

JÉSSICA DE CARVALHO ARJONA

Propriedades físicas e estabilidade térmica em água de microcápsulas de
PHB/VMF2

São Paulo
2016

JÉSSICA DE CARVALHO ARJONA

Propriedades físicas e estabilidade térmica em água de microcápsulas
PHB/VMF2

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para trabalho de conclusão de
curso.

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientadora: Profa. Dra. Maria das
Graças da Silva-Valenzuela

São Paulo
2016

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800008787

TF-2016

An 67p

H 2016 K

27 93673

Catálogo-na-publicação

Arjona, Jéssica

Propriedades físicas e estabilidade térmica em água de microcápsulas de PHB/VMF2 / J. Arjona -- São Paulo, 2016.
49 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Microcápsulas 2.Nanocompósito 3.PHB 4.Argila brasileira
5.Estabilidade em água I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Dedico este trabalho à minha família, por todo carinho, amor e compreensão.

AGRADECIMENTOS

À minha família, principalmente, aos meus pais que me dão apoio incondicional e possibilitaram que eu concluísse este trabalho e realizasse meus sonhos. Além deles, a Thiago, Jaqueline e Paulo, obrigada por toda ajuda que me deram nos momentos mais difíceis e não permitiram que eu desistisse.

À Profa. Dra. Maria das Graças da Silva-Valenzuela, pela orientação e estímulo constante para que eu desse meu melhor ao longo de todo o trabalho.

Ao Prof. Dr. Francisco Rollando-Díaz Valenzuela, pela atenção e apoio durante todo o trabalho, além da disponibilidade dos materiais e laboratório.

À Profa. Dra. Wang Shu Hui, pela disponibilidade dos materiais e de seu laboratório.

Ao Prof. Dr. Antônio Hortêncio Munhoz Junior, pela oportunidade de realizar as caracterizações térmicas em seu laboratório.

Ao Labmicro - Laboratório de Microscopia Eletrônica e Força Atômica do PMT.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, pela disponibilidade dos laboratórios e pela oportunidade de levar este trabalho ao 22º CBECIMAT.

À Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, pela oportunidade de realização do curso de graduação em Engenharia de Materiais.

À Universidade de São Paulo pela bolsa PIBIC no programa de IC-2014, quando pude iniciar este trabalho com a orientação da Profa. Dra. Maria das Graças da Silva-Valenzuela.

E a todos os amigos que ajudaram, direta ou indiretamente, na execução deste trabalho.

Não haveria criatividade sem a curiosidade que nos move e que nos põe pacientemente impacientes diante do mundo que não fazemos, acrescentando a ele algo que fazemos.

Paulo Freire

RESUMO

ARJONA, J. C. Propriedades físicas e estabilidade térmica em água de microcápsulas de PHB/VMF2. 2016. 49 f. Dissertação (trabalho de formatura) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

Os estudos de nanocompósitos polímero/argila são muito importantes para a ciência e tecnologia. Os diferentes sistemas que podem ser produzidos possuem propriedades únicas que podem ser amplamente investigadas e caracterizadas. Neste trabalho, busca-se avaliar as propriedades que microcápsulas do nanocompósito PHB/VMF2 possuem em meio aquoso. As microcápsulas foram caracterizadas por FTIR, MEV, TG/DTG, DRX, e sua estabilidade térmica em água foi avaliada nas temperaturas de 5, 21, 40 e 60°C por 30 dias. DRX mostrou que o nanocompósito foi formado por intercalação; FTIR revelou o aparecimento de um pico próximo a 989 cm^{-1} no espectro do nanocompósito, correspondente ao modo de estiramento Si-O no espectro de VMF2. As microcápsulas apresentam formato esférico, com diâmetro médio encontrado por MEV de 12 μm , e estabilidade em meio aquoso.

Palavras-chave: Microcápsulas, nanocompósitos, PHB, argila brasileira, estabilidade em água.

ABSTRACT

ARJONA, J. C. Physical properties and thermal stability in water of PHB/VMF2 microcapsules. 2016. 49f. Dissertação (Trabalho de Formatura) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

The characterization of nanocomposites microcapsules made of biodegradable polymers is really important to science and technology. Different systems that can be produced have unique properties which can be investigated and characterized. The aim of this study is to evaluate PHB/VMF2 microcapsules properties in water. The microcapsules were analyzed by FTIR, SEM, ATG/DTG, XRD and their stability in water was evaluated at 5, 21, 40 and 60°C, during 30 days. RXD shows that nanocomposites were made by intercalation; FTIR appearing close a 989 cm^{-1} in spectrum of nanocomposite that matches the stretch of Si-O in VMF2's spectrum. The medium diameter of microcapsules, was determined by SEM, was 12 μm .

Keywords: *Microcapsules, nanocomposites, Brazilian clay, stability in water.*

Lista de Figuras

Figura 1. Policondensação do ácido 3-butírico em poli(3-hidroxibutirato). (a) fórmula estrutural do ácido 3-butírico; (b) fórmula estrutural da unidade de repetição do PHB [17].	15
Figura 2. Esquema da estrutura 2:1 das argilas esmectitas [22].	17
Figura 3. Esquematisação dos nanocompósitos intercalados, intercalados- floculados e esfoliados, respectivamente [22].	18
Figura 4. Esquematisação das morfologias das microcápsulas (a) esférica, (b) microesfera, (c) irregular, (d) encapsulação de diferentes substâncias, (e) de diversas paredes e (f) agregados de microcápsula [25].	20
Figura 5. Esquematisação do método de produção de microcápsulas pelo método de emulsão proposto por Quintanar-Guerrero et al adaptado [31].	22
Figura 6 Gráfico DRX da argila VMF2, das microcápsulas de PHB e de PHB/VMF2. Para o gráfico de VMF2, M e K significam, respectivamente, montmorilonita e caulim.	29
Figura 7. FTIR das amostras de VMF2, microcápsulas de PHB e PHB/VMF2.	31
Figura 8. MEV da argila VMF2 com aumento de 40.000X.	32
Figura 9. MEV de microcápsulas de PHB com (a) 5.000 x e (b) 20.000 x de aumento.	33
Figura 10. MEV de microcápsulas de nanocompósito PHB/VMF2 com (a) 5.000 x e (b) 20.000 x de aumento.	33
Figura 11. MEV de microcápsulas de PHB encapsulada com óleo de Copaíba com (a) 500 x e (b) 5.000 x de aumento.	34
Figura 12. MEV de microcápsulas de nanocompósito PHB/VMF2 encapsuladas com óleo de Copaíba com (a) 500 x e (b) 5.000 x de aumento.	35
Figura 13. Microscopia óptica das microcápsulas de PHB que permaneceram durante 1 mês as respectivas temperaturas (a) 5°C, (b) temperatura ambiente, (c) 40°C e (d) 60°C, com 100X de aumento.	36

Figura 14. Microscopia óptica das microcápsulas de nanocompósito PHB/VMF2 que permaneceram durante 1 mês as respectivas temperaturas (a) 5°C, (b) temperatura ambiente, (c) 40°C e (d) 60°C, com 100X de aumento... 37

Figura 15. ATG/DTG da argila VMF2..... 38

Figura 16. ATG/DTG do filme de PHB..... 40

Figura 17. ATG/DTG do filme de nanocompósito de PHB/VMF2. 41

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	14
2.1.	PHB.....	14
2.2.	VMF2.....	16
2.3.	MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS	18
2.4.	NANOCOMPÓSITOS POLÍMERO/ARGILA	Erro! Indicador não definido.
2.5.	MICROCÁPSULAS	20
2.6.	MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE MICROCÁPSULAS	21
2.7.	ENCAPSULAÇÃO DE ÓLEOS EM MICROCÁPSULAS	22
3	MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1.	MATERIAIS	24
3.2.	MÉTODOS	24
3.2.1.	Purificação da argila.....	24
3.2.2.	Obtenção do nanocompósito	24
3.2.3.	Obtenção dos filmes	25
3.2.4.	Obtenção das microcápsulas	25
3.2.5.	Difração de raios-X (DRX).....	26
3.2.6.	AT- FTIR	26
3.2.7.	Microscopia ótica	26
3.2.8.	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	26
3.2.9.	Estabilidade térmica das microcápsulas	27
3.2.10.	Análises termogravimétricas (ATG/DTG/DTA).....	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28

4.1.	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	28
4.2.	ATR-FTIR	30
4.3.	MEV.....	32
4.4.	ESTABILIDADE TÉRMICA.....	35
4.5.	ANÁLISE TÉRMICA	37
5	CONCLUSÃO	42
	REFERÊNCIAS	43

1 INTRODUÇÃO

Nanomateriais são aqueles em que, pelo menos uma de suas três dimensões deve estar dentro da escala nanométrica; e estão difundidos em diversas áreas do mercado, como componentes de circuitos eletrônicos, catalisadores de células a combustível, para aumentar a eficiência de coletores de energia solar, na indústria aeroespacial, entre outros [1]. Além disso, os nanomateriais podem ser empregados como reforços em matrizes de outros materiais, gerando os nanocompósitos; de forma que no caso de nanocompósitos de polímeros reforçados com argila, pesquisas indicam melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira, em relação ao polímero original [2].

A importância de constantes pesquisas na área de nanocompósitos se dá pelo fato de que as propriedades citadas podem ser controladas para atingir o padrão necessário para a aplicação do material resultante. Tanto o tamanho e a forma da fase dispersa (nanopartículas), como a dispersão na matriz (polímero), ou seja, a concentração da carga, sua orientação e composição química, são importantes para modificar essas propriedades [3].

Os nanocompósitos poliméricos podem ser utilizados para várias aplicações, uma delas é na obtenção de microcápsulas. De forma que, haja o armazenamento do produto desejado durante certo período de tempo, porém, que também haja difusão do mesmo de maneira gradual, conhecida e controlada através das paredes do nanocompósito; logo, o material do qual as microcápsulas são produzidas deve dissolver ou se degradar no meio de uso, a uma taxa conhecida [4].

Como as microcápsulas estão em diversas aplicações, a pesquisa na área tem crescido desde o último século, e vem unindo diversas áreas de pesquisa. Isso é devido ao fato de que microcápsulas podem proteger lipídios ativados, sabores, fragrâncias, antioxidantes, micronutrientes, drogas e outras substâncias sem modificar as propriedades. Portanto, são utilizadas em diversas indústrias: alimentícia, farmacêutica, de cosméticos, têxtil, petroquímica, energética, de construção civil, agrícola entre outras [5-12].

As características das microcápsulas irão depender de sua produção, por exemplo, de características como a velocidade de agitação, emulsificantes e a pureza dos materiais, pois influenciará nos diâmetros das microcápsulas, e, conseqüentemente, em suas propriedades. A estabilidade térmica das microcápsulas pode ser verificada através das seguintes técnicas: análise termogravimétrica/termogravimetria derivada (TG/DTG) e análise térmica diferencial (DTA). Difratomia de raios X (DRX) e a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) são utilizados para se obter as características estruturais do nanocompósito. A microscopia eletrônica de varredura é utilizada para observar a morfologia presente nos nanocompósitos [13,14].

