

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANO-BIOCOMPÓSITOS DE
POLI(HIDROXIBUTIRATO-CO-HIDROXIVALERATO)/MONTIMORILONITA
MODIFICADA ORGANICAMENTE (PHBV/OMMT) COM ADIÇÃO DE
PLASTIFICANTE

Maria Clara Silveira Corrêa

São Carlos
2010

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANO-BIOCOMPÓSITOS DE
POLI(HIDROXIBUTIRATO-CO-HIDROXIVALERATO)/MONTIMORILONITA
MODIFICADA ORGANICAMENTE (PHBV/OMMT) COM ADIÇÃO DE
PLASTIFICANTE

Maria Clara Silveira Corrêa

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente

Co-orientador: Prof. Luc Avérous

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos
2010

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

C824pc

Corrêa, Maria Clara Silveira.

Processamento e caracterização de nano-biocompósitos de Poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato)/montimorilonita modificada organicamente (PHBV/OMMT) com adição de plastificante / Maria Clara Silveira Corrêa. -- São Carlos : UFSCar, 2011.

246 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Polímeros. 2. Nanocompósitos. 3. Polímeros biodegradáveis. 4. Plastificante. 5. Poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato). 6. Acetil tributil citrato. I. Título.

CDD: 620.192 (20^a)

DEDICATÓRIA

À minha família e meus amigos que, em qualquer parte do mundo, também posso chamar de família.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2006), Engenheira de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2003).

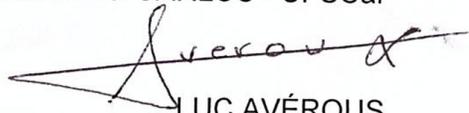
MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
MARIA CLARA SILVEIRA CORRÊA
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 10 DE DEZEMBRO DE 2010.

BANCA EXAMINADORA



PEDRO AUGUSTO DE PAULA NASCENTE
ORIENTADOR

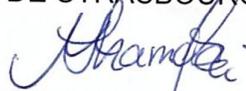
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS - UFSCar



LUC AVÉROUS

CO-ORIENTADOR

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG - Uds



MÁRCIA CRISTINA BRANCIFORTI

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP



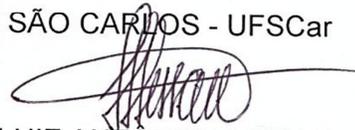
NILSON CASIMIRO PEREIRA

UNIVERSIDADE PRESBITERIANA MACKENZIE



ALESSANDRA LUCAS MARINELLI

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS - UFSCar



LUIZ ANTONIO PESSAN

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS - UFSCar

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos professores Pedro Nascente e Luc Avérous, não só pela orientação, mas pela paciência, compreensão e amizade.

Gostaria de agradecer os professores Agnelli, Elias e Pessan, pela disponibilidade e ajuda.

Obrigada também ao Eric Pollet, pela enorme ajuda e orientação no LIPHT.

Agradeço aos amigos brasileiros e franceses que, de diferentes formas, são responsáveis por este trabalho.

Aos amigos do LIPHT, em especial Marie, Flô e Hale, por terem tornado a minha estadia na França muito mais agradável.

Aos meus amigos da UFSCar, em especial o Marcio - Tatu, obrigada pelas discussões, conselhos, companheirismo e amizade.

Gostaria de agradecer às pessoas que me ajudaram no desenvolvimento da tese: Chang, pelas análises de GPC; Sophie, pela orientação no DRX; Osvaldo e Suzan, pela ajuda nas análises térmicas e de biodegradação; Daniel pelas análises de permeabilidade; Márcia, pelas análises de TEM; Juliano, pela orientação na extrusora; e Heitor, pelo processamento na Injetora.

Gostaria de agradecer ao Centro de Caracterização de Materiais (CCDM) pela utilização da injetora e da prensa mecânica.

Os materiais utilizados neste trabalho foram gentilmente cedidos pelas empresas PHB Industrial S/A, Southern Clay e Scandiflex. A CAPES financiou integralmente este projeto.

RESUMO

A atual busca por novos materiais que sejam economicamente viáveis e ecologicamente corretos tem levado à realização de muitos estudos voltados à melhoria das propriedades e da processabilidade de polímeros biodegradáveis. Foram estudados nano-biocompósitos de poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV)/montmorilonita modificada organicamente (OMMT) com a adição de plastificante (acetil tributil citrato - ATBC). Neste estudo foram controlados os parâmetros de processamento e as formulações, buscando obter materiais com boas propriedades mecânicas e de barreira, com alta biodegradabilidade e com maior facilidade de processamento. Este estudo mostrou que a nanocarga aumenta a estabilidade térmica, a barreira aos gases, a biodegradabilidade e as propriedades mecânicas do PHBV. A incorporação do plastificante leva a um aumento na faixa de processabilidade, porém não acarreta melhora na redução da fragilidade do PHBV. Tanto a nanocarga quanto o plastificante facilitam o processo de cristalização do PHBV. Ambos aditivos influenciam a estrutura cristalina da matriz, a nanocarga leva à redução na fração cristalina enquanto que o plastificante causa um alargamento na espessura dos esferulitos formados. A análise dos resultados de cromatografia por permeação em gel (GPC), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA), difração de raios X de alto ângulo (WAXS), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), propriedades mecânicas, de barreira aos gases e biodegradabilidade leva à conclusão de que a adição de plastificante aos nano-biocompósitos melhorou a processabilidade, não influenciou no estado de dispersão da carga nanométrica e aumentou a capacidade de deformação dos materiais submetidos à tensão. Com isso pode-se concluir que a adição de plastificante é uma boa alternativa para a processabilidade e alteração nas propriedades mecânicas dos nano-biocompósitos de PHAs.

**DEVELOPMENT OF PLASTICIZED NANO-BIOCOMPOSITES OF
POLY(HYDROXYBUTIRATE-CO-HYDROXYVALERATE)/MONTMORILONITE
ORGANICALLY MODIFIED (PHBV/OMMT)**

ABSTRACT

A current search for new materials that are economically viable and ecologically correct has led to the implementation of many studies aimed at improving the properties and processability of biodegradable polymers. This study sought to make viable the production of nano-biocomposites by conventional processing methods. It was selected a copolymer produced in Brazil from bacterial fermentation and completely biodegradable, poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) – PHBV, having an organo-modified montmorillonite (OMMT) as nanofiller, and acetyl tributyl citrate (ATBC) as plasticizer. The processing parameters and the formulations were controlled, yielding materials with good mechanical and barrier properties, having high biodegradability and better processability. The nano-biocomposites were characterized by thermal gravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), size exclusion chromatography (SEC), wide angle X-ray scattering (WAXS), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), tensile, impact, permeability, and biodegradability tests. The results indicate that the addition of a plasticizer improved the processability and the mechanical properties of the nano-biocomposites.

PUBLICAÇÕES

CORRÊA, M. C.; POLLET, E.; AGNELLI, J. A. M.; NASCENTE, P. A. P.; AVÉROUS, L. Desenvolvimento de nano-biocompósitos plastificados de poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato)/montmorilonita organomodificada (PHBV/OMMT). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, 19, **Anais...** Campos do Jordão, nov. 2010.

CORRÊA, M. C.; POLLET, E.; NASCENTE, P.A.P.; AGNELLI, J.A.M.; AVÉROUS, L. Processing and Characterization of Nano-biocomposites based on Plasticized PHBV with Organo-Modified Montmorillonites. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FRONTIERS OF POLYMERS AND ADVANCED MATERIALS, 9. **Anais...** Santiago, Set./ Out. 2009.

CORRÊA M. C. S.; REZENDE, M. L.; ROSA, D. S.; AGNELLI, J. A. M.; NASCENTE P.A.P. Surface composition and morphology of poly(3-hydroxybutyrate) exposed to biodegradation. **Polymer Testing**, v. 27, p. 447-452, 2008.

ÍNDICE

| | Pág. |
|--|-------|
| BANCA EXAMINADORA..... | i |
| AGRADECIMENTOS..... | iii |
| RESUMO | v |
| ABSTRACT..... | vii |
| PUBLICAÇÕES..... | ix |
| ÍNDICE..... | xi |
| ÍNDICE DE FIGURAS..... | xvii |
| ÍNDICE DE TABELAS..... | xxiii |
| ABREVIações..... | xxvii |
| 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS..... | 1 |
| 2 OBJETIVOS..... | 5 |
| 3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS..... | 7 |
| 3.1 Polímeros Biodegradáveis..... | 7 |
| 3.1.1 Polihidroxialcanoatos – PHAs..... | 8 |
| 3.1.1.1 Biossíntese do PHB..... | 11 |
| 3.1.1.2 Produção do PHB no Brasil - Biorrefinaria..... | 12 |
| 3.1.1.3 Síntese química do PHB..... | 14 |
| 3.2 Plastificantes..... | 15 |
| 3.3 Argilas – silicatos em camadas..... | 17 |
| 3.3.1 Silicatos em camadas modificados organicamente (OMLS)..... | 20 |
| 3.4 Compósitos..... | 23 |
| 3.4.1 Nano-compósitos..... | 24 |
| 3.4.1.1 Estrutura dos nano-compósitos..... | 25 |
| 3.4.1.2 Métodos de preparação de nano-compósitos..... | 26 |

| | | |
|---------|---|----|
| 3.4.1.3 | Técnicas de caracterização de nano-compósitos | 27 |
| 3.4.2 | Fundamentos sobre reforçamento mecânico de termoplásticos | 29 |
| 3.5 | Permeabilidade | 34 |
| 3.5.1 | Permeabilidade em nano-compósitos | 36 |
| 3.6 | Degradação em Polímeros | 38 |
| 3.6.1 | Degradação hidrolítica | 39 |
| 3.6.2 | Degradação térmica | 41 |
| 3.6.3 | Degradação termo-mecânica | 41 |
| 3.6.4 | Degradação biológica ou biodegradação | 43 |
| 3.7 | Cristalinidade em materiais poliméricos | 44 |
| 3.7.1 | Cristalinidade dos PHAs | 45 |
| 3.8 | Processabilidade | 48 |
| 3.8.1 | Misturador Interno Termocinético do tipo Haake | 48 |
| 3.8.2 | Moldagem por compressão | 49 |
| 3.8.3 | Processo de Extrusão | 49 |
| 3.8.4 | Moldagem por Injeção | 50 |
| 4 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 53 |
| 4.1 | PHAs | 53 |
| 4.2 | Cristalinidade dos PHAs | 55 |
| 4.3 | Degradação | 58 |
| 4.3.1 | Biodegradação | 58 |
| 4.3.2 | Degradação Térmica | 60 |
| 4.4 | Plastificantes | 64 |
| 4.5 | Nano-(bio)compósitos | 67 |
| 4.6 | Conclusões sobre a revisão bibliográfica | 73 |
| 5 | MATERIAIS E MÉTODOS | 75 |
| 5.1 | Materiais | 75 |

| | | |
|---------|--|----|
| 5.1.1 | Poli(hidroxitirato-co-hidroxitirato) – PHBV | 75 |
| 5.1.2 | Nanocarga | 76 |
| 5.1.3 | Plastificante..... | 77 |
| 5.1.4 | Nomenclatura adotada | 78 |
| 5.2 | Preparação das misturas | 79 |
| 5.2.1 | Processamento em misturador interno termocinético do tipo Haake | 79 |
| 5.2.2 | Processamento em Extrusora..... | 79 |
| 5.2.3 | Moldagem por compressão..... | 81 |
| 5.2.4 | Moldagem por injeção..... | 81 |
| 5.3 | Técnicas de Caracterização | 82 |
| 5.3.1 | Cromatografia de permeação em gel - GPC | 82 |
| 5.3.2 | Calorimetria diferencial exploratória - DSC..... | 83 |
| 5.3.3 | Análise Termogravimétrica - TGA | 84 |
| 5.3.4 | Difração de Raios X – DRX..... | 85 |
| 5.3.4.1 | Difração de Raios X de Alto Ângulo – WAXS | 85 |
| 5.3.4.2 | Difração de Raios X de Alto Ângulo utilizado em Baixo Ângulo..... | 86 |
| 5.3.5 | Microscopia Eletrônica de Transmissão - TEM..... | 86 |
| 5.3.6 | Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X - XPS..... | 87 |
| 5.3.7 | Ensaio Mecânicos | 88 |
| 5.3.8 | Biodegradação | 89 |
| 5.3.9 | Permeabilidade ao oxigênio (O ₂) | 91 |
| 5.4 | Fluxograma da metodologia aplicada | 92 |
| 6 | RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 95 |
| 6.1 | Etapa inicial | 95 |
| 6.1.1 | Parâmetros do processamento no misturador interno termocinético – Haake..... | 96 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 6.1.2 | Comparação entre diferentes formas de incorporação da nanocarga no misturador interno termocinético..... | 98 |
| 6.1.3 | Determinação da formulação..... | 101 |
| 6.1.4 | Otimização da formulação..... | 105 |
| 6.1.4.1 | Determinação da fração mássica de plastificante ATBC..... | 105 |
| 6.1.4.2 | Determinação da fração mássica de nanocarga..... | 112 |
| 6.1.5 | Análise da biodegradabilidade..... | 121 |
| 6.1.6 | Conclusão da etapa inicial..... | 127 |
| 6.2 | Cristalinidade em PHAs..... | 129 |
| 6.2.1 | Difração de raios X em altos ângulos - WAXS..... | 129 |
| 6.2.2 | Calorimetria exploratória diferencial – DSC..... | 150 |
| 6.2.3 | Conclusão do estudo de cristalinidade..... | 163 |
| 6.3 | O nano-biocompósito plastificado..... | 165 |
| 6.3.1 | Caracterização inicial..... | 165 |
| 6.3.1.1 | Determinação da degradação termo-mecânica..... | 165 |
| 6.3.1.2 | Propriedades Estruturais (WAXS)..... | 166 |
| 6.3.2 | Propriedades Térmicas..... | 172 |
| 6.3.2.1 | DSC..... | 172 |
| 6.3.2.2 | TGA..... | 175 |
| 6.3.3 | Análise química de superfícies (XPS)..... | 177 |
| 6.3.4 | Propriedades Mecânicas..... | 182 |
| 6.3.4.1 | Resistência à Tração..... | 182 |
| 6.3.4.2 | Resistência ao Impacto..... | 184 |
| 6.3.5 | Biodegradabilidade..... | 185 |
| 6.3.6 | Permeabilidade ao oxigênio (O ₂) – PO ₂ | 192 |
| 6.3.7 | Comparação com polímeros convencionais..... | 193 |
| 6.4 | Conclusão sobre o nano-biocompósito plastificado..... | 194 |

| | | |
|---|--|-----|
| 7 | CONCLUSÕES..... | 197 |
| 8 | SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS | 201 |
| 9 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 203 |
| | APÊNDICE A..... | 219 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | Pág. |
|--|------|
| Figura 3.1 Classificação de polímeros biodegradáveis | 8 |
| Figura 3.2 Micrografia eletrônica mostrando os grânulos de PHAs no interior da bactéria..... | 11 |
| Figura 3.3 Rota de biossíntese do PHB..... | 12 |
| Figura 3.4 Esquema genérico de uma biorrefinaria | 13 |
| Figura 3.5 Processo de produção do PHB pela PHB Industrial S/A | 14 |
| Figura 3.6 Representação da microestrutura da montimorilonita..... | 18 |
| Figura 3.7 Estrutura dos silicatos lamelares (montimorilonita sódica) [30]..... | 19 |
| Figura 3.8 Processo de troca de cátions entre íons alquilamônio e os cátions inicialmente intercalados entre as camadas de argila | 23 |
| Figura 3.9 Diferentes estruturas dos (nano)compósitos polímero-argila | 26 |
| Figura 3.10 Etapas do processo de permeação de gases..... | 34 |
| Figura 3.11 Ilustração do mecanismo de hidrólise de ésteres..... | 39 |
| Figura 3.12 Ilustração do mecanismo de hidrólise de um poliéster. | 40 |
| Figura 3.13 Ilustração do mecanismo de hidrólise do PHB | 40 |
| Figura 3.14 Ilustração do mecanismo de degradação térmica dos poliésteres [49]..... | 41 |
| Figura 3.15 Representação esquemática da cisão aleatória da cadeia do PHB [13].. | 42 |
| Figura 3.16 Estrutura esferulítica do PHB | 46 |
| Figura 3.17 Modelo da estrutura para o PHB..... | 47 |
| Figura 4.1 Representação esquemática da eliminação de Hofmann..... | 62 |
| Figura 4.2 Representação esquemática do ataque nucleofílico do clorido | 62 |
| Figura 4.3 Representação esquemática da cisão aleatória da cadeia do PHB | 63 |
| Figura 5.1 Efeito da incorporação de HV na temperatura de fusão (T _m)..... | 75 |
| Figura 5.2 Representação da estrutura química do acetil tributil citrato | 77 |
| Figura 5.3 Variação do módulo de Young em função do teor de ATBC [59]..... | 78 |
| Figura 5.4 Perfil da rosca utilizada para extrusão dos nanocompósitos..... | 80 |
| Figura 5.5 Deconvolução do difratograma de raios X para o PHB18V puro. | 86 |
| Figura 5.6 Etapas da preparação do dispositivo para o ensaio de biodegradação. (a) montagem do aquário, (b) disposição dos corpos de prova amarrados com fibra de poliamida, (c) adição do composto orgânico e (d) dispositivo pronto..... | 90 |
| Figura 5.7 Fluxograma do desenvolvimento do trabalho. | 93 |

| | |
|--|-----|
| Figura 6.1 Valores da variação do massa molar ponderal média, para o PHBV puro (P) e para o PHBV com 20% em massa de ATBC (P20A), com o tempo de processamento..... | 98 |
| Figura 6.2 Difractogramas de WAXS (baixo ângulo) para as diferentes formas de incorporação do PHB18V (P), argila (N) e do plastificante (A). Os parênteses () indicam que os materiais foram misturados antes de inseridos no misturador interno termocinético | 100 |
| Figura 6.3 Espectros de WAXS para nano-biocompósitos plastificados com 3 e 10% em massa de C30B e ATBC, respectivamente. Comparação entre PHB2V, PHB10V e PHB18V..... | 102 |
| Figura 6.4 Gráficos de barra para diferentes formulações: copolímero puro (P), plastificado (P10A), reforçado (P3N) e com ambos aditivos (P3N10A), relacionando os diferentes lotes de PHBV, PHB2V, PHB10V e PHB18V e suas propriedades mecânicas (a) tensão máxima, (b) deformação na ruptura e (c) módulo de Young. | 105 |
| Figura 6.5 Gráfico de TGA para o PHB18V, indicando as temperaturas de início e fim da degradação e a temperatura de máxima degradação..... | 107 |
| Figura 6.6 Resultados de (a) TGA e (b) DTG para o plastificante (ATBC), o PHB18V puro (P) e plastificado, com diferentes frações mássicas de ATBC: 10% (P10A) e 20% (P20A)..... | 108 |
| Figura 6.7 Curvas de perda de massa em função da temperatura, para o P10A, obtido experimentalmente (P10A) e calculado (P10A calc)..... | 109 |
| Figura 6.8 Propriedades mecânicas (a)Tensão Máxima, (b) Deformação na Ruptura e (c) Módulo de Young, para o PHBV plastificado com diferentes quantidades de ATBC..... | 111 |
| Figura 6.9 Gráficos obtidos no misturador interno termocinético Haake para o PHB18V puro (P) e com a incorporação de 1% (P1N), 3% (P3N), 5% (P5N) e 10% (P10N) em massa de C30B..... | 113 |
| Figura 6.10 Resultados de TGA (a) e de DTG (b) para a Cloisite 30B (C30B), o PHB18V puro (P) e reforçado, com diferentes teores de nanocarga: 1% e 3% em massa de C30B, P1N e P3N respectivamente..... | 115 |
| Figura 6.11 Curvas de perda de massa em função da temperatura P3N, obtido experimentalmente (P3N) e calculado (P3N calc)..... | 115 |
| Figura 6.12 Propriedades mecânicas (a)Tensão Máxima, (b) Deformação na Ruptura e (c) Módulo de Young, para o PHBV com diferentes quantidades de C30B. | 118 |

| | |
|--|-----|
| Figura 6.13 Propriedades mecânicas (a)Tensão Máxima, (b) Deformação na Ruptura e (c) Módulo de Young, para o PHBV reforçado e plastificado com diferentes quantidades de C30B e 10% em massa de ATBC. | 120 |
| Figura 6.14 Sobreposição das curvas derivadas de TGA para diferentes formulações. | 121 |
| Figura 6.15 Perdas de massa de diferentes formulações submetidas à biodegradação. | 122 |
| Figura 6.16 Representação gráfica da perda de massa (em %) para as diferentes formulações submetidas à biodegradação. | 124 |
| Figura 6.17 Fotografias das amostras submetidas à biodegradação. Da esquerda para a direita, P, P10A, P20A, P1N, P3N, P1N10A, P1N20A, P3N10A, P3N20A. Para (a) sem degradação; (b) com 1 mês; (c) com 2 meses e; (d) com 4 meses de biodegradação..... | 125 |
| Figura 6.18 Fotografias das amostras submetidas à biodegradação. Da esquerda para a direita, sem biodegradação, com 1 mês, 2 meses e 4 meses. Para (a) P e (b) P3N10A..... | 126 |
| Figura 6.19 Difratoogramas de WAXS para o copolímero puro (PHBxV), plastificado (PHBxV10A), reforçado (PHBxV3N) e para o nano-biocompósito plastificado (PHBxV3N10A), dos diferentes lotes de PHBV: (a)PHB2V, (b)PHB10V e (c)PHB18V. | 131 |
| Figura 6.20 Estrutura cristalina do copolímero PHBV. Os átomos de carbono e de oxigênio estão representados por círculos preenchidos e não preenchidos, respectivamente [87]..... | 132 |
| Figura 6.21 Difratoogramas de Raios X para (a) PHBxV , (b) PHBxV3N, (c) PHBxV10A e (d) PHBxV3N10A, para os diferentes lotes de PHBV..... | 134 |
| Figura 6.22 Difratoogramas de Raios X para PHB18V com 10% (P10A) e 20% (P20A) em massa de ATBC (a) sem nanocarga e (b) com 3% em massa de C30B. | 136 |
| Figura 6.23 Resultado dos ensaios de resistência à tração para diferentes formulações, realizado (a) no dia do processamento e (b) 15 dias após o processamento. | 138 |
| Figura 6.24 Difratoogramas de Raios X para o PHB2V no dia de obtenção do filme fino e após 15 dias, (a) PHB2V, (b)PHB2V3N, (c) PHB2V10A e (d) PHB2V3N10A..... | 141 |

| | |
|--|-----|
| Figura 6.25 Difractogramas de Raios X para o PHB10V no dia de obtenção do filme fino e após 15 dias, (a) PHB10V, (b)PHB10V3N, (c) PHB10V10A e (d) PHB10V3N10A. | 143 |
| Figura 6.26 Difractogramas de Raios X para o PHB18V no dia de obtenção do filme fino e após 15 dias, (a) PHB18V, (b)PHB18V3N, (c) PHB18V10A e (d) PHB18V3N10A. | 145 |
| Figura 6.27 Comparação entre as frações cristalinas obtidas por DRX para o copolímero puro e com plastificante, (a) PHB10V e (b) PHB18V..... | 147 |
| Figura 6.28 Comparação entre as frações cristalinas obtidas por DRX para o nanocompósito (PHBxV3N) puro e com plastificante, (a) PHB10V e (b) PHB18V. | 147 |
| Figura 6.29 Curvas de DSC para o PHB18V submetido a diferentes temperaturas finais de aquecimento: 200°C (P132 200), 190°C (P132 190), 185°C (P132 185), 182°C (P132 182) e 180°C (P132 180)..... | 152 |
| Figura 6.30 Curvas de DSC para o PHB18V (a) resfriamento e (b) segundo aquecimento. Taxa de 10°C/min, com primeiro aquecimento até 180°C. | 154 |
| Figura 6.31 Curvas de DSC para o PHB10V (a) resfriamento e (b) segundo aquecimento. Taxa de 10°C/min, com primeiro aquecimento até 186°C. | 155 |
| Figura 6.32 Curvas de DSC para o PHB2V (a) resfriamento e (b) segundo aquecimento. Taxa de 10°C/min, com primeiro aquecimento até 188°C. | 156 |
| Figura 6.33 Curvas de DSC do 2º aquecimento para diferentes lotes de PHBV, variando a quantidade molar de hidroxivalerato..... | 158 |
| Figura 6.34 Curvas de DSC para o PHB18V puro (P) e plastificado com diferentes teores de ATBC: 10% em massa de ATBC (P10A), 15% em massa de ATBC (P15A) e 20% em massa de ATBC (P20A). | 159 |
| Figura 6.35 Curvas de (a) resfriamento e (b) segundo aquecimento no DSC para o PHB18V puro (P) e reforçado com diferentes teores de C30B: 1% em massa (P1N), 3% em massa (P3N), 5% em massa (P5N) e 10% em massa (P10N)..... | 161 |
| Figura 6.36 Difractograma obtido por WAXS para os materiais extrudados (PHB18V3N e PHB18V3N10A), comparados à mistura argila/plastificante (NA). | 167 |
| Figura 6.37 Micrografias obtidas por TEM para as amostras contendo nanocarga C30B (P3N), (a) aumento de 31.000x, (b) aumento de 40.000x e (c) aumento de 66.000x. | 169 |

| | |
|--|-----|
| Figura 6.38 Micrografias obtidas por TEM para as amostras contendo nanocarga C30B e plastificante ATBC (P3N10A), (a) aumento de 31.000x, (b) aumento de 40.000x, (c) aumento de 66.000x e (d) 110.000x. | 171 |
| Figura 6.39 Resultados de DSC (a) resfriamento a partir de 200°C e (b) 2° aquecimento. Taxa de 10°C/min. | 173 |
| Figura 6.40 Termogramas de diferentes formulações extrudadas (a) TGA e (b) DTG. | 176 |
| Figura 6.41 Espectros exploratórios de XPS para (a) PHB18V, (b) PHB18V10A e (c) PHB18V20A. | 178 |
| Figura 6.42 Espectros de alta resolução para o PHB18V (a) C 1s, (b) O 1s e (c) Si 2p. | 180 |
| Figura 6.43 Gráficos de tensão <i>versus</i> deformação, para diferentes formulações extrudadas. | 183 |
| Figura 6.44 Perda de massa devida á biodegradação por 1 e 3 meses, de diferentes formulações contendo PHB18V. | 185 |
| Figura 6.45 Corpos de prova para diferentes formulações antes de serem submetidos a biodegradação. | 186 |
| Figura 6.46 Corpos de prova submetidos a 1 mês de biodegradação. | 186 |
| Figura 6.47 Corpos de prova submetidos à 3 meses de biodegradação. | 186 |
| Figura 6.48 Gráficos dos resultados de ensaio de tração para amostras sem degradação e submetidos à 1 mês e 3 meses de biodegradação: (a) P, (b) P10A, (c) P3N e (d) P3N10A. | 189 |
| Figura 6.49 Resultados das análises de permeabilidade ao O ₂ para diferentes formulações moldadas por compressão. | 192 |
| Figura A.1 Difratoograma de DRX para o PHB2V. | 219 |
| Figura A.2 Difratoograma de DRX para o PHB2V10A. | 220 |
| Figura A.3 Difratoograma de DRX para o PHB2V3N. | 221 |
| Figura A.4 Difratoograma de DRX para o PHB2V3N10A. | 222 |
| Figura A.5 Difratoograma de DRX para o PHB10V. | 223 |
| Figura A.6 Difratoograma de DRX para o PHB10V10A. | 224 |
| Figura A.7 Difratoograma de DRX para o PHB10V3N. | 225 |
| Figura A.8 Difratoograma de DRX para o PHB10V3N10A. | 226 |
| Figura A.9 Difratoograma de DRX para o PHB18V. | 227 |
| Figura A.10 Difratoograma de DRX para o PHB18V10A. | 228 |

