 - 90, 2017. DOI: 10.1016/j.fpsl.2017.01.002. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214289416300321>>. Acesso em: 20 mar. 2018.



GRACIA, M. F.; RODRIGUES, J. A. Metal Oxide Nanoparticles. **Brookhaven National Laboratory**, [S.I.], p. 1- 60, 2007. Disponível em <<https://www.bnl.gov/isd/documents/41042.pdf>>. Acesso em : fev. 2018.

GURUSHANTHA, K.; ANANTHARAJU, K.S.; RENUKA, L.; SHARMA, S.C.; NAGASWARUPA, H.P.; PRASHANTA, S.C.; VIDYA, Y.S. ; NAGABHUSHANA, H. New green synthesized reduced graphene oxide– ZrO<sub>2</sub> composite as high performance photocatalyst under sunlight. **The Royal Society of Chemistry**, [S.I.], v.7, p. 12690 - 12703, 2017. DOI: 10.1039/c6ra25823a. Disponível em: <<http://pubs-rsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/en/Content/ArticleLanding/2017/RA/C6RA25823A#!divAbstract>>. Acesso em: 15 jul.2018.

HALDER, S.; GOYAT, M.S.; GHOSH, P.K. Morphological, structural, and thermophysical properties of zirconium dioxide–epoxy nanocomposites. **High Performance Polymers**, [S.I.], v.28, n. 6, p. 697 -708, 2015. DOI: 10.1177/0954008315595275. Disponível em:< <http://journals.sagepub.com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/pdf/10.1177/0954008315595275>>. Acesso: 05 abr.2018.

HAMED, I.; ÖZOGUL, F.; REGENSTEIN, J.M. Industrial applications of crustacean by-products (chitin, chitosan, and chitooligosaccharides): A review. **Trends in Food Science & Technology**, [S.I.], v.48, p.40-50, 2016. DOI: doi.org/10.1016/j.tifs.2015.11.007. Disponível em: <https://www.sciencedirect-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0924224415002721>>. Acesso : 23 mar. 2018.

HAN, Y.; ZHY, J. Surface Science Studies on the Zirconia-Based Model Catalysts. **Topics in Catalysis** , [S.I.], v. 56, p.1525 - 1541, 2013. DOI: 10.1007/s11244-013-0156-5. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/257669922\\_ChemInform\\_Abstract\\_Surface\\_Science\\_Studies\\_on\\_the\\_Zirconia-Based\\_Model\\_Catalysts](https://www.researchgate.net/publication/257669922_ChemInform_Abstract_Surface_Science_Studies_on_the_Zirconia-Based_Model_Catalysts)>. Acesso: 06 abr.20.

HONG, S.G.; HSU; H.W.; YE, M.T. Thermal properties and applications of low molecular weight polyhydroxybutyrate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S.I.], v. 11, n.2, p. 1243 - 1250. DOI: 10.1007/s10973-012-2503-3. Disponível em:< <https://link-springer-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/article/10.1007/s10973-012-2503-3#citeas>>. Acesso : 24 mar. 2018.

HONG, S.G.; LIN, Y.C; LIN, C,H.Improvement of the thermal stability of polyhydroxybutyrates by grafting with maleic anhydride by different methods: Differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, and gel permeation chromatography. **Journal of Applied polymer Science** , [S.l.], v.10, n.5, p.2718 - 2726, 2008. DOI: 10.1002/app.28782 . Disponível em: <<https://wiley.proxy.ufrj.br/doi/epdf/10.1002/app.28782>>. Acesso em: 31 mai. 2018.

HONG, G.S.; GAU, T.K.; HUANG, S.C. Enhancement of the crystallization and thermal stability of polyhydroxybutyrate by polymeric additives. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S.l.], v.103, n.3, p.967-975, 2011. DOI: 10.1007/s10973-010-1180-3. Disponível em: <<https://springer.proxy.ufrj.br/article/10.1007/s10973-010-1180-3>>. Acesso em: 06 abr.2018.

HOSHINA, H.; MORISAWA, Y.; MORISAWA, Y.; SATO, H.; KAMIYA, A.; NODA, I.; OZAKI, Y.; OTANI,C. Higher order conformation of poly(3-hydroxyalkanoates) studied by terahertz time-domain spectroscopy. **Applied Physics Letters**, [S.l.], v. 96, n 10, p. 101904, 2010. DOI: 10.1063/1.3358146. Disponível em: <<https://aip-scitation-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/abs/10.1063/1.3358146>>. Acesso em: 30 jun. 2018.

HU, Y.; ZHOU, S.; WU,L. Surface mechanical properties of transparent poly(methyl methacrylate)/ zirconia nanocomposites prepared by in situ bulk polymerization. **Polymer**, [S.l.], v.50, p.3609 - 3616, 2009. DOI:10.1016/j.polymer.2009.03.028. Disponível em:< <https://www-sciencedirect-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0032386109002146>>. Acesso: 03 abr. 2018.

HUANG, C.; TANG, Z.; ZHANG,Z. Differences between Zirconium Hydroxide (  $Zr(OH)_4 \cdot nH_2O$  ) and Hydrous Zirconia (  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  ). **Journal of the American Ceramic Society**, [S.l.], v.84, n.7, p.1637-1638, 2001. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00889.x. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00889.x>>. Acesso em: 28 nov.2017.

