

# Síntese e Caracterização do Copolímero Poli(3-Hidroxi-butirato-co- $\epsilon$ -Caprolactona) a Partir de Poli(3-Hidroxi-butirato) e Poli( $\epsilon$ -Caprolactona)

Juan P. B. Roa

Instituto de Ciência e Tecnologia, UFVJM

Valdir Mano, Patrícia B. Faustino

Departamento de Ciências Naturais, UFSJ

Eduardo B. Felix, Maria Elisa S. Ribeiro e Silva

Departamento de Engenharia Química, UFMG

José D. Souza Filho

Departamento de Química, UFMG

**Resumo:** O copolímero poli(3-hidroxi-butirato-co- $\epsilon$ -caprolactona) foi sintetizado por transesterificação, a partir dos homopolímeros PHB e PCL, usando acetilacetato de zircônio (IV), como catalisador, nas concentrações de 20, 50 e 80% de PHB em massa. Os copolímeros foram caracterizados por GPC, métodos espectroscópicos (RMN-<sup>1</sup>H, RMN-<sup>13</sup>C e IV-FT) e métodos térmicos (TG e DSC). A rota de síntese utilizada mostrou-se eficaz na síntese dos copolímeros P(HB-co-CL), os quais mostraram diminuição das cadeias poliméricas, apresentando  $M_w$  inferior a 24.000 Daltons. Todos os copolímeros obtidos são termicamente mais estáveis que o PHB e com menor cristalinidade que os homopolímeros de partida. Esses materiais são bons candidatos para utilização como biomateriais em matrizes para liberação controlada de fármacos ou mesmo como compatibilizante em blends PHB/PCL.

**Palavras-chave:** Biopolímeros, PHB, PCL, copolímero P(HB-co-CL).

## Synthesis and Characterization of the Copolymer Poly(3- Poly(3-Hydroxybutyrate)-co- $\epsilon$ -Caprolactone) from Poly(3-Hydroxybutyrate) and Poly( $\epsilon$ -Caprolactone)

**Abstract:** In the present work, the copolymer poly(3-hydroxybutyrate-co- $\epsilon$ -caprolactone), P(HB-co-CL), was prepared by transesterification reaction from PHB and PCL. Zirconium (IV) acetylacetonate was used as catalyst and the copolymers were obtained in a wide range of compositions of PHB/PCL (20/80, 50/50, 80/20). These copolymers were characterized by GPC, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, TG, and DSC. The copolymers had weight average molecular weight less than 24.000 Daltons. All the systems were thermally more stable than PHB, showing lower crystallinity than the homopolymers. These materials are good candidates to be used as biomaterials, in drug release matrices, or even as PHB/PCL blends compatibilizers.

**Keywords:** Biopolymers, PHB, PCL, P(HB-co-CL) copolymer.

### Introdução

Dentre os vários materiais biodegradáveis, podemos citar a família dos poli(hidroxicarboxilatos), PHAs, poliésteres provenientes de fontes renováveis, produzidos por uma ampla variedade de microrganismos como forma de reserva intracelular de carbono e energia<sup>[1]</sup>. Dentro da família dos PHAs destaca-se o poli(3-hidroxi-butirato), PHB, que apresenta propriedades similares às do polipropileno<sup>[2]</sup>, sendo, porém, mais duro e quebradiço<sup>[3]</sup>.

Tem crescido significativamente o interesse no estudo do PHB pelo seu variado potencial de aplicação, como em membranas<sup>[4]</sup> e na preparação de copolímeros, usando o hidroxivalerato, ou de compósitos com hidroxiapatita como forma de torná-lo menos quebradiço, no sentido de aumentar sua empregabilidade.

O PHB é um poliéster termoplástico de origem microbiana sintetizado por diversas bactérias (por exemplo, *Alcaligenes eutrophus* e *Rhodospirillum rubrum*) que ocorrem naturalmente no solo. Esse é, em muitos casos, o polímero que mais se aproxima de um eco-material

ideal: é obtido de fontes renováveis, é facilmente biodegradado em solos de compostagem, é biorreabsorvível e biocompatível (pode ser usado em implantes médicos ou como substrato para crescimento celular)<sup>[5,6]</sup>. Infelizmente, a exploração comercial desse polímero tem sido dificultada devido a alguns fatores, como a alta cristalinidade, dificuldades de processamento e alto custo de produção.

A poli( $\epsilon$ -caprolactona), PCL, é um polímero semicristalino, tenaz e flexível, possui baixa temperatura de transição vítrea, Tg entre -60 e -70 °C, e funde-se a cerca de 60 °C, apresentando boas propriedades mecânicas e grande potencial para uso como biomaterial. Sua biocompatibilidade permite aplicações nos campos biomédico e farmacêutico. Por exemplo, sua alta permeabilidade a drogas tem permitido testes em sistemas de liberação controlada de fármacos<sup>[7]</sup>. A PCL apresenta boa solubilidade em solventes orgânicos comuns e pode ser degradado enzimaticamente, sendo que sua degradação *in vivo* é mais lenta que a do PHB<sup>[8]</sup>. As estruturas condensadas dos homopolímeros PCL e PHB são mostradas na Figura 1.