| | |
|--|-----|
| Figura A.11 Difratoograma de DRX para o PHB18V20A. | 229 |
| Figura A.12 Difratoograma de DRX para o PHB18V3N. | 230 |
| Figura A.13 Difratoograma de DRX para o PHB18V3N10A. | 231 |
| Figura A.14 Difratoograma de DRX para o PHB18V3N20A. | 232 |
| Figura A.15 Difratoograma de DRX para o PHB2V após 15 dias do processamento. ... | 233 |
| Figura A.16 Difratoograma de DRX para o PHB2V10A após 15 dias do processamento. | 234 |
| Figura A.17 Difratoograma de DRX para o PHB2V3N após 15 dias do processamento. | 235 |
| Figura A.18 Difratoograma de DRX para o PHB2V3N10A após 15 dias do processamento. | 236 |
| Figura A.19 Difratoograma de DRX para o PHB10V após 15 dias do processamento. | 237 |
| Figura A.20 Difratoograma de DRX para o PHB10V10A após 15 dias do processamento. | 238 |
| Figura A.21 Difratoograma de DRX para o PHB10V3N após 15 dias do processamento. | 239 |
| Figura A.22 Difratoograma de DRX para o PHB10V3N10A após 15 dias do processamento. | 240 |
| Figura A.23 Difratoograma de DRX para o PHB18V após 15 dias do processamento. | 241 |
| Figura A.24 Difratoograma de DRX para o PHB18V10A após 15 dias do processamento. | 242 |
| Figura A.25 Difratoograma de DRX para o PHB18V20A após 15 dias do processamento. | 243 |
| Figura A.26 Difratoograma de DRX para o PHB18V3N após 15 dias do processamento. | 244 |
| Figura A.27 Difratoograma de DRX para o PHB18V3N10A após 15 dias do processamento. | 245 |
| Figura A.28 Difratoograma de DRX para o PHB18V3N20A após 15 dias do processamento. | 246 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | Pág. |
|--|------|
| Tabela 3.1 Representação química dos PHAs..... | 10 |
| Tabela 3.2 Características dos PHAs e de polímeros convencionais..... | 11 |
| Tabela 3.3. Características estruturais dos principais silicatos lamelares..... | 19 |
| Tabela 3.4 Estrutura dos cátions de amônia (modificadores orgânicos) | 21 |
| Tabela 3.5. Características das (O)MMT comerciais..... | 22 |
| Tabela 5.1 Propriedades do PHBV em função da quantidade de HV..... | 76 |
| Tabela 5.2 Parâmetros do processamento no misturador interno termocinético..... | 79 |
| Tabela 5.3 Parâmetros do processamento na extrusora | 80 |
| Tabela 5.4 Parâmetros da moldagem por injeção | 82 |
| Tabela 5.5 Mapa do dispositivo de biodegradação..... | 91 |
| Tabela 6.1 Propriedades do PHBV com diferentes teores de HV | 96 |
| Tabela 6.2 Propriedades do PHB18V com diferentes tempos de processamento | 97 |
| Tabela 6.3 Propriedades do PHBV plastificado com a adição de 20% de ATBC..... | 97 |
| Tabela 6.4 Descrição das diferentes formas de incorporação de 3% em massa de C30B e 20% em massa de ATBC ao PHB18V..... | 99 |
| Tabela 6.5 Valores das distâncias interlamelares para as diferentes formas de incorporação | 100 |
| Tabela 6.6 Composição dos materiais processados para a determinação do lote de PHBV a ser utilizado | 102 |
| Tabela 6.7 Parâmetros medidos no Haake e resultados do GPC..... | 103 |
| Tabela 6.8 Parâmetros medidos no Haake e resultados do GPC e DSC | 106 |
| Tabela 6.9 Resultados dos ensaios de TGA para formulações com diferentes teores de plastificante e valores calculados de acordo com a equação 6.3..... | 109 |
| Tabela 6.10 Parâmetros medidos no Haake e resultados do DSC..... | 112 |
| Tabela 6.11 Resultados dos ensaios de TGA para formulações com diferentes teores de nanocarga e valores calculados para o P3N de acordo com a equação 6.3 | 116 |
| Tabela 6.12 Parâmetros medidos no Haake | 118 |
| Tabela 6.13 Resultados de DRX e o valor calculado para a distância d dos planos (110) e (020) e os parâmetros da rede cristalina para os diferentes copolímeros... | 135 |
| Tabela 6.14 Resultados de DRX e o valor calculado para a distância d dos planos (110) e (020) e os parâmetros da rede cristalina para as diferentes formulações... | 137 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 6.15 Propriedades mecânicas de diferentes formulações, em ensaios realizados no dia e após 15 dias do processamento..... | 138 |
| Tabela 6.16 Fração cristalina para diferentes lotes de PHBV puros, com argila, com plastificante e com argila e plastificante. No dia em que as formulações foram obtidas e após 15 dias..... | 146 |
| Tabela 6.17 Valores calculados para a fração cristalina e a espessura dos diferentes lotes de PHBV | 148 |
| Tabela 6.18 Valores calculados para a fração cristalina e a espessura dos cristalitos de diferentes formulações contendo o PHB18V..... | 149 |
| Tabela 6.19 Massa molar ponderal média (M_w) para as mostras de PHB18V e valores para a temperatura de início da cristalização (T_c^{onset}), temperatura final da cristalização (T_c^{final}) e temperatura de cristalização (T_c^p) obtidos no resfriamento... | 152 |
| Tabela 6.20 Resultados DSC | 157 |
| Tabela 6.21 Resultados DSC para amostras de PHB18V com diferentes quantidades de plastificante..... | 160 |
| Tabela 6.22 Resultados de GPC para diferentes formas de processamento | 166 |
| Tabela 6.23 Distâncias interlamelares obtidas WAXS para os materiais processados em extrusora e em misturador interno termocinético..... | 167 |
| Tabela 6.24 Resultados de DSC (2° aquecimento), para os materiais extrudados..... | 174 |
| Tabela 6.25 Resultados das análises termogravimétricas para diferentes formulações extrudadas | 176 |
| Tabela 6.26 Energias de ligação (em eV) e as razões iônicas. As percentagens em parênteses referem-se às quantidades relativas de cada componente de um determinado pico..... | 181 |
| Tabela 6.27 Concentração (em porcentagem atômica). Estão incluídos apenas C, O e N (portanto, as contribuições não somam 100 %, exceto para P2). Outros elementos foram detectados, cujas concentrações são mencionadas no texto a seguir | 181 |
| Tabela 6.28 Propriedades mecânicas das diferentes formulações..... | 183 |
| Tabela 6.29 Resultado do ensaio de impacto para as diferentes formulações..... | 184 |
| Tabela 6.30 Propriedades mecânicas para diferentes formulações não submetidas à biodegradação..... | 189 |
| Tabela 6.31 Propriedades mecânicas para diferentes formulações submetidas à 1 mês de biodegradação. Entre parênteses estão às variações referentes às mesmas formulações antes de biodegradadas. | 190 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 6.32 Propriedades mecânicas para diferentes formulações submetidas a 3 meses de biodegradação. Entre parênteses estão às variações referentes às mesmas formulações antes de biodegradadas..... | 190 |
| Tabela 6.33 Propriedades mecânicas e permeabilidade do PHB18V e do nanobiocompósito plastificado, comparado à alguns polímeros convencionais..... | 194 |

ABREVIATÓES

\overline{M}_n – Massa molar numérica média

\overline{M}_w – Massa molar ponderal média

ΔG – Variação da energia livre

ΔH – Variação entrópica

ΔH_c – Entalpia de cristalização

ΔH_f – Entalpia de fusão cristalina

ΔS – Variação entálpica

A – Plastificante (ATBC)

ASTM - American Society for Testing and Materials

ATBC – Acetil tributil citrato

BPF - Dihidroxidiphenilmetano

C30B[®] - Cloisite 30B[®]

CEC – Capacidade de troca catiônica

DRX – Difração de raios X

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

GPC – Cromatografia por permeação em gel

H¹RMN – Ressonância Nuclear Magnética de próton (¹H).

HB - Hidroxibutirato

HE - Hidroxidoetilenico

HV - Hidroxivalerato

MFI – Índice de Fluidez do fundido

MMT – Montmorilonita

N – Nanocarga (C30B[®])

NP - Nonilfenol dihidroxidiphenilmetano

OMLS – Silicatos em camadas modificados organicamente

OMMT – Montmorilonita modificada organicamente

P - PHB18V - Poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) com 18% em mol de HV

P10A – PHBV plastificado com ATBC, com 10% em massa de ATBC

P10N – Nano-biocompósito PHBV/ C30B[®], com 10% em massa de C30B[®]

P1N – Nano-biocompósito PHBV/ C30B[®], com 1% em massa de C30B[®]
P1N10A – Nano-biocompósito plastificado PHBV/ C30B[®]/ATBC, com fração mássica dos aditivos 1% e 10% respectivamente
P1N20A – Nano-biocompósito plastificado PHBV/ C30B[®]/ATBC, com fração mássica dos aditivos 1% e 20% respectivamente
P20A – PHBV plastificado com ATBC, com 20% em massa de ATBC
P3N – Nano-biocompósito PHBV/ C30B[®], com 3% em massa de C30B[®]
P3N10A – Nano-biocompósito plastificado PHBV/ C30B[®]/ATBC, com fração mássica dos aditivos 3% e 10% respectivamente
P3N20A – Nano-biocompósito plastificado PHBV/ C30B[®]/ATBC, com fração mássica dos aditivos 3% e 20% respectivamente
P5A – PHBV plastificado com ATBC, com 5% em massa de ATBC
P5N – Nano-biocompósito PHBV/ C30B[®], com 5% em massa de C30B[®]
PA – PHBV plastificado com ATBC
PD - Polidispersividade
PDCHI – Poli(diclohexilitaconato)
PHA – Poli(hidroxiálcanoato)
PHB – Poli(hidroxibutirato)
PHB10V - Poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) com 10% em mol de HV
PHB18V - Poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) com 18% em mol de HV
PHB2V - Poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) com 2% em mol de HV
PHBV – Poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato)
PHBVHHX - Poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato-co-hidroxiexanoato)
PHV – Poli(hidroxivalerato)
PLA – Poli(ácido láctico)
PLS – Nano-compósito polímero/silicato em camadas
PN – Nano-biocompósito PHBV/ C30B[®]
PNA – Nano-biocompósito plastificado PHBV/ C30B[®]/ATBC
POM – Microscopia ótica de luz polarizada
PP - Polipropileno
PPC - Poli(propilenocarbonato)
PTT - Poli(trimetileno tereftalato)

PVC – Cloreto de polivinil
PVP - Poli(vinilpirolidono)
S-Alk - Di(cera hidrogenada)dimetilamonio clorido
SAXS - Difração de raios X de baixo ângulo
S-Bz - Benzildimetilamonio clorido (óleo vegetal)
SDSC - Step-scan DSC
SEM – Microscopia eletrônica de varredura
S-EtOH - Oleibis(2-hidrietil)metilamonio clorido
Tc – Temperatura de cristalização
TEM – Microscopia eletrônica de transmissão
Tg – Temperatura de transição vítrea
TGA – Análise termogravimétrica
Tm – Temperatura de fusão cristalina
TMA - Teremetilamonio clorido
WAXS – Difração de raios X de alto ângulo
X – Fração cristalina
XPS - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

Os polímeros têm experimentado uma grande evolução, tanto nas propriedades e características, quanto nas inúmeras aplicações que encontraram na vida diária. Consequentemente quantidades cada vez maiores desses materiais vêm sendo produzidas e colocadas em circulação [1].

O polímero convencional apresenta taxa extremamente baixa de degradação, o que pode levar a sérios problemas relativos ao desequilíbrio ambiental, como por exemplo, as quantidades crescentes de lixo plástico que se acumulam dia após dia, pondo em risco as relações presentes nos ecossistemas terrestres e marítimos [2]. A geração de polímeros pós-consumo em 2008 no Brasil foi de aproximadamente 2,5 milhões de toneladas [3].

Alternativas vêm sendo buscadas no intuito de substituir os polímeros convencionais por materiais que sejam mais compatíveis com a filosofia de preservação ambiental. Uma das soluções encontradas está na inserção de polímeros biodegradáveis no mercado dos plásticos [2]. Os polímeros biodegradáveis, aliados ao desenvolvimento da reciclagem, apresentam-se como possibilidades para a equação dos problemas ambientais gerados pelo enorme descarte dos polímeros convencionais.

Descobertos há cerca de 100 anos [4], os polímeros biodegradáveis ainda têm uma participação mínima no mercado internacional, dominado pelos de origem petroquímica. Apesar da vantagem no critério ambiental, os polímeros biodegradáveis são mais caros e têm aplicações mais limitadas que os sintéticos. Pesquisas com estes polímeros estão centradas em produtos de rápido descarte, como barbeadores, embalagens de cosméticos, copos e talheres plásticos. Além de propriedades termoplásticas, que lhes permitem ser moldados ou transformados em filmes para aplicações diversas, são também biocompatíveis, com potencial para aplicações médicas-veterinárias [5], como suturas, suportes de culturas de tecido para implantes, encapsulação de fármacos para liberação controlada, etc.

A perspectiva de inserção dos polímeros biodegradáveis no mercado dos polímeros convencionais surge como uma atraente solução para a

diminuição dos danos ambientais causados pelo descarte destes materiais. Porém, para que exista a biodegradação é fundamental que estes materiais tenham um adequado descarte pós-uso. Uma solução viável é a compostagem, onde o polímero biodegradável é descartado juntamente com restos orgânicos. Caso não exista um local de descarte adequado, estes novos materiais vão apenas apresentar pseudo-benefícios e estaremos criando um novo problema ambiental associado aos polímeros, ao invés de uma alternativa. Com a crescente utilização e excelentes perspectivas de aplicações destes biopolímeros, faz-se necessária a criação de políticas de conscientização e a criação, por parte dos governos, de locais adequados para o descarte destes materiais e dos resíduos orgânicos [6,7]

Os principais polímeros biodegradáveis estudados atualmente são poliésteres baseados nos ácidos hidroxí-carbônicos, tais como o poli(hidroxibutirato) – PHB, o poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) – PHBV, o poli(ácido láctico) – PLA e o poli(caprolactona) – PCL. Tanto o PHB quanto o PHBV são classificados como polihidroxialcanoatos – PHAs, que são denominados poliésteres microbiais [8].

Os PHAs vêm sendo muito pesquisados pelo fato de apresentarem propriedades próximas às dos plásticos convencionais, porém com um grande diferencial ambiental: estes polímeros são oriundos de fontes renováveis (como a cana de açúcar) e são completamente biodegradáveis. Entretanto ainda existem alguns fatores limitantes para que ocorra a utilização em larga escala destes materiais.

As dificuldades de processamento, aliadas à alta cristalinidade, à baixa T_g e à elevada T_m apresentadas pelo PHB, têm levado a busca de novas blendas (mistura física de materiais poliméricos) e copolímeros (polímero formado por diferentes meros) [9-11], tais como o PHBV; porém o PHBV apresenta alguns problemas quanto ao custo, à cristalização lenta, à relativa dificuldade de processamento (menores do que no PHB) e à alta porcentagem de cristalinidade. Possíveis soluções vêm sendo estudadas para minimizar estes problemas, entre elas encontram-se estudos focados na produção de nano-biocompósitos, utilizando argilas lamelares como carga.

A montmorilonita (MMT) é uma das mais importantes argilas, obtidas de recursos naturais, que apresentam características de reforço nanoestrutural. Para que ocorra a intercalação com polímeros é necessário, geralmente, fazer modificações orgânicas neste argilomineral obtendo-se montmorilonita modificada organicamente (OMMT). Os nano-compósitos poliméricos com OMMT apresentam melhora nas propriedades mecânicas (módulo e resistência à tração), redução no coeficiente de expansão e na permeabilidade aos gases e líquidos, melhora na resistência aos solventes e aumento na estabilidade térmica e na retardância à chama [12] e em alguns casos aumento na transparência do material devido à diminuição do tamanho dos esferulitos.

Porém o processamento destes nano-biocompósitos, utilizando técnicas convencionais de extrusão e injeção, vem apresentando alguns problemas devido à instabilidade térmica da matriz polimérica que é acentuada com a inserção de cargas minerais reforçantes [13]. Uma possível solução para estes problemas é a inserção de plastificante, visando diminuir a temperatura de processamento. É importante lembrar que estamos estudando materiais biodegradáveis, ou seja, qualquer elemento que seja incorporado a esta mistura não deve, de maneira alguma, representar riscos ao meio ambiente. Por isso a escolha do plastificante deve ser muito cuidadosa. De acordo com pesquisas recentes, o plastificante acetato de tributil citrato (ATBC) está entre os materiais mais indicados para aplicações biomédicas e biodegradáveis e tem apresentado bons resultados quando adicionado aos PHAs [14].

O Prof. Dr. Luc Avérous da Universidade de Estrasburgo (França) vêm realizando inúmeros trabalhos sobre polímeros biodegradáveis e, mais recentemente, têm desenvolvido projetos na área de nano-biocompósitos. Perrine Bordes, orientada do Prof. Dr. Luc Avérous, apresentou, em sua tese de doutorado, os resultados obtidos no desenvolvimento de nano-biocompósitos de PHBV/argilas lamelares, produzidos por diferentes técnicas (via solvente e via fundido). No estudo de Bordes ficou evidente a grande instabilidade térmica da matriz polimérica quando o nano-biocompósito é obtido via fundido.

Dando continuidade aos estudos realizados pelo grupo do professor Avérous, este trabalho tem como principal objetivo a obtenção de nanobiocompósitos esfoliados de PHBV/OMMT, formados a partir de técnicas tradicionais de processamento, como o processo por extrusão e injeção, que apresentem boas propriedades e boa processabilidade. Para tanto, serão investigadas as variáveis do processamento e diferentes formulações, como, por exemplo, a adição de quantidades variadas de plastificante aos nanobiocompósitos.

A etapa inicial deste estudo foi realizada no Laboratório de Engenharia de Polímeros para Altas Tecnologias/ Escola Européia de Química, Polímeros e Materiais/Universidade de Estrasburgo - LIPHT/ECPM/UdS, França, sob a orientação do Prof. Avérous.

2 OBJETIVOS

A busca por um material polimérico biodegradável, com boas propriedades térmicas, mecânicas, de barreira e de biodegradabilidade, que fosse processado por técnicas convencionais, tais como processo por extrusão e moldagem por injeção, foi o objetivo deste estudo. Para tanto, foram desenvolvidos e caracterizados nano-biocompósitos de PHBV/OMMT com a adição de plastificante, onde foram controlados os parâmetros de processamento, a forma de incorporação e a formulação mais adequada.

Devido ao peculiar comportamento de cristalização dos PHAs e sua alteração com a incorporação de aditivos, este trabalho também buscou o estudo detalhado sobre este comportamento.

Tendo em vista a perspectiva da sustentabilidade, optou-se por utilizar como matriz polimérica, um polímero completamente biodegradável desenvolvido no Brasil.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 Polímeros Biodegradáveis

Segundo a norma ASTM D-833 (norma para terminologia da American Society for Testing and Materials), têm-se [15]:

- Plástico degradável: plástico que sob condições ambientais específicas, irá apresentar significativa mudança em sua estrutura química, o que resultará em perdas de algumas propriedades, as quais podem variar de acordo com as medidas realizadas pelos métodos de teste padronizados, e de acordo com a aplicação do mesmo durante um período de tempo.

- Plástico biodegradável: um plástico degradável, onde a degradação resulta também da ação de microorganismos naturais tais como: bactérias, fungos, algas [15].

Vários polímeros biodegradáveis são fermentados ou formados na natureza durante o desenvolvimento de determinados organismos. Dependendo do processo de obtenção, estes polímeros podem ser classificados em quatro diferentes categorias descritas a seguir e representadas na figura 3.1 [16]: (a) Polímeros oriundos de biomassa, como os agro-polímeros (amido e celulose); (b) polímeros produzidos por microorganismos, como os PHAs (PHB e PHBV); (c) polímeros sintetizados quimicamente usando monômeros obtidos de agro-recursos (PLA); (d) polímeros sintetizados quimicamente com recursos fósseis.

As três primeiras categorias (a, b, c) são obtidas de recursos renováveis. Os diferentes polímeros biodegradáveis podem ser divididos em duas famílias: os agro-polímeros (a) e os poliésteres biodegradáveis (b, c, d), também chamados de biopoliésteres.



Figura 3.1 Classificação de polímeros biodegradáveis [16]

3.1.1 Polihidroxialcanoatos – PHAs

Os PHAs são as reservas de carbono de determinadas bactérias. Condições ambientais para o crescimento das bactérias, como pH, tipo de substrato, temperatura, oxigenação, quantidade de nitrogênio, influenciam na composição dos PHAs [9]. Estes polímeros são poliésteres alifáticos e sofrem degradação principalmente por hidrólise, através da cisão das ligações ésteres, formando grupos terminais carboxila [17]. Estes polímeros são completamente degradados, produzindo H_2O e CO_2 ou CH_4 (aeróbico e anaeróbico, respectivamente), e convertido em biomassa por bactérias, fungos e leveduras [2]. Os PHAs podem ser processados por diversas técnicas para serem utilizados nas mais diferentes áreas, como embalagens, recipientes e materiais descartáveis, com propriedades mecânicas pouco inferiores às dos plásticos convencionais, com a adicional característica de serem completamente biodegradáveis [10].

Dependendo dos substratos de carbono e do metabolismo dos microrganismos, diferentes monômeros e, conseqüentemente, (co)polímeros podem ser obtidos. O principal polímero da família dos polihidroxialcanoatos é o homopolímero PHB, mas diferentes copoliésteres de poli(hidro xibutirato-co-hidro xialcanoatos) podem ser obtidos como PHBV, PHBHx (poli(hidro xibutirato-co-hidro xiexanoato), PHBO (poli(hidro xibutirato-co-hidro xioctanoato) e PHBod

(poli(hidroxi butirato-co-hidroxi octadecanoato) [13]. A tabela 3.1 representa a estrutura química geral dos PHAs e dos principais polímeros desta família. Neste trabalho optou-se por utilizar a denominação simplificada para os PHAs, mas é comum encontrar denominações do tipo poli(3-hidroxi butirato), ou mesmo poli(β -hidroxi butirato), para o PHB. Quimicamente, estes números (símbolos) indicam onde está localizada a carbonila.

O PHB foi mencionado pela primeira vez na literatura científica no início do século XX e estudos detalhados começaram por volta de 1925, porém foram interrompidos nos anos 1970s e só voltaram a despertar muito interesse no início do século XXI [4]. O PHB é o biopolíéster mais cristalino (~55-60%) e com a mais alta temperatura de fusão entre 173°C e 180°C. Sua temperatura de transição vítrea T_g é por volta de 5°C. O homopolímero apresenta uma estreita faixa de condições de processamento, uma vez que a temperatura de degradação do PHB é próxima à sua temperatura de fusão cristalina. O PHB possui boa estabilidade térmica a temperaturas abaixo de 160°C, mas acima de 170°C a degradação térmica do PHB ocorre rapidamente, através do processo de cisão de cadeia aleatória com consequente diminuição da massa molar [11]. Um fator que dificulta a utilização deste polímero, além do elevado custo e da alta dureza, é o aumento da dureza do material com o tempo. Isto pode ser devido a vários fatores, tais como: cristalização secundária, a qual ocorre à temperatura ambiente e temperatura de transição vítrea próxima à temperatura ambiente [11].

Um copolímero bastante utilizado devido à maior facilidade de processamento é o PHBV. A produção de copolímeros visa diminuir o grau de cristalinidade do PHB através da introdução de meros diferentes ao longo das cadeias poliméricas (HV), permitindo maior flexibilidade e dessa forma ocasionando um aumento na ductilidade e elasticidade comparado com o homopolímero. A Tabela 3.2 mostra algumas propriedades de diferentes PHAs, assim como das poliolefinas (PP e LDPE) [18].

Tabela 3.1 Representação química dos PHAs

| Polímero | Estrutura |
|-------------------------|--|
| PHA | $\left[\text{O}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n \left[\text{O}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_m$ <p><i>poli(hidroxiálcanoato)</i></p> |
| PHB - P3HB | $\left[\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$ <p><i>poli(hidroxi butirato)</i></p> |
| PHBV - P(3HB-co-3HV) | $\left[\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_m \left[\text{O}-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$ <p><i>poli(hidroxi butirato-co-hidroxi valerato)</i></p> |
| PHBHx - P(3HB-co-3HHx) | $\left[\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_m \left[\text{O}-\underset{\text{C}_3\text{H}_7}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$ <p><i>poli(hidroxi butirato-co-hidroxi exanoato)</i></p> |
| PHBO - P(3HB-co-3HO) | $\left[\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_m \left[\text{O}-\underset{\text{C}_8\text{H}_{17}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$ <p><i>poli(hidroxi butirato-co-hidroxi octanoato)</i></p> |
| PHBD - P(3HB-co-3HD) | $\left[\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_m \left[\text{O}-\underset{\text{C}_7\text{H}_{15}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$ <p><i>poli(hidroxi butirato-co-hidroxi decanoato)</i></p> |
| PHBOd - P(3HB-co-3HOd) | $\left[\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_m \left[\text{O}-\underset{\text{C}_{15}\text{H}_{31}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$ <p><i>poli(hidroxi butirato-co-hidroxi octadecanoato)</i></p> |
| P3HB4HB – P(3HB-co-4HB) | $\left[\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_m \left[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$ <p><i>poli(3hidroxi butirato-co-4hidroxi butirato)</i></p> |

Tabela 3.2 Características dos PHAs e de polímeros convencionais.

| Polímero | Tg (°C) | Tm (°C) | Tensão de Escoamento (MPa) | Elongação na Ruptura (%) |
|---------------------------|---------|---------|----------------------------|--------------------------|
| PHB | 4 | 185 | 62 | 5,8 |
| PHBV (20% em mol de HV) | -1 | 145 | 20 | 50 |
| PHBHx (10% em mol de HHX) | -1 | 127 | 21 | 400 |
| PHBD (6% em mol de HD) | -8 | 130 | 17 | 680 |
| PP | 0 | 176 | 38 | 400 |
| LDPE | -30 | 110 | 10 | 620 |

3.1.1.1 Biossíntese do PHB

O PHB foi descoberto em 1925 por Lemognie. Este polímero foi estudado como fonte de energia e estocagem de carbono em microorganismos, como na bactéria *Alcaligenis eutrophus*, onde até 80% do massa seca corresponde ao PHB. A figura 3.2 apresenta a bactéria com inclusões de PHB [19].

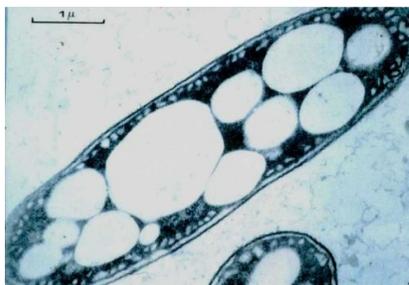


Figura 3.2 Micrografia eletrônica mostrando os grânulos de PHAs no interior da bactéria [20].

Atualmente, a fermentação bacteriana é a principal fonte de produção do poli(hidroxibutirato), onde a *Alcaligenis eutrophus* é alimentada em reatores com ácido butírico ou frutose e deixada em crescimento, para posterior extração das células bacteriais do PHB com um solvente adequado.

