

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO HIDROLÍTICA DE BLENDA PHB/PEG ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Isaías Damasceno da Conceição, isax12@hotmail.com¹
Raquel do Nascimento Silva, raquel.quimufpi@hotmail.com¹
Thainá Araújo de Oliveira, thaina-psique@hotmail.com¹
Tatianny Soares Alves, tsaeng3@yahoo.com.br²
Renata Barbosa, rrenatabarbosa@yahoo.com²

¹Universidade Federal do Piauí (UFPI), Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Campus Universitário Ministro Petrônio Portella, S/N, Ininga, Teresina, Piauí, Brasil, 64049-550.

²Universidade Federal do Piauí (UFPI), Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Campus Universitário Ministro Petrônio Portella, S/N, Ininga, Teresina, Piauí, Brasil, 64049-550.

Resumo: O polihidroxibutirato (PHB) é um polímero termoplástico, biodegradável, biocompatível e hidrofóbico. Diversos estudos sobre a biodegradação *in vitro* desse polímero vêm sendo realizados, tendo em vista que é cada vez mais ampla sua aplicação em áreas biomédicas. O presente estudo teve como objetivo a preparação de blendas poliméricas de PHB e polietilenoglicol (PEG) por intercalação por solução na forma de filmes. As blendas foram preparadas nas composições 95/5 e 90/10 (PHB/PEG). O teste de degradação foi realizado segundo a norma ASTM F1635-11 e as propriedades dos filmes foram avaliadas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e foi calculado o índice de carbonila dos sistemas. Os resultados mostraram que a degradação do PHB puro ocorreu nas regiões amorfas e a presença do PEG afetou a degradação nas regiões amorfas e cristalinas do polímero. Assim, o plastificante alterou a regularidade da cadeia do PHB, o que influenciou a degradação hidrolítica do PHB, pois possivelmente, tornou o material hidrofílico, permitindo assim, a penetração de água na cadeia polimérica. Desta forma, o polímero pode adquirir características desejadas para sua possível aplicação em biomateriais.

Palavras-chave: polihidroxibutirato, degradação hidrolítica, blendas, biodegradação.

1. INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos são utilizados em diversas áreas da sociedade e têm sido amplamente aplicados na área biomédica. Embora seja mais fácil usar polímeros sintéticos no campo biomédico, polímeros naturais também vêm sendo utilizados devido à sua biocompatibilidade e biodegradabilidade. Entre os polímeros biodegradáveis, destaca-se o PHB, pois tem a vantagem de não exigir remoção cirúrgica após o uso e pode ser empregado na confecção de cápsulas para liberação controlada de fármacos (De Paula, Mano e Pereira, 2011; Rhim, Park e Ha, 2013 e Sionkowska, 2011).

O PHB é um termoplástico produzido naturalmente por bactérias a partir de fontes renováveis, possui biocompatibilidade e elevada cristalinidade (E Silva *et al.*, 2013). Algumas modificações vêm sendo feitas durante o processamento, como a adição de plastificantes para obtenção de blendas (Pan e Chen, 2007 e Sionkowska, 2011). Neste trabalho, foi utilizado o PEG como plastificante, pois é um poliéster flexível e biocompatível, amplamente utilizado para modificar polímeros hidrofóbicos e formar copolímeros de blocos anfífilos (Cao e Jiang, 2012). Os polímeros biocompatíveis podem sofrer degradação hidrolítica cujos produtos da degradação são facilmente eliminados ou reabsorvidos pelo organismo pela ação dos fluidos corpóreos.

Alguns fatores que podem causar a degradação de um polímero podem estar relacionados com as condições de processamento e com a estrutura química que influenciam tanto a velocidade de degradação como na morfologia e cristalinidade (De Paula, Mano e Pereira, 2011 e Vanin *et al.*, 2004). O teste de degradação hidrolítica *in vitro* avalia o comportamento de biomateriais, no qual o principal mecanismo de degradação química no corpo é por hidrólise (Jo *et al.*, 2007).

Durante a biodegradação, a cristalinidade aumenta devido ao desaparecimento das porções amorfas do polímero que são degradadas antes das regiões cristalinas (Chandra e Rustgi, 1998). O índice de carbonila avalia a degradação do polímero e pode ser quantificada por meio de FTIR para determinar a fase amorfa e cristalina, assim, a degradação é

calculada pela redução do valor do índice nas bandas de carbonila obtidas do polímero (De Faria e Martins-Franchetti, 2010; Yousif, Salimon e Salih, 2012).