**Autor para correspondência:** Juan P. B. Roa, Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Campus II, Rod. MGT 367, Km 583, 5000, Alto da Jacuba, CEP: 39100-000, Diamantina, MG, Brasil. E-mail: [juan.roa@ufvjm.edu.br](mailto:juan.roa@ufvjm.edu.br)

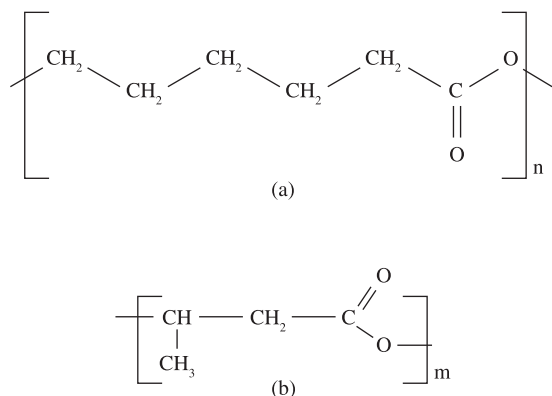


Figura 1. Estruturas condensadas dos homopolímeros: a) PCL e b) PHB.

O investimento no desenvolvimento de novos polímeros é alto e demanda muito tempo. Uma alternativa importante para minimizar esses custos é a modificação de polímeros já existentes, como a preparação de blendas e copolímeros. Estudos para a formação de oligômeros de PHB para a síntese de copolímeros vêm sendo realizados com sucesso<sup>[9]</sup>. Exemplos bem sucedidos utilizando o PHB como constituinte são os copolímeros biodegradáveis multiblocos de PHB/PEG<sup>[10]</sup>.

Diversos estudos sobre as propriedades de blendas PHB/PCL vêm sendo realizados para possibilitar sua aplicação. A obtenção de blendas por mistura no estado fundido se mostrou uma maneira eficiente de processamento, sem que o PHB seja consideravelmente degradado, gerando, porém, blendas imiscíveis com uma composição de PCL variando de 5 a 30% em massa<sup>[5]</sup>.

Como forma de aumentar a empregabilidade do PHB e diminuir seu custo de produção, a formação de blendas é uma alternativa interessante e, dependendo dos constituintes, um caminho viável para a produção de novos materiais. A blenda PHB/PCL é imiscível<sup>[2,5,11]</sup>, por isso, a utilização de um agente compatibilizante é uma boa saída para melhorar suas propriedades. O copolímero P(HB-co-CL) é um material que, além de manter diversas características dos homopolímeros constituintes, pode aumentar a miscibilidade entre os componentes da blenda PHB/PCL<sup>[12,13]</sup>. Impallomeni e colaboradores<sup>[14]</sup> sintetizaram com sucesso o copolímero poli(3-hidroxitirato-co-ε-caprolactona), P(HB-co-CL), por transesterificação a partir de PHB e PCL, usando o ácido *p*-toluenossulfônico como catalisador.

Neste trabalho relatamos a obtenção do copolímero poli(3-hidroxitirato-co-ε-caprolactona) em solução, usando como catalisador o acetilacetato de zircônio (IV) a partir dos homopolímeros PHB e PCL, em diferentes composições em massa de PHB/PCL (20/80, 50/50, 80/20). Os copolímeros foram caracterizados por métodos térmicos (termogravimetria, TG, e calorimetria exploratória diferencial, DSC) e espectroscópicos (infravermelho, IV-FT, e ressonância magnética nuclear de prótons, RMN-<sup>1</sup>H, e de carbono 13, RMN-<sup>13</sup>C).

## Parte Experimental

Os homopolímeros utilizados foram o PHB (Mn 130.000 Daltons), fornecido pela PHB Industrial (São Paulo, Brasil), e o PCL (Mn 80.000 Daltons), adquirido junto à Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). Os solventes dicloroetano, tolueno, clorofórmio, éter de petróleo e etanol (todos de grau analítico), fornecidos pela Synth (Diadema, SP, Brasil), e o acetilacetato de zircônio (IV), fornecido pela Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA), foram utilizados sem prévia purificação.

O PHB foi dissolvido em clorofórmio na concentração de 5% (m/v), mantido sob refluxo durante 45 minutos e, em seguida,

filtrado e precipitado em éter de petróleo na proporção 1:5 (v/v). Este procedimento foi realizado duas vezes. O material obtido foi então filtrado, seco a vácuo e mantido em estufa a 50 °C por 24 horas.

A rota sintética empregada na transesterificação entre PHB e PCL, para a síntese dos copolímeros, foi baseada no método de Impallomeni e colaboradores<sup>[14]</sup>. Os homopolímeros foram dissolvidos numa mistura tolueno:dicloroetano a 3:1 (v/v), em um balão volumétrico de duas bocas, e mantidos sob refluxo por 8 horas sob atmosfera inerte de argônio. Em seguida, foi adaptado um Dean-Stark e o sistema foi destilado durante 4 horas ainda sob atmosfera de argônio. A massa total de PHB e PCL foi de 2 g, respeitando as seguintes proporções: 20, 50 e 80% em massa de PHB, denominados ZR 20, ZR 50 e ZR 80, respectivamente. Em cada meio reacional foi adicionado 0,1 g do catalisador acetilacetato de zircônio (IV). O produto obtido foi mantido em estufa a 40 °C por 24 horas para a evaporação do solvente. Os copolímeros foram recuperados por dissolução em clorofórmio, seguido de precipitação em etanol, sendo, então, filtrados a vácuo e secos em estufa por mais 24 horas. Esse processo foi realizado duas vezes ao todo.