Na *A. eutrophus*, o PHB é sintetizado a partir da acetil coenzima A (Acetil CoA) pela sequência de três reações enzimáticas. Primeiramente, a 3-cetotiolase catalisa a reação reversível de condensação de duas moléculas

de acetil-CoA em acetoacetil CoA. O intermediário é reduzido para D(-) 3-hidroxi butiril CoA pela acetoacetil CoA reductase. O poli (3-hidroxi butirato) é então produzido pela polimerização do D(-) 3-hidroxi butiril CoA pela ação da PHB polimerase. A reação de biossíntese do PHB é apresentada na figura 3.3

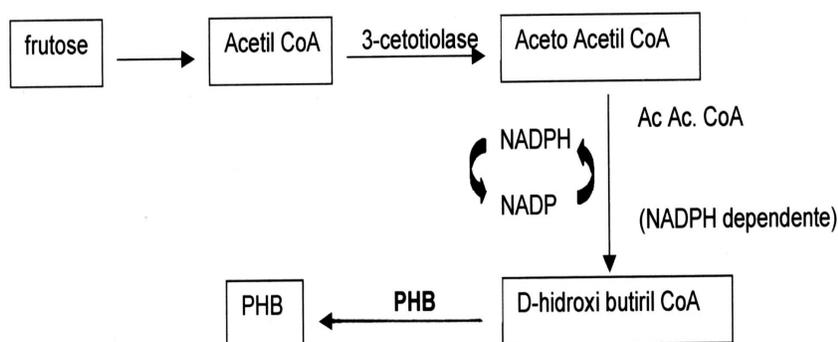


Figura 3.3 Rota de biossíntese do PHB [19].

3.1.1.2 Produção do PHB no Brasil - Biorrefinaria

No Brasil, o PHB é produzido pela PHB Industrial, única empresa da América Latina que produz polihidroxialcanoatos (PHAs) de fontes renováveis. O processo de produção do poli(hidroxi butirato) constitui-se basicamente de duas etapas:

- 1- *Etapa fermentativa*: onde os microorganismos metabolizam o açúcar disponível no meio e acumulam o PHB no interior da célula como fonte de reserva;
- 2- *Etapa de extração*: onde o polímero acumulado no interior da célula do microorganismo é extraído e purificado até a obtenção do produto final sólido e seco.

Baseado no atual conceito de biorrefinarias (figura 3.4), instalações que buscam na biomassa um substituto para o petróleo na produção de químicos, bicombustíveis e eletricidade, o projeto desenvolvido pela Copersucar, em parceria com a Usina da Pedra – Açúcar e Álcool, permitiu utilizar o açúcar e/ou melado como constituinte básico do meio fermentativo; o óleo fusel (solvente orgânico – subproduto da fabricação do álcool) como sistema de extração do polímero sintetizado pelos microorganismos e permitiu também o aproveitamento do excedente de bagaço de cana-de-açúcar para a produção de energia (geração de vapor) para estes processos.

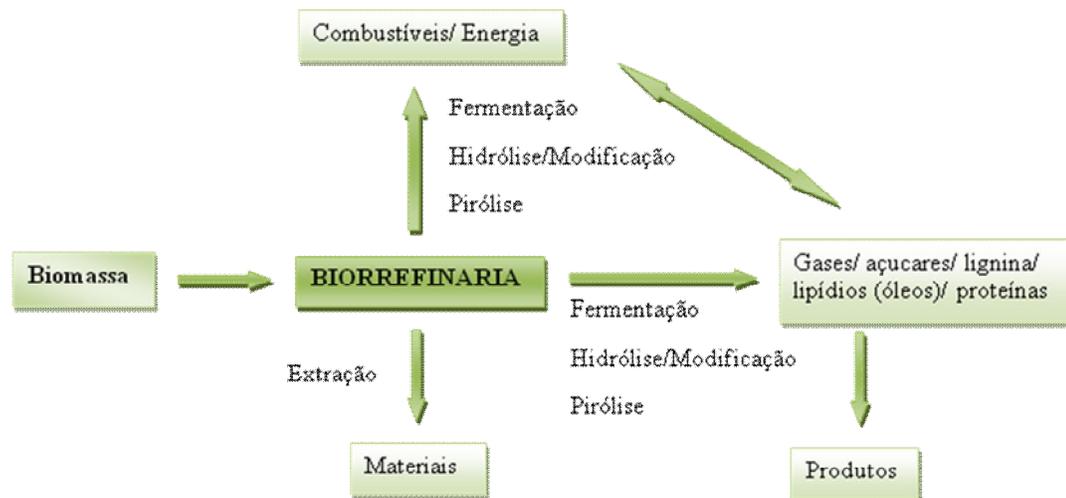


Figura 3.4 Esquema genérico de uma biorrefinaria [21]

O desenho de projeto permitiu uma perfeita integração vertical com a máxima utilização de subprodutos gerados na fabricação de açúcar e álcool, gerando processos que utilizam as chamadas tecnologias limpas e ecologicamente corretas, que pode ser visualizado na figura 3.5 [19].

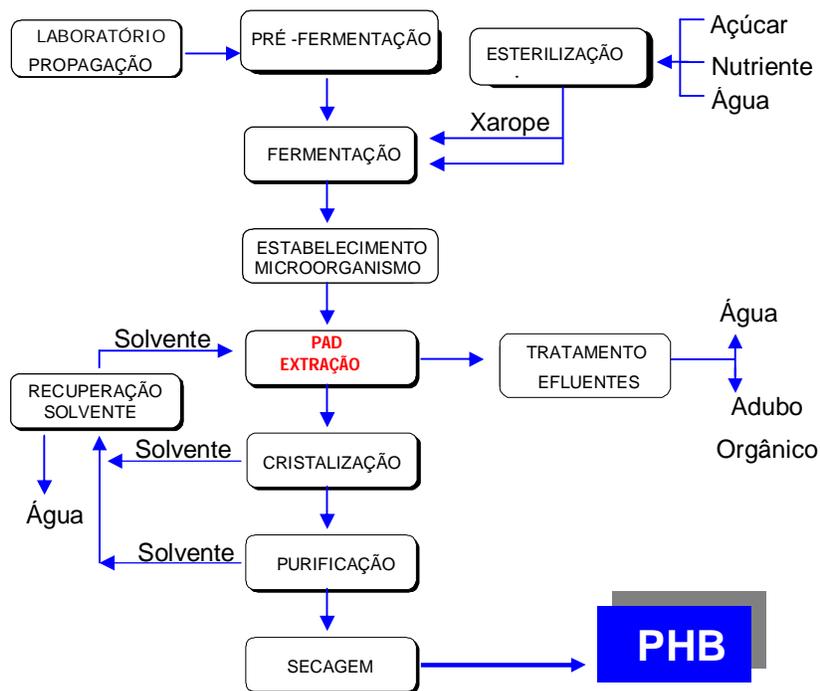


Figura 3.5 Processo de produção do PHB pela PHB Industrial S/A [19].

3.1.1.3 Síntese química do PHB

O PHB pode ser sintetizado pela polimerização de abertura de cadeia de β -butirolactonas (β -BL) na presença de catalisadores de zinco ou alumínio. A polimerização de β -BL tendo como catalisadores $AlEt_3/H_2O$ leva a uma mistura do PHB isotático cristalino (com T_m na faixa de $160^\circ C$ a $170^\circ C$) e PHB amorfo atático. Por outro lado, os catalisadores $ZnEt_3/H_2O$ produzem somente o PHB atático amorfo. A polimerização da β -BL com $ZnEt_3/H_2O$ procede pela quebra da ligação entre o carbono da carbonila e o oxigênio da lactona com retenção da configuração, para produzir o PHB amorfo atático. Em contraste, os catalisadores $AlEt_3/H_2O$ levam tanto à inversão da configuração atática da lactona quanto à racemização durante a polimerização da β -BL [19].

3.2 Plastificantes

A primeira função de plastificantes é a melhoria da flexibilidade e da processabilidade de polímeros através da diminuição da temperatura da transição vítrea (T_g). Plastificantes são resinas ou líquidos que possuem baixa massa molar que, na maioria das vezes, formam ligações secundárias com as cadeias poliméricas. Sendo assim, os plastificantes reduzem as forças secundárias, existentes entre as cadeias do polímero, promovendo uma maior mobilidade das macromoléculas, o que resulta em um material mais facilmente deformável [14].

Os plastificantes se incorporam às partes amorfas dos polímeros de modo que tanto o tamanho quanto a estrutura das fases cristalinas sofrem poucas alterações. Normalmente os plastificantes são responsáveis por reduções no módulo, na dureza, na densidade, na viscosidade do fundido, na temperatura de transição vítrea (T_g) e na resistividade volumétrica dos polímeros, ao mesmo tempo em que aumentam a flexibilidade, a alongação até a quebra, a constante dielétrica e o fator de potência. O plastificante ideal deve ser altamente compatível com o polímero, estável tanto em alta como em baixa temperatura, lubrificante sob uma larga faixa de temperatura, resistente à radiação solar (UV) e resistente à lixiviação e à migração. Podem-se encontrar inúmeros tipos de plastificantes com propriedades diferentes que devem ser escolhidos de acordo com as necessidades do processamento e aplicação do produto final.

O grau de ação do plastificante depende de sua estrutura e composição química, de sua massa molar, dos grupos funcionais presentes e do teor adicionado ao polímero. Os plastificantes com baixa massa molar e pouca densidade de grupos polares geralmente fornecem uma melhor flexibilidade de plastificação. Normalmente os plastificantes são escolhidos pelos seguintes critérios [14]: compatibilidade entre o polímero e o plastificante; características de processamento; propriedades térmicas, elétricas e mecânicas desejadas no produto final; resistência à água, químicos, radiação

solar, intemperismo, sujeiras e microorganismos; efeito do plastificante nas propriedades reológicas do polímero; toxidez e análise de custo por volume.

Para que ocorra a plastificação é necessário que haja interação entre o plastificante e as cadeias poliméricas e que o plastificante esteja distribuído uniformemente no polímero, para assim criar volume livre adicional. Geralmente a eficiência e a compatibilidade dos plastificantes dependem da similaridade nos parâmetros de solubilidade, mais especificamente a polaridade e pontes de hidrogênio entre polímero e plastificante [22].

Para definição de parâmetros de solubilidade, utiliza-se a teoria encontrada para polímeros e solventes, onde para que ocorra uma boa solubilização (boa interação), a variação da energia livre do sistema deve ser negativa ($\Delta G < 0$). Como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, e sendo a variação da entropia (ΔS) e da entalpia (ΔH) positivas, então é necessária que a variação da entalpia seja a menor possível. Hildebrand, em 1916, propôs que a entalpia fosse definida por [23]:

$$\Delta H = \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (3.1)$$

Onde $\delta =$ parâmetro de solubilidade = $[\text{Calor latente de vaporização } (\Delta H_v) / \text{Volume molar } (V)]^{1/2}$, $\phi =$ fração volumétrica e 1 e 2 indicam polímero e solvente, respectivamente.

Para que ΔH seja pequeno, é necessária que a relação $(\delta_1 - \delta_2)$ seja a menor possível. Ou seja, para que ocorra uma boa interação, é necessário que os valores dos parâmetros de solubilidade sejam os mais próximos possíveis.

A eficiência de um plastificante pode ser avaliada através de vários parâmetros semi-empíricos como razão de diluição, viscosidade da solução de diluição do polímero no plastificante, redução na temperatura de transição vítrea, viscosidade de fusão do polímero no plastificante, propriedades elétricas ou mecânicas, o tamanho molecular e a forma do próprio plastificante polimérico [24].

Em alguns casos, ao se adicionar pequenas quantidades de certos materiais de baixa massa molar a polímeros vítreos observa-se a ocorrência de um retardamento nos movimentos das cadeias poliméricas e alterações no

comportamento mecânico do material. Este fenômeno, denominado antiplastificação, tem sido observado em diversos sistemas e é atribuído à diminuição (ou perda) de volumes livres no material, com consequente supressão de movimentos da cadeia polimérica. Um aditivo precisa possuir estrutura planar, rígida e preferencialmente deve ser polar para possuir ação antiplastificante [25]. Este fenômeno gera um aumento na resistência à tração (diminuição na alongação e um aumento na resistência à tração e no módulo). Existem outras explicações possíveis para este fato, baseadas na formação de esferulitos, possibilitados pela maior flexibilidade das macromoléculas [19].

Quando plastificantes são utilizados no processamento de polímeros biodegradáveis, estes plastificantes não podem causar danos ambientais, assim como não devem inviabilizar a biodegradação, uma vez que tais polímeros devem ser convertidos em biomassa após descarte no meio ambiente. As pesquisas desenvolvidas neste caso estão focadas em plastificantes naturais que tenham a habilidade de reduzir a Tg dos polímeros biodegradáveis, sempre preocupados com a segurança, a saúde e a biodegradabilidade do material polimérico [14].

Os crescentes interesses na utilização de polímeros biodegradáveis nas indústrias de materiais descartáveis e de curta duração, alimentícia e farmacêutica vêm estimulando o desenvolvimento de plastificantes biodegradáveis como alternativas aos convencionais não biodegradáveis.

3.3 Argilas – silicatos em camadas

Argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina e formados por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. As diferentes argilas são constituídas por partículas cristalinas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais; uma argila qualquer pode ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura de vários deles. A maioria dos argilominerais possui uma estrutura cristalina em camadas ou lamelar [26].

Os silicatos mais empregados para a preparação dos nano-compósitos fazem parte da família dos filosilicatos. Sua estrutura cristalina consiste em camadas formadas por dois tetraedros coordenados de átomos de silício ligados a uma camada octaedral de hidróxido de alumínio ou magnésio. A espessura da camada é de aproximadamente 1 nm, e a dimensão lateral pode variar de 30 nm a alguns micrometros, dependendo do silicato empregado (figura 3.6). O empacotamento destas camadas ocorre por meio de forças de van der Waals entre as camadas. A distância entre elas é denominada *interlamela* ou *galeria*. Substituições isomórficas dentro das camadas (Al^{3+} substituído por Mg^{2+} ou Fe^{2+} , ou Mg^{2+} substituído por Li^{1+}) geram cargas negativas que são contrabalanceadas por cátions alcalinos ou alcalinos terrosos localizados dentro das galerias. Este tipo de silicato lamelar é caracterizado por uma moderada carga superficial, conhecida como capacidade de troca catiônica (*cation exchange capacity* – CEC), e geralmente ela é expressa em mequiv/100g. Esta carga não é localmente constante, ela varia de camada para camada sendo considerado um valor médio para o cristal como um todo [27,28].

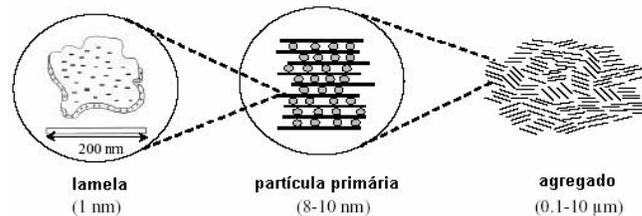


Figura 3.6 Representação da microestrutura da montmorilonita [29].

Montmorilonita (MMT) (figura 3.7), hectorita e saponita são os silicatos mais utilizados. Os silicatos lamelares apresentam duas estruturas diferentes: tetraedreal substituída e octaedral substituída. No caso tetraédrico, as cargas negativas estão localizadas na superfície das camadas de silicatos, por isso as matrizes poliméricas podem interagir melhor do que no caso octaédrico. Existem duas características particulares destes silicatos que fazem com que sejam os mais empregados para a obtenção dos nano-compósitos: a primeira é a habilidade das partículas de silicatos de se dispersarem em camadas

individuais. A segunda característica é a capacidade de ajustar sua superfície química através de reações de trocas iônicas com cátions orgânicos e inorgânicos.

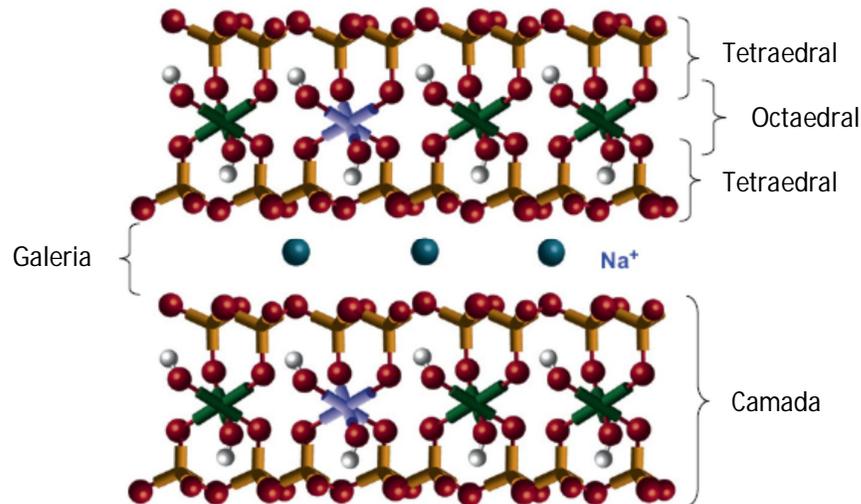


Figura 3.7 Estrutura dos silicatos lamelares (montimorilonita sódica) [30]

A tabela 3.3 resume algumas das principais características destes filosilicatos: os átomos localizados no interior da estrutura octaédrica; os cátions localizados entre as lamelas; a capacidade de troca iônica e o aspecto de área dos três principais tipos de nanocarga.

Tabela 3.3 Características estruturais dos principais silicatos lamelares [27].

| Filosilicatos | Ocupação Octaédrica | Cátions Interlamelares | CEC (meq/100g) | Aspecto de área |
|------------------------|---------------------|---|----------------|-----------------|
| Hectorita | Mg (3/3) | Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ | 120 | 200-300 |
| Montimorilonita | Al (2/3) | Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ | 110 | 100-150 |
| Saponita | Mg (3/3) | Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ | 86,6 | 50-60 |

A montimorilonita se caracteriza como um argilomineral di-octaédrico, onde um em cada seis alumínio octaédricos é substituído por magnésio e o cátion fixado reversivelmente entre suas camadas é o sódio. Além de conter uma razão de aspecto elevada, essas argilas podem aumentar em até vinte vezes o seu volume quando em solução aquosa, devido à hidratação do íon

sódio, aumentando a sua distância interlamelar. Portanto, nessas condições este cátion é susceptível a troca reversível por outros cátions (inclusive orgânicos) [29]. Estas características técnicas, associadas ao fato de a MMT ser naturalmente abundante, ecologicamente correta e relativamente econômica, fazem da montmorilonita o silicato em camada mais utilizado atualmente na produção de nano-biocompósitos.

3.3.1 Silicatos em camadas modificados organicamente (OMLS)

A mistura física de polímeros e silicatos em camadas pode não necessariamente formar nano-compósitos, dependendo das interações existentes entre os componentes da mistura. A situação é análoga às blendas poliméricas, e em vários casos ocorre a separação em fases discretas e a pobre interação física entre os componentes orgânicos e inorgânicos acarreta propriedades mecânicas e térmicas indesejáveis. Contrariamente a isso, fortes interações entre polímero e silicatos em camadas são observadas nos nano-compósitos, onde as fases orgânicas e inorgânicas geram uma dispersão em escala nanométrica. Como resultado, os nano-compósitos apresentam propriedades superiores quando comparadas aos compósitos ou aos polímeros convencionais.

In natura os silicatos em camadas normalmente contém íons hidratados de Na^+ ou K^+ . Neste estado os silicatos só são compatíveis com polímeros hidrofílicos, como poli(óxido de etileno) (PEO) ou poli(álcool vinílico) (PVA). Para que ocorra uma boa interação entre os silicatos em camadas e as outras matrizes poliméricas, é necessário converter a superfície hidrofílica dos silicatos em camada em uma superfície organofílica, possibilitando a boa interação com a maioria dos polímeros de engenharia. Normalmente isto pode ser feito através de trocas iônicas entre os cátions inorgânicos (Na^+ , Ca^+ ...), localizados no interior das lamelas, e surfactantes catiônicos incluindo cátions primários, secundários, terciários e quaternários de alquilamônio ou alquilfosfórico. Estes cátions, em silicatos orgânicos, aumentam a energia

superficial da parte orgânica melhorando a molhabilidade da matriz polimérica, resultando em um aumento do espaço intercamadas. Os cátions de alquilamônio ou alquilfosfórico podem ainda fornecer grupos funcionais que podem reagir com a matriz polimérica, ou em alguns casos, podem iniciar a polimerização dos monômeros melhorando assim a resistência na interface [27,28]. As argilas resultantes deste processo são denominadas silicatos em camadas modificados organicamente – OMLS e no caso da montmorilonita a abreviação utilizada é OMMT. A tabela 3.4 mostra a estrutura química dos cátions de amônia utilizados para a modificação orgânica da superfície hidrofílica das argilas lamelares. A tabela 3.5 apresenta alguns dos principais fabricantes e argilas lamelares disponíveis no mercado [13].

Tabela 3.4 Estrutura dos cátions de amônia (modificadores orgânicos).

| Cátion de amônia | Estrutura |
|------------------|--|
| S-Alk | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_{18}\text{H}_{37} - \text{N}^+ - \text{C}_{18}\text{H}_{37} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |
| S-Bz | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{N}^+ - \text{C}_{18}\text{H}_{37} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |
| S-EtOH | $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{C}_{18}\text{H}_{37} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{array}$ |
| TMA | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |

$\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ – sebo hidrogenado

Tabela 3.5 Características das (O)MMT comerciais [13].

| Argilas comerciais Fabricante/ Nome comercial | Designação | Tipo de argila | Modificador orgânico | CEC (meq/100g) | Espaçamento interlamelar (Å) |
|---|------------|----------------------|-------------------------|-------------------|------------------------------------|
| Souther Clay Products (EUA) | | | | | |
| Cloisite[®]Na | CNa | MMT | - | - | 11,7 |
| Cloisite[®]15A | C15A | MMT | S-Alk | 125 | 31,5 |
| Cloisite[®]20A | C20A | MMT | S-Alk | 95 | 24,2 |
| Cloisite[®]25A | C25A | MMT | S-Alk | 95 | 18,6 |
| Cloisite[®]93A | C93A | MMT | S-Alk | 90 | 23,6 |
| Cloisite[®]30B | C30B | MMT | S-EtOH | 90 | 18,5 |
| Süd-Chemie (Alemanha) | | | | | |
| Nanofil[®]804 | N804 | MMT | S-EtOH | - | 18 |
| Laviosa Chimica Mineraria (Italia) | | | | | |
| Dellite[®]LVF | LFV | MMT | - | 105 | 9,8 |
| Dellite[®]43B | D43B | MMT | S-Bz | 95 | 18,6 |
| CBO Co. (Japão) | | | | | |
| Somasif | MEE | SFM | S-EtOH | 120 | |
| | MAE | SFM | S-Alk | 120 | |

Para que ocorra a troca iônica, o sal é adicionado a uma dispersão aquosa da argila, onde suas camadas encontram-se totalmente separadas, facilitando a introdução de compostos orgânicos. Por esse motivo, a argila deve possuir uma elevada capacidade de inchamento em água e facilidade de troca de cátions, sendo as montmorilonitas sódicas as mais indicadas para as reações de troca com sais de amônio. A parte catiônica da molécula ocupa os sítios onde anteriormente estavam os cátions sódio e as cadeias orgânicas situam-se entre as camadas do argilomineral, como estão representadas na figura 3.8 [29].

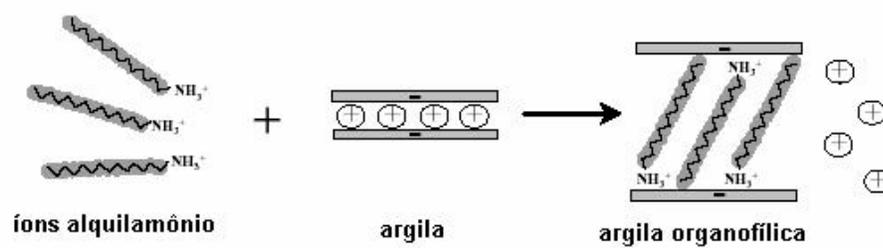


Figura 3.8 Processo de troca de cátions entre íons alquilamônio e os cátions inicialmente intercalados entre as camadas de argila [29].

Apesar dos sais de amônio serem os modificadores orgânicos mais utilizados (devido à facilidade de troca com os cátions do argilomineral), aminoácidos, silanos e outras substâncias orgânicas podem também intercalar entre as lamelas do argilomineral. A função desses modificadores orgânicos é diminuir a energia superficial do argilomineral (diminuir a interação iônica entre as camadas da argila), possibilitando a intercalação de cadeias do polímero entre as camadas da argila, bem como, conferir um caráter organofílico à argila, melhorando sua interação com os polímeros [11].

3.4 Compósitos

Os compósitos são materiais que apresentam dois ou mais constituintes distintos, com interfaces bem definidas. São formados por uma fase contínua, matriz, e uma ou mais fases descontínuas, reforços. As propriedades mecânicas de compósitos estão relacionadas com a morfologia e as propriedades das fases constituintes (matriz, carga reforçante e interface matriz-reforço) [31].

As principais vantagens de utilização de cargas de reforço em termoplásticos são basicamente: aumento substancial no módulo de elasticidade e rigidez do compósito; grande aumento na resistência mecânica do compósito, sendo que a tenacidade pode variar de acordo com o tipo da carga e da matriz polimérica; melhora significativa na resistência à fluência,

chegando, em alguns casos, a alterar as características viscoelásticas da matriz; melhoria na resistência mecânica a longo prazo, dependendo do tipo de reforço e da natureza das interações na interface polímero-reforço; aumento na temperatura de distorção térmica sob carga (HDT); aumento na estabilidade dimensional, redução tanto da expansão térmica quanto do encolhimento de moldados; modificação das características reológicas, elétricas e de permeabilidade dos compósitos [32].

Existem algumas limitações no uso de fibras ou cargas minerais em matrizes poliméricas principalmente associadas à difícil processabilidade e à ação abrasiva nos equipamentos, aos efeitos de anisotropia nas propriedades mecânicas, ao empenamento de peças moldadas e às grandes quedas na resistência ao impacto dos compósitos.

3.4.1 Nano-compósitos

Materiais nano-compósitos pertencem a uma classe específica de compósitos onde a carga de reforço apresenta pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica (até 100 nm). Os materiais mais utilizados atualmente como reforço mineral para a obtenção de nano-compósitos são argilas, mais especificamente silicatos em camadas. Os interesses industriais e acadêmicos nos nano-compósitos de polímeros/silicatos em camadas (polymer/layered silicate - PLS) vêm crescendo devido às melhorias geradas nas propriedades destes materiais quando comparadas às propriedades dos polímeros puros ou mesmo às dos compósitos. Estas melhorias incluem aumento no módulo, aumento na resistência e na deformação ao calor, diminuição na permeabilidade a gases e na flamabilidade e aumento na taxa de biodegradação em polímeros biodegradáveis [27,28].

3.4.1.1 Estrutura dos nano-compósitos

Os diferentes tipos de nano-compósitos dependem da força de interação interfacial entre a matriz polimérica e a carga mineral (modificado ou não); assim, três diferentes tipos de nano-compósitos de PLS são conseguidos, como representado na figura 3.9: (1) caso o polímero não seja capaz de intercalar entre as camadas de argila, a estrutura será semelhante à de um **compósito**, onde a argila atuará somente como uma carga inorgânica convencional e as propriedades do material serão pouco modificadas; (2) caso ocorra intercalação de algumas cadeias poliméricas entre as lamelas da argila, e isso gere um aumento na separação intercamadas da mesma, porém sem destruir o seu empilhamento natural, o nano-compósito será classificado como **intercalado**; (3) a terceira estrutura que pode ser obtida é denominada **esfoliada**, onde a quantidade de cadeias intercaladas entre as camadas da argila é suficientemente grande para aumentar a distância interlamelar a tal ponto em que sejam anuladas as forças atrativas entre as camadas. Esta última estrutura é a que apresenta melhores propriedades mecânicas, térmicas e de barreira.