Este trabalho teve como objetivo preparar filmes de PHB puro e de blendas (PHB/PEG) em diferentes composições através do método intercalação por solução. Em seguida, os sistemas foram avaliados por meio da degradação hidrolítica e as suas propriedades foram analisadas por FTIR, no qual foi calculado o índice de carbonila presente.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

O PHB utilizado como matriz polimérica foi produzido e cedido pela PHB Industrial S/A (Serrana, SP). O Polietilenoglicol (PEG) 1500 P.A., utilizado como plastificante, e o clorofórmio P. A., utilizado como solvente orgânico, foram adquiridos pela Synth Ltda.

2.2 Método de Intercalação por Solução

Para a preparação dos filmes pelo método de intercalação da solução, o PHB foi previamente peneirado e seco em estufa a 60 °C durante 24 horas. Em seguida, dissolveu-se PHB em clorofórmio sob agitação mecânica por 3 horas. Após 24 horas de repouso, a solução foi aquecida a 80 °C durante 3 horas. Para a formação dos filmes de blendas foram adicionados 5 e 10% de PEG (BD-95%, BD-90%), respectivamente. As soluções obtidas foram vertidas em placas de mármore e, em seguida, os filmes foram removidos.

Os testes de degradação hidrolítica de filmes PHB puro e das blendas foram realizados de acordo com a norma ASTM F1635-11 (2010) controlando o pH e a temperatura do sistema. O teste foi realizado durante 6 semanas. A degradação hidrolítica das amostras foi realizada em tampão fosfato salino (pH $7,4 \pm 0,2$). O teste foi realizado em triplicata e os filmes foram embalados em tubos de ensaio com 10 ml de solução de PBS e mantidos em banho-maria a 37 °C (± 5). Os filmes foram removidos do ambiente controlado, em diferentes intervalos de tempo (antes da degradação, 2ª e 6ª semanas) e depois secos em estufa a 60 °C.

2.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os sistemas foram caracterizados por FTIR, antes e após o teste de degradação hidrolítica, as análises FTIR foram realizadas em um espectrômetro modelo SHIMADZU IRAffinity-1 com uma varredura de 4000 a 450 cm^{-1} . Para os espectros obtidos, foi aplicado um tratamento matemático conhecido por deconvolução no software Origem 8.0, na função Lorentziana aplicada especificamente às bandas de carbonila (C=O) em (1722 e 1751 cm^{-1}). Assim, o teor de carbonila foi obtido pela razão entre a área do pico da carbonila e a área do pico da banda de referência (CH_3). O cálculo foi realizado considerando as amostras antes e após as retiradas referentes às 2ª e 6ª semana.

3. RESULTADO E DISCUSSÃO

Por meio dos espectros dos filmes antes e após o teste de degradação hidrolítica, foram calculados os índices de carbonila do polímero PHB puro e das blendas com intuito de analisar as mudanças estruturais. Foram observadas alterações como aumento e diminuição da intensidade das bandas de C=O, considerando as retiradas referentes aos filmes antes do teste e à 2ª e 6ª semana. A Figura 1 apresenta os espectros de FTIR para a banda da carbonila após o tratamento matemático de PHB puro na faixa de 1800 a 1650 cm^{-1} antes e depois da degradação hidrolítica e a Tabela 1 apresenta os índices de carbonila para o PHB puro obtidos para as regiões amorfas e cristalinas antes e depois da degradação hidrolítica.