No caso deste trabalho, o nanocompósito polímero-argila foi utilizado para obtenção de microcápsulas com finalidade de encapsular óleos, administrando-os por liberação controlada (*delivery systems*). Apresenta-se a obtenção e caracterização de microcápsulas de nanocompósitos produzidos a partir de PHB, o poli(3-hidroxibutirato), e argila brasileira procedente de Vitória da Conquista - BA.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1. PHB

Ao longo dos anos, as ações humanas que negligenciaram o meio ambiente corroboraram com o problema em escala mundial: o descarte de materiais poliméricos com longos períodos de degradação. Além disso, a sua origem baseada em produtos fósseis, ajudou a aumentar a quantidade de carbono na superfície terrestre. Dessa forma, como uma alternativa mais sustentável (*ecofriendly*) surgiram pesquisas na área de polímeros biodegradáveis, que além de ter maior taxa de degradabilidade não resultam em produtos tóxicos ao meio ambiente, podendo sofrer ações de micro-organismos presentes no solo [15].

Outro fator importante que foi fundamental para novas pesquisas na área de produção de polímeros biodegradáveis foi a oscilação nos preços dos combustíveis fósseis, que, como eram a matéria-prima principal, afetava

diretamente no preço final dos polímeros. Atualmente, apesar de ainda se utilizar polímeros que não provêm de fonte renovável, eles estão caindo em desuso em algumas áreas, pois a reciclagem dos mesmos em grande parte das aplicações, médicas e alimentícias, por exemplo, é inviável, devido a contaminações, de forma que o resíduo descartado prejudica o meio ambiente [16].

Em particular, o PHB, poli(3hidroxibutirato), é o principal poliéster biodegradável, produzido por fermentação de bactérias, [15,17] a partir de uma fonte de carbono renovável, geralmente biomassa de cultivos de larga escala. Sua produção é de alto custo tanto devido aos métodos para se retirar o polímero do meio de fermentação e depois purificá-lo, como também devido à necessidade de grandes quantidades de solventes polares, o mais comum, o clorofórmio, que necessitarão de descarte correto para não atacar o meio ambiente [17].

O PHB é produzido através do processo de policondensação da molécula de ácido 3-butírico, como representado na Figura 1; de maneira simplificada, a produção ocorre da seguinte maneira: o açúcar da cana é invertido por processo enzimático, ocorre sua fermentação, transformando-se em um xarope, e este será utilizado pelas bactérias que, em seu interior, produzirão o polímero. Este não é o único método para a produção de PHB, porém, é o mais utilizado industrialmente. Há ainda dois outros métodos: polimerização por abertura de anel da β -butirolactona racêmica e por plantas geneticamente modificadas [18].

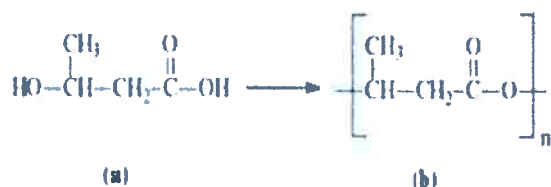


Figura 1. Policondensação do ácido 3-butírico em poli(3-hidroxibutirato). (a) fórmula estrutural do ácido 3-butírico; (b) fórmula estrutural da unidade de repetição do PHB [17].

Seu ciclo de vida, por ser um biopolímero e biodegradável, é fechado, pois o CO₂, água e energia solar empregados na formação da cana-de-açúcar, serão liberados no final de sua vida, devido às ações dos microorganismos, que produzirão enzimas que quebrarão as cadeias do PHB tanto pelo processo aeróbico, liberação de CO₂, água e biomassa, quanto pelo anaeróbico, liberação de CO₂, água, metano e biomassa [18].

Apesar de ter sido reconhecido industrialmente na década de 1960, o PHB começou a ser produzido no Brasil na década de 1990 com a parceria entre IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas) e Copersucar (Cooperativa dos produtores de cana de açúcar e álcool do Estado de São Paulo) [18], a partir de uma bactéria. Desde então, pesquisas visam melhorar geneticamente as bactérias produtoras para aprimorar o produto [19].

Usualmente, um polímero de alta cristalinidade (50-70%), de massa molar de cerca de 150.000 g/mol, sua biodegradação ocorre em tempo curto e possui boas propriedades de barreira. Em propriedades mecânicas, possui módulo de elasticidade de 5 GPa, tensão de ruptura à tração de 25 Mpa e com alta fragilidade, 3-5% de alongamento na fratura. Apresenta estabilidade térmica com temperatura de transição vítrea (T_g) de 55°C e temperatura de fusão (T_m) de 175°C, entretanto sua temperatura de início de degradação é baixa, 200°C [3, 15].

2.2. VMF2

VMF2 é o nome dado à argila utilizada neste trabalho, que é uma bentonita brasileira procedente de Vitória da Conquista-BA. As bentonitas são o grupo de rochas que possuem montmorilonita como seu principal argilomineral [20, 21]. No Brasil, estima-se que sua concentração seja de aproximadamente 35 mil toneladas, de acordo com os dados de 2013, sendo as maiores reservas encontradas nos estados do Paraná, São Paulo e Paraíba [20].

No que se refere à estrutura, a das esmectitas, é chamada de 2:1, pois é uma argila composta de duas folhas de tetraedros de silicatos com uma de octaedro de alumínio no centro [22], como representado na Figura 2. Devido

aos cátions que fazem parte tanto do octaedro como dos tetraedros há uma deficiência de carga positiva, o que faz com que entre os planos dos poliedros e em sua superfície sejam incorporados cátions Na^+ ou Ca^{2+} hidratados para o balanceamento de cargas; por isso, que se denomina esmectitas sódicas ou cálcicas, respectivamente [21]. As esmectitas cálcicas ou com variedade de cátions são predominantes no Brasil e não incham ou incham muito menos do que as sódicas, ou seja, conseguem adsorver em torno de suas lamelas menos moléculas de água [23].

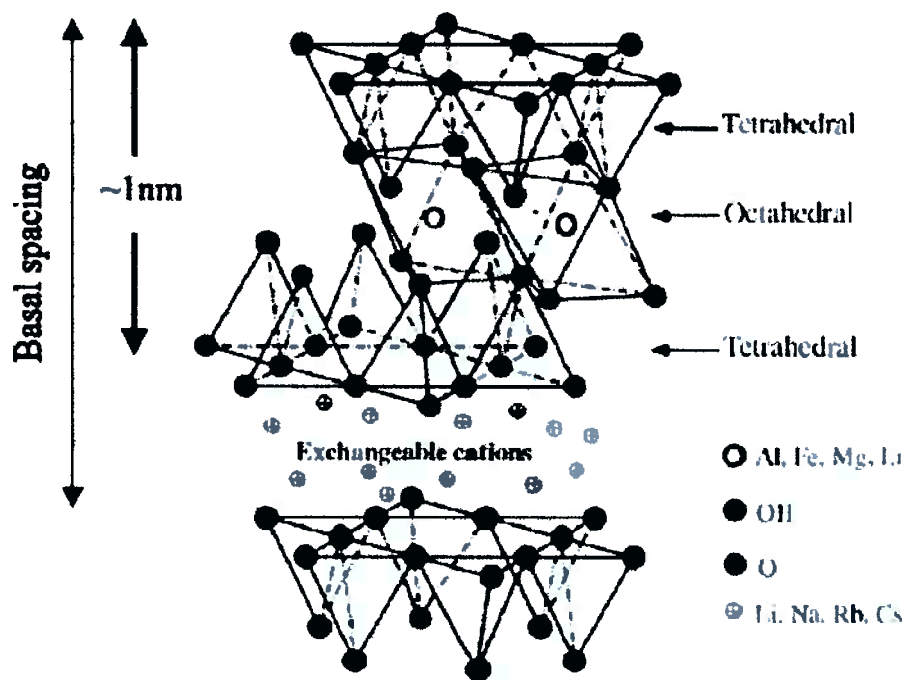


Figura 2. Esquema da estrutura 2:1 das argilas esmectitas [22].

Como pode ser observado na Figura 2, uma folha ou lamela de argila na proporção 2:1 de tetraedros e octaedros, respectivamente, possui cerca de 1 nm de espessura, sendo que sua base pode possuir de 30 nm a muitos micra de extensão. E é este fato que faz com que a argila apresente estrutura lamelar. Além disso, como suas partículas se dispersam em camadas individuais e se ajustam à superfície devido às trocas iônicas, são bastante utilizadas como nanocargas [22].

Devido à estrutura lamelar, as nanopartículas de argila apresentam alto *volume ratio*, de forma que a porcentagem de átomos/moléculas na superfície das mesmas seja mais alta do que em partículas micro ou macro. Esse fato aumenta a interação entre carga/matriz, pois fortalece as forças de van der Waals e eletrostáticas, permitindo que baixas adições de nanocarga alcancem consideráveis mudanças nas propriedades [24].

2.3. MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS

Pequenas adições de argila, cerca de 1-6% em massa, em materiais poliméricos podem causar melhorias nas propriedades do nanocompósito formado em comparação ao polímero virgem [1]. Isso ocorre, pois como a argila possui estrutura lamelar, mesmo em quantidades pequenas, se estiver bem dispersa no polímero, permite que haja bastante interação entre os dois materiais. De forma que, dependendo desta interação, o nanocompósito poderá ser de 3 diferentes classes: intercalado, floculado e esfoliado. Uma esquematização desses três diferentes tipos de nanocompósitos pode ser observada na Figura 3, onde as barras mais grossas representam as camadas de argila e as linhas finas, os polímeros [22].

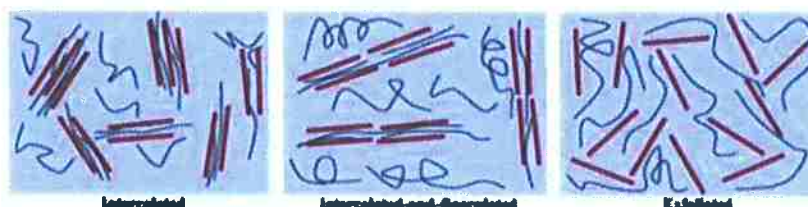


Figura 3. Esquematização dos nanocompósitos intercalados, intercalados-floculados e esfoliados, respectivamente [22].

Os nanocompósitos intercalados são aqueles em que o polímero se intercala entre as camadas de argila de maneira ordenada e bastante regular, e, em geral, as propriedades desses nanocompósitos se assemelham muito às da argila. Os floculados são bem parecidos aos intercalados, porém, neles há interação entre as bordas das partículas de argila, que estarão ligadas por pontes de hidrogênio. E os esfoliados são aqueles em que as folhas das argilas

estão completamente separadas umas das outras, diferentemente dos dois anteriores tipos de nanocompósitos, e o polímero consegue se difundir por entre as lamelas de argila [22], de forma que o produto final apresenta melhores propriedades devido à maior interação entre a argila e o polímero [1].

Além da maneira como as nanopartículas estejam dispostas na matriz, a fração de volume, o formato, a distribuição, grau de dispersão, orientação e interação entre as partes afetam as propriedades do polímero: podendo aumentar seu módulo de Young; a resistência à tração, ao calor, química e a UV; melhoram as propriedades de barreira; retardam a propagação de chama, aumentam a sua estabilidade no meio ambiente, acentuam a degradação de polímeros biodegradáveis, entre outras [22,23,1]. De forma que esses materiais são aplicados em diversas áreas, como nas indústrias militar, automotiva, aeroespacial, de equipamentos eletrônicos entre outras [24].

Diversos estudos com diferentes matrizes poliméricas e argilas mostram que, quando as partículas estão bem distribuídas na matriz, as propriedades mecânicas do nanocompósito são superiores ao do polímero original [24]. Entretanto, grandes adições de argila não acentuam essa melhoria, ao contrário, ela é reduzida devido à diminuição da flexibilidade do material [1]. Além das propriedades mecânicas, as térmicas também são melhoradas: aumenta-se a temperatura de trabalho, a faixa de temperatura em que se mantém estável o nanocompósito e a diminuição do coeficiente de expansão térmica [24].