IULIANELLI, G.C.V.; DAVID G.S.; SANTOS T.N.; SEBASTIÃO P.J.O.; TAVARES, M.I.B. **Polymer Testing**, [S.l.], v. 65,p.156-162, 2018. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.11.018. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0142941817311868?via%3Dihub>>. Acesso em: 22 mar. 2018.

IWATA, T. Biodegradable and Bio-Based Polymers: Future Prospects of Eco-Friendly Plastics. **Angew and the Chemie International Edition**, [S.I.],v. 54, p. 2 - 8, 2015. DOI: 10.1002/anie.201410770. Disponível em:<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/anie.201410770>>. Acesso em: 28 dez. 2017.

JIRAGE, A.S.; BARAVKAR, V.S.;KATE, V.K.; PAYGHAN, S.; DISOUZA, I.J. Poly- $\beta$ -Hydroxybutyrate: Intriguing Biopolymer in Biomedical Applications and Pharma Formulation Trends. **International Journal of Pharmaceutical & Biological Archives**, [S.I.],v.4, n.6, p. 1107 -1118, 2013. Disponível em: <<https://ijpba.info/ijpba/index.php/ijpba/article/view/1184/0>>. Acesso em: 24 mar.2018.

FIGIORESE, M. L.; FREITAS, F.; PAIS, J.; RAMOS, A.M.; ARAGÃO, M.F.; REIS,M.A.M. Recovery of polyhydroxybutyrate (PHB) from *Cupriavidus necator* biomass by solvent extraction with 1,2-propylene carbonate. **Engineering in Life Science**, [S.I.],v.9, n.6, p. 454-461,2009. DOI: 10.1002/elsc.200900034. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/elsc.200900034>>. Acesso: 24 mar. 2018.

KABE, T.; TSUGE, T.; KASUYA,K.I.; TAKEMURA, A.; HIKIMA,T.; TAKATA,M.; IWATA, T. Physical and Structural Effects of Adding Ultrahigh-Molecular-Weight Poly[(R)-3-hydroxybutyrate] to Wild-Type Poly[(R)-3-hydroxybutyrate]. **Macromolecules**, [S.I.], v.45, p.1858-1865, 2012. DOI: 10.1021/ma202285c . Disponível em :<<https://pubs-acsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/abs/10.1021/ma202285c>>. Acesso em: 23 mar. 2018.

KAMBOJ, M. Degradation of Plastic for Clean Environment. **International Journal of Advanced Engineering and Applied Science** , [S.I.], v.5,n. 3 p 10-19, 2016. Disponível em: <<http://www.garph.co.uk/IJAREAS/Mar2016/2.pdf>>. Acesso em: 15 out.2018.

KANZIS, M.; VIDAL, A.D.; MVNAUGHTON, D.; LEND, B. Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy for monitoring and determining the degree of crystallisation of polyhydroxyalkanoates (PHAs). **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [S.I.], v. 388, n.5-6, p.1207-1213, 2007. DOI: 10.1007/s00216-007-1337-5. Disponível em: <<https://link-springer-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/article/10.1007/s00216-007-1337-5>>. Acesso em: 30 jun.2018.

KARUL, A.; TAN, K.T.; WHITE, C.C.; HUNSTON, D.L.; MARSHALL, S.; AKGUN, B.; SATIJA, S. K.; SOLES, C.L.; VOGT, B. D. Impact of polymer modulus/chain mobility on water accumulation at polymer/ metal oxide interfaces. **Polymer**, [S.l.], v.50, p.3234 - 3239, 2015. DOI:10.1016/j.polymer.2009.04.064. Disponível em: <<https://www-sciencedirect-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0032386109003309>>. Acesso: 03 marc. 2018.

KASSEM, M.; HAMAD, K. ; DERI, F. Thermoplastic Starch Blends: A Review of Recent Works. **Polymer Science**, [S.l.], v.54, n.22, p. 165 - 176, 2012. DOI: 10.1134/S0965545X1202006X. Disponível em: <<https://link-springer-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/article/10.1134/S0965545X1202006X>>. Acesso em: 17dez.2016.

KESHAVARZ, T.; ROY, I. Polyhydroxyalkanoates: bioplastics with a green agenda. **Current Opinion in Microbiology**, [S.l.], v. 13, n. 3, p. 321 - 326, 2010. DOI: 10.1016/j.mib.2010.02.006. Disponível em:< <https://www-sciencedirect-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S1369527410000275>>. Acesso : 17out. 2017.

KHOSRAVI-DARANI, K.; MOKHTARI, Z.B.; AMAI, T.; TANAKA, K. Microbial production of poly(hydroxybutyrate) from C1 carbon sources. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [S.l.], v.97, n.4, p.1407-1424. DOI: 10.1007/s00253-012-4649-0. Disponível : <<https://link-springer-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/article/10.1007/s00253-012-4649-0>>. Acesso: 24 marc.2018.