A estrutura de (nano)compósitos polímeros/argila, obtidos no estado fundido, pode ser determinada pela somatória dos fatores entrópicos e entálpicos do sistema, onde a variação da energia livre, que é dada por $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, deve ser negativa [28]. A entropia do sistema é aumentada ($\Delta S > 0$) com o aumento da distância intercamadas da argila, uma vez em que as cadeias orgânicas do modificador adquirem liberdade conformacional. Este aumento contrabalança uma diminuição da entropia ($\Delta S < 0$) devido ao confinamento das cadeias poliméricas no interior das camadas da argila. Existe então uma separação crítica das camadas da argila, a partir da qual a entropia do sistema diminui, pois o termo entrópico relativo ao confinamento das cadeias poliméricas supera o termo entrópico relacionado à mobilidade das cadeias do modificador, tornando a formação de nano-compósitos entropicamente desfavoráveis ($\Delta S < 0$). Nestes casos, para que o processo de intercalação continue, é necessário que ocorra interação entre o polímero e a

argila, para que o processo seja controlado pelo fator entálpico (ΔH). Dessa forma explica-se o fato de terem sido obtidos nano-compósitos intercalados em sistemas com baixa interação entre polímero e argila enquanto que nano-compósitos esfoliados foram obtidos em sistemas com forte interação entre o polímero e a argila.

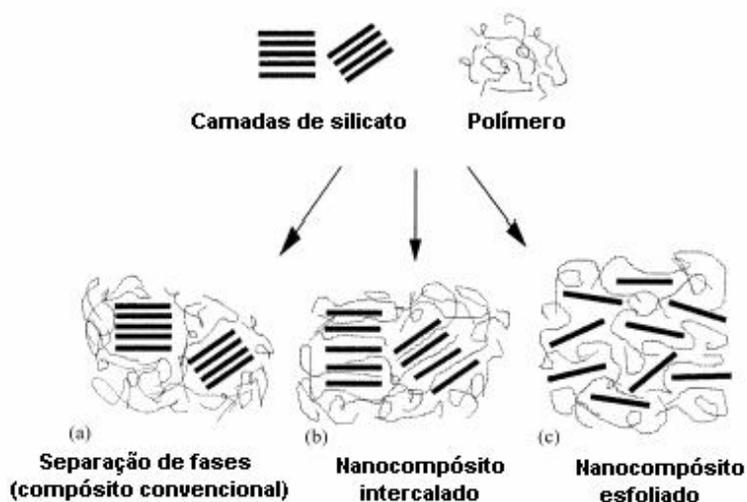


Figura 3.9 Diferentes estruturas dos (nano)compósitos polímero-argila [33].

3.4.1.2 Métodos de preparação de nano-compósitos

Método de intercalação do polímero por solução (casting): É baseado na utilização de um material no qual o polímero seja dissolvido e a argila inche. O silicato é primeiramente adicionado ao solvente como água, clorofórmio ou tolueno. Posteriormente a solução de solvente e argila é misturada ao polímero, a mistura de solvente e argila intercala as cadeias do polímero. Depois o solvente é removido e a estrutura intercalada permanece, resultando em um nano-compósito PLS.

Método de polimerização intercalativa in situ: Neste método o silicato em camadas é inchado por um monômero líquido ou uma solução monomérica, assim a polimerização poderá ocorrer entre as camadas lamelares. Porém este

método não pode ser utilizado por polímeros bacterianos, como o PHAs, uma vez que estes são formados por fermentação (bioprodução) e não por polimerização química.

Método de intercalação no fundido: Este método envolve a mistura (tratamento térmico, estático ou termomecânico) dos OMLS e o polímero através do ponto de fusão (ou amolecimento) do polímero. Este método tem vantagens em relação à polimerização intercalativa e à intercalação por solução: primeiramente por não utilizar solventes orgânicos (processamento verde) o que agride menos o meio ambiente e em segundo lugar por ser compatível com os processos utilizados industrialmente como a extrusão e a injeção.

3.4.1.3 Técnicas de caracterização de nano-compósitos

Um fator responsável pelo crescimento dos estudos sobre nanomateriais é o grande desenvolvimento das técnicas de caracterização, principalmente as técnicas de microscopia. O surgimento de microscópicos com resoluções atômicas, cada vez mais sensíveis e potentes, assim como a utilização das outras técnicas de caracterização no limite das suas potencialidades, permitiu o acesso ao mundo nanoscópico com um elevado grau de detalhamento [34].

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) permitem a visualização de amostras com dimensões entre 0,1mm e 0,3 nm, além de possibilitar o estudo das composições químicas, quantitativa e qualitativamente. Trata-se de uma técnica para análise microestrutural que permite a inspeção simultânea de aspectos microestruturais, através de imagens de alta resolução combinada com a aquisição de informações químicas e cristalográficas de regiões submicroscópicas da amostra [35]. Neste estudo esta técnica será utilizada para a confirmação do estado de intercalação e/ou exfoliação das nanocargas.

As análises de difração de raios X (DRX), utilizando a lei de Bragg, investigam a nano-organização, determinando o espaçamento interlamelar das argilas lamelares (*d-spacing*). Caso haja a intercalação do material polimérico no interior das lamelas da argila, a medida do espaçamento lamelar aumentará, indicando a formação de nano-compósitos intercalados. Caso haja a completa exfoliação da argila (destruição das estruturas cristalinas) não é possível determinar a estrutura cristalina através da argila, indicando a possibilidade de formação de nano-compósitos esfoliados. Neste estudo esta técnica foi intensamente utilizada para a determinação do tipo de estrutura formada.

A técnica de ressonância nuclear magnética (RMN) do estado sólido tem apresentado resultados muito interessantes na caracterização de materiais nanométricos. Ela possibilita a quantificação do estado de delaminação e nanodispersão da carga nanométrica na massa polimérica. Esta técnica se baseia na influência direta do Fe^{3+} paramagnético, localizado nas lamelas inorgânicas da argila, sobre os prótons poliméricos presentes a aproximadamente 1 nm da superfície da argila. O Fe^{3+} cria “fontes de relaxamento” o que, via difusão de spin, afeta significativamente o tempo total de relaxamento T_1^H dos prótons poliméricos. Quanto melhor for a dispersão, maior a área de interface, menor será a tempo de relaxamento. Portanto T_1^H aparece como um indicador do estado de dispersão argila, o qual pode ser quantificado graças a um modelamento da difusão do spin [13].

Outras formas de determinação da intercalação/esfoliação da argila, ou sua dispersão e distribuição poderia ser através das medidas mecânicas e viscoelásticas dos nano-compósitos, já que estas são muito sensíveis à sua estrutura nanoescalar. Quando somadas as técnicas analíticas anteriores podem auxiliar na caracterização do estado de dispersão e distribuição da carga nanométrica, possibilitando a determinação da estrutura do nano-compósito.

Quando as partículas inorgânicas incorporadas ao polímero aproximam-se da dimensão do raio de giração das cadeias poliméricas, muitos efeitos não-contínuos tornam-se significativos. Para sistemas contendo polímeros e nanoargila, a adsorção física nas superfícies lamelares com

grandes interações químicas é suficientemente forte para ser considerada irreversível e, os polímeros podem adotar conformação estirada para simultaneamente serem adsorvidos pelas superfícies de várias lamelas. Quanto maior a afinidade entre eles, maior a imobilização das cadeias, ou seja, os tempos de relaxação serão maiores. Estas alterações de mobilidade das cadeias poliméricas é o motivo das inúmeras variações encontradas nas propriedades reológicas. Portanto, estudar as propriedades reológicas fornece informações sobre o estado de distribuição e dispersão das partículas na matriz polimérica [36].

Devido à grande influência da nanocarga sobre as propriedades térmicas, mecânicas, de permeabilidade e de biodegradação, o estudo detalhado destas propriedades, somado às técnicas descritas anteriormente, fornece informações importantes e conclusivas sobre o estado de dispersão e distribuição das lamelas da argila na matriz polimérica.

3.4.2 Fundamentos sobre reforçamento mecânico de termoplásticos

Compósitos poliméricos são compostos de três elementos básicos: a fibra ou carga mineral de reforço, a matriz polimérica e a interface polímero-reforço. Em termos comparativos, a matriz é o componente de baixa rigidez e resistência, enquanto o reforço possui alto módulo e resistência e normalmente é frágil. Portanto, é a fibra ou reforço mineral que deve suportar maior parte da carga mecânica ou tensão aplicada ao sistema, enquanto é função da matriz polimérica transmitir e distribuir as tensões para as fibras ou partículas de reforço. Este é o princípio básico que determina a eficiência de reforçamento de compósitos poliméricos, desde que a adesão interfacial polímero-reforço seja mantida integralmente.

De forma resumida, pode-se dizer que as propriedades finais do compósito polimérico dependerão basicamente: das propriedades individuais de cada componente; da concentração relativa dos componentes; da natureza da interface polímero-reforço e da região da interface, já que as tensões

localizadas se concentram normalmente nas interfaces ou próximas a elas e, dependendo da natureza das interações na interface, essas tensões podem funcionar como um ponto para a falha prematura do material [31].

O tratamento teórico mais simplificado relacionado ao aumento da rigidez e da resistência de polímeros é baseado na “Regra de Mistura”, onde numa primeira aproximação o módulo longitudinal e a resistência à tração do compósito, na direção paralela as fibras são dados por:

$$E_c = E_f \cdot V_f + E_m \cdot (1 - V_f) \quad (3.2)$$

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot V_f + \sigma'_m \cdot (1 - V_f) \quad (3.3)$$

Onde E_c , E_f e E_m são respectivamente os módulos do compósito, da fibra e da matriz polimérica; σ_c , σ_f são as resistências à tração do compósito e fibra; σ'_m é a tensão da matriz na deformação máxima da fibra e V_f é a fração em volume da fibra. As equações 3.2 e 3.3 são válidas para fibras longas, ou contínuas, todas alinhadas em uma única direção e ensaiadas na direção de orientação das fibras. Porém, na prática, essa situação não ocorre, pois nem sempre as fibras estão totalmente alinhadas ou não são solicitadas na direção do alinhamento. Assim, deve ser introduzido um fator de correção, η (fator de alinhamento):

$$E_c = E_f \cdot V_f \cdot \eta + E_m \cdot (1 - V_f) \quad (3.3)$$

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot V_f \cdot \eta + \sigma'_m \cdot (1 - V_f) \quad (3.4)$$

Quando $\eta = 1$: as fibras estão totalmente alinhadas e testadas na direção do alinhamento; quando $\eta < 1$ implica em redução de E_c e σ_c , pois o reforço das fibras torna-se menos eficiente.

Valores para η são estipulados na literatura: $\eta = 1/6$: atribuído para o caso de fibras totalmente aleatórias nas 3 direções; $\eta = 1/3$: atribuído para

fibras aleatórias em um só plano; $\eta \leq 1/6$: atribuído para fibras totalmente alinhadas numa direção e testadas a um ângulo de 90° ao alinhamento da fibra.

No caso de fibras curtas (fibras descontínuas), a tensão é transferida da matriz para a fibra através do efeito de atrito e cisalhamento na interface polímero-fibra e, portanto, o comprimento real da fibra e a adesão interfacial tornam-se fatores primordiais para o reforçamento.

A tensão ao longo do comprimento da fibra é uniforme em fibras descontínuas, existindo porções nas extremidades da fibra onde as tensões de tração são inferiores à tensão verificada na fibra contínua. Esta região é denominada “comprimento ineficaz da fibra”. Através da distribuição de tensão tracional ao longo do comprimento da fibra e da tensão de cisalhamento na interface polímero-fibra, verifica-se que com o aumento da razão de aspecto da fibra, a tensão na região central da fibra curta é igual à tensão na fibra contínua. A tensão de cisalhamento na interface atinge um valor máximo nas extremidades da fibra. O comprimento crítico da fibra (l_c) ou razão de aspecto crítica $(l/d)_c$, na qual ocorre completa transferência de tensão da matriz para a fibra, é dado pela equação de Kelly e Tyson:

$$\left(\frac{l}{d}\right)_c = \frac{\sigma_f}{2\tau} \quad (3.5)$$

Onde σ_f é a tensão na fibra, τ é a resistência ao cisalhamento na interface polímero-fibra ou a resistência ao cisalhamento da matriz polimérica, onde o menor valor de qualquer uma das duas resistências define o comprimento crítico. Para fibras curtas, a Equação 3.5 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot V_f \cdot \left(1 - \frac{l_c}{2l}\right) + \sigma_m' \cdot (1 - V_f) \quad (3.6)$$

Onde l = comprimento real da fibra.

Para situações práticas de termoplásticos reforçados com fibras: $l \gg l_c$: máximo reforçamento, equivalente ao de fibras contínuas; $l > l_c$: aumento na resistência do compósito; $l < 2l_c$: resistência do compósito se torna cada vez menor.

No caso específico de termoplásticos reforçados com fibras curtas, a eficiência da fibra no reforço da matriz polimérica depende da relação de módulos fibra-matriz (E_f/E_m). A relação ótima sugerida é de 50:1 [31]. A equação de Kelly-Tyson mostra que um aumento substancial na relação de módulos E_f/E_m do compósito contribui para um elevado nível de tensões na interface, levando a falha por cisalhamento da matriz polimérica na interface polímero-fibra. Dessa forma, a matriz de baixa resistência não tem como transferir de maneira eficiente a tensão para a fibra de alto módulo.

Diversas equações empíricas foram desenvolvidas para prever o comportamento mecânico de compósitos fibrosos. As equações mais utilizadas são as Equações de Halpin-Tsai, utilizadas para calcular o comportamento de materiais reforçados com fibras curtas de alto módulo. A vantagem deste modelo é a possibilidade de prever as constantes elásticas de compósitos sobre uma vasta faixa de frações volumétricas de carga. Uma expressão geral é dada pela equação abaixo:

$$\frac{p_c}{p_m} = \frac{1 + \xi \cdot \eta \cdot \phi_f}{1 - \eta \cdot \phi_f} \quad (3.8)$$

Onde p_c , p_m e p_f são as propriedades do compósito, da matriz e da fibra respectivamente. A função η é inserida na equação 3.8 para satisfazer condições extremas, ou seja, quando a fração volumétrica de fibras é igual a zero $p_c = p_m$, ou no caso contrário, onde a fração volumétrica das fibras é igual a unidade e $p_c = p_f$.

A função η é dada por:

$$\eta = \frac{\left(\frac{p_f}{p_m}\right) - 1}{\left(\frac{p_f}{p_m}\right) + \xi} \quad (3.9)$$

ξ é um parâmetro de reforço que assume diferentes valores conforme a propriedade calculada, a geometria e a distribuição das fibras e as condições da solitação do compósito.

A principal limitação do modelo de Halpin-Tsai é a previsão de comportamentos similares para cargas com formas diferentes, como fibras cilíndricas e cargas lamelares. O modelo de Mori-Tanaka [32] é derivado do modelo de inclusão de Eshelby, que prevê o campo de tensão elástica em torno de uma partícula esferoidal em uma matriz infinita. Entretanto, este modelo leva em consideração compósitos não diluídos, formados por esferóides idênticos, que fazem com que a matriz sofra uma tensão diferente daquela aplicada ao compósito. Tandon e Weng [31] combinaram as teorias de Mori-Tanaka e Eshelby propondo um modelo para o cálculo do reforço em materiais carregados com partículas esferoidais isotrópicas alinhadas em uma matriz isotrópica. Este modelo é capaz de diferenciar o comportamento de cargas com formato de fibras, esferas e placas como reforço em compósitos. Os resultados obtidos para o módulo elástico nas direções longitudinal (E_{11}) e transversal (E_{22}):

$$\frac{E_{11}}{E_m} = \frac{A}{A + \phi_f \cdot (A_1 + 2 \cdot \nu_m \cdot A_2)} \quad (3.10)$$

$$\frac{E_{22}}{E_m} = \frac{2A}{2 \cdot A + \phi_f \cdot [-2 \cdot \nu_0 \cdot A_3 + (1 - \nu_m) \cdot A_4 + (1 + \nu_m) \cdot A_5 \cdot A]} \quad (3.11)$$

Onde ϕ_f é a fração volumétrica do reforço, ν_0 é o coeficiente de Poisson da matriz e A_1 , A_2 , A_3 , A_4 e A_5 são funções do tensor de Eshelby e das

propriedades da matriz e da carga, especificamente módulo de Young, razão de Poisson, concentração e razão de aspecto da carga.

Os modelos citados são muito úteis na descrição do comportamento mecânico de compósitos, porém, são necessárias algumas correções e aperfeiçoamentos para que estes possam ser corretamente empregados em nano-compósitos. Alguns dos principais fatores responsáveis pela grande diferença observada entre o comportamento mecânico de nano-compósitos e de compósitos convencionais são: a morfologia da matriz (as argilas podem atuar como nucleantes, modificando, não só cristalinidade da matriz, como também o tipo de cristal formado); o confinamento das cadeias poliméricas entre as camadas da argila; extensão da intercalação e/ou esfoliação das camadas de argila; efeito de uma partícula de argila sobre outra partícula próxima; interface polímero-argila e aleatoriedade do alinhamento da argila.

3.5 Permeabilidade

O movimento molecular individual randômico das moléculas de uma membrana polimérica homogênea permite o transporte de um penetrante através da mesma. O processo de transporte, que é composto por sorção, difusão e desorção, ocorre devido à diferença de concentração entre duas regiões, como mostra a figura 3.10 [29,37].

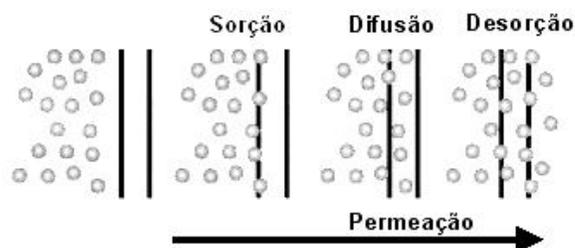


Figura 3.10 Etapas do processo de permeação de gases [31].

O processo de transporte tende a igualar a diferença de concentração ou potencial químico do penetrante nas fases separadas pela membrana. As

propriedades de transporte são afetadas por diferentes fatores, entre eles: natureza química do polímero, do penetrante e de possíveis aditivos, e a morfologia do polímero. O tamanho e a forma da molécula penetrante terão grande efeito na velocidade de transporte dentro da matriz polimérica. Um aditivo compatível ocupará o volume livre dentro da matriz polimérica tornando o caminho mais tortuoso para as moléculas penetrantes, porém, quando incompatível, a possível presença de vazios nas interfaces aumenta a permeabilidade do sistema [29,37].

A permeação de penetrantes através de uma membrana polimérica de espessura l é descrita matematicamente pelo coeficiente de permeabilidade, P :

$$P = \frac{N}{\frac{p_2 - p_1}{l}} \quad (3.12)$$

Onde $p_2 - p_1$ é a diferença de pressão parcial do gás penetrante através da membrana e N é o fluxo do gás no estado estacionário para uma difusão Fickiana em uma dimensão.

A primeira lei de Fick assume que o fluxo é proporcional ao gradiente de concentração normal à seção através da qual a matéria se difunde:

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.13)$$

Onde F é a taxa de transferência de massa por unidade de área de seção transversal, C é a concentração da substância que se difunde, x é a distância normal à seção e D é o coeficiente de difusão.

As condições moleculares para que a difusão Fickiana ocorra são que o componente penetrante seja uma molécula de tamanho muito menor do que os segmentos de cadeia do polímero e que a interação termodinâmica entre os componentes seja pequena.

A segunda lei de Fick descreve o estado transiente no processo de difusão de um penetrante em uma matriz polimérica, assumindo que o

coeficiente de difusão pode ser descrito em função da concentração do penetrante.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (3.14)$$

Em uma membrana com fluxo transiente, temos seguinte relação:

$$\frac{Q}{LC_1} = \frac{Dt}{L^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{L^2}\right) \right) \quad (3.15)$$

Onde Q é a quantidade de gás que atravessa a amostra, C_1 é a concentração do penetrante na face adjacente à câmara de maior pressão e L é a espessura da membrana.

Matematicamente o coeficiente de permeabilidade (P) de um gás através de um polímero pode ser descrito em função do coeficiente de solubilidade (S) e da difusão (D), pela equação:

$$P = D \cdot S \quad (3.16)$$

Onde D caracteriza a capacidade média do penetrante se mover entre as moléculas poliméricas e, S é a natureza termodinâmica relativa à condensabilidade do gás, às interações polímero gás e ao volume livre da matriz polimérica [29,37].

3.5.1 Permeabilidade em nano-compósitos

A permeabilidade em nano-compósitos PLS pode sofrer grande redução em relação ao polímero puro, redução esta causada pela grande razão de aspecto e o caráter impermeável das lamelas de argila. Estas lamelas, quando dispersas em uma matriz polimérica, são responsáveis pelo aumento da tortuosidade.

Muitos estudos estão focados no modelamento do comportamento de permeabilidade de pequenas partículas em nano-compósitos poliméricos. Estes estudos buscam expressar o fator de tortuosidade como uma função de forma, orientação, estado de dispersão e fração volumétrica das partículas impermeáveis.

De uma maneira geral, o aumento das propriedades de barreira ocorre quando as lamelas do silicato estão individualizadas e bem dispersas na matriz polimérica.

Nielsen desenvolveu um modelo de permeabilidade em nano-compósitos, considerando o efeito da tortuosidade. Este modelamento apresenta algumas limitações, uma vez que considera que: as partículas de argila se encontram perfeitamente orientadas; apresentam mesmo tamanho; a difusividade da matriz não muda com a presença da argila e não ocorre transporte preferencial nas interfaces polímero/argila [37].

Cusser e Aris [37,38] desenvolveram um modelo onde as lamelas da argila estão randomicamente dispersas e onde as razões de aspecto das argilas são consideradas.

Os estudos de Fredrickson e Biocerano [37,39], considerando uma matriz homogênea carregada com uma carga impermeável de alta razão de aspecto e partículas em forma de disco, levaram à suposição de que a difusividade da matriz homogênea não é influenciada pela presença de partículas. Esta suposição não se aplica a polímeros semicristalinos, onde a presença da carga pode levar a uma variação no tamanho e na morfologia das regiões cristalinas, alterando assim a difusividade na matriz polimérica.

Gusev e Lusti [37,40] analisaram a influencia na permeabilidade das transformações moleculares na matriz polimérica causada pela presença das lamelas de argila. Utilizando um modelamento computacional, foi identificada uma curva mestre para a redução da permeabilidade em todas as regiões. Os coeficientes de permeabilidade efetivos foram calculados levando-se em conta a relação de efeito linear entre o fluxo e o gradiente de potencial químico externo aplicado.

Bharadwaj [37,41] estudou o comportamento de barreira baseado no caminho tortuoso para a difusão do penetrante na membrana do nanocompósito polimérico. O autor desenvolveu um modelamento baseado no caminho tortuoso para a difusão do penetrante induzido pela presença de carga (esférica, placas, cilindros e etc.) no material. A morfologia da argila lamelar, com sua elevada razão de aspecto, é eficiente para aumentar a tortuosidade do caminho para a difusão do penetrante. Este modelamento ainda leva em consideração o efeito da orientação das cargas.

3.6 Degradação em Polímeros

Degradação é qualquer reação química destrutiva dos polímeros, que pode ser causada por agentes físicos e/ou por agentes químicos. A degradação causa uma modificação irreversível nas propriedades dos materiais poliméricos, sendo evidenciada pela deterioração progressiva das propriedades, incluindo o aspecto visual dos polímeros [42]. Pode-se ainda considerar degradação de uma composição polimérica quando efeitos físicos conduzirem à perda de uma função do produto, como no caso da perda de plastificante de um material polimérico devido à migração ou evaporação.

Geralmente as reações de degradação são indesejáveis, ou seja, procuram-se produtos de alta durabilidade. Porém para os casos de rejeitos poliméricos não recicláveis, por contaminação ou por inviabilidade econômica, como os sacos de lixo e produtos descartáveis, as reações de degradação poderão ser benéficas [42].

Certas características dos polímeros podem influenciar nos processos de degradação. Além da estrutura química, existem outros fatores que também são responsáveis pela velocidade de degradação, como, por exemplo, o grau de cristalinidade, uma vez que polímeros amorfos tendem a degradar mais rapidamente que polímeros com cristalinidade.

3.6.1 Degradação hidrolítica

A degradação por hidrólise ocorre de forma abiótica, ou seja, sem a presença de seres vivos. Em geral, o ataque biológico sobre os polímeros é precedido por processos abióticos. Para polímeros semicristalinos a degradação hidrolítica ocorre em duas fases. Na primeira fase, a água penetra na superfície do dispositivo, atacando preferencialmente as cadeias poliméricas da fase amorfa, convertendo-as em cadeias menores, e finalmente em fragmentos solúveis. Devido a isso, ocorre inicialmente uma redução na massa molar da fase amorfa sem a perda das propriedades físicas. Na fase posterior, inicia-se a perda das propriedades físicas e a água passa a fragmentar a amostra [43]. O PHB pode tanto ser hidrolisado em condições ácidas quanto alcalinas como um éster comum. A hidrólise por uma base, também conhecida por saponificação, foi primeiramente citada por Lemognie (descobridor do PHB), que usou tal reação para provar a estrutura da cadeia polimérica do poli(hidroxi butirato), pois o produto final resultante é o ácido β -hidroxibutírico [44].

A degradação hidrolítica *in-vitro* do PHBV se inicia com uma alteração superficial, acompanhada de uma difusão de água para o interior da matriz polimérica. Um progressivo aumento da porosidade facilita a difusão, através da remoção dos produtos de biodegradação [45].

A hidrólise de ésteres é bastante conhecida na química orgânica, como ilustrado na figura 3.11.



Figura 3.11 Ilustração do mecanismo de hidrólise de ésteres.

Os produtos desta reação podem funcionar como catalisadores, acelerando a hidrólise. Além destes produtos, ácidos e bases também são capazes de catalisar essa reação. A hidrólise de ésteres catalisada por ácidos é o processo inverso da esterificação de Fisher, onde ocorre a reação de um ácido carboxílico com um álcool, na presença de um ácido mineral como

catalisador. Se a proporção alcoólica na degradação de um poliéster é capaz de formar um íon carbônico estável, teremos dois mecanismos de hidrólise: substituição nucleofílica (Sn1) e eliminação (E1), como mostra a figura 3.12 [46].

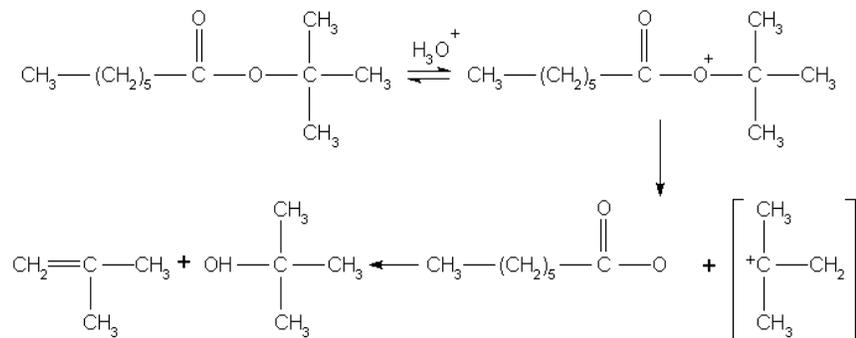


Figura 3.12 Ilustração do mecanismo de hidrólise de um poliéster.

A hidrólise diminui tanto o tempo de vida de poliésteres sintéticos como dos naturais. A figura 3.13 mostra a hidrólise alcalina do poli(β -hidróxibutirato) - PHB. O produto da reação é frequentemente o ácido β -hidroxibutírico. O PHB é, juntamente com outros compostos, o combustível para a respiração e quantitativamente uma importante fonte de energia [47].