2.4. OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITO POLÍMERO/ARGILA

Há diversos métodos de produção de nanocompósitos, sendo os mais importantes: intercalação de nanopartículas com polímero ou pré-polímero por solução, polimerização *in situ* intercalada, intercalação por fusão, mistura direta de polímeros e partículas, polimerização *in situ* e processo sol-gel [1]. No caso deste trabalho, a formação do nanocompósito é feita por solução.

Essa técnica consiste em dispersar a argila em um solvente polar, de forma que haja inchamento. O mesmo solvente será utilizado para solubilizar o

polímero, e, em seguida, a solução polimérica é vertida na solução contendo a dispersão de argila para que ocorra a intercalação das cadeias poliméricas entre as lamelas de argila. Após esta etapa, obtém-se o nanocompósito em solução [1].

2.5. MICROCÁPSULAS

Microcápsulas são definidas como micropartículas nas quais o material encapsulado está inteiramente rodeado e protegido pelo material transportador. Podem possuir formato irregular ou esférico, serem ocas (material polimérico somente na parede) ou não, a membrana pode ter diferentes camadas ou apenas uma, como esquematizado na Figura 4 e consegue-se encapsular substâncias sólidas, líquidas ou gasosas [4,25]. São consideradas ideais quando resistem à desidratação ou hidratação rápida sem ruptura da membrana externa, porém deve haver liberação do material encapsulado por ela, logo deve ser uma membrana semipermeável ou degradar a uma taxa confiável ao longo do tempo [4,26].

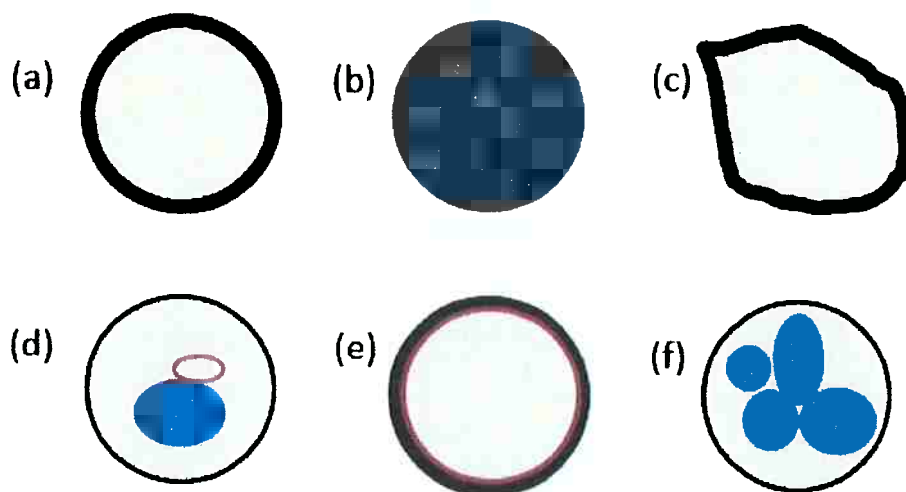


Figura 4. Esquemática das morfologias das microcápsulas (a) esférica, (b) microesfera, (c) irregular, (d) encapsulação de diferentes substâncias, (e) de diversas paredes e (f) agregados de microcápsula [25].

O emprego das microcápsulas pode tornar possível a liberação controlada de fármacos, a proteção de materiais encapsulados contra efeitos

atmosféricos, a proteção de materiais higroscópicos, a redução dos riscos à saúde minimizando irritações gastrointestinais, o mascaramento de sabor e odor do material encapsulado, a ocultação de propriedades fundamentais, a separação de componentes incompatíveis por razões funcionais; além disso, a encapsulação de substâncias líquidas converte o líquido para um pó fino, melhorando, assim, sua facilidade de manuseio [26].

Além disso, o desenvolvimento de pesquisas e métodos de produção das microcápsulas deve ser consolidado em escala industrial, pois influenciará a ampliação de diversas áreas como a indústria farmacêutica na liberação controlada (delivery system) de fármacos, de cosméticos (alguns óleos essenciais), catálise (liberação de enzimas) e terapia celular; também podem ser encapsulados aditivos alimentícios, pesticidas entre outros. Isso é importante, pois, como mencionado, protege o material encapsulado, reduzindo a reatividade do mesmo com o meio externo, controlando a sua taxa de liberação ou de evaporação [27,28].

Em particular, as microcápsulas de PHB são estudadas para aplicações na área de encapsulação de fármacos, justamente para se livrar de resíduos de alta toxicidade, substâncias instáveis, com administração ineficiente, entre outras características. Além disso, o fato de ser biocompatível permite aplicações subcutâneas ou intramusculares [29]. As microcápsulas em geral promovem maior adesão do paciente ao tratamento, devido à mucoadesão, gastrorresistência, reprodutibilidade e o fracionamento da dose, promovendo diminuição de efeitos colaterais devido às baixas doses do fármaco administrado no paciente [30].

2.6. MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE MICROCÁPSULAS

Há diversos métodos para a obtenção das microcápsulas, sendo os principais: emulsificação-difusão por extração e/ou evaporação do solvente, coacervação e métodos mecânicos [30]. No caso deste trabalho, foi utilizado o método de emulsificação com uso de solvente, suas vantagens são poder encapsular substâncias hidrossolúveis e lipossolúveis, ser uma técnica simples de execução com alta reprodutibilidade [30,31].

No caso deste trabalho foi utilizada a emulsão água/óleo (A/O), em que o polímero é dissolvido em um solvente orgânico, e, na solução aquosa haverá um agente tensoativo, no caso, poli(álcool vinílico) (PVA). A emulsão A/O é preparada à temperatura ambiente, a partir da adição da solução orgânica na solução aquosa, sob agitação elevada. O solvente orgânico é então retirado aos poucos das gotículas de óleo por difusão, e as microcápsulas são formadas [30].

Um esquema do processo é apresentado na Figura 5 [31]. As propriedades das microcápsulas serão afetadas pela solubilidade da substância encapsulada, a natureza dos volumes das fases interna e externa, a concentração do agente tensoativo, a natureza e concentração do polímero, o volume e a hidrossolubilidade do solvente de extração, a temperatura e agitação [30].

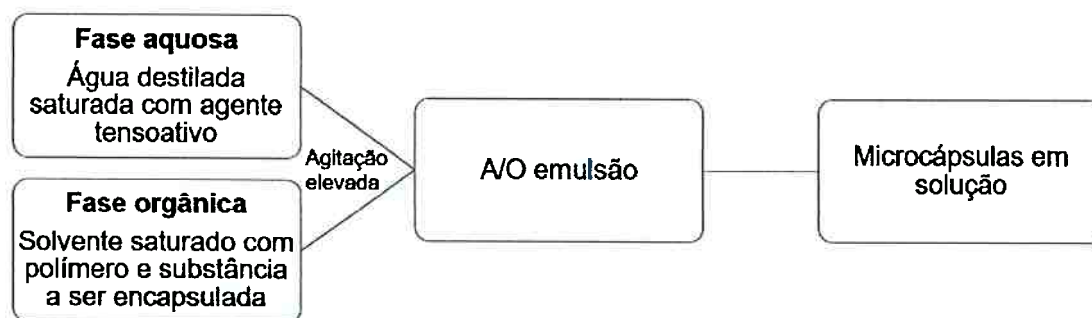


Figura 5. Esquematização do método de produção de microcápsulas pelo método de emulsão proposto por Quintanar-Guerrero et al adaptado [31].

2.7. ENCAPSULAÇÃO DE ÓLEOS EM MICROCÁPSULAS

Óleos essenciais, marinhos e vegetais são bastante utilizados pela sociedade devido à sua gama de propriedades que pode ser utilizada em muitas áreas da indústria. Entretanto, por serem instáveis quimicamente na presença de luz, oxigênio, umidade e/ou calor - estão suscetíveis à oxidação e a perder massa molar por conta da volatilidade de seus componentes - devem ser bem armazenados para que haja preservação de suas propriedades (flavor, aparência, viscosidade, perfume, entre outros) [25].

Estudos comprovam que a microencapsulação previne a oxidação por umidade, íons metálicos, oxigênio e calor, pois forma uma barreira funcional entre a substância armazenada e o meio, impedindo que ocorram reações químicas e físicas entre eles. Há diversos estudos que comprovam melhorias no armazenamento de óleos de peixe, microalgas, linhaça, soja, girassol, amêndoa, abacate, de folhas, frutas, entre outros [25].

2.7.1 Óleo de Copaíba

O óleo de Copaíba é um óleo resina encontrado nas cores amarelo ouro ou marrom, extraído do tronco de árvores chamadas copaibeiras. Essas árvores são naturais da América Latina e África Ocidental; no Brasil, são encontradas nas regiões Sudeste, Centro-Oeste e Amazônica. Desde a chegada dos portugueses em terras brasileiras, esse óleo é utilizado para diversos fins medicinais: ao longo de mais de 500 anos de história, há relatos de sua utilização para tratar ferimentos, em cicatrizações ou como analgésico [32].

O óleo resina de copaíba é composto em sua maioria de uma parte sólida, 55 a 60%, os ácidos diterpênicos, diluída em óleo essencial, composto de sesquiterpenos oxigenados e hidrocarbonetos. A composição das fases pode variar de acordo com as espécies e fatores biológicos ou abióticos [32].

O uso industrial do óleo-resina pode ser como combustível; fixador de odores em perfumes; em vernizes, como secativo; como solvente em pinturas de porcelana; aditivos de alimentos; e, também, na indústria de cosméticos, em cremes, sabonetes, xampus, devido às suas propriedades emolientes, bactericidas e anti-inflamatórias. Bem como, é utilizado na medicina tradicional, sendo suas principais propriedades terapêuticas: a atividade anti-inflamatória, ação cicatrizante, potencial antisséptico, antitumoral, antibacteriano, germicida, expectorante, diurético, analgésico; possui ação antiviral, antidiarreica, contra reumatismo, psoríase, hemorragias, urticárias e outras [32].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

Foi utilizado PHB de alta massa molecular (M_w 300.000 g/mol) do fornecedor Biocycle. A argila utilizada foi chamada de VMF2 e é uma bentonita vermelha, purificada [36] a partir de esmectita verde procedente de Vitória da Conquista - BA. Óleo de Copaíba é um produto natural da região norte brasileira e disponibilizado comercialmente. O solvente clorofórmio foi utilizado com 99,8% de pureza, produzido por Synth. O PVA utilizado possui 99,6% de pureza, produzido por Sigma Aldrich. Também foi utilizada água destilada para a preparação das soluções e lavagem das microcápsulas.

3.2. MÉTODOS

3.2.1. Purificação da argila

É um processo necessário para retirar as impurezas da argila e melhorar suas propriedades. A argila retirada da região do nordeste brasileiro foi catalogada como VM, foi mantida a 60°C, para secagem, e passou pela peneira de 200 mesh usando reagentes específicos e em seguida foi lavada com água destilada. A purificação ocorreu por via úmida. 30% de VM seca foi disperso em água deionizada e agitada a 10.000 rpm por 60 minutos, em seguida foi deixada em repouso por 20 horas. Após o repouso, observou-se a formação de três diferentes fases, separadas pela coloração, as quais foram identificadas pelas colorações rosa, vermelha e verde como VMF1, VMF2 e VMF3, respectivamente [33].