KOVAL'AKOVÁ, M.; FRICOVÁ, O.; HUTNÍKOVÁ, M.; HRONSKÚ, V.; OLCÁK, D. Dynamics of  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  Cross Polarization in Nuclear Magnetic Resonance of Poly(3-hydroxybutyrate). **Acta Physica Polonica A**, [S.l.], v.131, n.4, p. 1162 - 1164, 2017. Disponível em: <<http://przyrbwn.icm.edu.pl/APP/PDF/131/a131z4p181.pdf>>. Acesso: 05 abr. 2018.

KUMAR, R.; UPADHYAYA, P.; CHAND, N. Effect of Chemically Modified Nano Zirconia Addition on Properties of LLDPE/LDPE/PLA/MA-g-PE Bio-nanocomposite Blown Films for Packaging Applications International. **Journal of Chemical and Physical Sciences**, [S.l.], v.3, p.65 - 76, 2014. Disponível em: <<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.678.7413&rep=rep1&type=pdf>>. Acesso: 05 abr. 2018.

KYZAS, G.Z.; BIKIARIS, D.N. Recent Modifications of Chitosan for Adsorption Applications: A Critical and Systematic Review. **Marine Drugs**, [S.l.], v. 13, n.1, p.312-337. DOI: 10.3390/md13010312. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/1660-3397/13/1/312/htm>>. Acesso: 23 mar.2018.

LAN, C.H.; SUN, Y. M. Dispersion, crystallization behavior, and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate) nanocomposites with various silica nanoparticles: effect of surface modifiers. **Journal of Polymer Research**, [S.I.], v. 25, n. 121, p. 1-10, 2018. DOI: 10.1007/s10965-018-1515-5. Disponível em: <<https://springer.proxy.ufrj.br/article/10.1007/s10965-018-1515-5>>. Acesso em: 12 jun. 2018.

LAYCOCK, B.; HALLEY, P.; PRATT, S.; WERKER, A.; LANT, P. The chemomechanical properties of microbial polyhydroxyalkanoates. **Progress in Polymer Science**, [S.I.], v.38, n.3-4, p.536-583, 2013. DOI: doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.06.003. Disponível em: <<https://www-sciencedirect-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S007967001200072X>>. Acesso em: 23 març.2018.

LI, S.; ZHANG, C.; HUANG, Z.; WU, G.; GONG, J. A Ni@ZrO<sub>2</sub> nanocomposite for ethanol steam reforming: enhanced stability *via* strong metal-oxide interaction. **Chemical Communications**, [S.I.], v. 49, p. 4226 - 4228, 2013. DOI: 10.1039/C2CC37109J. Disponível em: <<http://pubs-rsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/-/content/articlehtml/2013/cc/c2cc37109j>>. Acesso: 23 mai. 2018.

LI, Z.; YANG, J.; LOH, X.J. Polyhydroxyalkanoates: opening doors for a sustainable future. **NPG Asia Materials**, [S.I.], v.8, p. 265, 2016. DOI: 10.1038/am.2016.48. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/am201648>>. Acesso: 22 març.2018.

LIM, J.S.; NODA, I.; IM, S.S. Effect of hydrogen bonding on the crystallization behavior of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)/silica hybrid composites. **Polymer**, [S.I.], v. 48, n.9, p. 2745 -2754, 2007. DOI: 10.1016/j.polymer.2007.03.034. Disponível em: <<https://www-sciencedirect-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0032386107002686?via%3Dihub>>. Acesso em: 30 jun. 2018.

LÜ, C.; YANG, B. High refractive index organic-inorganic nanocomposites: designs, synthesis and application. **Journal of Materials Chemistry**, [S.I.], v.19, p. 2884 -2901, 2009. DOI: 10.1039/B816254A. Disponível em: <<http://pubs-rsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/en/content/articlehtml/2009/jm/b816254a>>. Acesso: 23 mai. 2018.

LUO, X.; WANG, C.; WANG, L.; DENG, F.; LUO, S.; TU, X.; AU, C. Nanocomposites of graphene oxide-hydrated zirconium oxide for simultaneous removal of As(III) and As(V) from water. **Chemical Engineering Journal**, [S.I.], v. 220, p. 98-106, 2013. DOI: 10.1016/j.cej.2013.01.017. Disponível em: <<https://www-sciencedirect-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S1385894713000570>>. Acesso: 23 mai. 2018.

MADHUSUDHANA, H.C.; SHOBHADEVI, S.N.; NAGABHUSHANA, B.M.; CHALUVARAJU, B.V.; MURUGENDRAPPA, M.V.; KRISHNA, H.R.; NAGABHUSHANA, H.; RADEEP, N.R. Effect of fuels on conductivity, dielectric and humidity sensing properties of ZrO<sub>2</sub> nanocrystals prepared by low temperature solution combustion method. **Journal of Asian Ceramic Societies**, [S.I.], v.4, p. 309 -318, 2016. DOI: 10.1016/j.jascer.2016.05.009. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1016/j.jascer.2016.05.009>>. Acesso em: 17 jul.2018.

MALLAKPOUR, S.; MADANI, M.A review of current coupling agents for modification of metal oxide nanoparticles. **Progress in Organic Coatings**, [S.I.], v. 86, p. 194 - 207, 2015. DOI: doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.05.023. Disponível em: <<https://www-sciencedirect-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0300944015001678>>. Acesso: 03 abr.2018.