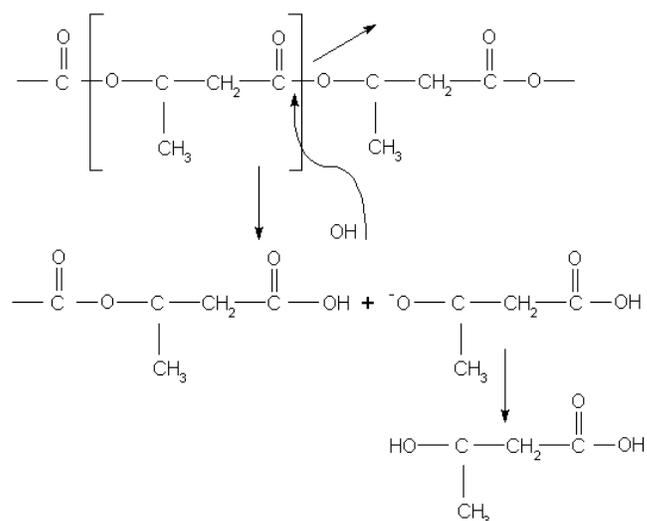


Figura 3.13 Ilustração do mecanismo de hidrólise do PHB [47].

3.6.2 Degradação térmica

A ruptura das ligações químicas devido puramente ao efeito da temperatura ocorre em ausência do oxigênio e sucede quando a temperatura excede aquela necessária para quebrar ligações interatômicas. Nos poliésteres essa degradação ocorre basicamente através de dois mecanismos principais: a transesterificação e a cis-eliminação [48,49]. Estes mecanismos podem ser observados na figura 3.14.

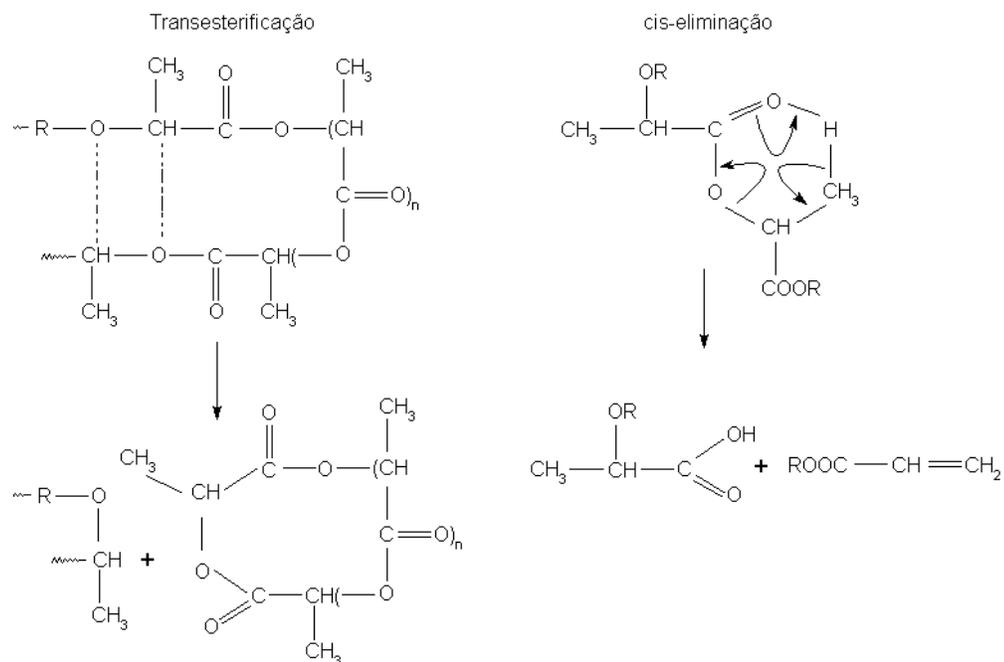


Figura 3.14 Ilustração do mecanismo de degradação térmica dos poliésteres [49].

3.6.3 Degradação termo-mecânica

Durante o processamento mecânico no estado fundido, como os realizados em misturadores internos e extrusoras mono e dupla-rosca, os polímeros são submetidos a temperaturas, cisalhamento e pressões

3.6.4 Degradação biológica ou biodegradação

É a degradação que resulta da ação de microorganismos, tais como bactérias ou fungos, em ambientes aeróbios ou anaeróbios.

A biodegradação é um processo natural pelo qual os compostos orgânicos, em contato com o meio ambiente, são convertidos em compostos mais simples, mineralizados e redistribuídos através de ciclos elementares como do carbono, do nitrogênio e do enxofre. Em geral derivam destes processos CO_2 , CH_4 , componentes celulares microbianos e outros produtos [46].

Tanto fungos como bactérias são microorganismos, presentes no solo, que tem sua ação degradativa devida principalmente à produção de enzimas, que hidrolisam substratos para suprir-se de materiais nutrientes [46].

Certas condições ambientais são essenciais para otimizar a ação degradativa dos fungos, sendo elas: temperatura e umidade adequadas, além da presença de material nutriente. As ações dos fungos resultam de um processo necessariamente aeróbio, que libera gás carbônico na atmosfera e devolve ao solo os compostos nitrogenados e outros materiais [46].

As bactérias existem em todos os *habitats* e, devido à grande versatilidade metabólica que apresentam, podem sobreviver em ambientes que não sustentam outras formas de vida. As bactérias, quando não podem sintetizar proteínas nem ácidos nucleicos, na falta de nitrogênio, acabam acumulando o carbono excedente sob a forma de polímeros em ácidos hidroxibutírico ou de polímeros de glicose, como o amido ou o glicogênio. Estes grânulos são utilizados como fonte de carbono para a síntese de proteínas e ácidos nucleicos, quando elas obtêm nitrogênio suficiente [46].

No caso dos PHAs a biodegradação ocorre tanto em ambientes microbiologicamente ativos anaeróbicos quanto aeróbicos, resultando como produtos finais aeróbicos: dióxido de carbono (CO_2), água e resíduos orgânicos; enquanto a biodegradação anaeróbica tem como produtos finais: metano (CH_4), água e resíduo orgânicos. O processo é dependente da taxa de

degradação enzimática, nível de mistura do material com o solo, umidade, fonte de alimento para os microorganismos, pH e temperatura [54].

A degradação biológica inicia-se com a colonização superficial de fungos e bactérias, ou seja, pelo crescimento dos microorganismos na superfície do polímero. Estes secretam enzimas que degradam o polímero nas vizinhanças da célula em fragmentos individuais de moléculas de HB e HV. Os produtos solúveis da degradação são então absorvidos das paredes da célula e são utilizados como fonte de carbono para o crescimento dos microorganismos.

Deste modo, a atividade enzimática resulta na erosão superficial e na gradual redução da espessura com o passar do tempo. A taxa de degradação enzimática do PHB é cerca de três ordens de magnitude mais rápida que a taxa de degradação hidrolítica [44,55].

A degradação do polímero ocorre primeiramente na fase amorfa e subsequentemente na fase cristalina. A taxa de degradação é fortemente influenciada pelo grau de cristalinidade do material assim como pela sua morfologia.

Primeiramente a depolimerase hidrolisa as cadeias de PHB na superfície do filme, que se encontram no estado amorfo, para então erodir as cadeias no estado cristalino. O acesso das enzimas degradativas às áreas cristalinas do polímero é mais difícil, justificando assim a redução na taxa de degradação com o aumento da cristalinidade [44].

3.7 Cristalinidade em materiais poliméricos

O desenvolvimento da fase cristalina nos materiais poliméricos a partir do estado fundido (amorfo) ocorre por sucessivas etapas [56]. A primeira etapa, chamada de nucleação primária, é aquela na qual devem se formar micro domínios ordenados, ou seja, um núcleo, na massa polimérica fundida. Estes núcleos, na segunda etapa, a de crescimento, aumentam de tamanho mediante um mecanismo de nucleação superficial (nucleação secundária) e de preenchimento do substrato. Deste modo, forma-se a base principal dos

esferulitos, sendo que no interior destes ocorrem posteriores processos de reorganização (cristalização secundária).

A nucleação primária pode ocorrer de duas formas: nucleação homogênea e nucleação heterogênea. A nucleação homogênea ocorre em materiais altamente puros, e a formação dos núcleos ocorre a partir do movimento aleatório das moléculas, que resulta na ordenação dos mesmos. Do ponto de vista conceitual questiona-se a ocorrência deste mecanismo de nucleação em polímeros, principalmente os de uso comercial, uma vez que este processo pode ser catalisado pela presença, acidental ou desejada, de heterogeneidades, tais como: impurezas, inclusões sólidas, superfícies estranhas, resíduos de pós-catálise e agentes nucleantes. Estas heterogeneidades agem como sítios preferenciais para que ocorra a nucleação, ocorrendo então a chamada nucleação heterogênea.

A cristalinidade que se desenvolve em um material polimérico como resultado da fase de nucleação é considerada irrelevante. A transformação amorfo-cristalina é quase integralmente atribuída ao crescimento cristalino que toma lugar nos núcleos primários pré-estabelecidos, homogêneos ou heterogêneos. As teorias mais aceitas descrevem o crescimento como o conjunto de dois fenômenos que ocorrem simultaneamente: a formação de um núcleo bidimensional estável formado a partir de um núcleo primário (nucleação secundária) e do seu crescimento que leva ao preenchimento do substrato [19].

3.7.1 Cristalinidade dos PHAs

Existem três configurações distintas apresentadas pelo PHB, isotática, sindiotática e atática. A configuração mais frequentemente utilizada é a isotática, sendo a única obtida por fermentação bacteriana e completamente biodegradável. O PHB obtido na biossíntese é extremamente regular, apresentando alta cristalinidade [49]. O processo de cristalização do PHB se dá na forma de esferulitos, como mostra a figura 3.16 [19].

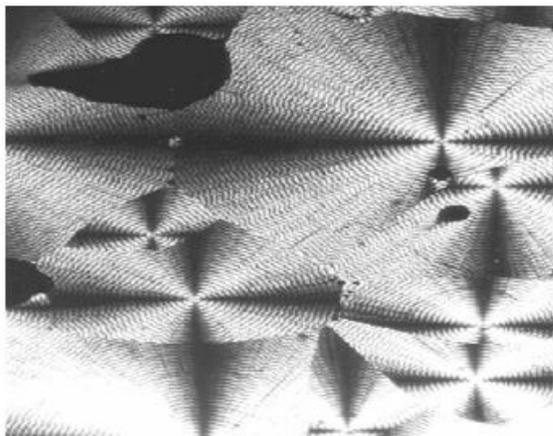


Figura 3.16 Estrutura esferulítica do PHB [19].

Estudos de Howel (1982) mostram um comportamento dúctil do PHB quando este é submetido aos ensaios mecânicos logo após injeção, porém após 15 dias de estocagem, os resultados dos testes, como por exemplo, alongação, diminuiu 75%. Este fenômeno, denominado envelhecimento, reflete a fragilidade do material com o passar do tempo [57]. Algumas razões que contribuem para esse envelhecimento são: cristalização secundária da fase amorfa na temperatura ambiente; temperatura de transição vítrea próxima à temperatura ambiente; ter baixa densidade de nucleação, o que promove o surgimento de esferulitos “grandes” provocando rachaduras inter-esferulíticas, bem como confinamentos das regiões amorfas, com conseqüente deterioração das propriedades mecânicas [58].

Um grande número de pesquisadores tem se dedicado a investigação da estrutura cristalina dos PHAs [59-64]. Estes estudos concluíram que as moléculas do PHB cristalino estão dispostas em um empacotamento com célula unitária ortorrômbica com forma helicoidal com dois eixos dobrados ao longo da direção de propagação da cadeia, como mostra a figura 3.17 [19].

A primeira publicação [64] dos parâmetros da rede cristalina do PHB ainda válidos apresenta: $a = 5,76 \text{ \AA}$, $b = 13,20 \text{ \AA}$ e $c = 5,96 \text{ \AA}$.

Quando o copolímero PHBV cristaliza-se, um interessante fenômeno é observado. A Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear com carbono

(^{13}C) (NMR) [62] destes polímeros apresenta uma distribuição Bernouliana dos comonômeros em todas as posições. Tal fato normalmente pode impedir a cristalização do polímero, entretanto, após tratamento térmico todos os copolímeros PHBV apresentam cristalinidades aproximadamente iguais, isto é possível em função de um fenômeno conhecido como isomorfismo, onde dois comonômeros componentes cristalizam-se na mesma estrutura cristalina tal como o PHB homopolímero [15]. No caso do PHBV duas estruturas cristalinas estão envolvidas, como o aumento da quantidade HV, a estrutura cristalina de repente altera-se para a do PHV. Este fenômeno é conhecido como isodimorfismo [19]. Este comportamento não é observado em qualquer copolímero. Para exibir tal comportamento, os dois comonômeros devem apresentar formas e volumes similares e a conformação das cadeias deve ser compatível com ambas as estruturas cristalinas.

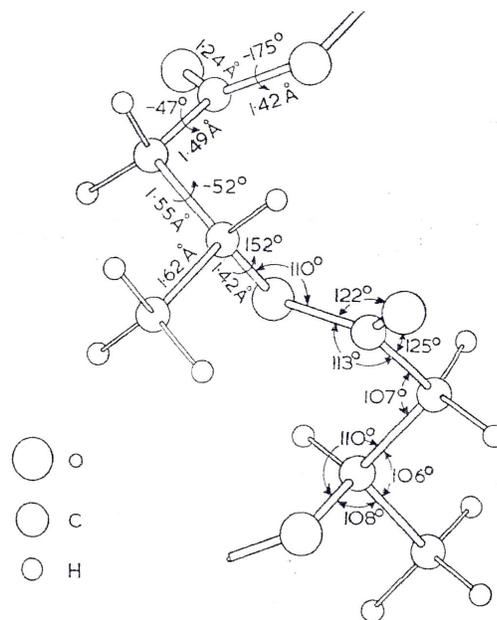


Figura 3.17 Modelo da estrutura para o PHB [63].

Como resultado do comportamento isomórfico do PHBV o ponto de fusão e a entalpia de fusão do copolímero diminuem com o aumento do conteúdo de HV, passando por um mínimo a 40% HV e então aumentando até o valor para PHV homopolímero [19].

O fenômeno de *isodimorfismo* forneceu copolímeros a partir de 0% a 25% de composição HV, sendo que tais copolímeros estão disponíveis comercialmente, daí a sua grande importância. Normalmente quando a cristalização ocorre com exclusão da unidade adicionada, entre 10% e 20% de unidade repetitiva diferente, provoca uma queda acentuada no grau de cristalinidade [19].

Neste caso a unidade selecionada é incluída na estrutura fornecendo uma família de polímeros com ponto de fusão variando entre 180°C e 100°C, os quais mantêm um grau de cristalinidade por volta de 50%. A deformação da rede cristalina devido à co-cristalização de uma unidade repetitiva, ligeiramente maior que HB também é responsável pelo aumento de resistência.

3.8 Processabilidade

Para tornar o PHB e seus copolímeros materiais competitivos é imprescindível otimizar seu processamento limitado por sua degradação térmica. Embora o processamento com os parâmetros adequados seja apontado por muitos como um grande obstáculo, é perfeitamente viável processar o PHB e PHBV sem comprometer suas propriedades [19].

3.8.1 Misturador Interno Termocinético do tipo Haake

Estes misturadores internos, ou reômetros de torque, utilizam geometrias complexas, que reproduzem, em menor escala, as geometrias dos equipamentos convencionais, utilizados industrialmente como misturadores e extrusoras [65].

Os PHAs normalmente são processados entre 150°C e 170°C dependendo do teor de valerato no copolímero e também de possíveis aditivos utilizados para melhorar a processabilidade destes materiais. Normalmente a velocidade empregada pode variar entre 80 e 100 rpm. Visando minimizar a

degradação térmica destes polímeros biodegradáveis, o tempo de residência do material no misturador deve ser o menor possível. Para a completa fusão e boa homogeneização do material polimérico 10 minutos são suficientes.

3.8.2 Moldagem por compressão

O tempo e a temperatura utilizada para a moldagem de compressão de PHAs devem ser os mais baixos possíveis e muito bem controlados. No caso de utilização de temperaturas superiores a 180°C, a possibilidade de degradação é acentuada, porém a temperaturas inferiores a 170°C, existe grande dificuldade na obtenção de materiais homogêneos. Os PHBV com alto teor de valerato (superior a 10% em mol) apresentam uma taxa extremamente baixa de cristalização, após terem sido processados com temperaturas superiores a 180°C, o que faz com que o polímero grude no molde dificultando sua extração. Portanto, a relação, tempo e temperatura, tanto no aquecimento quanto no resfriamento, de PHAs submetidos à moldagem por compressão, deve ser bastante analisada.

3.8.3 Processo de Extrusão

O PHB possui a característica de ter uma estreita janela de processamento em extrusoras. O PHB pode ser processado em extrusora de rosca dupla num intervalo de temperatura média oscilando entre 155°C e 170°C. Em temperaturas médias abaixo de 155°C o PHB apresenta-se infusível, enquanto para temperaturas médias superiores a 170°C o mesmo apresenta alta elasticidade e lenta cristalização dificultando o puxamento do filamento contínuo extrudado e a sua granulação. Em temperaturas médias de processamento superiores a 190°C, o PHB apresenta visível degradação, caracterizadas pelo escurecimento, forte odor e aumento da fluidez.

O PHB é ainda suscetível à degradação térmica ocasionada pela ação cisalhante da rosca na extrusora. Trabalhos prévios [11, 49, 58, 66, 67] demonstram a necessidade de um balanço adequado entre a taxa de alimentação e a velocidade de rosca, visando minimizar o tempo de residência do material no equipamento de extrusão, porém sem que uma elevada velocidade dos rotores (rosca dupla) acarrete elevada degradação cisalhante.

A janela de processamento do PHBV em extrusora dependerá do percentual de HV. Utilizando o PHBV da PHB Industrial S/A, com HV entre 6% e 10%, o intervalo de temperatura média varia entre 130°C e 155°C. Por ser mais flexível e apresentar uma taxa de cristalização mais lenta, o PHBV apresenta uma maior dificuldade de granulação quando comparado ao PHB. Isso pode ser melhorado com a adição de nucleantes, que aceleram a sua cristalização [58].

3.8.4 Moldagem por Injeção

O intervalo de temperatura utilizado na moldagem dos PHAs é relativamente estreito, pois o polímero biodegradável deve ser processado a uma temperatura e tempo de residência tão baixo quanto possível antes que ocorra a degradação térmica. É importante que a temperatura seja correta para assegurar que a moldagem ocorra com um tempo de ciclo razoável.

Geralmente pequenos ajustes na temperatura são suficientes para produzir um fundido com qualidade e viscosidade correta [27,59].

Segundo estudos [11, 27, 58], as temperaturas médias utilizadas na moldagem por injeção deverão estar entre 160°C e 175°C para o PHB e entre 145°C e 160°C para o PHBV com 6% a 10% de HV (lembrando que pode variar conforme a variação do percentual de HV). Em temperaturas inferiores a viscosidade será muito alta, dificultando o preenchimento do molde. Para altas temperaturas, haverá um exagerado aumento da fluidez do produto, ocasionando principalmente o vazamento do material pelas extremidades do molde (rebarbas). Pressão de empacotamento e velocidade de injeção, muito

altas devem ser evitadas para minimizar o empacotamento do fundido no molde.

Para alcançar tempos de ciclo comparáveis àqueles de materiais convencionais, é muito importante otimizar a temperatura de cristalização do PHB e seus copolímeros, otimização possível com a adição de agentes nucleantes que provocam um aumento na temperatura de cristalização [58].

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Alternativas vêm sendo buscadas visando diminuir o custo e melhorar as propriedades mecânicas, tanto durante os processos de obtenção de PHB como na transformação e no processamento. Alguns estudos atuais visam desde alterações nos meios de cultura das bactérias, até o desenvolvimento de copolímeros, blendas, compósitos e nano-compósitos, buscando a obtenção de materiais com boas propriedades e custo reduzido.

Esta revisão bibliográfica mostra uma visão geral dos estudos que foram publicados com relação aos PHAs. De acordo com os diferentes temas abordados nestes estudos, esta revisão foi dividida em cinco grandes áreas: PHAs, Cristalização de PHAs, Degradação de PHAs, Biopolímeros Plastificados e Nano(bio)compósitos.

4.1 PHAs

Ntaikou et al. [68], **Mengmeng** et al. [69], **Mudliar** et al. [70], **Kenny** et al. [71] e **Koller** [72] et al. estudaram diferentes fontes de carbono para a síntese de PHAs. Mostraram que o líquido descartado durante a produção de óleo de oliva, a fermentação volátil de ácidos graxos (VFAs), o lixo, a parte sólida resultante da pirólise do PET - o ácido tereftálico (TA) e o soro do leite são bastante promissores para este fim. **Silva e Garcia-Cruz** [73] estudaram uma bactéria alternativa, a *A. vinelandii* para, para biossíntese do PHB e os resultados mostram uma pureza de 94%.

Li et al. [74] estudaram o aumento da hidrofobicidade, das propriedades mecânicas e da biocompatibilidade do poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) com a adição de poli(hidroxibutirato-hidroxidoetilenico) - PHBV/HE. As técnicas utilizadas foram DSC, DRX, medida do ângulo de contato a água, determinação da quantidade de água absorvida, determinação da adesão de paletas ao filme PHBV/HE, ensaios de tração e SEM. O óxido de

etileno mostrou-se um ótimo e econômico multifuncional modificador para o PHBV.

Wang et al. [75] grafitezaram o poli(vinilpirrolidono) (PVP) na molécula de PHBV(3,57% em mol HV), como objetivo de modificar as propriedades do PHBV e sintetizar um novo copolímero grafiteado e biocompatível. Foram realizadas análises de GPC, DSC, microscopia ótica de luz polarizada (POM), WAXS, SEM, ângulo de contato e propriedades mecânicas. O PHBV grafiteado apresentou melhor estabilidade térmica. Pode se controlar a capacidade e a taxa de cristalização de acordo com a quantidade de PVP, porém a estrutura cristalina, assim como porcentagem de cristalização não é alterada. A incorporação do PVP aumenta o módulo e diminui a deformação das amostras, indicando um aumento na dureza. A presença dos grupos laterais de PVP aumenta a hidrofobicidade.

Marcilla, Garcia-Quesada e Gil [76] estudaram o comportamento da blenda PVC/PHBV(12% em mol HV). Foram realizadas análises térmicas (DSC), reológicas (reômetro de placas paralelas) e microscópicas (SEM) e as propriedades mecânicas também foram determinadas. Os resultados mostraram que as blendas são processáveis e as propriedades mecânicas são similares às do PVC puro.

Liang, Zhao e Chen [77] estudaram a biocompatibilidade do novo terpoliester poli(3-hidroxi butirato-co-hidroxi valerato-co-3-hidroxi exanoato). O PHBVHHx apresentou uma melhor compatibilidade quando comparado ao PLA, PHB e o PHBV. Este estudo mostrou que o PHBVHHx pode ser usado no desenvolvimento de uma nova geração de materiais biomédicos.

Tao et al. [78] prepararam a blenda poli(propilenocarbonato)/PHBV (5% em mol de HV) - PPC/PHBV por solução em clorofórmio, com diferentes proporções. Foram estudados por DSC, TGA, ¹H NMR, TEM e GPC. Foram analisadas as propriedades térmicas e a biodegradabilidade. A incorporação de CO₂ em materiais tem atraído muita atenção dos pesquisadores, como forma de sequestro de CO₂. O PPC é um policarbonato alifático e biodegradável. A adição do PHBV ao PPC aumentou sua estabilidade térmica.

A blenda imiscível PPC/PHBV apresentou grande potencial e futuros trabalhos serão focados na incorporação de PLA e OMMT a essa blenda.

Buzarovska e **Grozdanov** [79] estudaram a influência do poli(diclohexilitaconato) - PDCHI na cinética de cristalização, nas propriedades térmicas e na degradação hidrolítica do PHBV. As análises calorimétricas e de infravermelho (FTIR) indicaram que a blenda é imiscível. As análises térmicas mostraram que a presença do PDCHI reduz a cristalinidade e a degradação hidrolítica do PHBV.

4.2 Cristalinidade dos PHAs

Androsch et al. [80,81] analisaram o comportamento geral de cristalização e superestrutura física do oligômero isotático hidroxibutirato com diferentes tamanhos de cadeias. Mostraram que grau de cristalinidade aumenta de acordo com o aumento do tamanho da molécula. Isso se deve a diminuição do efeito dos finais de cadeia, ou seja, devido à diminuição da relação entre o número de finais de cadeia e o número de unidades repetitivas por molécula. Estes estudos mostram a existência de uma fase amorfa rígida em todas as amostras estudadas, indicando que a presença de uma fase amorfa e outra cristalina não se restringe apenas a sistemas poliméricos.

Lorenzo et al. [82] discutiram os efeitos das condições de fusão e subsequente cinética de cristalização do PHB. Mostraram que tratamentos térmicos realizados a temperaturas inferiores a 192°C não são suficientes para destruir todos os agregados sólidos e a temperatura inicial de cristalização é antecipada devido à auto-nucleação. Os autores afirmam que a degradação molecular, gerada pela exposição à elevadas temperaturas, tem uma influencia muito menor, sobre a cinética de cristalização, do que a incompleta fusão cristalina. Os diferentes efeitos podem ser notados na morfologia dos esferulitos e no grau de cristalinidade final.

Ziaee e **Supaphol** [83] investigaram a cinética de cristalização do PHB em condições não isotérmicas usando DSC. Os resultados experimentais

foram analisados por três diferentes modelos macrocinéticos de cristalização, Avrami, Tobin e Ozawa. Neste estudo, o pico duplo de fusão cristalina presente nas análises de DSC é comparado ao encontrado no poli(trimetileno tereftalato) – PTT, onde o primeiro pico está relacionando à fusão dos esferulitos formados durante o resfriamento e, o segundo pico (temperatura mais alta) se deve a fusão dos esferulitos recristalizados no aquecimento subsequente. Os resultados obtidos mostram que tanto na cristalização no aquecimento quanto no resfriamento, o período de incubação aparente, o tempo de cristalização para diferentes valores relativos de cristalinidade e o período total de cristalização mostram uma tendência linear com a taxa de aquecimento ou resfriamento. Os três modelos macrocinéticos descreveram satisfatoriamente a cristalização não isotérmica tanto no aquecimento quanto no resfriamento.

Xie, Noda e Akpalu [84] estudaram a influência da taxa de resfriamento nas propriedades térmicas e na morfologia dos PHAs. Os resultados das análises de DSC, DRX e POM mostraram que tanto a morfologia lamelar quanto a esferulítica dependem largamente das taxas de resfriamento, mas a estrutura cristalina não é muito afetada. A presença de impurezas tem o mesmo efeito na cristalização de PHAs que a taxa de resfriamento. Para o PHBV, o pico duplo de fusão foi observado a taxas moderadas e elevadas de resfriamento (10°C/min a 50°C/min), mas não foi observada a baixas taxas (1°C/min). Com a diminuição da taxa de resfriamento, o primeiro pico de fusão cristalina (temperatura mais baixa) aumenta, indicando que o segundo pico de cristalização é causado pelo rearranjo dos cristais com morfologia inicial e o primeiro pico representa a fusão dos cristais formados quando a amostra é resfriada a partir do fundido. A análise de raios X mostrou que todas as amostras de PHAs estudadas apresentam a mesma estrutura cristalina, indicando que a taxa de cristalização não influencia na estrutura cristalina formada. Pôde-se determinar também que a presença da unidade HV causa expansão nas duas direções perpendiculares ao eixo da cadeia. A morfologia lamelar indica que o monômero HV é incorporado ao retículo cristalino do HB.