As análises de GPC foram realizadas no Instituto de Química da UNICAMP usando um equipamento Waters (bomba Waters 510 e um refratômetro diferencial como detector, dotado de um forno para colunas). A coluna foi mantida a 85 °C, enquanto a temperatura do detector foi de 50 °C. A vazão utilizada foi de 1 mL/min, usando um conjunto de três colunas Waters Styragel 10<sup>4</sup>, 10<sup>5</sup> e 10<sup>6</sup> Å, com 7,8 × 300 mm, recheadas com poliestireno-divinilbenzeno, capazes de separar amostras entre 10<sup>4</sup> e 10<sup>6</sup> Daltons.

Os espectros de ressonância magnética de prótons e de carbono-13 foram obtidos no Laboratório de Ressonância Magnética multiusuário, LAREMAR, do Departamento de Química da UFMG, em um espectrofotômetro Bruker 200 MHz, utilizando clorofórmio deuterado como solvente, a uma concentração de 30 mg/mL<sup>-1</sup>, e tetrametilsilano, TMS, como referência interna, à temperatura de 27 °C.

As análises de IV-FT foram realizadas no Departamento de Ciências Naturais da UFSJ, utilizando o espectrômetro Spectrum GX da Perkin Elmer, a partir de amostras depositadas em placas de KBr após dissolução em clorofórmio. Os espectros foram obtidos no intervalo de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 16 acumulações por espectro.

As análises térmicas foram realizadas do Departamento de Engenharia Química da UFMG. As curvas termogravimétricas, curvas TG, foram obtidas em um termoanalisador TGA-50 da Shimadzu. Amostras de massa entre 4 e 10 mg foram aquecidas de 25 a 600 °C, a uma taxa de 20 °C/min, sob fluxo de nitrogênio a 50 mL/min, enquanto as curvas de DSC foram obtidas utilizando o termoanalisador DSC-50 da Shimadzu, sob fluxo de Hélio a 70 mL/min. Para os copolímeros foi usado o seguinte programa de temperatura: aquecimento de 25 a 190 °C a 20 °C/min; isoterma de 2 minutos; resfriamento de 190 a -100 °C a uma taxa de 40 °C/min; isoterma de 5 minutos; finalmente, aquecimento até 190 °C a 20 °C/min. Para os homopolímeros o programa foi o seguinte: aquecimento de 25 a 200 °C a 20 °C/min; isoterma de 2 minutos; resfriamento de 200 a -100 °C a uma taxa de 40 °C/min, isoterma de 2 minutos; por fim, aquecimento até 200 °C a 20 °C/min.

## Resultados e Discussão

Os copolímeros P(HB-co-CL) foram obtidos por transesterificação a partir dos homopolímeros PHB e PCL, usando acetilacetato de zircônio (IV) como catalisador. Catalisadores de estanho são os normalmente usados em reações de copolimerização, entretanto, compostos de zircônio vêm recebendo muita atenção, pois, além de serem usados como iniciadores na síntese de

polímeros biodegradáveis, apresentam menor toxicidade que os compostos de estanho. Em termos comparativos, o acetilacetato de zircônio (IV) é cerca de 10 a 20 vezes menos tóxico quando comparado a organoestanhos<sup>[15]</sup>.

Pelos resultados de GPC, os copolímeros P(HB-co-CL), em todas as concentrações, apresentaram massa molar inferior a 24.000 Daltons. Esse dado mostra que o catalisador utilizado foi capaz de promover a cisão das cadeias poliméricas do PHB e do PCL usados como precursores da síntese.

A análise dos espectros de RMN dos copolímeros, em todas as concentrações estudadas, mostrou que houve incorporação de ambos os homopolímeros. Nas Figuras 2 e 3 observam-se que as absorções referentes aos constituintes individuais (PHB e PCL) estão presentes no copolímero, sugerindo a formação de copolímeros do tipo bloco. As análises de RMN para os homopolímeros apresentaram os seguintes resultados:

1- PHB, RMN-<sup>1</sup>H (CDCL<sub>3</sub>, 200 MHz), δ (ppm): 1,26 (dublete, 3 H); 2,51 (multipeto, 2 H); 5,25 (multipeto, 1 H). RMN-<sup>13</sup>C (CDCL<sub>3</sub>, 50 MHz), δ (ppm): 19,7; 40,7; 67,6; 169,1;

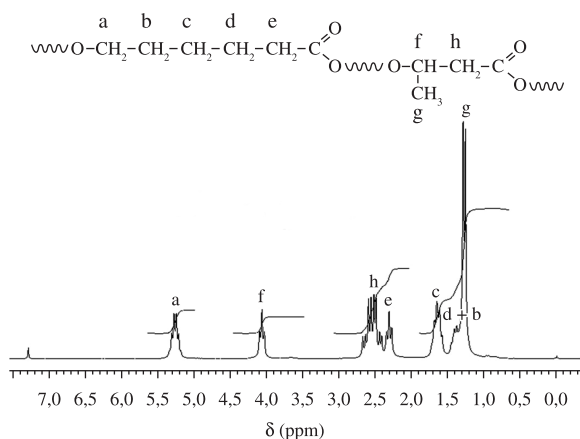


Figura 2. RMN-<sup>1</sup>H do copolímero ZR 50.