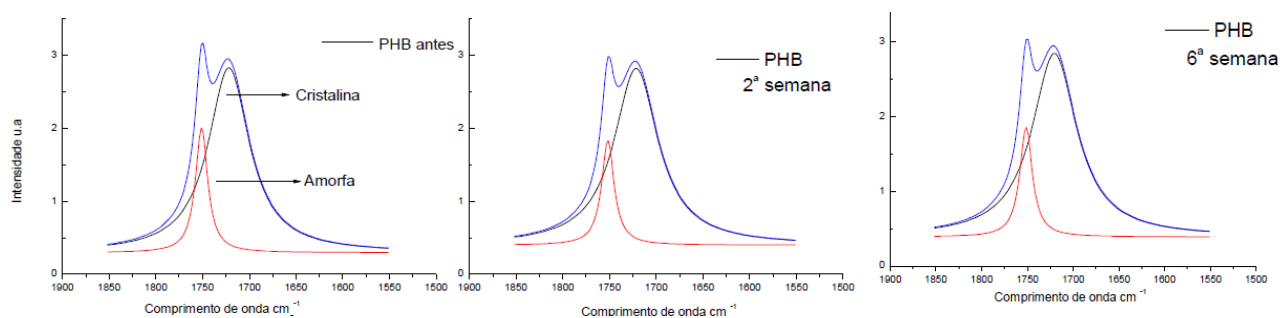


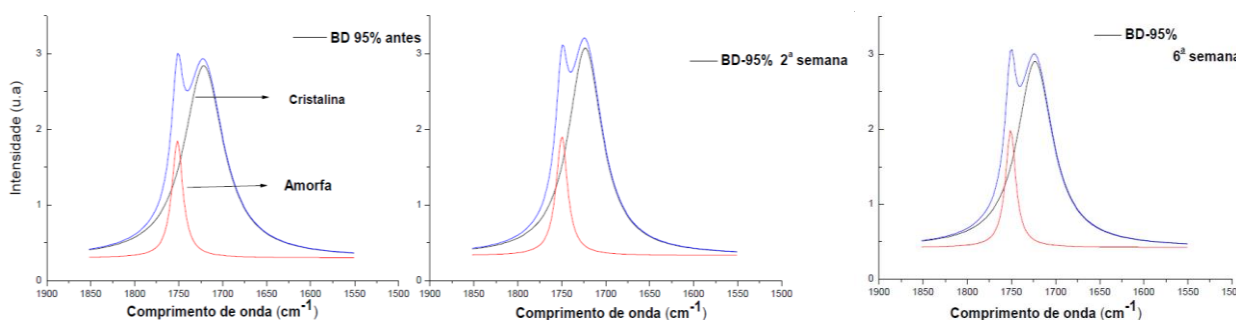
Figura 1. Espectros FTIR após a deconvolução para o PHB na faixa de 1800 - 1650 cm^{-1} (banda C=O carbonila) antes e depois da degradação.

Tabela 1. Índices de Carbonila PHB da fase amorfa e cristalina calculados antes e depois da degradação.

Índices de Carbonila			
PHB	Antes da degradação	2ª semana	6ª Semana
Cristalina _(1722/1380)	1,61	3,90	4,02
Amorfa _(1751/1380)	0,32	0,65	0,68

Com base nesses valores foi possível observar um aumento significativo do índice da fase cristalina e um aumento discreto do índice da fase amorfa do PHB puro após ter sido submetido ao teste de degradação. Observa-se que a degradação para o PHB puro ocorreu preferencialmente nas regiões amorfas em consequência do aumento da cristalinidade. O consumo de fase amorfa induz a uma reorganização das cadeias remanescentes e consequentemente aumento de cristalinidade (Zhao *et al.*, 2005). Tal comportamento deve-se provavelmente ao tempo e às condições de hidrólise utilizadas. Spyros *et al.* (1997), observou que a degradação para o PHB puro pode ocorrer em ambas as fases, dependendo do tempo de biotratamento do polímero. Já Bonartseva *et al.* (2002), obteve resultados semelhantes, onde verificaram para o PHB que a degradação é seguida do aumento da cristalinidade.

A Figura 2 apresenta os espectros de FTIR para a banda da carbonila após o tratamento matemático da blenda BD-95% na faixa de 1800 a 1650 cm^{-1} antes e depois da degradação hidrolítica e a Tabela 2 apresenta os índices de carbonila obtidos para as fases amorfa e cristalina para a blenda BD-95% antes e depois da degradação.

**Figura 2. Espectros FTIR após a deconvolução para a Blenda BD-95% na faixa de 1800-1650 cm^{-1} (banda C=O carbonila) antes e depois da degradação.****Tabela 2. Índices de Carbonila Blenda BD-95% da fase amorfa e cristalina calculados antes e depois da degradação.**

Índices de Carbonila			
BD-95%	Antes da degradação	2ª semana	6ª Semana
Cristalina _(1723/1380)	3,83	6,08	4,82
Amorfa _(1751/1380)	0,64	1,17	0,89

Observou-se inicialmente uma mudança na intensidade da banda C=O da fase cristalina e da fase amorfa e um aumento da intensidade do pico da região cristalina da blenda na segunda semana de teste, como consequência ocorre um aumento do índice de carbonila. Ao longo de 6ª semana de degradação, é possível observar que o índice de carbonila apresentou uma redução em comparação com a 2ª semana de teste, em aproximadamente 20 e 23% para as fases cristalina e amorfas, respectivamente. Zhao *et al.* (2005), ao estudar a degradação hidrolítica de PHB/PEG e copolímeros observaram que a cristalinidade do PHB aparentemente diminuiu após algumas semanas de degradação, uma vez que a introdução do PEG pode aumentar a disponibilidade de água dentro da matriz.