MAMMERI, F.; BOURHIS, E.; ROZES, L.; SAANCHEZ, C. Mechanical properties of hybrid organic–inorganic materials. **Journal of Materials Chemistry**, [S.I.], v.15, p.3787 -3811. DOI: 10.1039/B507309J. Disponível em: <<http://pubs-rsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/en/content/articlepdf/2005/jm/b507309j>>. Acesso: 23 mai. 2018.

MASMOUDI, F.; BESSADOK, A.; DAMMAK, M.; JAZIRI, M.; AMMA, E. Biodegradable packaging materials conception bases on starch and polylactic acid (PLA) reinforced with cellulose. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.I.], v.23, n.20, p. 20904 -20914, 2016. DOI: 10.1007/s11356-016-7276-y. Disponível em: <<https://link-springer-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/article/10.1007/s11356-016-7276-y>>. Acesso em 05 fev.2018.

MENSITIERI, G.; DI MAIO, E.; BUONOCORE, G.G.; NEDI, I., OLIVIERO, M.; SANSONE L.; LANNACE, S. Processing and shelf life issues of select food packaging materials from renewable resources. **Trends in Food Science & Technology**, [S.I.], v. 22, p. 72 - 80, 2011. DOI: 10.1016/j.tifs.2010.10.001. Disponível em: <<https://www-sciencedirect-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0924224410002190>>. Acesso em: 15 dez.2016.

MIRANDA, K. A.G.; RIVAS, B.L.; PÉREZ, M.A. Poly(3-hydroxybutyrate)–thermoplastic starch–organoclay bionanocomposites: Surface properties. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.I.], v.134, n.34, p. 45217 (1-8), 2017. DOI:10.1002/app.45217. Disponível em: <<https://wiley.proxy.ufrj.br/doi/epdf/10.1002/app.45217>>. Acesso: 29 mai. 2018.

MOHAMAD HAAFIZ, M.K.; HASSAN, A.; ZAKARIA, Z.; INUWA, I.M.; ISLAM, M.S.; JAWAID, M. Properties of polylactic acid composites reinforced with oil palm biomass microcrystalline cellulose. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v.98, n.1, p.139 - 145, 2013. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.05.069 Disponível em: <<https://www-sciencedirect-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0144861713005444>>. Acesso em: 22 mar. 2018.

MONTEIRO, M.S.S.B.; NETO, R.P.C.; SANTOS, I.C.S.; SILVA, E.O.; TAVARES, M.I.B. Inorganic-organic hybrids based on poly ( $\epsilon$ -Caprolactone) and silica oxide and characterization by relaxometry applying glow-field NMR. **Materials Research**, [S.l.], v.15, n.6, p.XXX, 2012. DOI: 10.1590/S1516-14392012005000121. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1516-14392012000600002&script=sci\\_arttext&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1516-14392012000600002&script=sci_arttext&tlng=pt)>. Acesso em: 02 jun. 2018.

MOTA, R. A.G.; SILVA, O.E.; MENEZES, L.R. Effect of the Addition of Metal Oxide Nanoparticles on the Physical, Chemical and Thermal Properties of PVA Based Nanocomposites. **Materials Sciences and Applications**, [S.l.], v.9, p.473 -488, 2018. DOI: 10.4236/msa.2018.95033. Disponível em: <<http://www.scirp.org/journal/PaperInformation.aspx?paperID=84702>>. Acesso em: 02 jun. 2018.

MOTTIN, A.C. **Desenvolvimento e aplicação de sistemas para liberação prolongada de fertilizantes obtidos com nanofibras de poli(3-hidroxi-butirato) (PHB) incorporadas com hidrogéis**. 2016. 128 f. Tese (doutorado). Programa de Pós Graduação da Rede Temática em Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais, 2016. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/7130>>. Acesso em : 26 mai.2018.

MULLER, J.; MARTÍNEZ, C.G.; CHIRALT, A. Combination of Poly(lactic) Acid and Starch for Biodegradable Food Packaging. **Materials**, [S.l.], v.10, n.8, p.952. DOI: 10.3390/ma10080952. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/1996-1944/10/8/952/htm>>. Acesso: 23 mai. 2018.

NAGARAJAN, V.; MOHANTY, A. K.; MISRA, M. Perspective on Polylactic Acid (PLA) based Sustainable Materials for Durable Applications: Focus on Toughness and Heat Resistance. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [S.l.], v.4, p. 2899 - 2916, 2016. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00321. Disponível em: <<https://pubs-acsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/pdf/10.1021/acssuschemeng.6b00321>>. Acesso em: 22 mar. 2018.

NYGAARD, N. J.; STRAND, S.P.; VARUM, K.M.; DRAGET, K.I.; NORDGARD, C.T.; Chitosan: Gels and Interfacial Properties. **Polymers**, [S.l.], v.7, n.3, p 552 - 579, 2015. DOI: 10.3390/polym7030552. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2073-4360/7/3/552/html>>. Acesso em: 25 abr.2018.

OTHMAN, S.H. Bio-nanocomposite Materials for Food Packaging Applications: Types of Biopolymer and Nano-sized Filler. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, [S.l.],v. 2, p. 296 - 303, 2014. DOI: 10.1016/j.aaspro.2014.11.042. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S2210784314000436>>. Acesso em: 12 out. 2016.