3.2.2. Obtenção do nanocompósito

Neste trabalho foi utilizado o método de obtenção de nanocompósito em solução utilizando como solvente o clorofórmio. Foram preparadas duas soluções: uma com 3,6% de PHB em agitação magnética por 30 minutos e a 40°C e outra com 0,4% de VMF2 em agitação magnética por 3 horas a

temperatura ambiente. A solução de PHB, após resfriamento, foi vertida sobre a solução de argila sob agitação magnética, durante 30 minutos.

3.2.3. Obtenção dos filmes

Os filmes do polímero e do nanocompósito foram obtidos recobrindo placas de Petri (P6) com 5 mL da solução de nanocompósito, em seguida permaneceram em capela por uma noite. Neste trabalho, os filmes foram obtidos com o objetivo de auxiliar na preparação e caracterização das microcápsulas.

3.2.4. Obtenção das microcápsulas

Microcápsulas de PHB e PHB/VMF2 foram obtidas pelo método de emulsão-difusão modificado [34], a partir das soluções do polímero e do nanocompósito. Inicialmente, preparou-se uma solução aquosa de 0,5% de PVA, a qual colocou-se sob agitação mecânica de 2400 rpm e, em seguida, adicionou-se, lentamente, a mesma proporção em volume de solução de PHB ou de nanocompósito, previamente preparadas.

As microcápsulas formadas ficaram em descanso por 24 horas, para decantação, em seguida foram lavadas com água destilada por 4 vezes. Após 24 horas de descanso, foi removido o sobrenadante das microcápsulas e metade das mesmas foram transferidas para placas de Petri para secar à temperatura ambiente. A outra metade foi dividida em 4 porções e transferidas para tubos de vidro com tampa de rosca, contendo água destilada, onde foram mantidas em solução por 30 dias, em diferentes temperaturas (8°C, 21°C, 40°C e 60°C) para verificação da estabilidade térmica.

As microcápsulas contendo óleo seguem as mesmas etapas de preparação, entretanto, na solução aquosa de PVA foi adicionado 0,5% de óleo de copaíba, antes da adição da solução orgânica de PHB ou de PHB/VMF2.

3.2.5. Difração de raios-X (DRX)

As análises de DRX foram obtidas pelo método do pó, utilizando o difratômetro de raios-X da PANalytical, modelo X'Pert PRO com detector X'Celerator. As condições de análise foram: tubo de Cu, energia 45 mA x 40 kV, faixa angular de 2,5 - 90° (2 θ), passo angular de 0,02°, com tempo/passo de 50s.

3.2.6. ATR- FTIR

As amostras de microcápsulas e VMF2 foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho por refletância total ATR-FTIR através do aparelho Nicolet iS5 da marca ThermoFisher Scientific, a temperatura ambiente e 100 scans.

3.2.7. Microscopia ótica

Amostras dos filmes e microcápsulas foram analisadas por estereomicroscópio Zeiss, modelo stemi 2000, para análise morfológica, homogeneidade dos filmes e diâmetro médio das microcápsulas.

3.2.8. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

As amostras de VMF2, microcápsulas de PHB e de nanocompósito puras e com óleo encapsulado foram analisadas por MEV através do aparelho Cambridge Stereoscan 440 apparatus, com elétrons secundários e detectores de elétrons retroespalhados. Todas as amostras foram recobertas com partículas de ouro.

3.2.9. Estabilidade térmica das microcápsulas

Microcápsulas de PHB e de PHB/VMF2 foram submetidas a um teste de estabilidade térmica em água. O teste foi conduzido de acordo com as orientações da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) para estabilidade de cosméticos [35]. As microcápsulas foram mantidas nas temperaturas de 5°C, 21°C, 40°C e 60°C por 30 dias. Em seguida, foram observadas através do microscópio óptico para observação de possíveis mudanças em seu formato e rupturas.

3.2.10. Análises termogravimétricas (ATG/DTG/DTA)

Os filmes de PHB e PHB/VMF2 foram analisados por análise termogravimétrica (ATG), termogravimetria derivada (DTG) e termogravimetria diferencial (DTG) através do aparelho STA 449 F3 Jupiter, da marca Netzsch, em atmosfera de nitrogênio, com taxa de 2,5 (K/min).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A Difração de raios-X é um método de determinação de fases cristalinas de materiais, isso porque os átomos em sólidos cristalinos são separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda (λ) dos raios X, de forma que quando os raios incidem sobre o material, origina-se o fenômeno de difração, segundo a lei de Bragg, equação 1, abaixo, que relaciona o ângulo de difração (2θ) com a distância entre os planos (d) [36].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Eq. 1})$$

É uma técnica simples e rápida para a caracterização das fases cristalinas presentes em argilas e argilominerais. Picos estão bem definidos podem ser comparados com os da literatura, caracterizando os argilominerais correspondentes [37]. A Figura 6, mostra os gráficos DRX para amostras VMF2, microcápsulas PHB e PHB/VMF2.

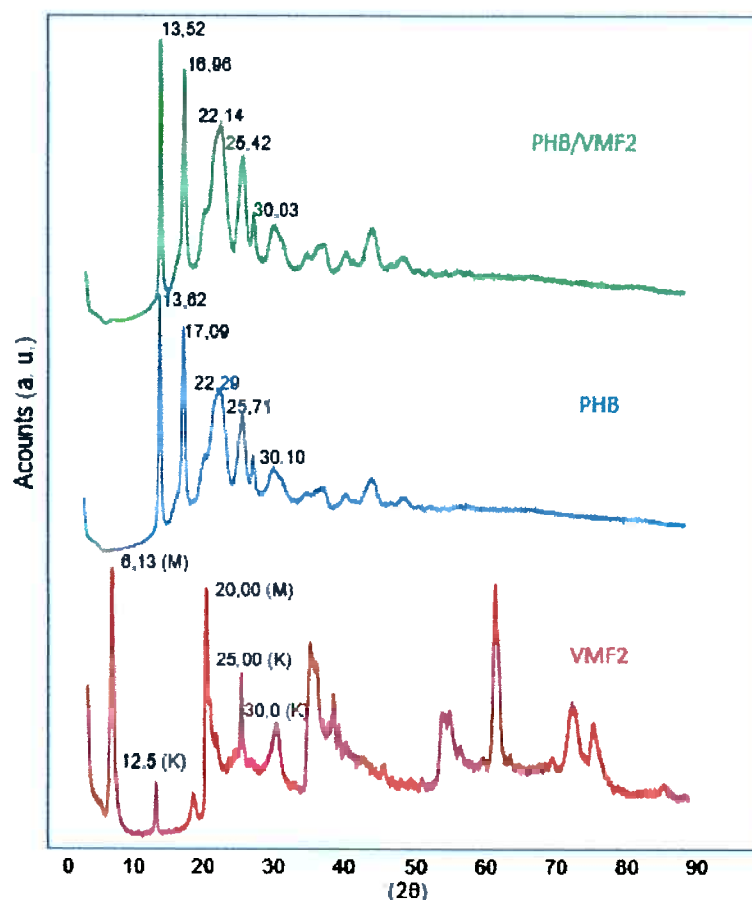


Figura 6 Gráfico DRX da argila VMF2, das microcápsulas de PHB e de PHB/VMF2. Para o gráfico de VMF2, M e K significam, respectivamente, montmorilonita e caulim.

Observando a curva da amostra de VMF2 pode-se verificar a presença e posição do pico $d_{001}=12,57 \text{ \AA}$, e ocorre ao redor de 8° , que está relacionado à distância basal das lamelas e é utilizado para identificar as argilas esmectitas, mais especificamente à presença do argilomineral montmorilonita. Em seguida, tem-se os picos em $12,5^\circ$ ($d_{001}=6,65 \text{ \AA}$), 25° ($d_{002}=3,32 \text{ \AA}$) e 30° ($d_{003}=2,92 \text{ \AA}$), que correspondem ao caulim [33,37-39].

A caracterização de polímeros por DRX também pode ser feita, para determinar a cristalinidade dos mesmos, isso é possível pois as cadeias poliméricas ficam empacotadas de maneira ordenada, regular e repetitiva definindo a fase cristalina tridimensional, os cristalitos. Para os polímeros, a região com picos indica cristalinidade, enquanto que a região difusa, indica a

região amorfa. Observando a curva do PHB e do nanocompósito, podem ser observados diversos picos, que comprovam a cristalinidade de ambos os materiais [40]. Além disso, em ambos os casos há o surgimento dos picos ao redor de 13° e 17° , que indicam alta cristalinidade das amostras [41].

Na curva do nanocompósito, não são observados picos em ângulos diferentes dos encontrados no PHB puro, o que indica que não houve diferentes formas de cristalinidade, arranjo dos átomos, com a presença da VMF2 [40]. Entretanto, observou-se aumento na intensidade dos picos, o que indica o aumento da fase cristalina [41]. Um indício de que houve formação de nanocompósito por esfoliação é a não ocorrência de picos (001) atribuídos a MMT da argila no DRX do nanocompósito [42].

4.2. ATR-FTIR

A técnica de Transformada de Fourier-Espectroscopia de Infravermelho, na sigla FTIR em inglês, é uma técnica utilizada para a verificação da presença de grupos funcionais em uma molécula. Para que isso ocorra, a radiação infravermelha deve ser absorvida ou emitida por eles, através das vibrações características de cada molécula ou grupo funcional em determinada frequência sendo analisada por detector apropriado [43]. É uma técnica utilizada para se verificar qualitativamente a amostra, utilizando pouco material sem destruí-lo, além disso, na literatura podem ser encontradas explicações dos espectros correlacionando o número de onda, ou comprimento de ligação, com os grupos funcionais e ligações presentes [44].

O espectro vibracional das argilas também pode ser utilizado para se verificar a sua estrutura. No caso de VMF2, como pode ser observado na Figura 7, há os picos 3620 e 916 cm^{-1} , que são típicos de esmectitas dioctaédricas (as que possuem folhas octaédricas constituídas por gibbsita $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ [45]. Percebe-se a presença do grupo OH, pelos picos em 1640 , 3690 e 3620 cm^{-1} [45,46]; no pico 916 cm^{-1} , indica a presença das vibrações de ligação de Al_2OH ; já os picos em 1000 e 1120 cm^{-1} provavelmente são atribuições às vibrações de Si-O e de outros silicatos, como a caulinita [46,47].