A Figura 3 apresenta os espectros de FTIR para a banda da carbonila após o tratamento matemático da blenda BD-90% na faixa de 1800 a 1650 cm^{-1} antes e depois da degradação hidrolítica e a Tabela 3 apresenta os índices de carbonila obtidos para as fases amorfa e cristalina para a blenda BD-90% antes e depois da degradação.

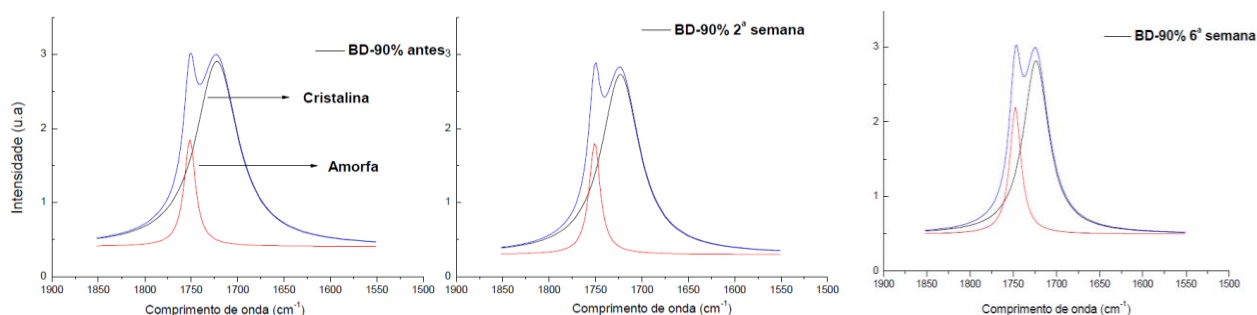


Figura 3. Espectros FTIR após a deconvolução para a Blenda BD-90% na faixa de 1800-1650 cm^{-1} (banda C=O carbonila) antes e depois da degradação.

Tabela 3. Índices de Carbonila Blenda BD-90% de fase amorfa e cristalina calculados antes e depois da degradação.

Índices de Carbonila			
BD-90%	Antes da degradação	2ª semana	6ª Semana
Cristalina _(1722/1380)	4,03	4,66	4,19
Amorfa _(1751/1380)	0,63	0,84	1,70

Nota-se que o aumento de PEG no sistema afetou a região cristalina do polímero e a intensidade do pico dessa região. Zhijiang, Chengwei e Guang (2011), ao estudar o comportamento e as propriedades do PHB e PEG, observaram que a cristalinidade do polímero é afetada ao incorporar PEG na matriz polimérica. Os índices de carbonila apresentados mostraram que ocorreu uma degradação em ambas as fases até a 6ª semana de teste, indicando que a degradação está ocorrendo nas regiões amorfa e cristalina do polímero. Tal comportamento evidencia que a hidrofiliabilidade tenha sido aumentada com a adição do PEG, afetando também a cristalinidade e ocasionando possivelmente a hidrólise das ligações éster.

Com base nos valores de perda de massa apresentados anteriormente, podemos afirmar que a composição BD-90% apresentou uma degradação maior que a BD-95%, evidenciando que a incorporação do PEG aumentou a taxa de degradabilidade do PHB e com isso, acelerando o processo de hidrólise (Freiera *et al.*, 2002). Parra *et al.* (2006), em estudos de blendas de PHB/PEG observa que a adição de quantidade maiores de PEG aumenta o número de grupos polares promovendo a interação destes com moléculas de água facilitando assim a hidrólise que precede a biodegradação. Também ficou evidenciado que a adição do plastificante ocasiona uma variação na cristalinidade das blendas em comparação ao PHB puro, supondo que houve uma maior mobilidade das cadeias poliméricas e, consequentemente, a diminuição da cristalinidade. Spyros *et al.* (1997), explica que a cristalinidade pode afetar a taxa total de degradação devido a mudanças de características da interface amorfa/cristalina, bem como das características da superfície do filme, como sua hidrofobicidade.