Gunaratne e Shanks [85] estudaram a influência da história térmica de PHAs em condições isotérmicas. O complexo comportamento de cristalização destes biopolímeros foi investigado através da técnica SDSC (step-scan DSC), este método separa as contribuições reversíveis das não reversíveis. Foram também utilizadas as técnicas de DRX e POM para análise morfológica. Os autores concluíram que o aumento da quantidade de HV no copolímero PHBV diminui a taxa de cristalização, mas não influencia o mecanismo de cristalização e a geometria de crescimento dos cristais; mostraram também que a presença de dois picos de fusão cristalina para o PHB e o PHBV esta relacionada ao processo de fusão e recristalização durante o aquecimento.

Chen et al. [86] estudaram o mecanismo de cristalização, as propriedades de cristalização e as propriedades de degradação térmicas, comportamento reológico e capacidade de fiação do PHBV (10% em mol de HV). Os equipamentos utilizados foram POM, TGA, reômetro capilar e um equipamento fiador. Como os esferulitos do PHBV são muito grandes, a taxa de cristalização é muito baixa e a temperatura de início de degradação é próxima a T_m , para que se consiga produzir fibras de PHBV é fundamental que haja um controle minucioso dos parâmetros de processamento.

Renstad et al. [87] estudaram a influência de diferentes parâmetros de processamento em extrusora nas propriedades térmicas e de cristalinidade do PHBV (7% em mol de HV). As técnicas de análise utilizadas foram DSC e DRX. Os resultados de DRX indicam que variação na energia empregada em condições de processamento, leva a diferenças no posicionamento dos átomos no material. Disposição atômica esta que não é alterada após 2 meses, mesmo que a porcentagem de cristalinidade aumente. Os resultados de DSC mostram que, devido à redução na massa molar, ocorre um leve decréscimo na temperatura de fusão cristalina. Ocorre também um aumento na intensidade do segundo pico de fusão cristalina com o aumento da temperatura e diminuição da velocidade de processamento. Os autores afirmam que a ocorrência do pico duplo de fusão cristalina se deve a fusão e recristalização dos cristais finos e instáveis durante o aquecimento. É possível também relacionar a formação

destes cristais finos e instáveis com a diminuição da massa molar do polímero de acordo com os diferentes parâmetros de processamento.

Liu et al. [88] estudaram o efeito de agentes nucleantes (nitreto de boro, talco, óxido de térbio e óxido de lantânio) no comportamento de cristalização do PHBV (6,6% em mol de HV) por DSC. Os autores concluem que o mecanismo de cristalização do PHBV é afetado com a adição de agentes nucleantes, que aumenta a taxa de cristalização e a perfeição dos cristais e, ocorre um decréscimo na energia livre dos cristais formados durante a cristalização isotérmica.

Em **Chen** et al. [89] foi estudado o efeito da adição de argilas organofílicas na cristalização de nano-compósitos de PHBV (6,6% em mol de HV)/OMMT. Para o monitoramento da energia no processo de cristalização foi utilizado um equipamento de DSC. Durante a cristalização a partir do fundido, as cargas inorgânicas levam a um aumento na temperatura de cristalização (T_c). A adição de argila organofílica causa um aumento na taxa de cristalização, mas não influencia os mecanismos de nucleação e crescimento dos cristais.

4.3 Degradação

4.3.1 Biodegradação

Bucci, Tavares e Sell [90] compararam amostras de PHB puro, PHB pigmentado e PP moldados por injeção, quanto às propriedades físicas (avaliação visual e transmissão de luz), à migração, à perda de massa e à biodegradabilidade. As amostras de PHB mostraram uma boa biodegradabilidade e, foram avaliadas como uma alternativa promissora para o mercado de embalagens de alimentos, porém a utilização de pigmentos não se mostrou adequada devido à migração dos mesmos.

Tokiwa e Calabia [91] afirmaram que vários fatores contribuem para a variação na taxa de degradação de poliésteres alifáticos: a orientação

estrutural e suas propriedades físicas relativas como a cristalinidade, as estruturas cristalinas, os esferulitos, a orientação molecular, a T_m e a T_g ; a estrutura química e as condições superficiais. Os autores mostram dois modelos de degradação em filmes de PHBV: preferencial degradação nas regiões amorfas; proliferação de microorganismos na superfície do filme, formando buracos esféricos sem nenhuma relação entre regiões amorfas e cristalinas.

Hermida, Yashchuk e Miyazaki [92] estudaram as mudanças ocorridas no PHBV após biodegradação. Para tanto utilizaram as técnicas de SEM, TGA, WAXS, viscosidade capilar e ensaios de tração. Com os resultados obtidos os autores concluíram que: ocorre uma diminuição na taxa de biodegradação com o passar do tempo devido ao crescimento celular e a atividade microbial da bactéria responsável pela degradação; a biodegradação se dá de acordo com um mecanismo de erosão da superfície, resultando na formação de buracos favoráveis para ao ataque microbial; a verdadeira resistência à tensão (calculada levando em conta a redução da seção transversal decorrente da erosão na superfície) não foi alterada com a biodegradação e; a cristalinidade e a massa molar das amostras de PHBV não sofreram grandes alterações após 45 dias de biodegradação.

Corrêa et al. [93] estudaram as alterações ocorridas na superfície do PHB quando este foi submetido à biodegradação. Para isto os corpos de prova de PHB foram enterrados em solo simulado e a superfície do polímero foi monitorada a cada intervalo de 30 dias durante 6 meses. As principais técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho foram SEM, XPS, DSC e rugosidade. Os resultados apontaram para uma possível degradação por camadas, onde após 3 meses de biodegradação, a superfície do polímero apresentava características semelhantes à dos polímeros com 1 mês de biodegradação.

4.3.2 Degradação Térmica

Santos et al. [50] tiveram como objetivo determinar um modelo cinético para a degradação térmica do PHB. Porém existem alguns fatores que influenciam na degradação, fazendo com que cada etapa tenha um modelo matemático mais apropriado. Foi evidenciado que a degradação térmica do PHB apresenta uma etapa inicial caracteristicamente indutiva que é governada por uma nucleação. Quando os ácidos crotônicos ($\text{CH}_3\text{-CH=CH-COOH}$) começam a ser liberados pelas interfaces das cadeias, ocorre uma alteração para a degradação autocatódica. O produto da degradação do PHB pode influenciar na estabilidade eletrônica vibracional do grupo carbonila do poliéster, o que pode ser responsável pelo decaimento da energia de ativação quando o processo de degradação avança. Com todas essas variações, o modelo cinético que melhor se adapta à degradação, como um todo, é o modelo de Sesták e Berggren (SB) [50].

Morikawa e Marchessault [51] sugeriram que a degradação térmica do PHB ocorra quase que exclusivamente por uma reação de cisão randômica não-radicalar das cadeias (eliminação-cis), através de um estado de transição envolvendo um anel de seis membros para formar ácido crotônico e seus oligômeros.

Segundo **Quental et al.** [52,53], a grande desvantagem do PHB e de seus copolímeros reside na sua baixa estabilidade térmica a temperaturas acima de sua fusão, havendo uma redução gradual de sua massa molar proporcional à temperatura e ao tempo de processamento. A diminuição da massa molar altera significativamente a taxa de crescimento e o tamanho dos esferulitos do PHB. Os autores concluíram através de resultados de termogravimetria em atmosfera de argônio e ar sintético, que a atmosfera não influencia no mecanismo de degradação, ou seja, a degradação ocorre sem qualquer participação do oxigênio atmosférico e a perda de massa ocorre em um único processo.

De acordo com **Kunioka e Doi** [94], a principal decomposição térmica do PHB ocorre em um intervalo de temperatura de 220°C a 250°C. O PHB

decomposto termicamente apresenta, nos resultados de DSC, uma série de picos, que caracterizam os diferentes produtos de degradação, como o ácido crotônico, ácido pentanóico e oligômeros desidratados de PHB.

Janigová, Lacík e Chodák [95] estudaram a degradação térmica do PHB na presença de dois plastificantes (glicerol e o triacetato de glicerol) utilizando DSC. A degradação foi analisada em função do tempo de aquecimento e da taxa de aquecimento e resfriamento após o tratamento térmico. Os autores afirmaram que a degradação térmica se dá através da cisão aleatória da cadeia polimérica e a presença de glicerol aumenta a degradação do PHB, provavelmente devido às reações alcoólicas, porém aparentemente a triacetina (triacetato de glicerol) minimiza este efeito. Os autores afirmam também que a técnica de DSC pode ser muito bem empregada para a estimativa da degradação térmica no PHB.

Cabedo et al. [96] buscaram entender melhor a influência da adição de argilas na degradação térmica do PHBV durante o processamento a quente. Foi analisado o efeito do tipo da argila, da composição da argila e das condições de processamento, através das técnicas de WAXS, SEM, GPC e TGA. Foram analisados 3 tipos de carga mineral (C20A[®], NanoterNaMMT[®] e NanoterK[®]). Os autores concluem que uma degradação significativa ocorre no PHBV com a incorporação das argilas no processo de intercalação no fundido. A intensidade da degradação depende do tipo de modificador orgânico e da temperatura de processamento. A introdução de nitrogênio reduz a degradação durante o processamento com nanocargas.

Hablöt et al. [97] estudaram a degradação térmica e termo-mecânica de sistemas multifásicos de PHB. Os autores analisaram a possível influência de impurezas e dos sais utilizados para a modificação orgânica de cargas minerais na degradação térmica dos PHAs. Os sais utilizados foram o di(cera hidrogenada)dimetilamônio clorido (S-Alk), (óleo vegetal)benzildimetilamônio clorido (S-Bz), oleibis(2-hidrietil)metilamônio clorido (S-EtOH) e teremetilamônio clorido (TMA). As técnicas de análise utilizadas foram DSC, TGA, DSC e ¹H e ¹³C NMR. Com os resultados os autores puderam concluir que os resíduos da fermentação (etapa de obtenção do PHB) não influenciam a degradação

térmica. E o S-Alk e o S-Bz têm maiores influências sobre a degradação do que o S-EtOH. Esta diferenciação quanto a influência na degradação térmica observada entre diferentes modificadores orgânicos esta diretamente relacionada com a capacidade de cada modificador orgânico de conversão em amina com a variação da temperatura.

Bordes et al. [98] estudaram o efeito da adição de argilas modificadas organicamente na degradação térmica de PHAs. Foram utilizados 2 tipos de PHBV, contendo 4% e 8% em mol de HV. As técnicas de análise utilizadas foram TGA e DSC. Pode-se concluir que a quantidade de HV não influencia na estabilidade térmica do PHBV. S-Alk e S-Bz têm um maior impacto na degradação térmica do PHBV do que o S-EtOH. O surfactante S-EtOH é o mais apropriado para preparação de nano-biocompósitos com PHAs, uma vez que durante os 10 min iniciais de processamento a degradação é limitada. A atuação dos modificadores orgânicos na degradação térmica do PHB, que pode ser aplicada ao PHBV, foi descrita por Bordes [98] da seguinte forma: inicialmente ocorre a decomposição do surfactante através da eliminação de Hofmann (figura 4.1) ou através de um ataque nucleofílico (figura 4.2), o produto da decomposição, aminas ou prótons ácidos, podem catalisar o mecanismo de cisão das macromoléculas poliméricas (figura 4.3). Ou seja, a amina ternária atua como um catalisador da degradação.

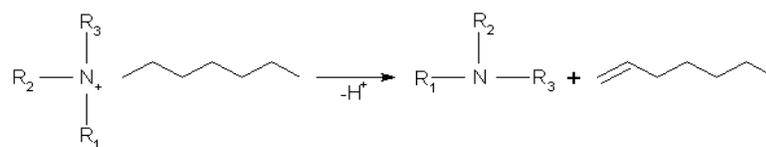


Figura 4.1 Representação esquemática da eliminação de Hofmann.

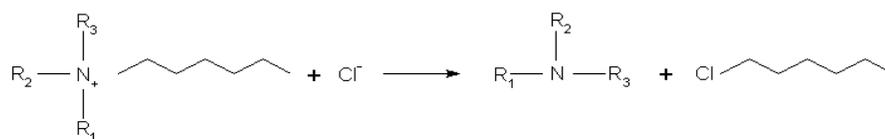


Figura 4.2 Representação esquemática do ataque nucleofílico do clorido.

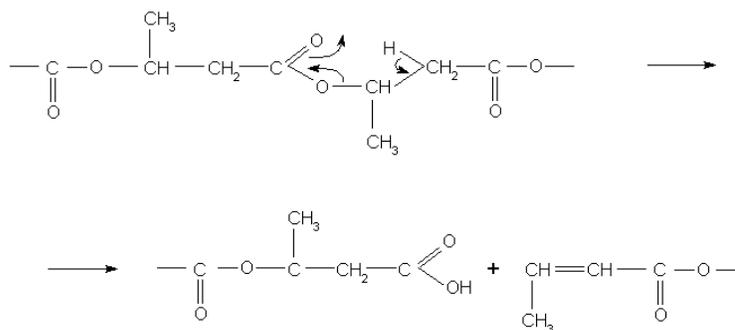


Figura 4.3 Representação esquemática da cisão aleatória da cadeia do PHB.

Erceg, Kovacic e Klaric [99] estudaram a degradação térmica de nano-biocompósitos de PHB/argila modificada organicamente. Os nano-biocompósitos foram preparados, via intercalação do solvente, com diferentes frações mássicas de C30B[®]. Foi estudado o mecanismo de degradação térmica, pela análise cinética. O mesmo grupo [100] estudou a degradação isotérmica dos nano-biocompósitos de PHB/C30B com a utilização de uma termo-balança TGS, visando a determinação da cinética de degradação. Foi constatado que a presença de C30B[®] entre 1% e 5% melhora a estabilidade térmica do PHB, sendo que o maior efeito foi observado para 1% em massa da nanocarga. Este aumento na estabilidade térmica de nano-biocompósitos, quando comparado a polímeros puros, é normalmente atribuído à barreira mássica promovida pelas camadas dos silicatos que dificultam a passagem dos produtos voláteis gerados durante a decomposição, diminuindo a perda de massa. Devida a alta estabilidade térmica das argilas, nos casos onde ocorre uma boa dispersão na matriz polimérica, suas lamelas podem agir como um isolante térmico. O nanoconfinamento, em materiais intercalados e/ou esfoliados, aumenta a interação intramolecular, gerando uma grande barreira energética para a movimentação, diminuindo muito a mobilidade molecular. A diminuição da mobilidade molecular sugere um decaimento na reatividade química ou um aumento na estabilidade térmica. Acima de 5% de C30B[®] a degradação é acentuada devido aos sais de amônia presentes no modificador orgânico da montmorilonita. Ou seja, neste caso existem dois fatores opostos agindo sobre a estabilidade térmica destes nano-biocompósitos: até 5% de

C30B[®], os efeitos de barreira das nanocargas são superiores, mas a cima desta quantidade a degradação causada pelos sais de amônia tem maior efeito.

4.4 Plastificantes

Wang et al. [101] estudaram as modificações na processabilidade do PHB com plastificantes, com estabilizantes e na forma de blenda polimérica. O PHB foi plastificado com dioctil oftalato (DOP), dioctil sebacato (DOS) e acetil tributil citrato (ATBC). Os materiais analisados foram obtidos via solvente e analisado de acordo com as técnicas DSC, TGA, MFI (índice de fluidez) e suas propriedades mecânicas foram medidas por ensaio de tração em filmes. Só o ATBC influenciou nas propriedades mecânicas finais, mas causou uma grande redução no módulo de Young (E) do material. A adição de antioxidante e estabilizantes nos PHB e PHBHHx melhoraram a estabilidade e as propriedades térmicas. A combinação de ATBC, antioxidante 1010, e PHBHHx ou PHV pode aumentar a janela de processabilidade do PHB.

García-Lopera et al. [102] investigaram as interações específicas de 2 plastificantes, o nonilfenol (NP) e o dihidroxidifenilmetano (BPF), com PHAs e diferentes solventes, utilizando medidas de intensidade fluorescência dos plastificantes na presença de diferentes concentrações poliméricas. As análises dos espectrômetros de fluorescência mostraram que as interações entre polímero-plastificante aumentam com a diminuição da concentração de polímero. De acordo com modelos teóricos, a interação entre plastificante-solvente é maior para o NP, mas o contrário foi observado para a interação plastificante-polímero, ou seja, o BPF mostrou melhor interação como PHB e PHBV do que o NP. Os resultados não são conclusivos quanto ao tipo de ligação de hidrogênio é predominante neste material.

Belem [19] mostrou que o ATBC atua como plastificante do PHB, pois sua incorporação provoca um decréscimo tanto na temperatura de fusão cristalina (T_m) quanto na temperatura de transição vítrea (T_g), além de influir

nas propriedades mecânicas do material. A taxa de crescimento esferulítico (G) e a constante global de cristalização das unidades HB, em função da temperatura, não sofreram alterações, com relação ao máximo valor obtido, com a incorporação de plastificante, quando comparados com o polímero puro. A análise do índice de cristalinidade mostra que o aumento no teor do plastificante leva a uma pequena redução da fração cristalina.

Fernandes, Pietrini e Chiellini [103] investigaram as propriedades termo-mecânicas e a morfologia do PHB com diferentes plastificantes (glicerol, polietileno glicol, tri(etileno glicol) bis(2-etilexanoato) e pentaeritritol). Tanto glicerol quanto o polietileno glicol diminuem a estabilidade térmica do PHB possivelmente em decorrência de uma hidro-alcoólise. Os ensaios mecânicos indicaram uma maior fragilidade quando o polietileno glicol é introduzido.

Choi e Park [22] estudaram os efeitos de plastificantes biodegradáveis nas propriedades térmicas e mecânicas do PHBV (6% em mol de HV). Foram usados óleo de soja, óleo de soja epoxidado, dibutilftalato (DBP) e citrato trietilico (TEC) como aditivos plastificantes. A mistura PHBV/plastificante foi obtida por evaporação de solvente. A quantidade de plastificante na mistura foi de 20% em massa. A compatibilidade do plastificante com o PHBV foi analisada por DSC e SEM. DBP e TEC foram mais eficientes do que os óleos de soja no que se refere tanto à redução na temperatura de transição vítrea (T_g) quanto ao aumento da elongação na ruptura e na resistência ao impacto de filmes. Os parâmetros de solubilidade do PHBV e dos plastificantes foram calculados a partir dos parâmetros de Hansen, que divide os parâmetros de solubilidade em três componentes (dispersão, interações polares e pontes de hidrogênio). Os parâmetros de solubilidade (δ), e seus componentes polares e de pontes de hidrogênio (δ_p e δ_h), do DBP e do TEC são mais próximos dos valores do PHBV do que os valores do SO e do ESO, enquanto que os valores do componente de dispersão da solubilidade (δ_d) dos SO e ESO são similares aos valores do PHBV. O que indica que os parâmetros de solubilidade relacionados à polaridade e/ou pontes de hidrogênio têm grande influência na eficiência de plastificação.

Os plastificantes de citrato vêm sendo bastante utilizados em ésteres biodegradáveis. Para PLA quatro plastificantes de citrato são utilizados: trimetílico, tributílico, acetil trimetílico e acetil tributílico. Estes plastificantes melhoram a flexibilidade do PLA e os citratos de alta massa molar reduzem a taxa de biodegradação destes polímeros. Porém uma grande quantidade de plastificante é perdida durante o processamento, principalmente os citratos de baixa massa molar [104]. Citratos também vêm sendo utilizados como plastificantes de acetato de celulose e neste caso as taxas de biodegradação são dramaticamente elevadas com o aumento da quantidade de plastificantes [105].

Embora o ATBC venha sendo bastante utilizado em materiais utilizados como embalagem da indústria alimentícia, **Nara et al.** [106] estudaram a possibilidade de lixiviamento do plastificante e contaminação dos alimentos a 60°C. Foi constatada a presença do ATBC principalmente em líquidos protéicos, indicando que a utilização deste plastificante em materiais que entrem em contato com alimentos sob aquecimento deve ser minimizada.

Os efeitos do acetato tributil citrato (ATBC) como um plastificante biodegradável na estabilidade térmica do PHB foram estudados por **Erceg, Kovacic e Klaric** [107] utilizando as técnicas de DSC e TGA em condições dinâmicas. A quantidade de ATBC variou de 10% a 30% em massa, em relação ao PHB. Os resultados de DSC indicam que a degradação do PHB ocorre rapidamente acima de 190°C. A adição de ATBC causa uma significativa diminuição temperatura de fusão, mas sua influência na cristalinidade não é tão efetiva. As análises termo-dinâmicas mostraram que a degradação térmica tanto para o PHB puro quanto para o plastificado é muito rápida. A adição de ATBC facilita o início da degradação, não altera a temperatura de máxima taxa de degradação e diminui a máxima taxa de degradação térmica do PHB.

Yoshie et al. [108] estudaram o efeito de aditivos com baixa massa molar nas propriedades térmicas e degradação enzimática do PHB. Foram realizadas misturas de PHB com os plastificantes dodecanol, ácido láurico, tributirina e trilaurina, entre 1% e 9%. Este conteúdo dos plastificantes afetou

principalmente a taxa de degradação. Em solução aquosa, 1% de plastificante aumentou a taxa de degradabilidade enzimática enquanto que a mistura com 9% de plastificante diminuiu a taxa de degradação. O resultado dessa redução na taxa de biodegradação foi atribuído à segregação do plastificante na superfície do PHB impedindo a ação dos microorganismos. Portanto, o aditivo na superfície retardou a biodegradação. Por outro lado, baixos conteúdos de plastificantes permitiram elevada mobilidade molecular na fase amorfa. Adicionalmente, a criação de finas lamelas diminuiu a taxa de biodegradação. Verificou-se que todos os plastificantes utilizados demonstraram ser miscíveis com o PHB e aumentaram a mobilidade das cadeias poliméricas da fase amorfa, resultando na diminuição das temperaturas de transição vítrea e de cristalização quando comparadas ao PHB puro.

4.5 Nano-(bio)compósitos

Ray e Okamoto [27] apresentaram uma revisão sobre nano-compósitos de polímeros com silicatos em camadas (PLS). Os nano-compósitos de PLS apresentam inúmeras vantagens quando comparados aos polímeros convencionais. Vantagens estas que geralmente ocorrem com uma quantidade baixa de silicatos ($\leq 5\%$ em massa), fazendo com que os nano-compósitos de PLS apresentem menor peso que os compósitos convencionais, o que os tornam mais competitivos em determinadas aplicações. Futuramente, uma única combinação das suas propriedades e um menor custo de produção pode levar a um grande número de aplicações. Atualmente, alguns nano-compósitos vêm sendo utilizados nas industriais automobilísticas e de embalagens alimentícias. O fato dos nano-compósitos apresentarem melhoria nas propriedades de vários materiais com uma quantidade muito baixa de material inorgânico associado à possibilidade de utilização de técnicas de intercalação no fundido, criam uma nova dimensão de polímeros e compósitos.

Bordes, Pollet e Avérous [16] mostram, em seu artigo de revisão, uma visão do que vem sendo produzido e estudado com relação aos nano-biocompósitos nos últimos anos. O que pode ser claramente observado é que a variação de diferentes parâmetros, como processamento e afinidade polímero nanocarga, afetam diretamente as propriedades finais do nano-biocompósito. Em geral, os maiores efeitos de reforçamento em biopolímeros estão associados à presença de quantidades inferiores a 5% de nanocarga e à exfoliação dos mesmos. Até o momento, para os PHAs, estruturas esfoliadas ainda não foram claramente obtidas.

Leszczynska et al. [109] escreveram sobre estabilidade térmica de nano-compósitos de montmorilonita e diferentes matrizes poliméricas. Estudos recentes detalham os fatores que influenciam a estabilidade térmica dos nano-compósitos, incluindo a constituição química dos modificadores orgânicos, composição e estrutura dos nano-compósitos e mecanismos de melhoramento da estabilidade térmica desses materiais.

Wang et al. [12] prepararam nano-biocompósitos de PHBV (3% em mol de HV)/OMMT via solução. A estrutura, as propriedades térmicas e o mecanismo de cristalização dos nano-biocompósitos foram estudados por DRX, DSC, TGA e POM. A biodegradabilidade foi analisada pelo método de degradação cultivada em solo suspenso e observada em microscópio eletrônico. Os resultados mostraram que tanto a entalpia quanto a temperatura de fusão são menores, são formados esferulitos de PHBV menores, a porcentagem de cristalização diminui e a faixa de temperatura de processabilidade aumenta com o aumento da quantidade de OMMT no nano-biocompósito. Quanto maior a porcentagem de OMMT no nano-biocompósito, a biodegradabilidade é reduzida.

Chen et al. [110] prepararam nano-biocompósitos de PHBV/OMMT usando o método de intercalação por solução. O aumento no espaçamento das lamelas da argila (d_{100}) de 1,8nm para 2,3nm indica a intercalação com as cadeias poliméricas de PHBV, mostrando assim a formação de um nano-biocompósito intercalado. O acréscimo nas temperaturas de transição vítrea (T_g) dos nano-biocompósitos em relação ao polímero puro indica uma grande

adesão entre as cadeias poliméricas e as superfícies dos silicatos lamelares. As alterações na densidade de empacotamento das cadeias poliméricas são causadas pela alteração na conformação e na orientação das macromoléculas nas proximidades das cargas orgânicas. Os resultados de DMTA sugerem um aumento nas propriedades dinâmico-mecânicas com a incorporação da argila, o que também indica a formação de nano-biocompósitos intercalados. As análises dos resultados dos ensaios mecânicos indicam um melhor balanceamento com 3% em massa de argila, acima deste valor as propriedades mecânicas caem, indicando uma possível aglomeração das partículas de reforço.

Bordes estudou, em sua Tese de Doutorado [13], nano-biocompósitos de PHA/MMT. Foram utilizados dois tipos de PHAs, o PHB e o PHBV com 4 % em mol de HV. Neste estudo foram comparadas diferentes técnicas de obtenção de nano-biocompósitos (via solvente e via fundido) e foram também comparadas diferentes argilas usadas como nanocargas (Cloisite[®]Na, Cloisite[®]20A, Cloisite[®]15A, Dellite[®]65G, Dellite[®]43B e Cloisite[®]30B), quanto à capacidade de formação de nano-biocompósitos, quanto às propriedades mecânicas e quanto à taxa de degradação. Os melhores efeitos foram observados em estruturas esfoliadas com baixa concentração de material inorgânico (< 5% em massa). Com maiores porcentagens, a argila começa a se aglomerar levando a uma diminuição nas propriedades. Foram utilizadas DRX, TEM e RMN para caracterização das amostras produzidas, e os resultados obtidos mostraram que: no caso de boa afinidade entre polímero e a carga (PHA/C30B), os nano-biocompósitos apresentaram pequenos tactóides (3 a 10 camadas) dispersos na matriz polimérica. Porém no caso de baixa compatibilidade polímero-carga (PHA/MMT), o material apresentou grandes tactóides agregados, o que confere, ao material, propriedades de compósitos convencionais; com o aumento da quantidade de carga mineral, a tendência é diminuir a qualidade da dispersão da argila na matriz polimérica; quando comparados os métodos de preparação dos nano-biocompósitos (via solvente e via fundido), os problemas ambientais relacionados à utilização de solventes orgânicos associados à baixa afinidade polímero/solvente/OMMT tornam a

técnica de obtenção via fundido mais adequada, porém este método encontra limitações devido à baixa estabilidade térmica dos PHAs. Foi realizado também um estudo visando compreender os mecanismos envolvidos na degradação dos PHA em nano-biocompósitos. Ficou evidenciado que a adição de nanocargas favorece a degradação dos PHAs. A análise mostrou que as amônias quartenárias, utilizadas na compatibilização dos polímeros com a carga, têm uma grande influencia na estabilidade térmica e termo-mecânica dos PHAs [13].