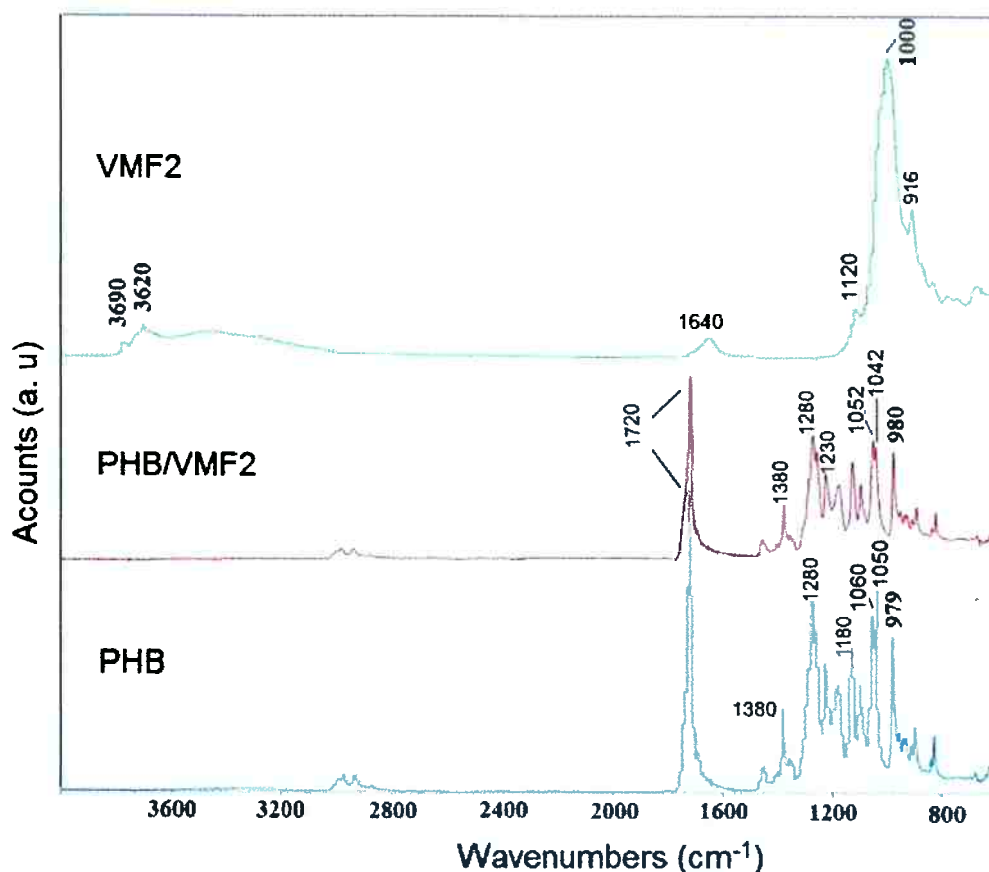


Figura 7. FTIR das amostras de VMF2, microcápsulas de PHB e PHB/VMF2.

No caso do PHB, o pico de 1720 cm^{-1} é o mais intenso e é referente às vibrações da ligação $\text{C}=\text{O}$, já os valores de número de onda de 1450 a 1000 cm^{-1} são devido às deformações das ligações CH_3 , CH_2 e $\text{C}-\text{O}$ [48]. Sendo os picos em 1720 e 1280 cm^{-1} característicos do polímero [49]. No caso do espectro de nanocompósito PHB/VMF2, os números de onda dos picos principais se apresentam bem próximos aos do espectro do PHB puro, entretanto, há uma diminuição da intensidade, quando comparados, o que provavelmente foi causado pela interação entre argila e polímero. Além disso, os picos localizados em 1060 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} no polímero foram deslocados para frequências menores, 1052 cm^{-1} e 1042 cm^{-1} , respectivamente, indicando a formação do PHB/VMF2 e confirmando os dados de DRX.

4.3. MEV

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica baseada na emissão de um feixe de elétrons que percorre toda a amostra interagindo com os elétrons dos átomos da superfície [50]. Há detectores que irão captar os elétrons secundários e os retroespalhados, a energia emitida por eles é computada e a imagem formada [51]. Na Figura 8, observa-se a microscopia eletrônica de varredura da argila VMF2, nela pode ser observada a morfologia lamelar da mesma: as camadas estruturais de argila.

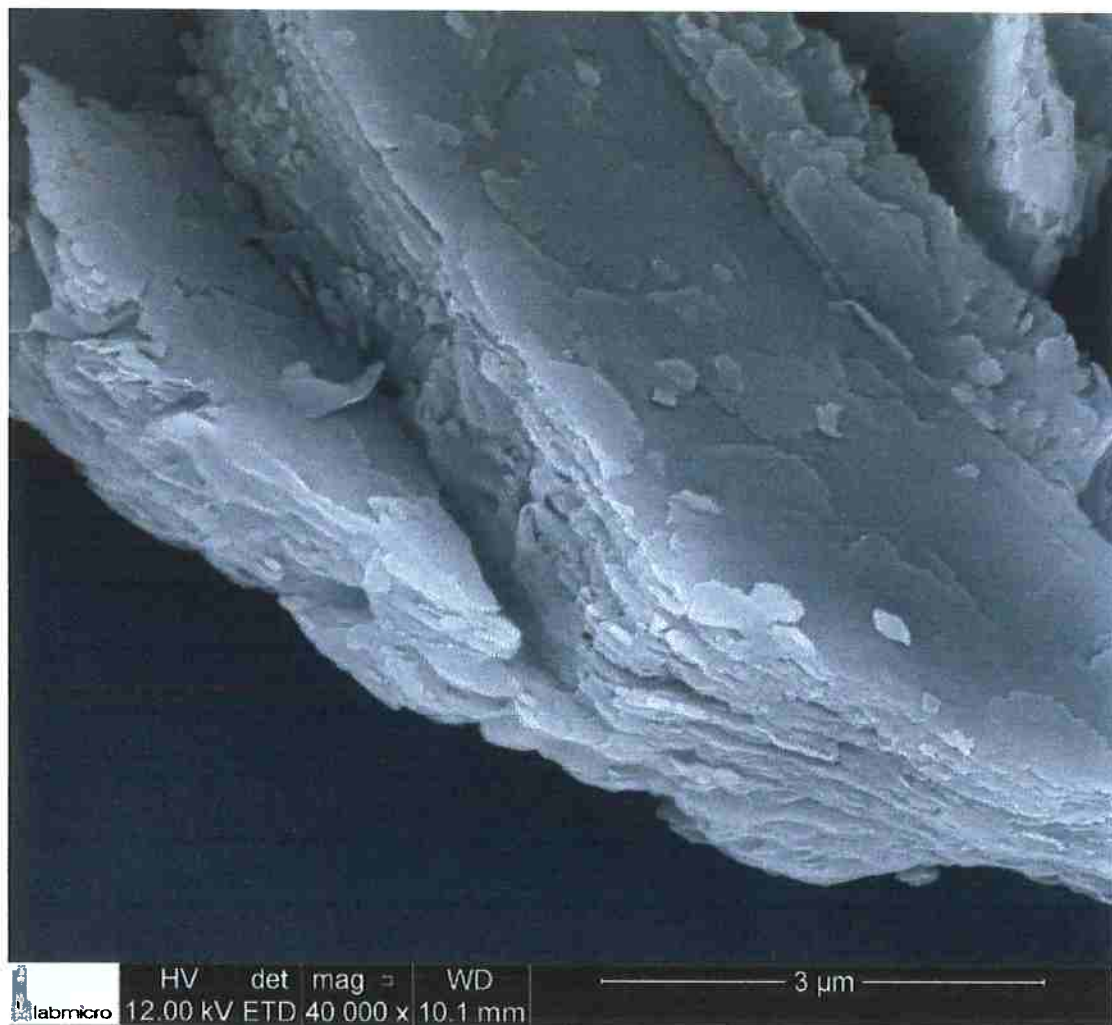


Figura 8. MEV da argila VMF2 com aumento de 40.000X.

Na Figura 9, mostra-se os resultados de MEV para as microcápsulas de PHB, nela pode ser observada a morfologia das microcápsulas: o formato

esférico e a parede heterogênea. Foi observado que o diâmetro médio dessas microcápsulas é de 13,4 μm .

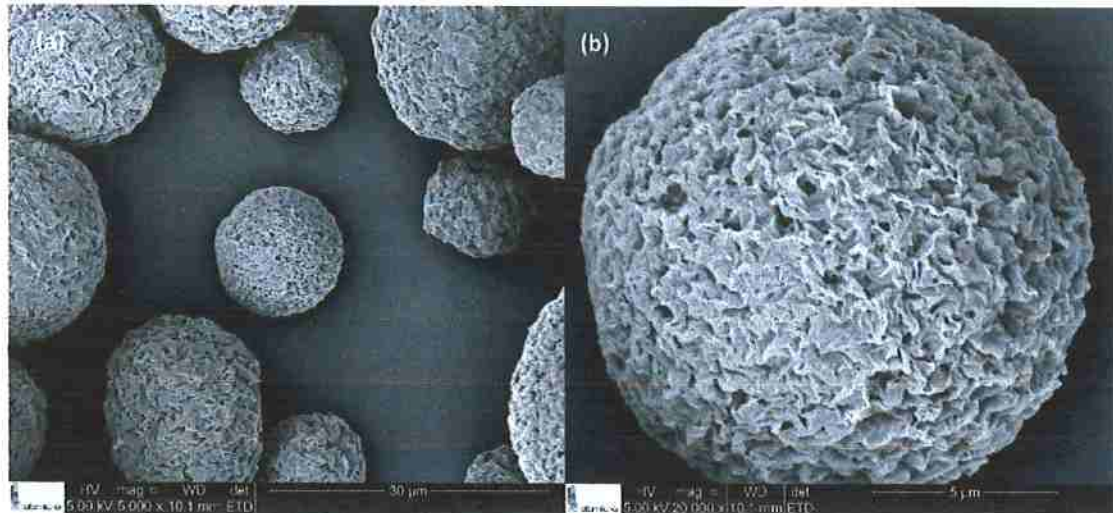


Figura 9. MEV de microcápsulas de PHB (a) 5.000 x e (b) 20.000 x de aumento.

Na Figura 10, são observadas as microscopias eletrônicas das microcápsulas de PHB/VMF2, que também se apresentam em formato esférico e com a parede semelhante às microcápsulas de PHB puro. O diâmetro médio das microcápsulas, nesse caso, foi de 12,8 μm .

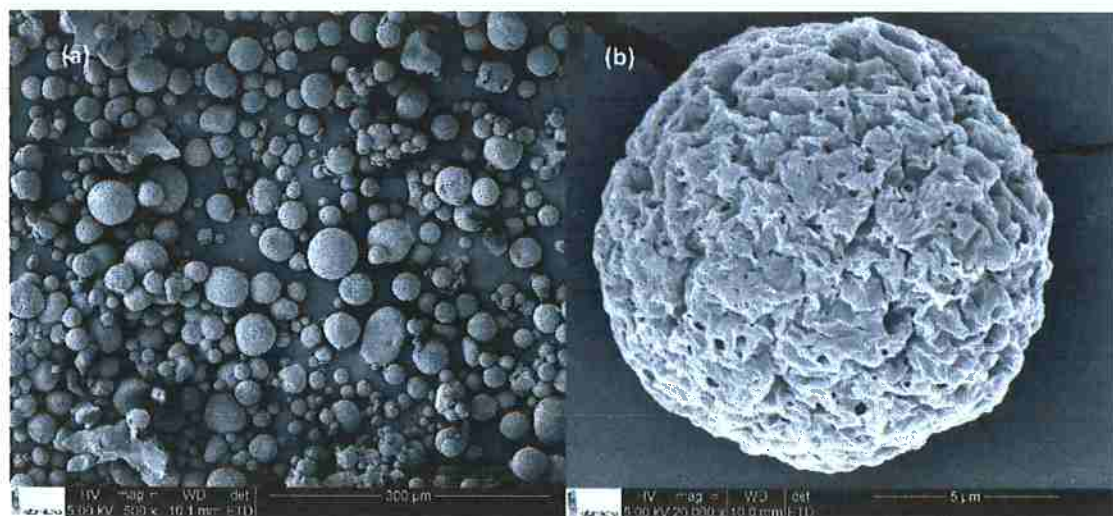


Figura 10. MEV de microcápsulas de nanocompósito PHB/VMF2 (a) 5.000 x e (b) 20.000 x de aumento.

As microcápsulas encapsuladas com óleo de copaíba também foram avaliadas por MEV, e como pode ser observado na Figura 11, embora as microcápsulas também apresentem estrutura esférica, elas mostram fraturas em sua parede, o que pode indicar que elas são a melhor opção para o encapsulamento de óleo, já que, não impedem totalmente o contato do encapsulado com o meio ambiente. As microcápsulas, neste caso, apresentam diâmetro médio de 35,2 μm .