4. CONCLUSÃO

O sistema utilizado para o processo de avaliação da degradação do polímero foi executado com êxito e mostrou ser um meio de degradação seguro e eficiente. O FTIR para o cálculo do índice de carbonila mostrou que para o PHB puro, após o teste, ocorreu a degradação nas regiões amorfas, evidenciada pelo aumento do índice de carbonila da região cristalina do polímero. Com a adição de 5% de PEG, ocorreu um aumento do índice de carbonila evidenciado durante a 2ª semana de teste. Porém, para a 6ª semana de degradação, observou-se que o índice de carbonila apresentou uma redução de aproximadamente 20 e 23% para as fases cristalina e amorfas, respectivamente. Já com a adição de 10% de PEG, ocorreu uma degradação nas regiões amorfa e cristalina até a 6ª semana. Tal comportamento evidencia que a hidrofiliabilidade tenha sido aumentada com a adição do PEG, afetando também a cristalinidade e ocasionando possivelmente a hidrólise das ligações éster. Por fim, notou-se neste estudo que a adição de PEG afetou a regularidade da cadeia e aumentou a degradação hidrolítica do PHB, adquirindo características de degradação desejadas para sua possível aplicação em biomateriais.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais (UFPI), ao Laboratório de Polímeros e Materiais Conjugados (LAPCON/UFPI), ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI), ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

- Bonartseva, G. A., Myshkina, V. L., Nikolaeva, D. A., Rebrov, A. V., Gerasin, V. A., and Makhina, T. K., 2002, "The biodegradation of poly- β -hydroxybutyrate (PHB) by a model soil community: the effect of cultivation conditions on the degradation rate and the physicochemical characteristics of PHB", *Microbiology*, Vol. 71, No. 2, 221-226.
- Cao, Z., and Jiang, S., 2012, "Super-hydrophilic zwitterionic poly (carboxybetaine) and amphiphilic non-ionic poly (ethylene glycol) for stealth nanoparticles", *Nano Today*, Vol. 7, No. 5, pp. 404-413.
- Chandra, R., and Rustgi, R., 1998, "Biodegradable polymers", *Progress in polymer science*, Vol. 23, No. 7, pp. 1273-1335, 1998.
- De Paula, E. L., Mano, V., and Pereira, F. V., 2011, "Influence of cellulose nanowhiskers on the hydrolytic degradation behavior of poly (d, l-lactide), *Polymer degradation and stability*", Vol. 96, No. 9, pp. 1631-1638.
- De Faria, A. U., e Martins-Franchetti, S. M., 2010, "Biodegradação de filmes de polipropileno (PP), poli (3-hidroxibutirato)(PHB) e blenda de PP/PHB por microrganismos das águas do Rio Atibaia", *Polímeros*, Vol. 20, No. 2, pp. 141-147.
- E Silva, M. B. R., Tavares, M. I. B., Da Silva, E. O., and Neto, R. P. C., 2013, "Dynamic and structural evaluation of poly (3-hydroxybutyrate) layered nanocomposites", *Polymer Testing*, Vol. 32, No. 1, pp. 165-174.
- Freiera, T., Kunzea, C., Nischana, C., Kramera, S., Sternberga, K., Sab, M., Hoptb, U.T., and Schmitza, K. P., 2002, "In vitro and in vivo degradation studies for development of a biodegradable patch based on poly (3-hydroxybutyrate)" *Biomaterials*, Vol. 23, No. 13, pp. 2649-2657.
- Jo, N. J., Iwata, T., Lim, K. T., Jung, S. H., and Lee, W. K., 2007, "Degradation behaviors of polyester monolayers at the air/water interface: Alkaline and enzymatic degradations". *Polymer degradation and stability*, Vol. 92, No. 7, pp. 1199-1203.
- Pan, H., and Chen, D., 2007, "Preparation and characterization of waterborne polyurethane/attapulgite nanocomposites", *European Polymer Journal*, Vol. 43, No. 9, pp. 3766-3772.
- Parra, D. F., Fusaro, J., Gaboardi, F., and Rosa, D. S., 2006, "Influence of Poly (Ethylene Glycol) on the Thermal, Mechanical, Morphological, Physical-chemical and Biodegradation Properties of Poly (3-Hydroxybutyrate)", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 91, No. 9, pp. 1954-59.
- Rhim, J. W., Park, H. M., and Ha, C. S., 2013, "Bio-nanocomposites for food packaging applications", *Progress in Polymer Science*, Vol. 38, No. 10, pp. 1629-1652.
- Sionkowska, A., 2011, "Current research on the blends of natural and synthetic polymers as new biomaterials", *Progress in Polymer Science*, Vol. 36, No. 9, pp. 1254-1276.
- Spyros, A., Kimmich, R., Briese, B. H., and Jendrosseck, D., 1997, "Study of enzymatic degradation in poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), evidence for preferential degradation of the amorphous phase by PHB depolymerase B from *Pseudomonas lemoignei*", *Macromol*, Vol. 30, No. 26, pp. 8218-8225.
- Vanin, M., Santana, C. C., Torriani, Í. L., Privelic, T., e Duek, E. A., 2004, "Estudo da degradação in vitro de blendas de poli (beta-hidroxibutirato)(PHB)/poli (L-ácido lático)(PLLA) na forma de filmes", *Polímeros*, Vol. 14, pp. 187-193.
- Yousif, E., Salimon, J., and Salih, N., 2012, "New stabilizers for polystyrene based on 2-N-salicylidene-5-(substituted)-1, 3, 4-thiadiazole compounds", *Journal of Saudi Chemical Society*, Vol. 16, No. 3, pp. 299-306.
- Zhao, Q., Cheng, G., Li, H., Ma, X., and Zhang, L., 2005, "Synthesis and characterization of biodegradable poly (3-hydroxybutyrate) and poly (ethylene glycol) multiblock copolymers", *Polymer*, Vol. 46, No. 23, pp. 10561-10567.
- Zhijiang, C., Chengwei, H., and Guang, Y., 2011, "Crystallization behavior, thermal property and biodegradation of poly (3-hydroxybutyrate)/poly (ethylene glycol) grafting copolymer", *Polymer degradation and stability*, Vol. 96, No. 9, pp. 1602-1609.