OTSUKA, T.; CHUJO, Y. Poly(methyl methacrylate) (PMMA)-based hybrid materials with reactive zirconium oxide nanocrystals. **Polymer Journal**, [S.l.],v. 42, p.58-65, 2010. DOI: 10.1038/pj.2009.309. Disponível em: <<https://www-nature.ez29.capes.proxy.ufrj.br/articles/pj2009309>>. Acesso : 25 mar.2017.

PADOVANI, D.S.S.; PONTES, D.S.L.; DALMASCHIO, C.J.; PONTES, F.M.; LONGO, E. Facile synthesis and characterization of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by the AOP/hydrothermal route. **Royal Society of chemistry**, [S.l.], v.4, p.38484 - 38490,2014. DOI: 10.1039/c4ra04861j. Disponível em: < <http://pubs-rsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/en/Content/ArticleLanding/2014/RA/C4RA04861J#!divAbstract>>. Acesso em: 15 jul. 2018.

PAN, Y.; FARAHANI - FARMAHINI M.; O'HEARN P.; XIAO H.; OCAMPO, H. An overview of bio-based polymers for packaging materials. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, [S.l.], v.1, N.3, p.106.113, 2016. Disponível em: <<http://www.bioresources-bioproducts.com/index.php/bb/article/view/49/34>>. Acesso em: 16 jan.2018.

PANDEY, S.; MISHRA, S.B. Sol-gel derived organic-inorganic hybrid materials: synthesis, characterizations and applications. **Journal of Sol-Gel Science and Technology** , [S.l.],v.59, n.1, p.73 - 94, 2011. DOI: 10.1007/s10971-011-2465-0. Disponível em: <<https://link-springer-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/article/10.1007/s10971-011-2465-0>>. Acesso : 27 marc. 2018.

PAWAR,P.A.; PURWAR, A.H. Biodegradable polymers in food packaging. **American Journal of engineering research (AJER)** , [S.l.], v.2, n.5, p.151-164, 2013. Disponível em: <[http://www.ajer.org/papers/v2\(5\)/U0251510164.pdf](http://www.ajer.org/papers/v2(5)/U0251510164.pdf)>. Acesso em: 10 dez.2017.



PEELMAN, N.; RAGAERT, P., MEULENAER, B., ADONS, D., PEETERS, R., CARDON, L., VAN IMPE, F., DEVLIEGHIERE, F. Application of bioplastics for food packaging. **Trends in Food Science & Technology**, [S.l.], v.32, n.2, p. 128-141, 2013. DOI: 10.1016/j.tifs.2013.06.003. Disponível em: <[https://www.sciencedirect-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0924224413001167](https://www.sciencedirect.com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0924224413001167)>. Acesso em: 21 mar. 2018.

PEÑA, C.; CASTILLO, T.; GARCÍA, A.; SEGURA, D. Biotechnological strategies to improve production of microbial poly-(3-hydroxybutyrate): a review of recent research work. **Microbial Biotechnology**, [S.l.], v.7, n.4, p.278 - 293. DOI:10.1111/1751-7915.12129. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/1751-7915.12129>>. Acesso: 24 mar. 2018.

PUKANSKY, B.; IMRE, B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. **European Polymer Journal**, [S.l.], n.49, p.1215 - 1233, 2013. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2013.01.019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0014305713000372>>. Acesso em: 17 dez. 2016.

RAZA, A.Z.; RIAZ, S.; BANAT, I., M. Polyhydroxyalkanoates: Properties and chemical modification approaches for their functionalization. **Biotechnology Progress**, [S.l.], v.34, n. 1, p.29-41, 2018. DOI: 10.1002/btpr.2565. Disponível em: <<https://wiley.proxy.ufrj.br/doi/10.1002/btpr.2565>>. Acesso: 28 mai.2018.

REALINI, C.E.; MARCOS, B. Active and intelligent packaging systems for a modern society. **Meat Science**, [S.l.], v.98, p.404 -419, 2014. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.meatsci.2014.06.031. Disponível em: <<https://www-sciencedirect-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0309174014001995>>. Acesso em : 17 dez. 2017.

REBELO, R.; FERNANDES, M.; FANGUEIRO, R. Biopolymers in Medical Implants: A Brief Review. **Procedia Engineering**, [S.l.], v.200, p.236 - 246, 2017. DOI:10.1016/j.proeng.2017.07.034. Disponível em: <[www-sciencedirect-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S1877705817328679](http://www-sciencedirect-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S1877705817328679)>. Acesso em: 05 mar. 2018.

SAINI, P.; ARORA, M.; RAVI KUMAR, M.N.V. Poly(lactic acid) blends in biomedical applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**, [S.l.], v.107, p.47-59, 2016. DOI:10.1016/j.addr.2016.06.014. Disponível em: <<https://www-sciencedirect-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0169409X16302071>>. Acesso em: 22 mar. 2018.

SAMIEY, B.; CHENG, C.H.; WU, J., Organic-Inorganic Hybrid Polymers as Adsorbents for Removal of Heavy Metal Ions from Solutions: A Review. **Materials**, [S.I.],v.7, n.2, p.673 - 726, 2014. DOI: 10.3390/ma7020673. Disponível em:< <http://www.mdpi.com/1996-1944/7/2/673/htm>>. Acesso : 27 marc.2018.