Bordes et al. [111] estudaram as propriedades e estruturas dos nano-biocompósitos de PHAs/Argila, via intercalação no fundido. Dois tipos de PHAs, PHB e PHBV (4% em mol HV) foram misturados a diferentes argilas lamelares no Haake. As técnicas de análise utilizadas foram NMR do estado sólido, TEM, DSC, DSC, WAXS e POM, e as propriedades mecânicas dos corpos de prova, obtidos em Haake Minijet, foram medidas por ensaio de tração. As análises de WAXS mostram que não houve alteração na estrutura cristalina dos PHAs com a adição de nanocarga. As análises de DSC mostram que, quanto maior a interação entre argila e polímero, a presença da nanocarga gera um aumento na cristalização. As análises de POM mostraram que a variação no tamanho dos esferulitos diminui com a presença de nanocargas. Até 3% em massa, o tamanho dos esferulitos aumenta e com 5% os esferulitos apresentam o mesmo tamanho. A presença da nanocarga intercalada retarda o crescimento de cristais, enquanto aumenta a etapa de nucleação. A Tg não é afetada com a adição de argilas lamelares. O estudo de porcentagem de cristalinidade não é muito conclusivo neste caso, devido a uma possível degradação térmica dos PHAs durante os tratamentos térmicos. Em geral a incorporação de argilas lamelares leva a um aumento na tensão de ruptura, no módulo e também na alongação, dependendo da quantidade de argila presente no nano-biocompósito.

Maiti, Batt e Giannelis [112] obtiveram nanobiocompositos por extrusão e os investigaram por WAXS e TEM. Os resultados indicam a formação de uma estrutura intercalada. A MMT causou uma maior degradação térmica no PHB do que a Fluoromica. A adição de argila modificada

organicamente melhorou as propriedades térmicas, pois, segundo os autores, agiram como barreiras ao transporte de massa. As nanocargas atuam como agente nucleante, porém os nano-biocompósitos apresentam menor cristalinidade. A taxa de biodegradação é consideravelmente aumentada com a presença de OMMT, devido à maior concentração de materiais amorfos nesses nano-biocompósitos. Quando a cristalização se dá a temperaturas maiores, os esferulitos são maiores e a biodegradação é mais difícil. O que faz com que seja possível controlar a biodegradação desses materiais de acordo com a estrutura cristalina dos mesmos.

Picard et al. [113] estudaram a influência da estrutura e polaridade de compatibilizantes, utilizados em alguns polímeros para melhorar a dispersão da carga nanométrica na matriz polimérica, na propriedade de barreira dos (nano)compósitos obtidos. A permeabilidade a gases dos nano-compósitos foi analisada com base em dois parâmetros, a polaridade e a massa molar dos compatibilizantes utilizados. Esta análise mostrou a importância do controle das interações na superfície para otimizar as propriedades. Os autores afirmaram que a permeabilidade nos nano-compósitos de PE estudados, independe da natureza do gás; não está diretamente relacionada à distribuição da argila na matriz polimérica e sim ao estado de dispersão das mesmas. Este estudo corrobora com as teorias de que as propriedades de barreira em nano-compósitos estão diretamente relacionadas ao caminho tortuoso (causado pela presença das lamelas da argila) e pelas interações superficiais entre a matriz e a carga inorgânica.

Cavan et al. [114] e **Sanchez-Garcia, Gimenez e Largon** [115] compararam as propriedades necessárias para aplicação em embalagens alimentícias de alguns polímeros biodegradáveis (PHBV, PLA, aPLA e PCL) e seus nano-biocompósitos com o PET. As análises de DSC mostraram que apenas o PET e o PHBV possuem temperaturas de fusão superiores a 120°C, temperatura esta utilizada no processo de embalagem. Os resultados de FTIR indicam que o coeficiente de difusão no PHBV é mais elevado para a água e menor para a limoleno, de acordo com a seguinte ordem, água > metanol > etanol > tolueno > linalol > limoleno. A permeabilidade direta para o PHBV vai

da mais elevada para a mais baixa, da seguinte forma linalol > tolueno > limoleno > água > etanol. Em geral, os resultados de permeabilidade mostraram que os polímeros biodegradáveis apresentaram menor barreira ao oxigênio quando comparada ao PET. Os nano-biocompósitos apresentaram menor permeabilidade a gases do que os biopolímeros, porém este aumento nas propriedades de barreira foi inferior aos encontrados nos nano-compósitos de polímeros convencionais.

Thellen et al. [116] obtiveram filmes por sopro de nano-biocompósitos de PLA e silicato em camadas de montimorilonita plastificados utilizando uma extrusora de dupla-rosca co-rotacional. PLA foi misturado a 10% em massa do plastificante citrato de acetil tributílico (ATBC) e 5% em massa de montimorilonita modificada organicamente (OMMT) com diferentes velocidades de rosca. Foram utilizadas WAXS e TEM para determinar se houve intercalação tanto dos grãos do nano-biocompósito como do filme soprado. Os efeitos da velocidade da rosca nas propriedades de barreira, térmicas, mecânicas e de biodegradabilidade foram analisados e comparados às propriedades do polímero puro. Os filmes de nano-biocompósitos mostraram um aumento de 48% na barreira ao oxigênio e 50% na barreira ao vapor d'água, quando comparadas ao PLA. As análises termogravimétricas (TGA) mostraram um aumento de 9°C na temperatura de perda de massa para todos os nano-biocompósitos. As análises de DSC determinaram que as temperaturas de transição vítrea (Tg) e de cristalização (Tc) (tanto no aquecimento como no resfriamento) não foram significativamente alteradas com a incorporação de carga. Na análise das propriedades mecânicas dos nano-biocompósitos, foi constatado um aumento de 20% no módulo de Young e um alongamento máximo do nano-biocompósito com valor próximo àqueles obtidos para o polímero não reforçado. As taxas de biodegradação em solo foram ligeiramente maiores para o nano-biocompósito, porém nem o PLA puro nem o nano-biocompósito sofreram decomposição após 180 dias.

4.6 Conclusões sobre a revisão bibliográfica

Este estudo bibliográfico mostrou o enorme e variado campo de estudo para os polímeros biodegradáveis, entre eles: diferentes formas de obtenção, diferentes misturas poliméricas, diferentes (nano)biocompósitos, diferentes processamentos e diferentes formulações.

Um fator que ainda instiga muitas pesquisas é o comportamento cristalino dos PHAs, que por se tratarem de polímeros de origem bacteriana, tem um comportamento bastante peculiar.

Um grande número de trabalhos estuda a sensibilidade térmica dos PHAs, que dificulta a processabilidade no estado fundido destes materiais, fazendo com que a janela de processamento seja bastante estreita, levando a necessidade de desenvolvimento de alternativas que limitem estas dificuldades, tais como utilização do copolímero PHBV e a adição de plastificantes.

Nos trabalhos aqui relacionados pôde-se notar também o grande interesse na inserção de nanocargas aos biopolímeros. Estes estudos mostraram que a utilização de argilas lamelares pode ser bastante interessante, no sentido de melhorar as propriedades térmicas, mecânicas, de barreira e de biodegradabilidade dos PHAs. Porém, o que se nota também é que esta carga nanométrica pode levar a um grande aumento na degradação térmica destes polímeros. Em geral, podemos notar que a incorporação de argilosilicatos, principalmente da montimorilonita modificada organicamente, com uma fração mássica na mistura de até 3%, gera:

- Aumento no módulo de Young;
- Alteração no comportamento de cristalinidade: diminuição do tamanho dos esferulitos, aumento na taxa de cristalização e diminuição na fração cristalina;
- Redução na permeabilidade a gases;
- Aumento na biodegradação.

Outros estudos, buscando alterações nas propriedades mecânicas dos PHAs, mas sobre tudo a melhora na processabilidade e redução da degradação térmica, mostraram que a adição de plastificantes a estes polímeros, apresentou resultados bastante satisfatórios. Ao ser adicionado plastificantes, principalmente de citrato, ao PHBV, na maioria dos casos, percebemos que:

- A Tg diminui e a Tm é ligeiramente reduzida;
- O comportamento de cristalização é alterado: ocorre um aumento na taxa de cristalização, porém a fração cristalina não sofre grandes alterações;
- Diminui a máxima taxa de degradação térmica;
- Aumenta a faixa de processabilidade dos PHAs.

A partir desta revisão bibliográfica, ficam claras as melhorias associadas à incorporação, tanto da nanocarga quanto do plastificante. Visando minimizar os efeitos indesejáveis da adição de nanocargas (degradação termo-mecânica), a incorporação de plastificante ao PHBV reforçado foi analisada neste trabalho. As consequências nas propriedades estruturais, mecânicas, térmicas, de biodegradação e de permeabilidade foram investigadas e discutidas. O comportamento de cristalinidade, e suas variações decorrentes da incorporação de aditivos (nanocarga e plastificante) e do processamento, devido a sua grande influência no processamento e nas propriedades finais do nano-biocompósito aqui desenvolvido, também foi foco de um estudo detalhado.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Materiais

5.1.1 Poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) – PHBV

O PHBV foi fornecido pela PHB Industrial S.A. com três diferentes teores de hidroxivalerato (HV), 2%, 10% e 18% em mol.

A escolha de PHAs para o desenvolvimento deste estudo se deve ao fato de se tratar de um polímero biodegradável com boas propriedades mecânicas e ser um biopolímero desenvolvido no Brasil, com tecnologia nacional e com a produção pautada na sustentabilidade. O PHBV apresenta alta taxa de biodegradação, associada às boas propriedades mecânicas e à melhor processabilidade, quando comparado à processabilidade do PHB. Optou-se por testar 3 diferentes teores de HV devido à grande variação nas propriedades e na processabilidade do copolímero e suas misturas, com a alteração na fração molecular de HV.

Os PHBVs têm como características menor temperatura de fusão cristalina, menor dureza, menor resistência à tração e menor taxa de cristalização quando comparado ao PHB. Suas propriedades físicas e térmicas podem ser modificadas variando o teor de HV, por exemplo, com o aumento de HV a temperatura de fusão decresce conforme mostrado na Figura 5.1 [55].

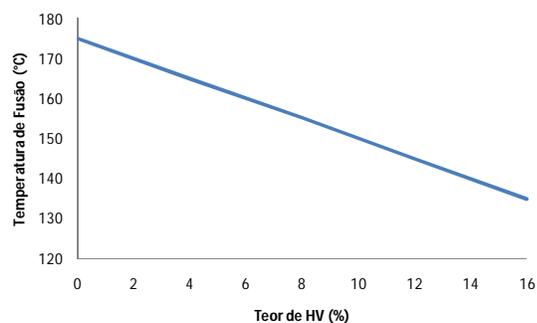


Figura 5.1 Efeito da incorporação de HV na temperatura de fusão (T_m) do PHBV [55].

A concentração do valerato no copolímero pode ainda causar uma variação no tempo de degradação, de algumas semanas a vários anos. A composição do copolímero também influencia outras propriedades como tenacidade, caracterizada pelos valores de resistência ao impacto, que variam de acordo com a concentração de HV, conforme demonstrado na Tabela 5.1 [17,55].

Tabela 5.1 Propriedades do PHBV em função da quantidade de HV [16].

| HV (% em mol) | Módulo de Young (GPa) | Resistência à tração (MPa) | Alongamento na ruptura (%) | Resistência ao impacto Izod com entalhe (J/m) |
|--------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|---|--|
| 5 | 1,0 | 31 | 8 | 60 |
| 8 | 0,9 | 28 | 15 | 98 |
| 12 | 0,5 | 23 | 35 | 200 |

5.1.2 Nanocarga

A introdução de nanocargas inorgânicas no desenvolvimento de materiais biodegradáveis, tem se mostrado um grande aliado na obtenção de materiais com melhores propriedades mecânicas e de barreira. Visando melhorar a processabilidade dos PHAs e suas propriedades mecânicas, buscou-se a incorporação de argilas lamelares modificadas organicamente ao biocopolímero. Estudos anteriores mostram que a escolha da argila nanométrica e seus surfactantes são fundamentais para se obter bons resultados. Uma escolha inadequada, principalmente quando adicionados aos PHAs, pode levar a uma elevada degradação térmica durante o processamento. Como mostrado na revisão bibliográfica, o surfactante S-EtOH é o mais apropriado para preparação destes nano-biocompósitos, uma vez que este material é responsável pela menor degradação do PHA durante o processamento, chegando a não ser responsável pela degradação térmica durante 10 min de processamento em misturador interno termocinético (Haake) à 170°C [13,51,53].

A carga mineral, montmorilonita modificada organicamente (OMMT) com o sal S-EtOH - C30B[®], foi fornecida pela Southern Clay (EUA).

5.1.3 Plastificante

Este trabalho pretende diminuir a degradação térmica dos PHAs, melhorar a processabilidade e melhorar suas propriedades mecânicas, diminuindo sua rigidez e fragilidade, daí a necessidade introdução de plastificante no processamento destes bio(co)polímeros. Na escolha do plastificante alguns fatores são determinantes e, no caso de polímeros biodegradáveis, um fator fundamental é a biodegradabilidade do plastificante e sua atoxidade, uma vez em que tais polímeros têm como principais aplicações materiais descartáveis, agromateriais e materiais biomédicos. Portanto, além da alta compatibilidade entre polímero e plastificante, este ainda deve ser um produto ecologicamente correto.

O plastificante utilizado neste trabalho foi o citrato de acetil tributílico – ATBC (figura 5.2) fornecido pela Scandiflex S/A.

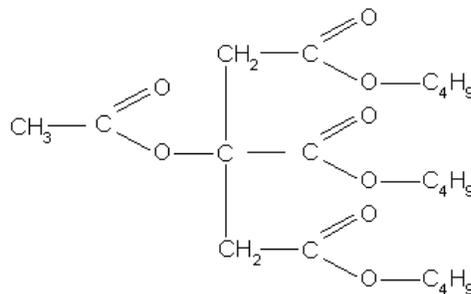


Figura 5.2 Representação da estrutura química do acetil tributil citrato.

A escolha de um citrato é justificada por ser um plastificante natural derivado de ácido cítrico, que responde bem quanto à biodegradabilidade. Embora seu emprego seja mais restrito devido aos custos mais elevados de produção, os citratos, também conhecidos como ésteres do ácido cítrico, atuam como plastificantes de grande aceitação na área médica, pois são

considerados produtos naturais sem riscos à saúde [17]. A figura 5.3 mostra a variação no módulo de Young com a quantidade de ATBC, mostrando a eficiência deste material como plastificante de PHAs.

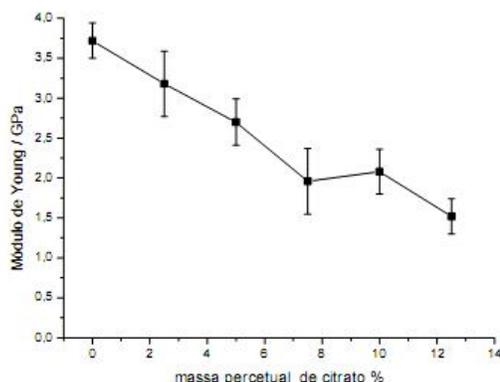


Figura 5.3 Variação do módulo de Young em função do teor de ATBC [59].

5.1.4 Nomenclatura adotada

Devido à utilização de diferentes tipos de PHBV e dois aditivos (nanocarga e plastificante) com variadas formulações, faz-se necessária a explicação da nomenclatura adotada neste trabalho. A forma escolhida para identificar os diferentes lotes de PHBV, foi a inserção do número referente à fração em mol de hidroxivalerato (HV) entre as letras B e V, daí as siglas PHB2V, PHB10V e PHB18V se referindo ao PHBV com 2%, 10% e 18% em mol de HV, respectivamente. Para diferenciação dos aditivos incorporados, a nanocarga foi identificada como N e o plastificante como A e, suas frações mássicas foram indicadas antes das letras que as identificam, sendo assim, o material P3N, apresenta 3% em massa de nanocarga, o material P10A apresenta 10% em massa de plastificante e o P3N10A se refere ao nanobiocompósito plastificado com 3% em massa de nanocarga e 10% em massa de plastificante. Quando o copolímero foi indicado simplesmente com a letra P, neste caso o material polimérico utilizado é o PHBV com 18% em mol de HV, o PHB18V.

5.2 Preparação das misturas

5.2.1 Processamento em misturador interno termocinético do tipo Haake

Diferentes formulações foram processadas em um misturador interno termocinético Haake no Laboratório de Engenharia de Polímeros para Altas Tecnologias/ Escola Européia de Química, Polímeros e Materiais/Universidade de Estrasburgo - LIPHT/ECPM/UdS. As condições de processamento, assim como os materiais utilizados, suas frações mássicas e a forma de incorporação foram variadas para a determinação da melhor relação entre formulação, forma de incorporação, condições de processamento e propriedades finais do nanobiocompósito obtido, como mostra a tabela 5.2. Antes de todos os processamentos, os materiais foram secos em estufa à vácuo por 12h e 80°C.

Tabela 5.2 Parâmetros do processamento no misturador interno termocinético

| Amostra | Temperatura | Velocidade | tempo de residência |
|------------------|---------------|------------|---------------------|
| PHBxV | 150°C – 170°C | 100 rpm | 5 min – 15 min |
| PHBxVyA | 145°C – 160°C | 100 rpm | 5 min – 15 min |
| PHBxVzN | 150°C – 170°C | 100 rpm | 5 min – 15 min |
| PHBxVzNyA | 145°C – 160°C | 100 rpm | 5 min – 15 min |

x – 3%, 10% ou 18% em mol de HV
 y – 5%, 10%, 15% ou 20% em massa de plastificante
 z – 1%, 3%, 5% ou 10% em massa de nanocarga

5.2.2 Processamento em Extrusora

As formulações foram preparadas em uma extrusora de bancada de dupla rosca co-rotacional, da marca B&P Process Equipment and Systems, modelo MP19, no Núcleo de Reologia e Processamento de Polímeros (NRPP/DEMa/UFSCar), com rosca de 19 mm de diâmetro, relação L/D = 25 e perfil de rosca de alto cisalhamento, como mostra a figura 5.4. A sequência dos elementos de rosca utilizados foi: blocos de condução de 28,5 mm + 1 bloco de

condução de 19 mm; blocos de malaxagem de 30 graus + 2 blocos de malaxagem de 60 graus + 12 blocos de malaxagem de 90 graus; blocos de condução de 19 mm; oito blocos de malaxagem de 60 graus; blocos de condução de 28,5 mm + 1 bloco de condução de 28,5 mm de passo reduzido. A espessura dos blocos de condução e de malaxagem é de 4,75 mm.

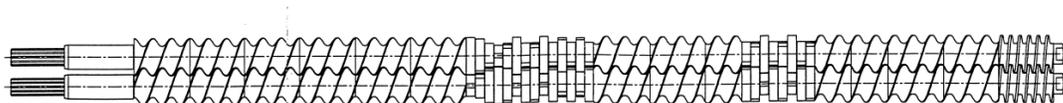


Figura 5.4 Perfil da rosca utilizada para extrusão dos nano-biocompósitos.

O copolímero (pó) e a nanocarga (pó) foram secos a 80°C por pelo menos 12 horas antes do processamento. Para uma boa homogeneidade de mistura do copolímero e plastificante, estes foram adicionados ao misturador do tipo Henshel, no Laboratório de Polímeros Biodegradáveis/DEMa/UFSCar por 5 min. A nanocarga foi misturada por balaiação. Todos os materiais foram misturados antes de serem adicionados à extrusora.

Para a extrusão das formulações, fixou-se a rotação da rosca em 90 rpm e torque nominal realizado pela rosca variou entre 40% e 55% dependendo da formulação utilizada, uma vez em que a viscosidade do polímero no estado fundido varia de composição para composição. A taxa de alimentação foi mantida em 1kg/h. O perfil de temperaturas das zonas de aquecimento variou de acordo com a presença ou não de plastificantes na composição. A tabela 5.3 mostra as formulações obtidas e os parâmetros de processamento.

Tabela 5.3 Parâmetros do processamento na extrusora

| Amostra | Perfil de temperatura | Temperatura da massa polimérica | Torque nominal | tempo de residência aproximado |
|---------------|-------------------------------|---------------------------------|----------------|--------------------------------|
| P | 140°C/140°C/140°C/140°C/140°C | 160°C | 40% | 2 min |
| P10A | 120°C/140°C/140°C/125°C/125°C | 150°C | 35% | 2 min |
| P20A | 120°C/130°C/135°C/125°C/125°C | 150°C | 25% | 2 min |
| P3N | 120°C/150°C/150°C/135°C/135°C | 165°C | 55% | 2 min |
| P3N10A | 120°C/140°C/140°C/125°C/125°C | 153°C | 47% | 2 min |

5.2.3 Moldagem por compressão

Os materiais processados no misturador interno termocinético – Haake, do LIPHT/ECPM/UdS, foram posteriormente moldados por compressão em uma prensa mecânica. Para a obtenção de corpos de prova para tração, uma quantidade aproximada de 15 g foi colocada em um molde quadrado de dimensões 1x35x35 mm entre duas placas com temperaturas que variaram de 155°C até 180°C (dependendo da formulação), por 5 min e com 300 bar. Posteriormente esta placa de material polimérico obtida foi cortada para a obtenção de corpos de prova de tração (1x30X10 mm). Para a obtenção de filmes finos, utilizados nas análises de raios X, aproximadamente 1g de material foi colocado entre as placas, sem molde e prensadas a uma temperatura de 170°C por 5 min e 150 bar.

5.2.4 Moldagem por injeção

Após a extrusão, granulação e secagem, procedeu-se a moldagem por injeção em moldes dos corpos de prova específicos para análise de resistência a tração e a flexão, com dimensões especificadas pelas normas ASTM D638:10 e ASTM D790:10 respectivamente. Para o PHBV puro e com nanocarga, o perfil de temperatura foi o mesmo, sendo alterado apenas para as formulações com plastificante. De acordo com os diferentes materiais processados, a viscosidade varia e, como a quantidade de material injetada foi mantida a mesma, a pressão de injeção variou um pouco de uma formulação para outra. Devido a dificuldade de processamento destes biopolímeros, o acerto das condições é bastante delicado e depende muito da experiência do operador do equipamento.

Foi utilizada uma injetora Bettenfeld plus 35 (Unilong B2), no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM/UFSCar), nas seguintes condições de injeção, de acordo com a presença ou não de

plastificante (tabela 5.4). Foi necessária a utilização de desmoldante de silicone para a retirada das amostras do molde.

Tabela 5.4 Parâmetros da moldagem por injeção

| Amostra | Temperatura no cilindro (bico-alimentador) | Temperatura do molde | tempo de resfriamento | Pressão de injeção (bico-alimentador) |
|----------------|---|-----------------------------|------------------------------|--|
| P | 150°C/145°C/135°C | 30°C | 15s | 500 bar/490 bar/450 bar |
| P10A | 150°C/140°C/130°C | 30°C | 15s | 400 bar/400 bar/390 bar |
| P20A | 150°C/140°C/130°C | 30°C | 15s | 400 bar/400 bar/390 bar |
| P3N | 150°C/145°C/135°C | 30°C | 15s | 500 bar/490 bar/450 bar |
| P3N10A | 150°C/140°C/130°C | 30°C | 15s | 400 bar/400 bar/390 bar |

5.3 Técnicas de Caracterização

5.3.1 Cromatografia de permeação em gel - GPC

As análises de GPC foram realizadas em um equipamento Shimadzu, localizado no LIPHT/ECPM/UdS, equipado com detector refrativo RID-10A e um detector UV SPD-M10A. As análises foram realizadas a 25°C em uma coluna de clorofórmio. Esta técnica permite a determinação das massas molares médias e as curvas de distribuição de massas molares dos polímeros utilizados. Estes valores são bastante úteis na determinação da degradação térmica dos materiais poliméricos após o processamento.

Cabe ressaltar aqui a impossibilidade de utilização de materiais em escala nanométrica neste equipamento, uma vez em que as partículas nanométricas podem vir a danificar a coluna. Para a análise dos nano-compósitos obtidos seria necessária a realização de uma purificação, que se baseava em solubilizar, centrifugar e filtrar os materiais. Porém estes processos podem influir nas massas molares, tornando os resultados não muito realistas. Portanto optou-se por não utilizar esta técnica na determinação das massas molares dos nano-compósitos.

5.3.2 Calorimetria diferencial exploratória - DSC

Esta técnica permite acompanhar o processo de fusão dos polímeros, possibilitando o estudo de uma série de fenômenos relacionados à estrutura e propriedades dos polímeros, tais como temperatura de fusão e identificação de misturas, além de possibilitar o estudo do comportamento de cristalinidade dos polímeros. O processo de cristalização não é só de interesse teórico para se entender a morfologia dos polímeros, mas também de grande importância em operações práticas na fabricação de plásticos, tais como nos processos de extrusão e de fiação de polímeros fundidos. O processo de cristalização afeta a densidade e a cristalinidade do polímero e, conseqüentemente, suas propriedades mecânicas, térmicas e ópticas [117].

A calorimetria exploratória diferencial foi realizada com o objetivo de determinar as temperaturas de transição vítrea (T_g), fusão cristalina (T_m) e de cristalização no aquecimento (T_{cc}) e resfriamento (T_c), bem como os índices de cristalinidade calculados com os resultados dos aquecimentos. As análises foram realizadas em um equipamento DSC 2910 (TA Instrumentes), localizado no LIPHT/ECPM/UdS em uma atmosfera de nitrogênio.

As condições de análise foram:

- 1° aquecimento, de 20°C a 180°C - 200°C (dependendo da amostra e do estudo realizado), com uma taxa de aquecimento de 10°C/min;
- Isoterma de 1 min;
- 1° resfriamento até -50°C ou -80°C (dependendo da amostra), com uma taxa de resfriamento de 10°C/min;
- Isoterma de 1 min;
- 2° aquecimento até 200°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

A T_g , a T_m e o grau de cristalinidade foram obtidos considerando as curvas do 2° aquecimento (para que a história térmica do material não influenciasse os resultados). O cálculo da fração cristalina foi feito a partir da equação 5.1

$$X(\%) = \frac{\Delta H_f}{\phi \Delta H_{f^0}} 100 \quad (5.1)$$

Onde ΔH_f é a entalpia de fusão da amostra, ϕ é a fração mássica do PHBV presente na mistura e ΔH_{f^0} é a entalpia de fusão de um polímero hipoteticamente 100% cristalino. Portanto, faz-se necessário o conhecimento da entalpia de fusão para o PHBV 100% cristalino (ΔH_{f^0}), porém este valor pode variar de acordo com a quantidade de valerato presente no copolímero. Como este valor é desconhecido para parte dos copolímeros usados, para o PHBV lote 109, com 2% em mol de HV foi feita uma aproximação para o valor do PHB 100% cristalino, ou seja $\Delta H_{f^0}=146\text{J/g}$ e, para os outros 2 casos, onde a quantidade de HV é igual ou superior a 10% em mol, utilizou-se a aproximação para 10 mol% HV, onde $\Delta H_{f^0}=109\text{ J/g}$ [76, 118, 119].

5.3.3 Análise Termogravimétrica - TGA

Os ensaios de TGA foram realizados com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica dos materiais preparados, assim como determinar a quantidade de argila presente nos nano-biocompósitos. Os ensaios foram realizados a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, de 30°C a 600°C sob uma atmosfera de N_2 . A temperatura de degradação térmica dos materiais foi obtida a partir do pico da 1ª derivada das curvas de porcentagem (%) de perda de massa por temperatura (DTGA). A quantidade de resíduo das misturas foi estimada pela porcentagem de perda de massa a 600°C .