Figura 11. MEV de microcápsulas de PHB com óleo de Copaíba encapsulado (a) 500 x e (b) 5.000 x de aumento.

Já na Figura 12, há a MEV das microcápsulas de PHB/VMF2 que têm óleo de copaíba encapsulado, assim como as de PHB, apresentam formato esférico, porém sem as fraturas na superfície de sua parede, de forma que é possível inferir que a adição de VMF2 no polímero melhora a resistência mecânica do PHB. As microcápsulas de nanocompósito de PHB/VMF2 apresentaram diâmetro médio de 32 μm .

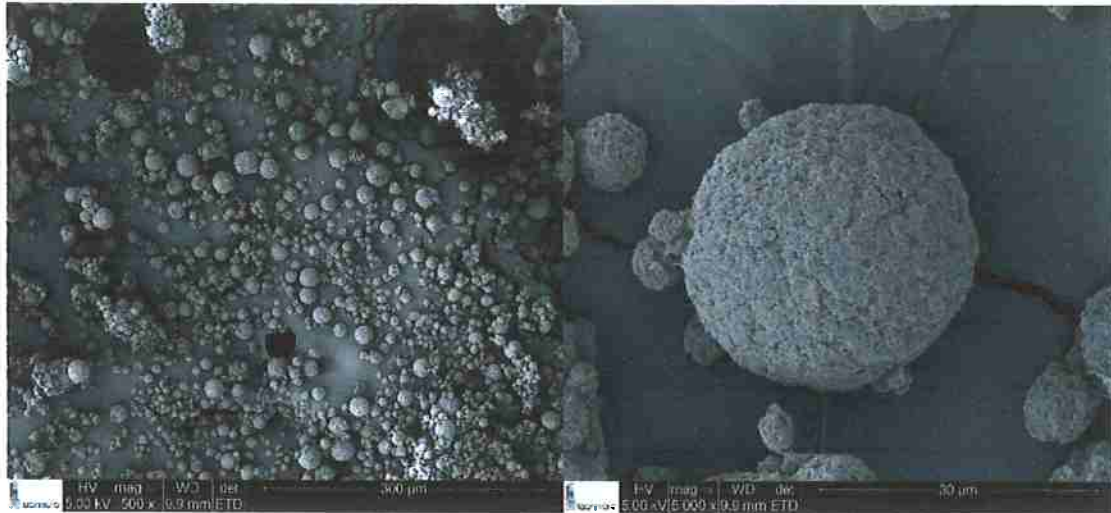


Figura 12. MEV de microcápsulas de nanocompósito PHB/VMF2 com óleo de Copaíba encapsulado (a) 500 x e (b) 5.000 x de aumento.

4.4. ESTABILIDADE TÉRMICA

A estabilidade térmica das microcápsulas foi analisada por microscópio óptico, que fornece a morfologia das amostras analisadas através de um conjunto de lentes, a objetiva e a ocular [52]. Na Figura 13, tem-se as microcápsulas de PHB que ficaram durante 30 dias submetidas a diferentes temperaturas: 5°C, 21°C, 40°C e 60°C. Após esse tempo, observou-se que as microcápsulas que estavam a 60°C se mostraram embranquiçadas e com algumas deformações e fraturas.

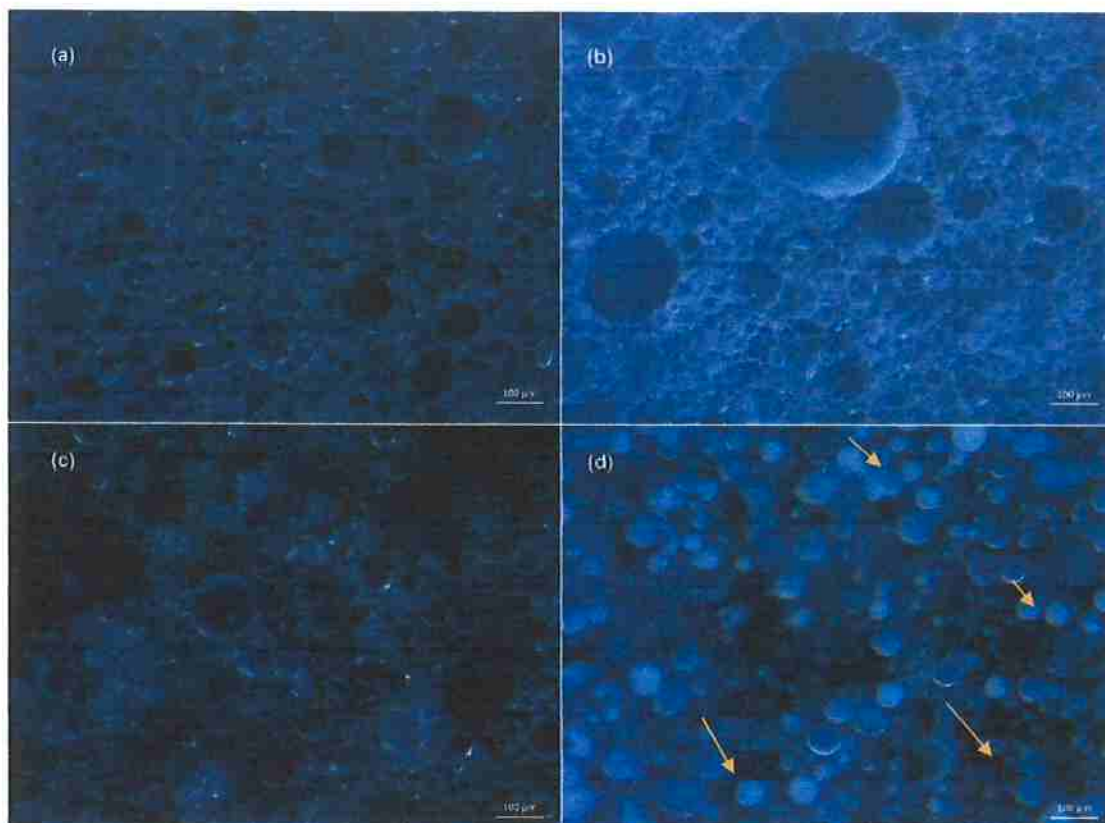


Figura 13. Microscopia óptica com 100X de aumento das microcápsulas de PHB que permaneceram durante 1 mês em solução aquosa em diferentes temperaturas (a) 5°C, (b) temperatura ambiente, (c) 40°C e (d) 60°C.

Já na Figura 14, mostra-se as microscopias ópticas das microcápsulas de nanocompósito PHB/VMF2, que foram submetidas ao mesmo teste que as de PHB puro. Embora as microcápsulas que ficaram a 60°C também apresentassem a coloração esbranquiçada, elas se mantiveram no formato esférico, sem a observação de fraturas ou irregularidades.

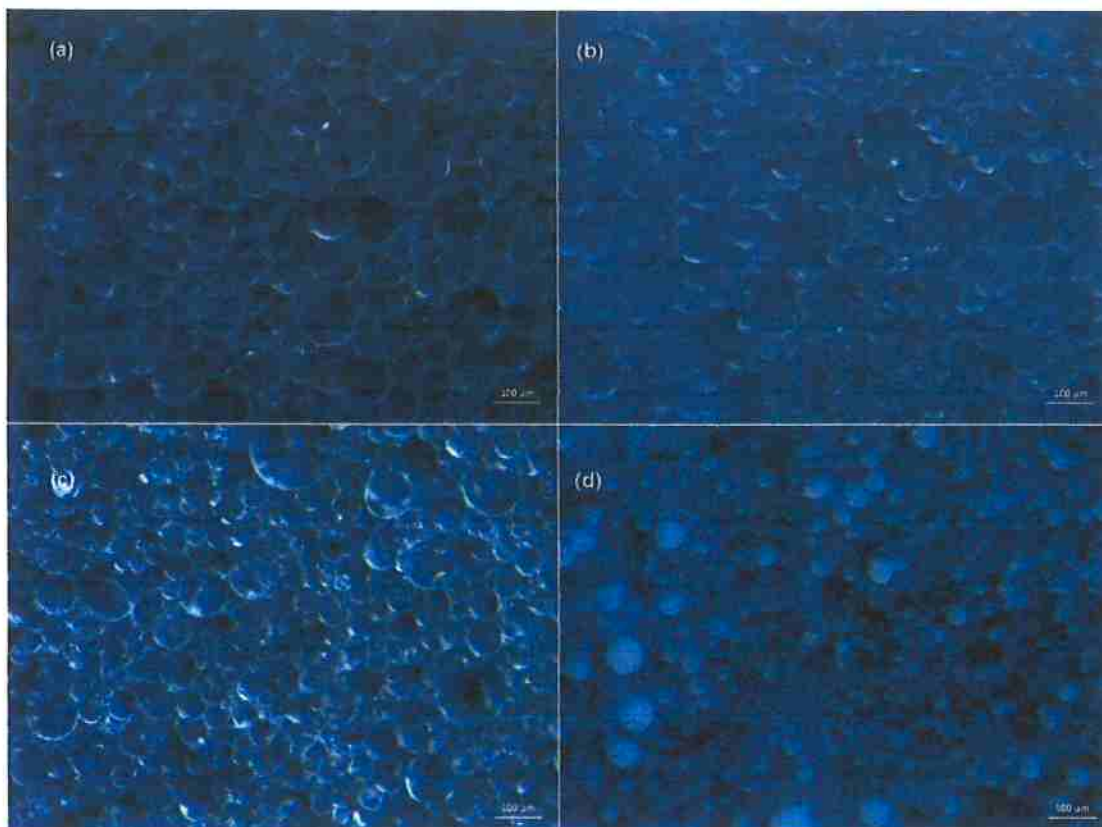


Figura 14. Microscopia óptica com 100X de aumento das microcápsulas de PHB/VMF2 que permaneceram durante 1 mês em solução aquosa em diferentes temperaturas (a) 5°C, (b) temperatura ambiente, (c) 40°C e (d) 60°C.

As análises através do microscópio óptico mostraram que as microcápsulas de PHB puro apresentaram mais irregularidades quanto ao diâmetro médio padrão, e menor resistência mecânica a altas temperaturas, quando comparadas às de nanocompósito. Isso também pode ser um indício de que a adição da nanocarga melhorou a estabilidade térmica das microcápsulas em solução aquosa, já que melhorou as propriedades térmicas, como tratado no tópico anterior.

4.5. ANÁLISE TÉRMICA

As análises térmicas TG (termogravimetria) e DTG (termogravimetria derivada) foram desenvolvidas para atuar numa mesma amostra de maneira a identificar as variações de massa na mesma com a variação de temperatura. As amostras têm sua massa medida inicialmente e tem a massa monitorada a

uma taxa constante de aquecimento ao ar ou em atmosfera controlada. De forma que a partir das curvas DTA, DTG e TG, que foram obtidas através do software do equipamento, pode-se verificar como um material se comporta através das mudanças de temperatura, como, variação de fases, de estados da matéria, degradação, entre outros [53].

No caso das argilas, em particular, as técnicas também podem ser usadas para compará-las através da sua capacidade de troca catiônica, peso, dimensão do cristal, entre outras propriedades [54,55]. Na Figura 15, são apresentadas as curvas DTA, DTG e TG da argila VMF2. A curva em verde (TG), mostra que a decomposição da argila ocorre em etapas, isso pode ser observado pela variação de inclinação da curva [56], de forma que a 21°C se inicia a perda de massa, sendo a temperatura inicial de degradação, a 200°C a taxa de perda de massa é reduzida, e próxima de 460°C volta a acentuar e continua até 890°C, aproximadamente, onde termina com cerca de 98% de resíduo formado.