SANCHEZ, C.; JULIÁN, B.; BELLEVILLE, P.; POPALL, M. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, [S.I.],v.15, p.3559-3592, 2005. DOI: 10.1039/b509097k. Disponível em: <<http://pubs-rsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/en/content/articlepdf/2005/jm/b509097k>>. Acesso: 23 mai. 2018.

SANCHEZ,C.; LEBEAU, B.;CHAPUT, F.; BOILOT,J.P. Optical Properties of Functional Hybrid Organic–Inorganic Nanocomposites. **AdvancedMaterials**, [S.I.],v.5, n.23, p.1969 - 1994, 2003. DOI: 10.1002/adma.200300389. Disponível em: <<https://onlinelibrary-wiley.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/abs/10.1002/adma.200300389>>. Acesso: 23 mai.2018.

SÁNCHEZ-SAFONT, E., L.; ALDUREID, A.; LAGARÓN, M.J.; PÉREZ, G.J.; CABEDO,L.Biocomposites of different lignocellulosic wastes for sustainable food packaging applications. **Composites Part B: Engineering** , [S.I.], v. 15, p. 215-225, 2018. DOI:10.1016/j.compositesb.2018.03.037. Disponível em: <<https://www-sciencedirect-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science>>. Acesso: 28 mai. 2018.

SCARFATO, P.; DI MAIO,L.; INCARNATO, L. Recent advances and migration issues in biodegradable polymers from renewable sources for food packaging. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.I.],v.132, n.48, p.42597, 2015. DOI: doi.org/10.1002/app.42597. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ap>>. Acesso em 18 jan.2018.

SANTOS, A.F.; IULIANELLI, G.C.V.; TAVARES, M.I.B. .Development and Properties Evaluation of Bio-Based PLA/ PLGA Blend Films Reinforced with Microcrystalline Cellulose and Organophilic Silica. **Polymer Engineering and Science**, [S.I.],v. 57, n.4, p. 464-472, 2016. DOI: 10.1002/pen.24447. Disponível em: <<https://onlinelibrary-wiley.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/full/10.1002/pen.24447>>. Acesso em: 21 mar.2017.

SATO, M.; KHASANAH, REDDY K.R.; TAKAHASHI, I.; OZAKI, Y. Intermolecular hydrogen bondings in the poly(3-hydroxybutyrate) and chitin blends: Their effects on the crystallization behavior and crystal structure of poly(3-hydroxybutyrate). **Polymer**, [S.I.], n. 75, p.141-150, 2015. DOI: 10.1016/j.polymer.2015.08.011. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0032386115301506?via%3Dihub#!>>. Acesso: 23 mai.2018.

SHARMA, M.; DHINGRA, H.K. Poly- $\beta$ -hydroxybutyrate: A Biodegradable Polyester, Biosynthesis and Biodegradation. **British Microbiology Research Journal**, [S.I.], v.14, n.3, p.1-11. Disponível em: <[sciencedomain.org/announcement/journal-repository-jr-permanent-digital-archiving-of-sdi-journals](http://sciencedomain.org/announcement/journal-repository-jr-permanent-digital-archiving-of-sdi-journals)>. Acesso: 24 mar. 2018.

SILVA, I.D.S.; JAQUES, N.G.; NETO, M.C.B.; AGRAWAL, P.; RIES, A., WELLEN, R.M.R.; CANEDO, E.L. Melting and crystallization of PHB/ZnO compounds. Effect of heating and cooling cycles on phase transition. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S.I.], v.32, n.1, -. 571 -580, 2018. DOI:10.1007/s10973-017-6749-7. Disponível em: <<https://link-springer-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/article/10.1007/s10973-017-6749-7#SupplementaryMaterial>>. Acesso em : 29 mai.2018.

SILVA, M.B.R. **Preparação e Caracterização de Nanocompósitos à Base de Poli(3-hidroxitirato)**. 2011. 55 f. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: <<http://objdig.ufrj.br/64/teses/755096.pdf>>. Acesso em: 26 abr.2018.

SILVA, M.B.R.; TAVARES, M.I.B.; JUNIOR, A.W.M.J.; NETO, R.P.C. Evaluation of Intermolecular Interactions in the PHB/ZnO Nanostructured Materials. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**. [S.I.], v. 16, p. 7606 -7010, 2016. DOI: 10.1166/jnn.2016.11760. Disponível em: <<http://www.ingentaconnect.com/contentone/asp/jnn/2016/00000016/00000007/art00141>>. Acesso em: 02 jun.2018.

SILVEMAN, T.; NAFFKAH, M.; MARCO, C.; ELLIS, G. Morphology and thermal properties of biodegradable poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)/tungsten disulphide inorganic nanotube nanocomposites. **Materials Chemistry and Physics**, [S.I.], v.170, p. 145 -143, 2016. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.12.032 Disponível em: <[www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058415305071](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058415305071)>. Acesso em: 12 jan.2018.