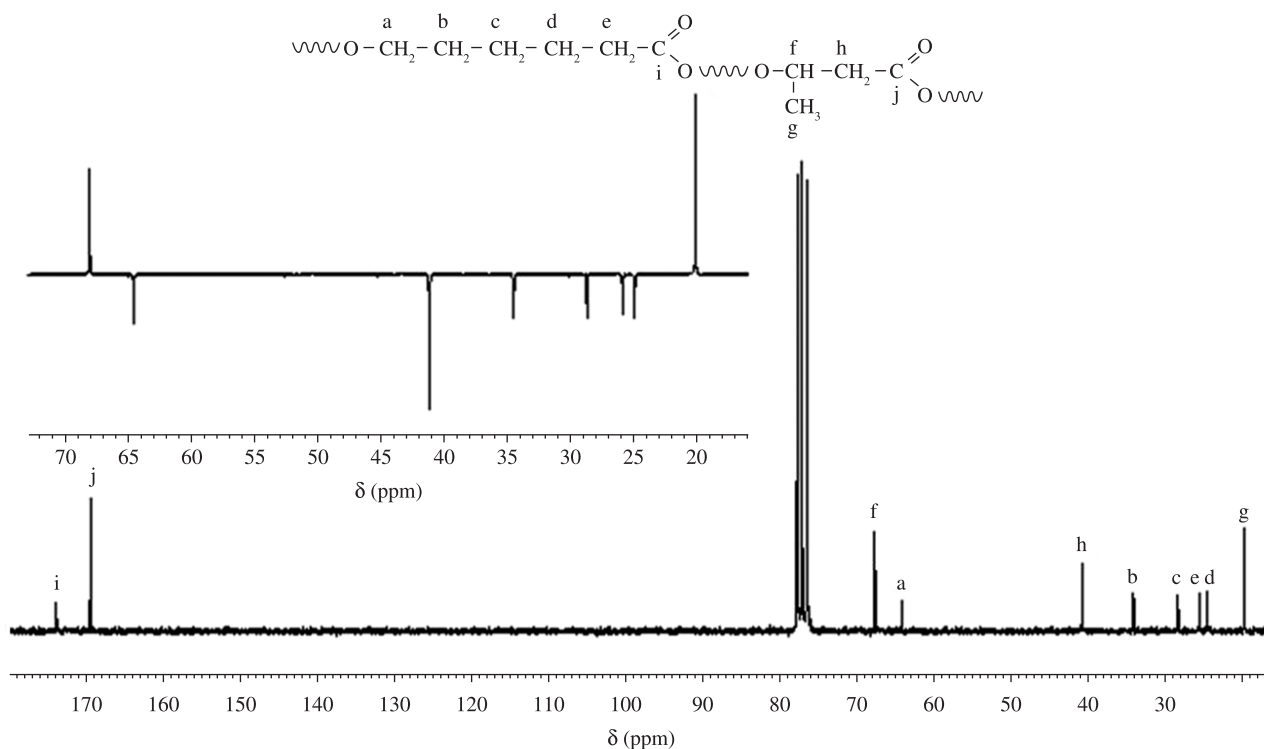


Figura 3. RMN-<sup>13</sup>C do copolímero ZR 50.

2- PCL, RMN-<sup>1</sup>H (CDCL<sub>3</sub>, 200 MHz) δ (ppm): 1,37 (multipeto, 2 H); 1,65 (multipeto, 4 H); 2,31 (tripeto, 2 H); 4,06 (tripeto, 2 H). RMN-<sup>13</sup>C (CDCL<sub>3</sub>, 50 MHz), δ (ppm): 24,7; 25,7; 28,5; 34,3; 64,3; 173,7.

As composições dos copolímeros foram calculadas a partir dos espectros de RMN-<sup>1</sup>H, cujos dados estão dispostos na Tabela 1. Nos copolímeros, o sinal observado para o grupo metino do PHB, δ = 4,1 ppm, corresponde a apenas um hidrogênio, enquanto o sinal do grupo metileno do PCL, δ = 5,2 ppm, corresponde a dois hidrogênios.