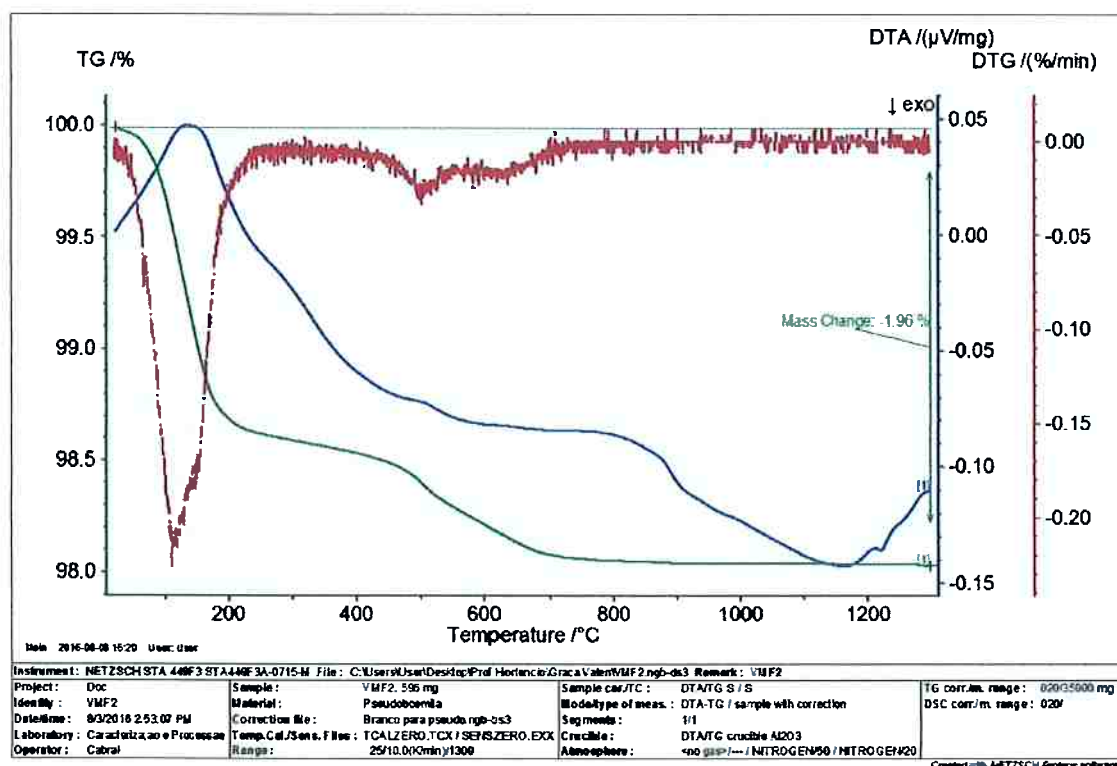


Figura 15. ATG/DTG da argila VMF2.

O primeiro pico do DTA, curva em vermelho, indica reações endotérmicas, a primeira se inicia a 21°C e vai até 270°C, a segunda, partir de 414°C a 730°C. O primeiro pico provavelmente corresponde à perda de água aprisionada entre as camadas de argila e à água que estava ligada ao cátion de troca, no caso, Ca^{2+} . O segundo pico está associado à perda de hidroxilas (desidroxilação) [53].

Analisando a curva TG, na Figura 16, analogamente como foi feito com a VMF2, percebe-se que a degradação do PHB ocorre em uma única etapa, se iniciando a 110°C e finalizando a 410°C, onde não há mais perda de massa com a variação da temperatura, pois ocorre transformação de PHB em ácido crotônico [57] sem formação de resíduo. Estudos mostram que essa reação de degradação ocorre por mecanismo não radicalar, sem a influência do oxigênio e através da cisão aleatória das cadeias por transferência de hidrogênio [58]. A DTG apresenta também duas reações endotérmicas, uma que se inicia próxima a 227°C e termina em 295°C e outra que ocorre aos 427°C, aproximadamente.

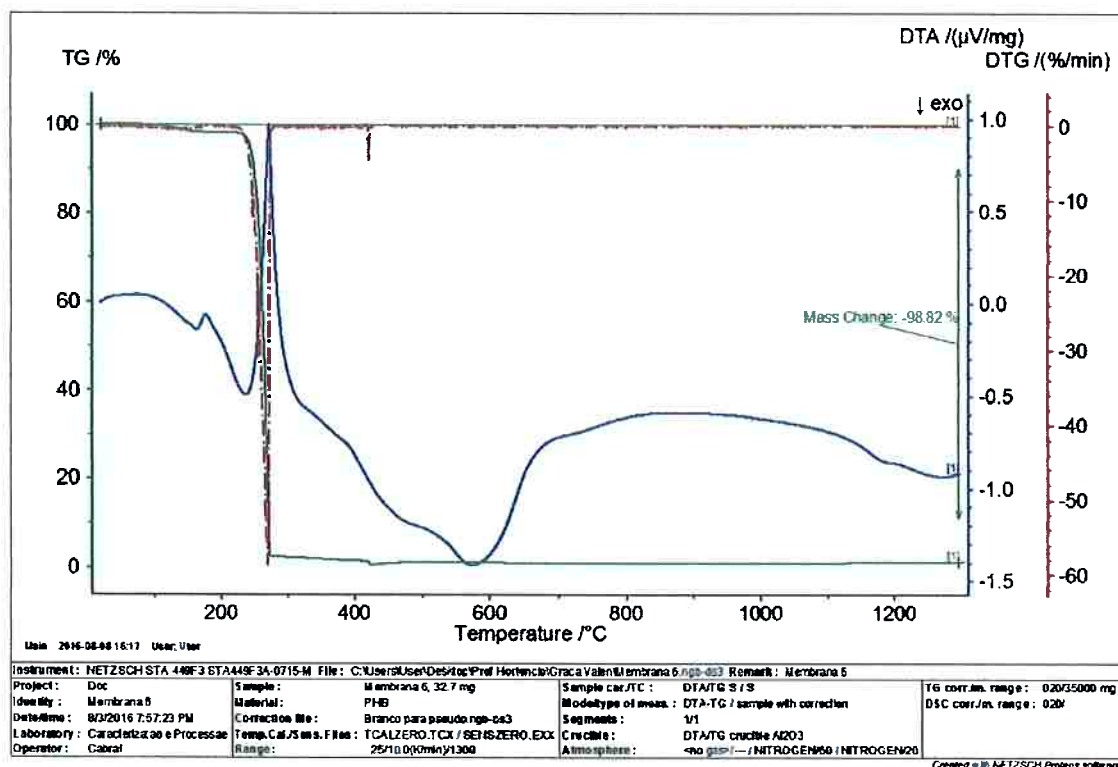


Figura 16. ATG/DTG do filme de PHB.

De maneira análoga, para o nanocompósito de PHB/VMF2, a degradação também ocorre em apenas uma etapa, se iniciando em 140°C e continuando até próximo de 410°C, com cerca de 4,2% de resíduo. Há a presença de 3 reações endotérmicas: a primeira iniciando em 238°C até 300°C; a segunda, em 325°C, e a última, de 340°C a 393°C, aproximadamente.

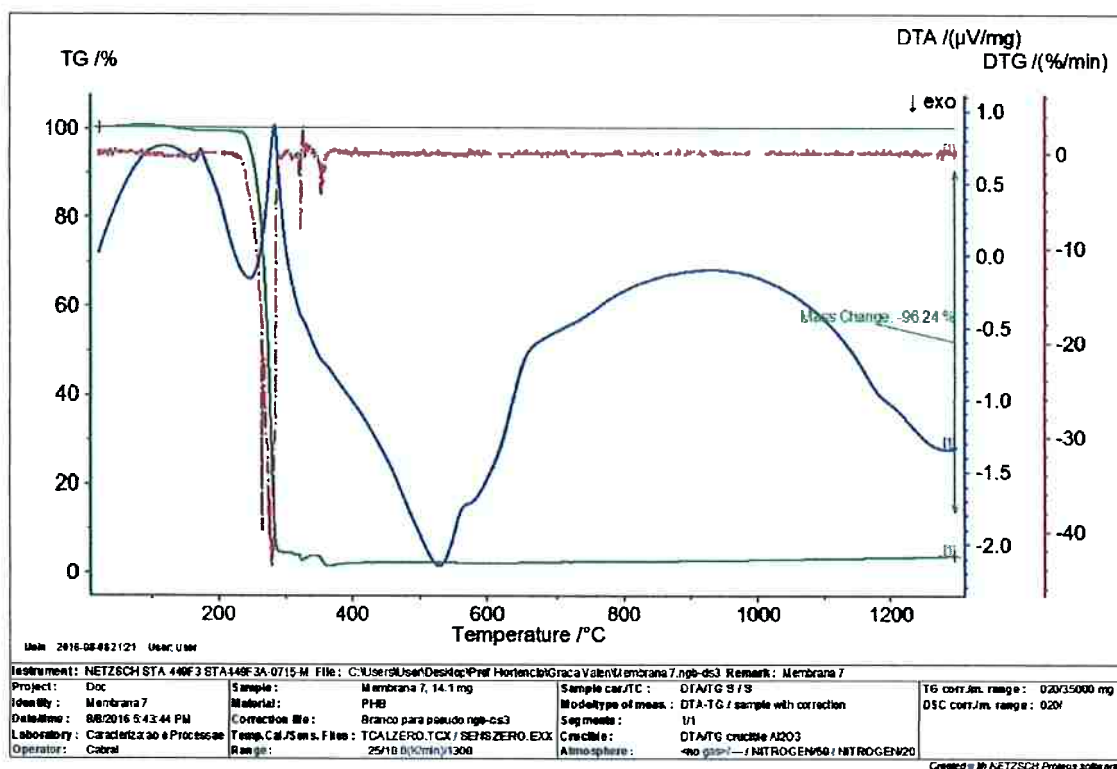


Figura 17. ATG/DTG do filme de nanocompósito de PHB/VMF2.

De forma geral, a Figura 16 mostra que a 110°C a curva de TG começa a cair, indicando o início da degradação de PHB, enquanto para PHB/VMF2 (Figura 17) o início da degradação ocorre a 140°C. Portanto, a temperatura de degradação para o material nanocompósito teve um ganho de 30°C.

5 CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho foi concluído, já que, que houve, a formação de nanocompósito por solução de PHB com argila montmorilonita em clorofórmio, confirmada pelos resultados do DRX e do FTIR. O método de emulsão e difusão do solvente modificado para a produção das microcápsulas também se mostrou eficiente, já que elas mantiveram suas paredes rígidas, forma esférica e armazenaram material encapsulado.

Também se observou a melhora do nanocompósito PHB/VMF2 quando comparado a polímero virgem. As melhorias se dão no campo das propriedades mecânicas, em que, as microcápsulas de nanocompósito apresentaram melhores resistências à deformação e fratura de parede a altas temperaturas (60°C), e com paredes mais resistentes, quando encapsuladas com óleo a temperatura ambiente, sem apresentar fraturas, como ocorreu com as microcápsulas de PHB puro.

No quesito estabilidade térmica, consideramos que o ganho de temperatura observado, aproximadamente 10°C, foi suficiente para melhorar as propriedades térmicas do nanocompósito em relação ao polímero original. Isso foi observado claramente nos testes de estabilidade térmica em água, onde as microcápsulas nanocompósitas apresentaram melhor homogeneidade morfológica.