SINGH, R., V. Polyhydroxybutyrate (PHB): Biodegradable, Bioplastics Produced by Microorganisms. **International Journal of Pharmaceutical Research**, [S.I.],v.7, n.2, p.17 - 23, 2015. Disponível em :<[http://www.academia.edu/24346438/Polyhydroxybutyrate\\_PHB\\_Biodegradable\\_Bioplastics\\_Produced\\_by\\_Microorganisms](http://www.academia.edu/24346438/Polyhydroxybutyrate_PHB_Biodegradable_Bioplastics_Produced_by_Microorganisms)>. Acesso: 13 jun.2017.

SOMAVILLA, L.M. **Zircônia hidratada nanocristalina obtida a partir do tungstato de zircônio**. 2013. 90 f. Tese (doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.Porto Alegre, 2013.Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/96984>. Acesso em: mai.2017.

SONG ,X.; LIU,F.; WANG,H.;YU,S.;LIU,S. Methanolysis of microbial polyesterpoly (3-hydroxybutyrate) catalyzed by Brønsted-Lewis acidic ionic liquids as a new method towards sustainable development. **Polymer Degradation and Stability**. [S.I.], v. 147, p. 215 - 221, 2018. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2017.12.009. Disponível em:<[http://www-periodicos-capes-gov-br.ez29.capes.proxy.ufrj.br/index.php?option=com\\_pmetabusca&mn=88&smn=88&type=m&metalib=aHR0cHM6Ly9ybnAtcHJpbW8uaG9zdGVkLmV4bGlicmlzZ3JvdXAuY29tL3ByaW1vX2xpYnJhcnkvbnGlid2ViL2FjdGlvb3ZWFyY2guZG8/dmlkPUNBUEV TX1Yx&Itemid=124](http://www-periodicos-capes-gov-br.ez29.capes.proxy.ufrj.br/index.php?option=com_pmetabusca&mn=88&smn=88&type=m&metalib=aHR0cHM6Ly9ybnAtcHJpbW8uaG9zdGVkLmV4bGlicmlzZ3JvdXAuY29tL3ByaW1vX2xpYnJhcnkvbnGlid2ViL2FjdGlvb3ZWFyY2guZG8/dmlkPUNBUEV TX1Yx&Itemid=124)>. Acesso em: 25 jan.2018.

SOROUR, M.A.; ABDU, E. S. Preparation and characterization of starch/carrageenan edible films. **International Food Research Journal**, [S.I.],v. 21, n.1, p.189 -193, 2014. Disponível em: <[http://ifrrj.upm.edu.my/21%20\(01\)%202014/27%20IFRJ%2021%20\(01\)%202014%20Manal%20348.pdf](http://ifrrj.upm.edu.my/21%20(01)%202014/27%20IFRJ%2021%20(01)%202014%20Manal%20348.pdf)>. Acesso em: 15 dez. 2016.

SOUZA, V.G.L.; FERNANDO, A. L. Nanoparticles in food packaging: Biodegradability and potential migration to food—A review. **Food Packaging and Shelf Life**, [S.I.], v.8, p.63 - 70, 2017. DOI: 10.1016/j.fpsl.2016.04.001. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221428941630028X>>. Acesso em: 20 mar. 2018.

SWAIN, S.K.; PRUSTY, G.; JENA, I. Conductive, Gas Barrier, and Thermal Resistant Behavior of Poly (methyl methacrylate) Composite by Dispersion of ZrO<sub>2</sub> Nanoparticles. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, [S.I.], v.62, p.733 -736, 2013. DOI: [org/10.1080/00914037.2013.769234](https://doi.org/10.1080/00914037.2013.769234). Disponível em: <<https://tef.proxy.ufrj.br/doi/full/10.1080/00914037.2013.769234>>. Acesso: 23 nov. 2017.

TĂNASE, E.; POPA, M.E.; RĂPA, M.; POPA, O. PHB/Cellulose fibers based materials: physical, mechanical and barrier properties. **Agriculture and Agricultural Science Procedia** , [S.l.], n. 6, p. 608 - 615, 2015. DOI: 10.1016/j.aaspro.2015.08.099. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2210784315002326>>. Acesso em: 01 jun.2018.

TAVARES, M.I.B.; CAVALCANTE, M.P.; TOLEDO, A.L.; RODRIGUES, E.J.; NETO, R.P. Correlation between traditional techniques and TD-NMR to determine the morphology of PHB/PCL blends. **Polymer Testing**, [S.l.], v. 58, p.159-165, 2017. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2016.11.036. Disponível: <<https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0142941816311011?via%3Dihub>>. Acesso: 06 mar.2017.

URTUVIA, V.; VILLEGAS, M.; GONZÁLEZ, M.; SEEGER, M. Bacterial production of the biodegradable plastics polyhydroxyalkanoates. **International Journal of Biological Macromolecules** , [S.l.], v.70, p. 208 - 213,2014. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2014.06.001. Disponível em: <<https://www-sciencedirect-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0141813014003845>>. Acesso: 20 mar.2018.

WANG, B.; LI, J.; ZHANG, J.; LI, H.; CHEN, P.; GU, Q.; WANG, Z. Thermo-mechanical properties of the composite made of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and acetylated chitin nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v.95, n. 1, p. 100 -106, 2013. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.02.055. Disponível em: <<https://www-sciencedirect-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0144861713001951?via%3Dihub>>. Acesso em: 31 mai. 2018.