Como cada ambiente químico representa um homopolímero, a integração da área relativa a cada sinal nos dá informações da composição dos segmentos de PHB e PCL. A Equação 1 exemplifica o cálculo da composição dos segmentos de PHB,  $W_{\text{PHB}}$ , nos copolímeros. Os valores de composição para o PCL foram obtidos de forma análoga ao PHB. Os dados de composição, expressos em termos de porcentagem molar, são listados na Tabela 1.

$$W_{\text{PHB}} = \frac{\text{Área do } \delta \text{ CH}_3 \text{ (4,1ppm) do PHB}}{\text{Área do } \delta \text{ CH}_2 \text{ (5,2ppm) do PCL} + \text{Área do } \delta \text{ CH}_3 \text{ (4,1ppm) do PHB}} \quad (1)$$

A Tabela 1 apresenta as composições percentuais de PHB e PCL presentes no meio reacional e na estrutura final nos copolímeros, cujos dados foram obtidos por RMN-<sup>1</sup>H. Em todos os casos, nota-se que a composição nos copolímeros é mais rica em PHB em relação às misturas reacionais de partida, mostrando que o sistema catalítico utilizado é mais eficiente na transesterificação do PHB do que do PCL. Provavelmente, esse comportamento se deve às diferenças nas massas molares dos homopolímeros de partida e nos diferentes mecanismos de degradação que ocorrem com cada um. Estudos de degradação térmica mostram que PHB e PCL degradam-se por a cisão aleatória de cadeias, muito comum no caso de poliésteres<sup>[16,17]</sup>. Além desse processo, o PCL também se degrada por um mecanismo denominado *unzipping*, a partir do grupo hidroxila terminal, como observado por Persenaire e colaboradores<sup>[17]</sup>, resultando na formação de monômeros cíclicos. A formação desses monômeros é maior à

medida que aumenta a quantidade de PCL no meio reacional, o que possivelmente está relacionado à diminuição da incorporação como observado na Tabela 1.

A Figura 4 mostra espectros de IV-FT dos copolímeros em duas regiões: de 3100 a 2800  $\text{cm}^{-1}$  e de 1000 a 700  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas presentes em todos os copolímeros são bastante parecidas, sendo as mais importantes aquelas dispostas na Tabela 2. As principais diferenças observadas estão na região entre 3100 e 2800  $\text{cm}^{-1}$  e abaixo de 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Na Figura 4a está a região que apresenta os estiramentos dos grupos metila e metileno. No copolímero ZR 20, o estiramento do grupo metileno  $\nu=2945 \text{ cm}^{-1}$  é muito evidente, o que é resultado da maior concentração de PCL, como mostrado na Tabela 1. Nos copolímeros ZR 50 e ZR 80 o estiramento do grupo metila,  $\nu=2976 \text{ cm}^{-1}$ , é intenso, sendo um reflexo da maior concentração de PHB nesses copolímeros. Esses resultados concordam com as análises de RMN- $^1\text{H}$  que indicam a maior presença de segmentos de PHB nos copolímeros ZR 50 e ZR 80.

Deformações de vibrações C-H no plano aparecem entre 1000 e 1300  $\text{cm}^{-1}$ , porém são as deformações C-H fora do plano, presentes entre 900 e 690  $\text{cm}^{-1}$ , as que apresentam maior relevância. Absorções fortes nessa região são decorrentes do acoplamento de átomos de hidrogênio adjacentes, sendo usados inclusive para determinar a posição de substituintes de anéis aromáticos<sup>[18]</sup>. Nos copolímeros, as deformações C-H fora do plano apresentam uma banda comum a todos a 757  $\text{cm}^{-1}$ . Pode-se comparar esta banda à deformação no plano tipo *rocking* presente nos copolímeros com maior incorporação de PCL, próximas a 730  $\text{cm}^{-1}$ , associada à presença de quatro ou mais grupos metileno numa cadeia aberta, como mostrado na Figura 4b. Esse resultado sugere a existência de grandes segmentos de PCL na estrutura do copolímero ZR 20 e ZR 50, assim como verificado pelos resultados de análise térmica discutidos posteriormente.

A Figura 5 apresenta as curvas TG e DTG para os homopolímeros de partida e para os três copolímeros estudados, cujos dados estão sumariados na Tabela 3. Verifica-se que os copolímeros apresentam comportamento térmico intermediário ao dos constituintes puros e dependente da concentração. Em todas as composições os copolímeros são termicamente mais estáveis que o PHB. Pela