7. RESPONSABILIDADE AUTORAL

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste trabalho.

EVALUATION OF HYDROLYTIC DEGRADATION OF PHB / PEG BLENDS THROUGH INFRARED SPECTROSCOPY BY FOURIER TRANSFORMATION

Isaías Damasceno da Conceição, isax12@hotmail.com¹
 Raquel do Nascimento Silva, raquel.quimufpi@hotmail.com¹
 Thainá Araújo de Oliveira, thaina-psique@hotmail.com¹
 Tatianny Soares Alves, tsaeng3@yahoo.com.br²
 Renata Barbosa, rrenatabarbosa@yahoo.com²

¹Federal University of Piauí (UFPI), Technology Center, Graduate Program in Materials Science and Materials Engineering, University Campus Minister Petrônio Portella, S/N, Ininga, Teresina, Piauí, Brazil, 64049-550.

²Federal University of Piauí (UFPI), Technology Center, Graduate Program in Materials Science and Materials Engineering, University Campus Minister Petrônio Portella, S/N, Ininga, Teresina, Piauí, Brazil, 64049-550.

Abstract. Polyhydroxybutyrate (PHB) is a biodegradable, biocompatible and hydrophobic thermoplastic polymer. Several studies on the *in vitro* biodegradation of this polymer have been carried out, since its application in biomedical areas is increasingly wide. The present study had as its objective the preparation of polymer blends of PHB and polyethylene glycol (PEG) by solution intercalation in the form of films. The blends were prepared in compositions 95/5 and 90/10 (PHB / PEG). The degradation test was performed according to ASTM F1635-11 and the properties of the films were evaluated by Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy and the carbonyl content of the systems was calculated. The results showed that the degradation of pure PHB occurred in the amorphous regions and the presence of PEG affected the degradation in the amorphous and crystalline regions of the polymer. Thus, the plasticizer altered the regularity of the PHB chain, which influenced the hydrolytic degradation of PHB, since it possibly made the material hydrophilic, thus allowing the penetration of water into the polymer chain. In this way, the polymer can acquire desired characteristics for its possible application in biomaterials.

Keywords: polyhydroxybutyrate, hydrolytic degradation, blends, biodegradation.