WHAN RHIM, J.; MAN PARK, H.; SIK HA, C. Bio-nanocomposites for food packaging applications. **Progress in Polymer Science**, [S.l.], v.28, n. 10 -11, p.1629-1652, 2013. Disponível em: <<https://www-sciencedirect-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S007967001300049X>>. Acesso em: 17 jan. 2018.

WANG, H.; XU, P.; ZHONG, W.; SHEN, L.; DU, Q. Transparent poly(methyl methacrylate)/silica/zirconia nanocomposites with excellent thermal stabilities. **Polymer Degradation and Stability**, [S.l.], v. 87, p.319 - 327, 2005 . DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.08.015. Disponível em: <<https://www-sciencedirect-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S014139100400309X>>. Acesso: 06 abr.2018.

WELLEN, R.M.R.; RABELLO, M.; FECHINE, J.M.; CANEDO, E.L. The melting behaviour of poly(3-hydroxybutyrate) by DSC. Reproducibility study. **Polymer Testing**, [S.I.], v, 32, n. 2, p.215-220, 2103. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2012.11.001. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0142941812002176>>. Acesso: 29 mai.2018.

XIANG, H.;LI,L.;WANG, S.; WANG, R.; CHENG, Y.; ZHOU, Z.; ZHU,M. Natural polyphenol tannic acid reinforced poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) composite films with enhanced tensile strength and fracture toughness. **Polymer Composites**, [S.I.],v. 36, n. 12, p. 2302-2308, 2015. DOI: 10.1002/pc.23143. Disponível em<<https://onlinelibrary-wiley.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/full/10.1002/pc.23143>>. Acesso em: 31 mai. 2018.

YEO, J.C.C.; MUIRURI, K.; THITSARTARN, W.; LI., ZIBIAO; HE, C. Recent advances in the development of biodegradable PHB-based toughening materials: Approaches, advantages and applications. **Materials Science and Engineering:C**, [S.I.],sn. 2017, DOI: 10.1016/j.msec.2017.11.006. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0928493117333246?via%3Dihub>>. Acesso em: 01 jun. 2018.

YEO, Y.S.; TAN, W.L.; BAKAR, A.M.; ISMAIL, J. Silver sulfide/poly(3-hydroxybutyrate) nanocomposites: Thermal stability and kinetic analysis of thermal degradation. **Polymer Degradation and Stability**, [S.I.],v.95, n.8, p 1299-1304, 2010. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.025. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0141391010000960?via%3Dihub>>. Acesso em: 01 jun.2018.

ZHIJIANG, C.; YI,X.; HAIZHENG,Y.; JIA, J.; LIU, Y.Poly (hydroxybutyrate)/cellulose acetate blend nanofiber scaffolds: Preparation, characterization and cytocompatibility. **Materials Science and Engineering**, [S.I.], v.58, p.757-767, 2016. DOI:10.1016/j.msec.2015.09.048. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S092849311530374X?via%3Dihub>>. Acesso: 05 jun.2018.

## APÊNDICE A - TRABALHOS APRESENTADOS EM SEMINÁRIOS E CONGRESSOS

SILVA, D.C.P.; TAVARES, M.I.B.; MENEZES, L.R.; SILVA, P.S.R.C. Avaliação da conformação estrutural e estabilidade térmica de sistemas de PHB e compostos a base de Zircônio. In: 10ª Semana de Nanotecnologia, 2017, Rio de Janeiro, RJ. Pôster. <http://www.ima.ufrj.br/noticias/anais-da-10a-semana-de-nanotecnologia-2017/>

SILVA, D.C.P.; TAVARES, M.I.B.; MENEZES, L.R.; SILVA, P.S.R.C. Influence of Zirconia Structures on Thermal Properties and Molecular Dynamics of PHB. In: XVI Brazilian MRS meeting (SBPMat), 2017, Gramado, RS. Pôster. <http://https://www.sbpmat.org.br/16encontro/anais/pdfs/plenary/BP24.pdf>

SILVA, D.C.P.; TAVARES, M.I.B.; MENEZES, L.R.; SILVA, P.S.R.C. Sistemas Híbridos de PHB e Compostos de Zircônio visando Aplicação Embalagens. In: 14º Congresso Brasileiro de Polímeros ( CBPol), 2017, Águas de Lindóia, SP. Pôster. <http://www.cbpol.com.br/anais/2017/pdfs/plenary/08-111.pdf>

SILVA, D.C.P.; TAVARES, M.I.B.; MENEZES, L.R.; SILVA, P.S.R.C. Análise do Efeito de Compostos de Zircônio na Estabilidade Térmica do PHB para futuras Aplicações em Embalagens. In: IX Encontro Técnico de Materiais e Química (9º ETMQ), 2018, Rio de Janeiro, RJ. Pôster. <http://https://www.marinha.mil.br/ipqm/sites/www.marinha.mil.br/ipqm/files/etmq/27.pdf>

SILVA, D.C.P.; TAVARES, M.I.B.; MENEZES, L.R.; SILVA, P.S.R.C. Análise Térmica e Calorimétrica do Poli(3-hidroxiбутирато) (PHB) de Compostos a Base de Zircônio. In: XI Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimétrica (ABRATEC), 2018, Rio de Janeiro, RJ. Oral. <http://www.even3.com.br/anais/xicbratec>