**Tabela 1.** Composição percentual de PHB e PCL nos copolímeros ZR 20, ZR 50 e ZR 80.

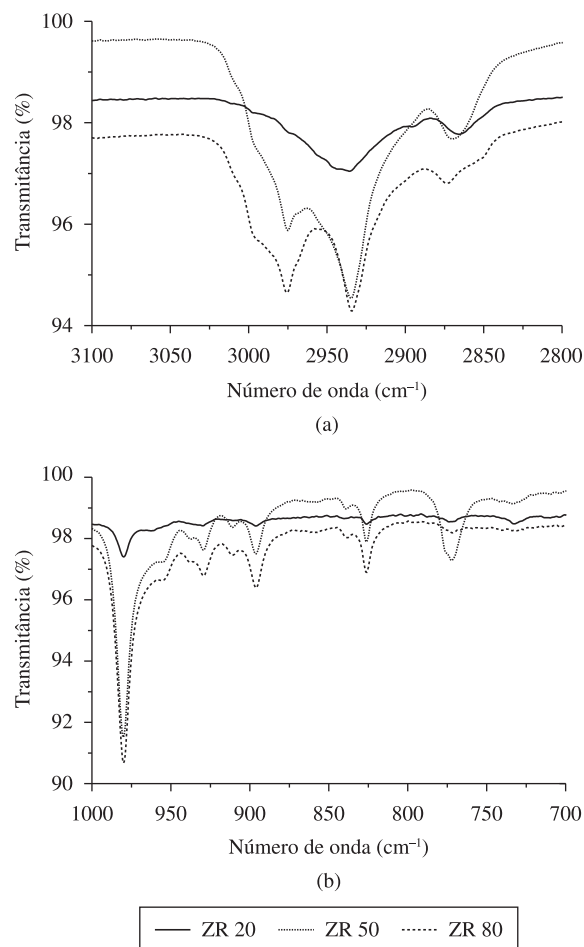
Sistema	Composição inicial (%)		Composição final (%)	
	PHB / PCL		PHB / PCL	
ZR 20	20	80	38	62
ZR 50	50	50	59	41
ZR 80	80	20	82	18

**Tabela 2.** Principais bandas do PHB, PCL e P(HB-co-CL) no IV-FT.

Tipo de interação	PHB	PCL	P(HB-co-CL)
	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
Estiramento C=O	1724	1725	1723
Estiramento $\text{CH}_3$	2976	NO <sup>a</sup>	2976
Estiramento $\text{CH}_2$	2934	2945, 2866	2943, 2866
Estiramento C-O	1279, 1185	1243, 1190	1278, 1184
Deformação $\text{CH}_3$ - angular	1380	NO <sup>a</sup>	1379
Deformação $\text{CH}_2$ - angular	1228	1107	1229, 1101
Deformação $\text{CH}_2$ - <i>rocking</i>	NO <sup>a</sup>	733	730 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> NO: não observado; <sup>b</sup> presente apenas nos copolímeros ZR 20 e ZR 50.

Figura 4b nota-se que o comportamento térmico do copolímero ZR 80 é influenciado mais fortemente pelos segmentos de PHB, presente em maior concentração como mostrado na Tabela 3. O segundo estágio de perda de massa, referente ao PCL, este em menor concentração no copolímero, é notado apenas como um leve ombro na curva DTG. No caso dos copolímeros ZR 20 e ZR 50, esse segundo evento térmico é bem claro e fica mais evidente com o aumento da incorporação de PCL no copolímero. Verifica-se também maior estabilidade térmica dos segmentos de PHB com a formação do copolímero: há aumento de 20 °C na temperatura de *onset* no copolímero ZR 80 e de 30 °C no caso do ZR 20, em relação ao PHB puro.



**Figura 4.** Espectros IV-FT dos copolímeros: a) ZR 20, ZR 50 e ZR 80, ampliação do espectro na região entre 3100 e 2800  $\text{cm}^{-1}$ ; b) ampliação entre 1000 e 700  $\text{cm}^{-1}$ .

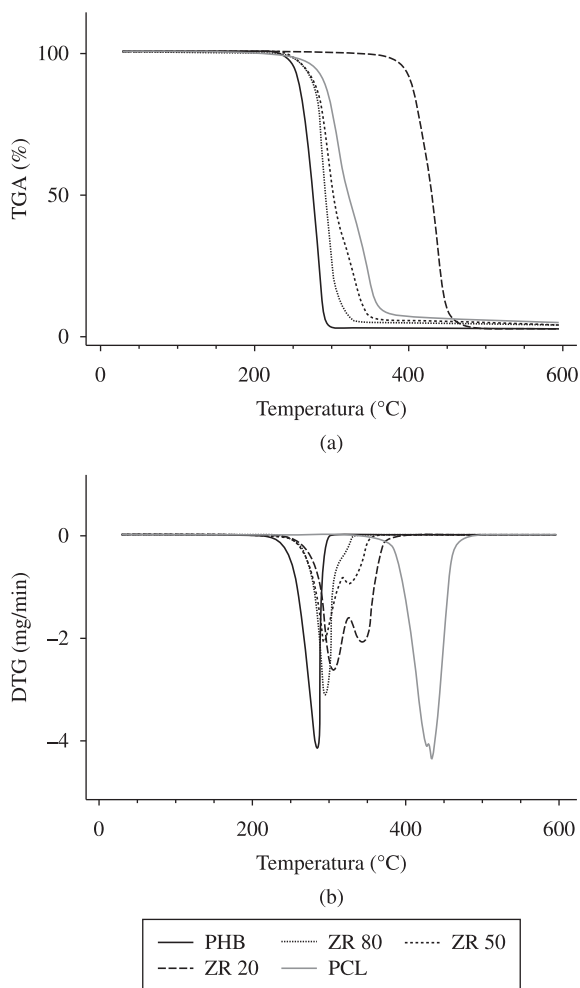


Figura 5. a) Curvas TG e b) DTG dos biopolímeros estudados.

Tabela 3. Dados obtidos das curvas de TG e DTG dos sistemas em estudo.