REFERÊNCIAS

- [1] MIGNONI, MARCELO LUIS. **Síntese, caracterização e aplicações de nanocompósitos polímero-argila**. 2008. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul.
- [2] MEHL, HIANY. **Nanocompósitos Formados por Nanotubos de Carbono, Nanopartículas de Prata e Polianilina: Síntese e Caracterização**. 2011. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Paraná, Paraná.
- [3] SANTOS, MEIRIANE CRISTINA DOS. **Nanocompósitos de PHB e argilomineral montmorilonita contendo interfaces responsivas a estímulos externos**. 2013. 98f. Dissertação (Mestrado em engenharia metalúrgica, de materiais e de minas). Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais.
- [4] MALLEPALLY, R. R. **Encapsulation and controlled release of pharmaceuticals with biodegradable hyperbranched polyester**. 2009. 158 f. Doutorado em engenharia. Faculdade de engenharia da Universidade de Erlangen-Nürnberg. Erlangen, Alemanha.
- [5] STEINER, BARBARA. Production of emulsions to encapsulate lipophilic substances using the MJR technology. **Bioencapsulation Research Group**, Eindhoven, Netherlands, p. 4-6, 2015.
- [6] TEIXEIRA, et al. Development of microcapsules as additives for advanced composites. **Bioencapsulation Research Group**, Eindhoven, Netherlands, p. 7-9, 2015.
- [7] HABEYCH, EDWIN et al. Iron stabilization in food – an industry perspective. **Bioencapsulation Research Group**, Eindhoven, Netherlands, p. 10-12, 2015.
- [8] PLUYTER, J. G. L. Designing fragrance release systems for superior performance. **Bioencapsulation Research Group**, Eindhoven, Netherlands, p. 13, 2015.

[9] STEINBRENNER, U.; BRATZ, M. Challenges for microencapsulated formulations in agriculture. **Bioencapsulation Research Group**, Eindhoven, Netherlands, p. 14-15, 2015.

[10] OXLEY, JAMES. *Microencapsulation: Guide to industrial applications*. **Bioencapsulation Research Group**, Eindhoven, Netherlands, p. 16-17, 2015.

[11] EVERY, H. A. Supercritical CO₂ encapsulation. **Bioencapsulation Research Group**, Eindhoven, Netherlands, p. 18-19, 2015.

[12] GÓMEZ, RAÚL RODRIGO. Physico-chemical challenges of designing delivery systems for consumer and industrial applications. **Bioencapsulation Research Group**, Eindhoven, Netherlands, p. 20-21, 2015.

[13] ZHANGA, X. X. et al. Fabrication and properties of microcapsules and nanocapsules containing n-octadecane. **Materials Chemistry and Physics**, v. 88, n. 2, p. 300-307, 2004.

[14] YUAN, L. et al. Preparation and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins. **Polymer**, v. 47, n. 15, p. 5338–5349, 2006.

[15] PACHEKOSKI, W. M. et al. Thermal, mechanical and morphological properties of poly (hydroxybutyrate) and polypropylene blends after processing. **Materials Research**, v. 12, n. 2, p. 159-164, 2009.

[16] SIRACUSA, V. et al. Biodegradable polymers for food: a review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 19, p. 634-643, 2008.

[17] RIBEIRO, P. L. L., DRUZIAN, J. I. Monitoramento do Processo de Produção do PHB. **Revista Geintec**, v. 3, n. 2, p. 195-204, 2013.

[18] FONSECA, CAMILA CHULUCK DA. **Produção e utilização do biopolímero poli(hidroxibutirato) (PHB) em embalagens alimentícias**. 2014. 64 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia na área de engenharia bioquímica). Universidade de São Paulo, São Paulo.

[19] PACHEKOSKI, W. M., AGNELLI, J. A. M., BELEM, L. P. Thermal, Mechanical and Morphological Properties of Poly (Hydroxybutyrate) and

Polypropylene Blends After Processing. **Materials Research**, v. 12, n. 2, p. 159-162, 2009.

[20] DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). Bentonita - Sumário Mineral 2013. Disponível em: https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=9551 Acesso em: 24 de nov. 2016.

[21] MURRAY, H. H. Applied clay mineralogy today and tomorrow. **Clay Minerals**, v. 34, p. 39-49, 1999.

[22] RAY, S. S., OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1539-1641, 2013.

[23] COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. de S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas - uma revisão. **Revista Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1282-1294, 2007.

[24] JEON, I.; BAEK, J. Nanocomposites derived from polymers and inorganic nanoparticles. **Materials**, v. 3, p. 3654-3674, 2010.

[25] BAKRY, A. M. et al. Microencapsulation of Oils: A Comprehensive Review of Benefits, Techniques, and Applications. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15, p. 143-182, 2016.

[26] LIM, F. **Microencapsulation of living cells and tissues-theory and practice in Biomedical Applications of Microencapsulation**. CRC Press: Boca Raton, FL, 1984. 137 p.

[27] ARAÚJO, E. M. et al. Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos com Matrizes Poliméricas de Polietileno e Nylon6. Parte 1: Comportamento Mecânico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n.1, p. 38-45, 2006.

[28] CORRÊA, R. M. **Preparo e caracterização de microcápsulas obtidas por polimerização iônica para alimentação de larvas de peixe**. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição). 2013. 178 f. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

[29] ZERNOV, A. I. et al. Microcapsules of Poly(3-Hydroxybutyrate) for sustained protein release. **Advanced Researches**, v. 5, n. 4, p. 50-56, 2015.

[30] SEVERINO, P. et al. Polímeros Sintéticos Biodegradáveis: Matérias-primas e Métodos de Produção de Micropartículas para uso em Drug Delivery e Liberação Controlada. **Polímeros**, v. 21, n. 4, p. 286-292, 2011.

[31] MOINARD-CHÉCOT, D. et al. Mechanism of nanocapsules formation by the emulsion-diffusion process. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 317, p. 458-468, 2008.

[32] PIERI, F.A.; MUSSI, M.C.; MOREIRA, M. A. S. Óleo de copaíba (Copaifera sp.): histórico, extração, aplicações industriais e propriedades medicinais. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v. 11, n. 4, p. 465 – 472, 2009.

[33] SILVA-VALENZUELA, M. G. et al. PURIFICATION AND CHARACTERIZATION OF A NATURAL BRAZILIAN CLAY BLEND. **Materials Science Forum**, v. 727 – 728, p. 1439-1443, 2012.

[34] QUINTANAR-GUERRERO, D.; ALLEMANN, E.; FESSI, H.; DOELKER, E. Preparation techniques and mechanisms of formation of biodegradable nanoparticles from preformed polymers. *Drug Dev. Ind. Pharm.*: New York, v. 24, p. 1113-1128, 1998.

[35] ANVISA. Guia de Estabilidade de Produtos Cosméticos. v. 1, 2014. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/106351/107910/Guia+de+Estabilidade+de+Produtos+Cosm%C3%A9ticos/49cdf34c-b697-4af3-8647-dcb600f753e2>
Acesso em: 24 de nov. 2016

[36] ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, p. 34-37, 2012.

[37] MARIANI, F. Q. et al. Caracterização Estrutural de Argilas Utilizando DRX com Luz Síncroton, MEV, FTIR e TG-DTG-DTA. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 5, p. 249 – 256, 2013.

[38] CHIPERA, S. J.; BISH, D. L. Baseline studies of the clay minerals society source clays: powder x-ray diffraction analyses. **Clays and Clay Minerals**, vol. 49, p. 398-409, 2001.

[39] ZATTA, L. Caulinita e haloisita "in natura" e ativadas com ácidos minerais como catalisadores heterogêneos para esterificação (m)etílica de ácidos graxos. Dissertação (mestrado em engenharia). 2010. 99f. Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

[40] SEGAL, J. J. L.; CREELY JUNIOR, A. E. M.; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using x-ray diffractometer, **Tex. Res. J.**, London, v. 29, n.10, p. 786-794, 1959.

[41] REIS, K. C. et al. Characterization of polyhydroxybutyrate-hydroxyvalerate (PHB-HV)/maize starch blend films. **Journal of Food Engineering**, v. 89, p. 361-369, 2008.

[42] LIU, H. et al. Glycerol/starch/Na⁺-montmorillonite nanocomposites: A XRD, FTIR, DSC and H NMR study. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 1591-1597, 2011.

[43] ILHARCO, L. M. Espectroscopia de Infravermelho: uma técnica antiga, sempre actual. *Técnicas Experimentais*. **Revista Química**. v. 69, p. 34-45, 1998.

[44] LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Revista Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

[45] ALABARSE, F. G et al. In-situ FTIR analyses of bentonite under high-pressure. **Applied Clay Science**, v. 51, p. 202-208, 2011.

[46] DJOMGOUE, P.; NJOPWOUO, D. FT-IR Spectroscopy Applied for Surface Clays Characterition. **Journal of Surface Engineered Materials and Advance Technology**, v. 3, p. 275-282, 2013.

[47] PALUSZKIEWICZ, C.; HOLTZER, M.; BOBROWSKI, A. FTIR analysis of bentonite in moulding sands. **Journal of Molecular Structure**, v. 880, p. 109-114, 2008.

[48] KANSIZ, M.; BILLMAN-JACOB, H.; MCNAUGHTON, D. Quantitative Determination of the Biodegradable Polymer Poly(-hydroxybutyrate) in a recombinant Escherichia coli strain by use of mid-infrared Spectroscopy and multivariate statistics. **Applied and environmental microbiology**, v. 66, p. 3415-3420, 2000.

[49] SINDU, R. et al. Production and characterization of Poly-3-hydroxybutyrate from crude glycerol by Bacillus sphaericus NII 0838 and improving its thermal properties by blending with other polymers. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 54, p. 783-794, 2011.

[50] TODOKORO, H., OTAKA, T. Scanning Electron Microscope. 1995. Disponível em: <http://www.google.com/patents/US5389787> Acesso em: 24 de nov. 2016.

[51] SATO, M., et al. Scanning Electron Microscopy. 1997. Disponível em: <http://www.google.com/patents/US5608218> Acesso: 24 de nov. 2016.

[52] LEE, T., et al. Optical Microscopy of Soft Matter Systems. Disponível em: <http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1108/1108.3287.pdf> Acesso: 24 de nov. 2016.

[53] MIELENZ, R. C.; SHCIELTZ, N. C.; KING, M. E. Thermogravimetric analysis of clay and clay-like minerals. In: SECOND NATIONAL CONFERENCE ON CLAYS AND CLAY MINERALS, p. 30.

[54] GUGGENHEIN, S.; VAN GROSS, A. F. K. Baseline studies of the clay minerals society source clays: thermal analysis. **Clay and Clay Mineral**, v. 49, p. 433-443, 2011.

[55] MAIFALA, B.; NADIYE-TABBIRUKA, M. S. Chemical and thermal characterization of a clayey material found near Gaborone Dam. **Journal Applied Science Environmental Management**, v. 11, n. 4, p. 77-80, 2007.

[56] PEREIRA, T. M. M. **Caracterização térmica (TG/DTG, DTA, DSC, DSC-fotovisual) de hormônios bioidênticos (estriol e estradiol)**. 2013, p. 104. Tese (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte. 2013.

[57] MACHADO, M. L. C. et al. Estudo das propriedades mecânicas e térmicas do polímero poli-3-hidroxibutirato (PHB) e de compósitos PHB/Pó de madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, p. 65-71, 2010.

[58] QUENTAL, A. C.; FELISBERTI, M. L. Comportamento térmico e morfológico do poli (hidroxibutirato) – PHB. In: CONGRSSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS IX INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM, 6., 2001, Gramado. **Anais**. Gramado, 2001. p. 1260-1263.