Polímero	Onset (°C)	<sup>a</sup> Vm (°C)	<sup>b</sup> ΔT (°C)	<sup>c</sup> Mp (%)	Onset (°C)	<sup>a</sup> Vm (°C)	<sup>b</sup> ΔT (°C)	<sup>c</sup> Mp (%)
PHB	259	286,23	33	97,6	-	-	-	-
ZR 80	279	297,06	30	94,8	-	-	-	-
ZR 50	276	297,86	36	66,7	319	328,24	24	26,4
ZR 20	290	306	25	52,6	329	343,17	30	38,2
PCL	-	-	-	-	405	434,7	47	96,8

<sup>a</sup> Temperatura de máxima velocidade de perda de massa; <sup>b</sup> variação entre as temperaturas de *onset* e *endset*; temperaturas referentes, respectivamente, ao início e ao final dos processos de perda de massa; <sup>c</sup> massa perdida.

Tabela 4. Dados das curvas DSC do PHB, PCL e dos copolímeros P(HB-co-CL).

Sistema	T <sub>g</sub> / °C	<sup>b</sup> T <sub>c</sub> / °C	<sup>c</sup> T <sub>f</sub> / °C		ΔH <sub>f</sub> / J.g <sup>-1</sup>		X / %	
			PCL	PHB	PCL	PHB	PCL	PHB
PHB	3	53	-	163	-	126	-	86,3
ZR 80	-2	53	<sup>a</sup> NO	169	<sup>a</sup> NO	19,7	<sup>a</sup> NO	16,5
ZR 50	-9	43	54	162	1,4	13,9	2,5	16,1
ZR 20	<sup>a</sup> NO	<sup>a</sup> NO	50	161	4,8	8,6	5,7	15,5
PCL	-62	<sup>a</sup> NO	57	-	95	-	70,2	-

<sup>a</sup> NO: não observado; <sup>b</sup>T<sub>c</sub> – temperatura de cristalização, tomada como o pico de cristalização do segundo aquecimento; <sup>c</sup>T<sub>f</sub> – temperatura de fusão, tomada como o pico de fusão do 2º aquecimento.

Pelas curvas DSC, Figura 6, nota-se que os copolímeros apresentam menor cristalinidade que PHB e PCL puros. Para o copolímero ZR 80, verifica-se uma leve diminuição na temperatura de transição vítrea, T<sub>g</sub>, dos segmentos de PHB, passando de 3 °C para -2 °C, enquanto no ZR 50 observa-se a T<sub>g</sub> a -9 °C. Para os copolímeros ZR 20 o método empregado não permitiu a determinação da T<sub>g</sub>.

Os homopolímeros PHB e PCL são altamente cristalizáveis. O PCL com massa molar da ordem de 10<sup>4</sup> a 10<sup>5</sup> Daltons pode apresentar cristalinidade variando entre 51 e 62%<sup>[19]</sup>, enquanto o PHB pode ser ainda mais cristalino, com grau de cristalinidade chegando a 80%<sup>[20]</sup>. A cristalinidade foi calculada com base nas variações de entalpia de fusão dos copolímeros, comparando-se com valores teóricos de polímeros 100% cristalinos. Para o PHB 100% cristalino, o ΔH<sub>f</sub><sup>0</sup> é 146 J.g<sup>-1</sup><sup>[11]</sup> e, para o PCL, é de 135,4 J.g<sup>-1</sup><sup>[19]</sup>. A Equação 2 mostra o cálculo da cristalinidade (X) no caso dos segmentos de PCL<sup>[19]</sup>, usando-se a variação da entalpia de fusão para o PCL 100% cristalino (ΔH<sub>f</sub><sup>0</sup>), a variação de entalpia dos segmentos de PCL cristalizáveis obtido por DSC (ΔH<sub>f</sub>), e a composição de PCL no sistema, em porcentagem, W<sub>PCL</sub>.

$$X = \frac{1}{\Delta H_f^0 W_{PCL}} \Delta H_f (100) \quad (2)$$

O mesmo cálculo foi usado para a determinação da cristalinidade do PHB, como mostra a Tabela 4, e dos copolímeros que apresentaram segmentos cristalizáveis. Foi observada uma considerável diminuição na área do pico de fusão, o que está relacionado à diminuição da cristalização do sistema. Os diferentes meros e o aumento dos grupos terminais dificultam o empacotamento das cadeias, resultando em queda na cristalinidade.

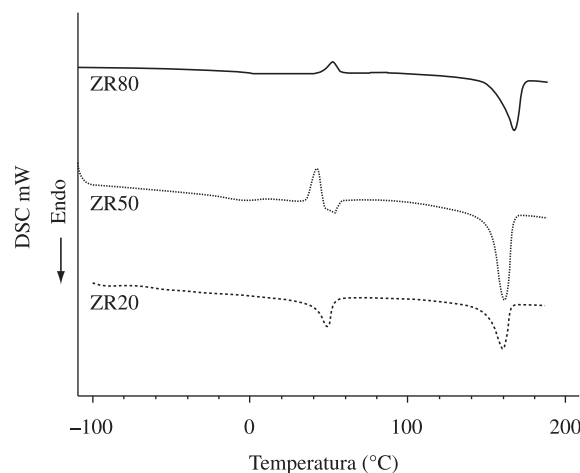


Figura 6. DSC dos copolímeros ZR 80, ZR 50 e ZR 20.

## Conclusões

A utilização de acetilacetato de zircônio (IV) mostrou-se viável na síntese de copolímeros P(HB-co-CL), em um processo de transesterificação dos homopolímeros PHB e PCL. Os copolímeros, obtidos em diferentes concentrações de PHB e PCL, apresentaram propriedades térmicas intermediárias às dos homopolímeros iniciais. Por análise espectroscópica (RMN e IV-FT) foi possível determinar a composição dos copolímeros e verificar a existência de grandes segmentos de PCL no caso dos copolímeros ZR 20 e ZR 50. Este resultado sugere que estes copolímeros sejam constituídos de grandes segmentos de PCL e PHB formando copolímeros em bloco. O copolímero ZR 80 apresentou segmentos muito pequenos de PCL em relação aos de PHB. A análise térmica reforça a suposição de formação de copolímero bloco e concorda com a análise espectroscópica, mostrando que os copolímeros se degradam em dois estágios de perda de massa. O método de síntese levou à formação de copolímeros P(HB-co-CL) termicamente mais estáveis que o PHB. Pelo exposto, esses materiais são bons candidatos para utilização como biomateriais em matrizes para liberação controlada de fármacos ou mesmo como compatibilizante em blendas PHB/PCL.

## Agradecimentos

J.P.B. Roa agradece à CAPES pela bolsa de mestrado e à FAPEMIG pelo suporte financeiro (Processo CEX 1015/06).

## Referências Bibliográficas

1. Antunes, M. C. M. - "Transesterificação do poli(3-hidroxibutirato) com etilenoglicol via catálise ácida - Influência nas propriedades finais e morfologia", Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil (2003).
2. Vogelsanger Jr., N.; Furlan, S. A.; Schneider, A. L. S.; Pires, A. T. N.; Pezzin, S. H. & Pezzin, A. P. T. - *Revista Matéria*, **9**, p.370 (2004).
3. Sinha Ray, S. & Bousmina, M. - *Progr. Mater. Sci.*, **50**, p.962 (2005).
4. Poley, L. H.; Silva, M. G.; Vargas, H.; Siqueira, M. O. & Sánchez, R. - *Polímeros*, **15**, p.22 (2005).
5. Antunes, M. C. M. & Felisberti, M. I. - *Polímeros*, **15**, p.134 (2005).

6. Häberlein, H.; Seliger, H.; Kohler, R. & Sulzberger, P. - *Polímeros*, **15**, p.122 (2005).
7. Coombes, A. G. A.; Rizzi, S. C.; Williamson, M.; Barralet, J. E.; Downes, S. & Wallace, W. A. - *Biomaterials*, **25**, p.315 (2004).
8. Ballistreri, A.; Barbuzzi, T.; Giuffrida, M. & Impallomeni, G. - "Maldi-Tof and ESI mass spectrometry of biodegradable copolymers obtained by exchange reactions", in: *XVI Convegno Italiano di Scienza e Tecnologia delle Macromolecole*, Pisa-Itália (2003).
9. Spitalský, Z.; Lacík, I.; Lathová, E.; Janigová, I. & Chodák, I. - *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, p.856 (2006).
10. Zhao, Q.; Cheng, G.; Li, H.; Ma, X. & Zhang, L. - *Polymer*, **46**, p.10561 (2005).
11. La Cara, F.; Immirzi, B. E.; Ionata, E.; Mazzella, A.; Portofino, S.; Orsello, G. & De Prisco, P. P. - *Polym. Degrad. Stab.*, **79**, p.37 (2003).
12. Kim, B. O. & Woo, S. I. - *Polym. Bull.*, **41**, p.707 (1998).
13. Reeve, M. S.; Mccarthy, S. P. & Gross, R. A. - *Macromolecules*, **26**, p.888 (1993).
14. Impallomeni, G.; Ballistreri, A.; Barbuzzi, T. & Giuffrida, M. - *Biomacromolecules*, **3**, p.835 (2002).
15. Dobrzynski, P.; Kasperczyk, J.; Janeczek, H. & Bero, M. - *Macromolecules*, **34**, p.5090 (2001).
16. Aoyagi, Y.; Yamashita, K. & Doi, Y. - *Polym. Degrad. Stab.*, **76**, p.53 (2002).
17. Persenaire, O.; Alexandre, M.; Degée, P. & Dubois, P. - *Biomacromolecules*, **2**, p.288 (2001).
18. Pavia, D. L.; Lampman, G. M. & Kriz, G. S. "Introduction to Spectroscopy: a guide for students of organic chemistry", Sanders College Publishing, New York (1996).
19. Salom, C.; Nava, D.; Prolongo, M. G. & Masegosa, R. M. - *Eur. Polym. J.*, **42**, p.1798 (2006).
20. Poirier, Y.; Nawrath, C. & Somerville, C. - *Biotechnology*, **13**, p.142 (1995).

Enviado: 25/01/10

Reemviado: 05/03/10

Aceito: 05/04/10

DOI: 10.1590/S0104-14282010005000038