Foram utilizados dois equipamentos de TGA, um localizado no Laboratório de Polímeros Biodegradáveis/DEMa/UFSCar, modelo Q5 (TA Instruments) ; e outro localizado no LIPHT/ECPM/UdS, modelo Q5000IR (TA Instrumentes).

5.3.4 Difração de Raios X – DRX

As análises de difratométricas possibilitam o estudo da estrutura cristalina dos materiais e, neste trabalho foi utilizada de diferentes formas para a determinação do estado de dispersão da argila na matriz polimérica, assim como para um estudo sobre a cristalinidade do PHBV com a incorporação de diferentes aditivos.

5.3.4.1 Difração de Raios X de Alto Ângulo – WAXS

A técnica de WAXS possibilitou o estudo da estrutura cristalina de diferentes formulações, além de ser muito útil na determinação das alterações sofridas na estrutura cristalina com o tempo de armazenagem. Para tanto as análises de foram realizadas no dia em que os filmes foram obtidos e após 15 dias, no difratometro Simens D5000 (Alemanha), localizado no CRNS/UdS, usando radiação $\text{Cu K}\alpha$ (1,5406Å) em temperatura ambiente e angulo de varredura de $2\theta = 10\text{-}40^\circ$ e taxa de $0,2^\circ/\text{min}$.

Para a determinação da fração cristalina do material polimérico, os espectros de DRX foram analisados utilizando o aplicativo PeakFit do programa OriginPro7. Este aplicativo permite deconvoluir o difratograma de raios X, fazendo com que seja possível determinar o halo amorfo e os halos cristalinos dos polímeros semicristalinos, determinando assim a fração cristalina. A figura 6.28 exemplifica a forma com que as curvas foram deconvoluidas. Os difratogramas deconvoluidos, de todas as análises realizadas, estão relacionadas no apêndice I.

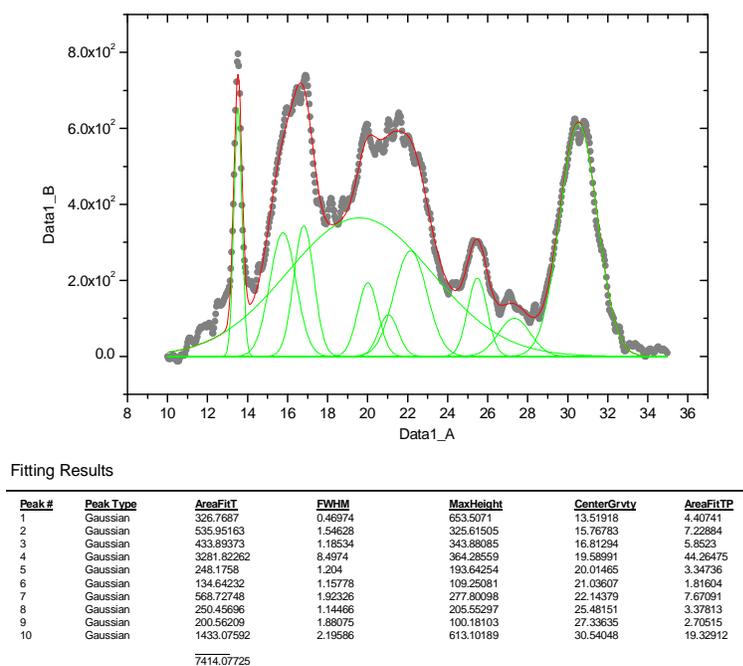


Figura 5.5 Deconvolução do difratograma de raios X para o PHB18V puro.

Calculando-se a área dos halos amorfos (pico mais largo localizado em quase toda a extensão do espectro) e cristalinos, pode-se obter a fração cristalina do material polimérico. Para uma comparação mais precisa entre as frações cristalinas de diferentes materiais fixou-se 10 picos, para a deconvolução, com localizações próximas.

5.3.4.2 Difração de Raios X de Alto Ângulo utilizado em Baixo Ângulo

A técnica de WAXS utilizada em baixo ângulo, permitiu a determinação da separação entre as camadas da argila após a incorporação do polímero, visando identificar o tipo de (nano)compósito formado. Para a determinação do espaçamento interlamelar foi utilizado um difratometro Siemens D5000 (Alemanha), localizado no CRNS/UdS, usando radiação $\text{Cu K}\alpha$ (1,5406Å) em temperatura ambiente e angulo de varredura de $2\theta = 1,5\text{-}10^\circ$ a $0,2^\circ/\text{min}$.

5.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão - TEM

A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para visualizar a dispersão das camadas de argila, seu tamanho e fator de forma, bem como para identificar o tipo de estrutura dos (nano)compósitos. Foram cortadas amostras de aproximadamente 50nm de espessura a -60°C , utilizando o ultramicrometro criogênico Reichert Ultracut FC4 fabricado pela Leica. As amostras foram analisadas no Microscópio Eletrônico de Transmissão Philips CM120, operado com uma tensão de 120kV, localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos - LCE/DEMa/UFSCar.

5.3.6 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X - XPS

O papel de XPS na caracterização de polímeros tornou-se tão importante nos últimos anos que sua utilização é recomendada para uma descrição completa do material analisado. É uma técnica espectroscópica não-destrutiva e a análise das energias de ligação dos níveis de caroço, bem como de suas intensidades, fornece valiosas informações a respeito da composição e da estrutura química das superfícies de macromoléculas. XPS tem a capacidade de detectar pequenas quantidades de material nas superfícies de polímeros. Os polímeros comuns são compostos por um pequeno número de elementos e, assim, apresentam espectros simples: o pico fotoelétrico C 1s e geralmente mais um ou dois picos, tais como O 1s, N 1s, F 1s e Cl 2s, 2p. Aditivos ou contaminantes contêm elementos adicionais: S, P, Si, Al, Na, K, Br, Sn, Cr, Ni, Ti, Zn, Ca, Sb e Ge, e esses elementos, mesmo em concentrações muito baixas, podem ser detectados por XPS, fazendo com que esta técnica seja usada em operações de controle de qualidade ou na solução de problemas que envolvam as propriedades de superfícies [120].

Neste estudo a técnica de XPS foi utilizada para a determinação das alterações sofridas na superfície dos PHAs quando da adição de aditivos como nanocargas e/ou plastificantes.

Para a caracterização utilizando XPS, o equipamento empregado foi um espectrômetro de elétrons, fabricado pela Kratos Analytical, modelo XSAM HS, instalado no CCDM/DEMa/UFSCar. As análises de superfícies por XPS foram feitas empregando-se a radiação $K\alpha$ de magnésio a 1253,6 eV. Os espectros foram obtidos com energia do analisador a 160 eV, para os espectros exploratórios, e 20 eV, para os espectros de alta resolução. A precisão do analisador de elétrons é de 0,1 eV. Como referência de energia de ligação foi usado o valor 284,8 eV para a contribuição ao pico C 1s de carbono associado a C-C e/ou C-H. O ajuste dos picos foi feito usando-se o programa fornecido pelo fabricante do equipamento, com curvas gaussianas, subtração de background pelo método de Shirley e a rotina de mínimos quadrados. Para evitar o carregamento eletrostático durante a análise das amostras isolantes, foi empregado um feixe de elétrons de baixa energia. A pressão na câmara de análise durante as medidas de XPS ficou na faixa de 10^{-9} Torr [120].

5.3.7 Ensaios Mecânicos

Para a determinação da eficiência de incorporação dos aditivos ao PHBV, foram realizadas análises mecânicas. Este estudo buscou comparar as diferenças nas propriedades mecânicas finais dos polímeros, de acordo com diferentes formas de processamento e diferentes formulações. Um estudo com os corpos de prova, antes e depois de submetidos a biodegradação também foi desenvolvido, para avaliar a influência e o grau da biodegradação no biopolímero puro, plastificado, reforçado e, do nano-biocompósito plastificado.

Os ensaios de tração uniaxial foram realizados no LIPHT/ECPM/UdS em um equipamento universal de tração (MTS 2/M) a 25°C com velocidade de 10 mm/min, em corpos de prova moldados por compressão.

As análises de tração uniaxial foram realizadas no NRPP/DEMa/UFSCar em corpos de prova injetados segundo a norma ASTM D638-02a. Os ensaios foram conduzidos em máquina universal de ensaios

Instron modelo 5569, a uma velocidade de travessa de 10 mm/min, sendo que foram analisadas dez amostras para cada composição.

A resistência ao impacto com entalhe foram realizadas no NRPP/DEMa/UFSCar em um equipamento de impacto tipo pêndulo CEAST, modelo RESIL 25 com geometria tipo Izod, de acordo com a ASTM D256-06. Oito amostras foram testadas para cada composição. Os corpos de prova obtidos por moldagem por injeção foram entalhados em uma máquina de entalhe marca CEAST, verificando-se a profundidade do entalhe em um micrômetro apropriado.

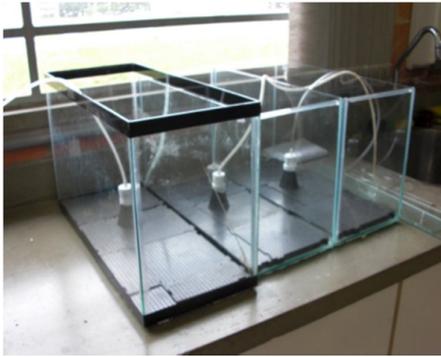
Os ensaios mecânicos, realizados nos corpos de prova injetados, foram realizados no dia da injeção, após 15 dias (acondicionados a temperatura ambiente), após 1 mês de biodegradação e após 3 meses de biodegradação.

5.3.8 Biodegradação

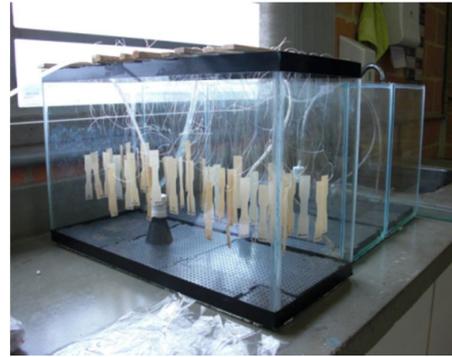
Para confirmar a biodegradação dos biopolímeros estudados e as variações nesta propriedade com a incorporação de aditivos, foram realizados, no Laboratório de Polímeros Biodegradáveis/DEMa /UFSCar de acordo com as normas ASTM D6003 e ASTM G160, ensaios de biodegradação.

Para esta análise foram preparados dispositivos de ensaio de biodegradação (aquários), cada dispositivo com no mínimo 5 amostras para cada uma das formulações estudadas, que foram dispostos como mostra a figura 5.5 e cobertos por um composto orgânico padronizado.

O material orgânico utilizado para a biodegradação é um composto orgânico humificado à base de esterco de aves e materiais orgânicos de origem vegetal, fornecido pela Provaso Indústria e Comércio de Fertilizantes Orgânicos S/S Ltda. Os níveis garantidos são 15% de carbono orgânico, relação C/N em 18/1, 1% de Nitrogênio, 45% de unidade e pH 6.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.6 Etapas da preparação do dispositivo para o ensaio de biodegradação. (a) montagem do aquário, (b) disposição dos corpos de prova amarrados com fibra de poliamida, (c) adição do composto orgânico e (d) dispositivo pronto.

A tabela 5.5 mostra a disposição das amostras que foram processadas no LIPHT/ECPM/UdS, no dispositivo de biodegradação I. Os corpos de prova foram retirados a cada 30 dias, o que possibilitou a análise visual e de perda de massa por mês. A água perdida durante o ensaio, devido à evaporação, foi manualmente repostada semanalmente. E a umidade foi garantida continuamente através de uma bomba de aquário ligada a um kitassato com água, como mostra a figura 5.5(d).

Tabela 5.5 Mapa do dispositivo de biodegradação I.

| Retirada | Amostras | | | | |
|----------|----------|--------|--------|--------|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1mês | P | P10A | P20A | P1N | P3N |
| 1mês | P1N10A | P1N20A | P1N20A | P3N20A | |
| 1mês | P | P10A | P20A | P1N | P3N |
| 1mês | P1N10A | P1N20A | P1N20A | P3N20A | |
| 1mês | P | P10A | P20A | P1N | P3N |
| 1mês | P1N10A | P1N20A | P1N20A | P3N20A | |
| 2meses | P | P10A | P20A | P1N | P3N |
| 2meses | P1N10A | P1N20A | P1N20A | P3N20A | |
| 2meses | P | P10A | P20A | P1N | P3N |
| 2meses | P1N10A | P1N20A | P1N20A | P3N20A | |
| 2meses | P | P10A | P20A | P1N | P3N |
| 2meses | P1N10A | P1N20A | P3N10A | P3N20A | |

5.3.9 Permeabilidade ao oxigênio (O₂)

O estudo da permeabilidade aos gases de materiais utilizados na indústria alimentícia e de embalagens é de suma importância, ainda mais quando se trata de materiais compósitos.

A determinação da capacidade de um gás atravessar um filme fino de determinado material pode apontar alguns problemas associados à interface e interfase de materiais constituídos por diferentes elementos. No caso de nano-compósitos, caso haja boa interação entre as macromoléculas e a superfície das argilas e, caso exista boa dispersão das cargas inorgânicas, o gás terá maior dificuldade de atravessar o material, fazendo com que a permeabilidade seja reduzida nestes materiais. Normalmente nano-compósitos intercalados/esfoliados, apresentam aumento nas propriedades de barreira a gases.

Os ensaios de permeabilidade ao O₂ foram realizados em um equipamento Permatran (Mocon) de acordo com a norma D-3985 ASTM.

Filmes finos prensados (como as amostras de DRX) foram analisados em duplicata. As análises foram realizadas 15 dias após o processamento, buscando assim a completa cristalização secundária dos materiais e a possibilidade de utilização do valor da cristalinidade medido por DRX para a interpretação dos resultados.

Esta célula mede a taxa de transmissão do gás oxigênio através das amostras. Após a introdução das amostras na célula, ocorre a saturação com oxigênio, buscando medir a taxa de transmissão de O₂ em um regime estacionário. Este equipamento mede a quantidade do gás O₂ calculando a quantidade de elétrons que ultrapassam a barreira polimérica. Desta forma, o equipamento fornece a taxa de transmissão do gás e em função da área e da espessura e a permeabilidade é calculada.

As análises foram realizadas a 23°C, com pressão de 760 mmHg, com umidade em 0% e concentração do gás permeante em 100%. Os resultados da taxa de transmissão são expressos em cm³(O₂)/m²dia, e a permeabilidade é da em cm³(O₂)cm/m²dia.

5.4 Fluxograma da metodologia aplicada

Devido ao grande número de técnicas de caracterização utilizadas, o fluxograma representado na figura 5.7 indica os processamentos utilizados para obter as amostras (corpos de prova) utilizadas em cada equipamento de análise. Pode-se notar que em vários casos foram utilizadas duas técnicas de processamento para a mesma análise, nestes casos os resultados foram posteriormente comparados.

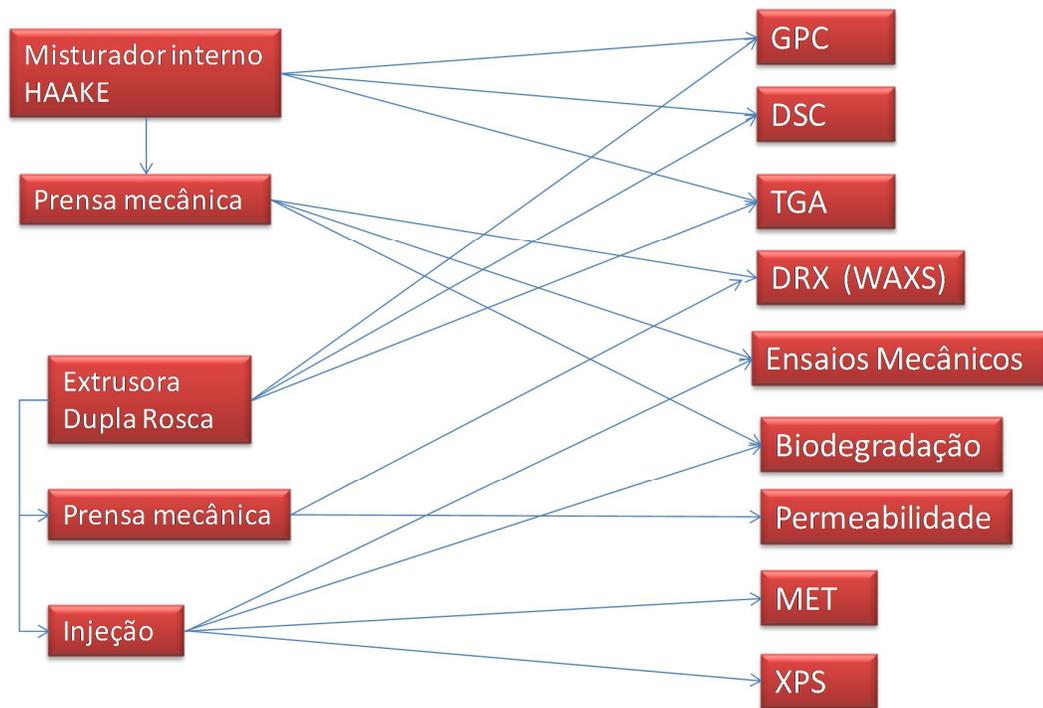


Figura 5.7 Fluxograma do desenvolvimento do trabalho.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Etapa inicial

Para o processamento de nano-biocompósitos de PHAs, existem dois principais problemas envolvidos: a estreita faixa de processabilidade, onde a temperatura de início da degradação térmica é muito próxima a temperatura de fusão destes polímeros, e a necessidade de alto cisalhamento inicial, para melhor dispersão da nanocarga na matriz polimérica.

Neste trabalho, visando diminuir a degradação térmica dos PHBV, foi adicionado ao nano-biocompósito o plastificante ATBC, porém a ação plastificante deste material pode levar a uma redução da viscosidade do polímero, diminuindo assim o cisalhamento inicial no misturador interno termocinético, o que pode ser prejudicial à dispersão e distribuição da carga inorgânica. Portanto, devem-se buscar as melhores condições de processamento e a formulação mais adequada, para que se consiga produzir nano-compósitos biodegradáveis, com boas propriedades térmicas, mecânicas e de barreira.

Análises iniciais foram realizadas com 3 diferentes tipos de PHBV, variando a % em mol de HV: PHB2V, PHB10V e PHB18V. A tabela 6.1 mostra os resultados de GPC e DSC para os PHBVs antes de serem processados.

Os valores da temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão cristalina (T_m), entalpia de fusão (ΔH_f) e fração cristalina (X) foram obtidos em análises de DSC, no segundo aquecimento, a $10^\circ\text{C}/\text{min}$, após um aquecimento a 200°C e um subsequente resfriamento até -50°C com a mesma taxa. Este procedimento foi utilizado para que a história térmica do material não influenciasse nos resultados. Os valores de massa molar numérica média (\overline{M}_n), de massa molar ponderal média (\overline{M}_w) e de polidispersividade (PD) foram obtidos nas análises de GPC.

Tabela 6.1 Propriedades do PHBV com diferentes teores de HV.

| Nome | Tg (°C) | Tm (°C) | ΔH_f (J/g) | X(%) | \overline{M}_n | \overline{M}_w | PD |
|---------------|---------|---------|--------------------|-----------------|-----------------------|-----------------------|------|
| PHB2V | 2 | 171 | 77 | 53 ^a | 1,19 x10 ⁵ | 3,25x10 ⁵ | 2,70 |
| PHB10V | 1 | 146 162 | 61 | 56 ^b | 1,08 x10 ⁵ | 2,82x10 ⁵ | 2,63 |
| PHB18V | 0 | 142 161 | 38 | 34 ^b | 1,42 x10 ⁵ | 3,70 x10 ⁵ | 2,61 |

^a $\Delta H_f^0 = 146$ J/g [118,119]

^b $\Delta H_f^0 = 109$ J/g [118,119]

Os resultados de DSC mostraram, para o PHBV com teores elevados (a cima de 2% em mol), dois picos de fusão cristalina. Este comportamento vem sendo bastante estudado [83-87] e existem diferentes teorias que tentam explicá-lo. No capítulo seguinte, sobre a cristalinidade dos PHAs, este tema será mais bem discutido. As possibilidades para a existência destes picos duplos de fusão estão associadas à fusão, re-cristalização e re-fusão durante o aquecimento (teoria mais aceita); ou à presença de diferentes formas cristalinas (polimorfismo); ou a diferentes morfologias; ou diferentes massas molares; ou à reorganização ou relaxação da fase amorfa.

6.1.1 Parâmetros do processamento no misturador interno termocinético - Haake

Inicialmente, buscou-se determinar os parâmetros do misturador interno termocinético do tipo Haake, visando minimizar a degradação térmica ocorrida durante o processamento do biopolímero. Para esta fase do trabalho, escolheu-se o PHBV com maior teor de HV (18% em mol), por apresentar menor temperatura de fusão e maior massa molar (\overline{M}_n e \overline{M}_w). Para um estudo da degradação térmica sofrida pelo PHB18V durante o processamento no misturador interno termocinético, o PHB18V foi inicialmente processado a 100 rpm e 155°C. As amostras destes materiais após 5, 7,5, 10 e 15 min de mistura foram analisadas. A tabela 6.2 mostra o resultado de GPC e DSC para o mesmo polímero com diferentes tempos de residência.

Tabela 6.2 Propriedades do PHB18V com diferentes tempos de processamento.

| Nome | t Haake (min) | Tg (°C) | Tm (°C) | | ΔH_f (J/g) | X(%) | \overline{M}_n | \overline{M}_w | PD |
|-------------|---------------|---------|---------|-----|--------------------|------|--------------------|--------------------|------|
| P5 | 5 min | 0 | 140 | 161 | 46 | 42 | $1,28 \times 10^5$ | $2,92 \times 10^5$ | 2,27 |
| P7,5 | 7,5 min | 0 | 138 | 161 | 45 | 41 | $1,16 \times 10^5$ | $2,54 \times 10^5$ | 2,20 |
| P10 | 10 min | -1 | 138 | 160 | 49 | 45 | $1,03 \times 10^5$ | $2,17 \times 10^5$ | 2,11 |
| P15 | 15 min | - | - | - | - | - | $9,53 \times 10^4$ | $2,25 \times 10^5$ | 2,36 |

* $\Delta H_f^0 = 109$ J/g [118,119]

O mesmo foi feito para o PHBV com a adição de 20% de plastificante (ATBC), porém neste caso foi possível reduzir a temperatura de processamento para 150°C. Os materiais foram misturados manualmente antes de adicionados ao misturador interno termocinético. A tabela 6.3 mostra os resultados obtidos para o PHBV plastificado.

Tabela 6.3 Propriedades do PHBV plastificado com a adição de 20% de ATBC.

| Nome | t Haake(min) | Tg (°C) | Tm (°C) | | ΔH_f (J/g) | X (%) | \overline{M}_n | \overline{M}_w | PD |
|----------------|--------------|---------|---------|-----|--------------------|-------|--------------------|--------------------|------|
| P20A5 | 5 | -22 | 130 | 155 | 34 | 43 | $1,79 \times 10^5$ | $4,02 \times 10^5$ | 2,36 |
| P20A7,5 | 7,5 | -22 | 129 | 155 | 34 | 43 | $1,61 \times 10^5$ | $3,72 \times 10^5$ | 2,31 |
| P20A10 | 10 | -22 | 129 | 154 | 35 | 44 | $1,32 \times 10^5$ | $3,00 \times 10^5$ | 2,27 |
| P20A15 | 15 | - | - | - | - | - | $1,35 \times 10^5$ | $3,27 \times 10^5$ | 2,42 |

* $\Delta H_f^0 = 109$ J/g [118,119]

Esta caracterização inicial esta de acordo com a literatura, onde a presença de hidroxivalerato reduz as temperaturas de transição vítrea e de fusão (Tg e Tm); O ATBC age como plastificante, reduzindo a Tg e a Tm; Devido à possibilidade de redução da temperatura de processamento e da menor viscosidade do polímero com a adição do plastificante, a degradação termo-mecânica foi minimizada durante o processamento (menor redução dos massas molares, como pode ser observada na figura 6.1), com a incorporação de ATBC.

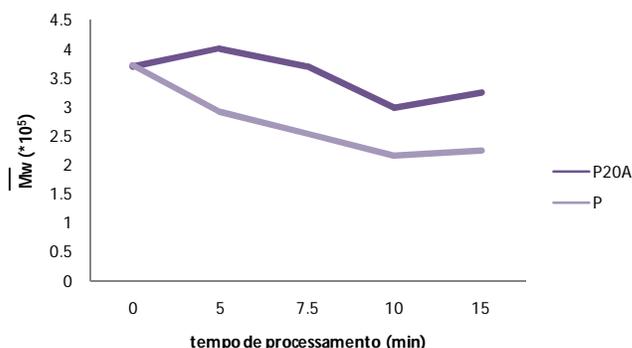


Figura 6.1 Valores da variação da massa molar ponderal média, para o PHB18V puro (P) e para o PHB18V com 20% em massa de ATBC (P20A), com o tempo de processamento.

O comportamento de cristalização e a influência da quantidade de HV e de ATBC neste processo serão discutidos posteriormente.

Para a determinação da temperatura de processamento, tentou-se processar o PHBV a 150°C, porém, apesar deste fundir-se, o que se observou foi uma menor homogeneidade do fundido após 10 min de mistura e com velocidade de 100 rpm. A redução da temperatura associada ao aumento no tempo de processamento não resultou em um material mais homogêneo. E o aumento do tempo de processamento, mantendo a mesma temperatura, não resultou em grande degradação, porém não alterou o resultado final.

Portanto, inicialmente, o que foi julgado mais adequado foi o processamento do PHBV puro e do PHBV com montimorilonita a 155°C e com a adição de plastificante, esta temperatura foi reduzida para 150°C.

6.1.2 Comparação entre diferentes formas de incorporação da nanocarga no misturador interno termocinético

Uma vez definidos o tempo e a temperatura de processamento, buscou-se determinar a melhor forma de incorporação. Seis diferentes formas foram testadas e estão descritas na tabela 6.4. Em todos os casos as amostras foram secas em estufa a vácuo, a 80°C durante 12 horas.

Tabela 6.4 Descrição das diferentes formas de incorporação de 3% em massa de C30B e 20% em massa de ATBC ao PHB18V.

| Mistura | Antes do Haake | Ordem de introdução no Haake |
|------------------|---|-------------------------------------|
| PNA | 1. PHBV, C30B, ATBC manualmente. | 1. Todos os materiais juntos |
| P(NA) | 1. ATBC e C30B minishaker por 10 min 2. PHBV manualmente | 1. Todos os materiais juntos |
| (PN)A | 1. PHBV e C30B manualmente | 1. PHBV + C30B 2. ATBC |
| (PA)N | 1. PHBV e ATBC manualmente | 1. PHBV + ATBC 2. C30B |
| (P)(N)(A) | | 1. PHBV 2. C30B 3. ATBC |
| (P)(A)(N) | | 1. PHBV 2. ATBC 3. C30B |

Estes materiais foram caracterizados por difração de raios X, para determinar se a ordem e a forma de incorporação influenciam o estado final de intercalação e/ou esfoliação da argila na matriz polimérica. Para comparação, a nanocarga e o plastificante foram misturados manualmente e a mistura (NA) foi analisada nas mesmas condições por WAXS. Os difratogramas obtidos por WAXS estão representados na figura 6.2.

Apenas a amostra onde cada material foi adicionado separadamente ao Haake não foi analisada, pois não ocorreu a mistura. Ao adicionar o plastificante, este não se misturou ao polímero carregado fundido.

A tabela 6.5 mostra os valores da distância interlamelar, obtido a partir das análises de DRX (figura 6.2) para as diferentes formas de incorporação no misturador interno termocinético, como descrito na tabela 6.4.

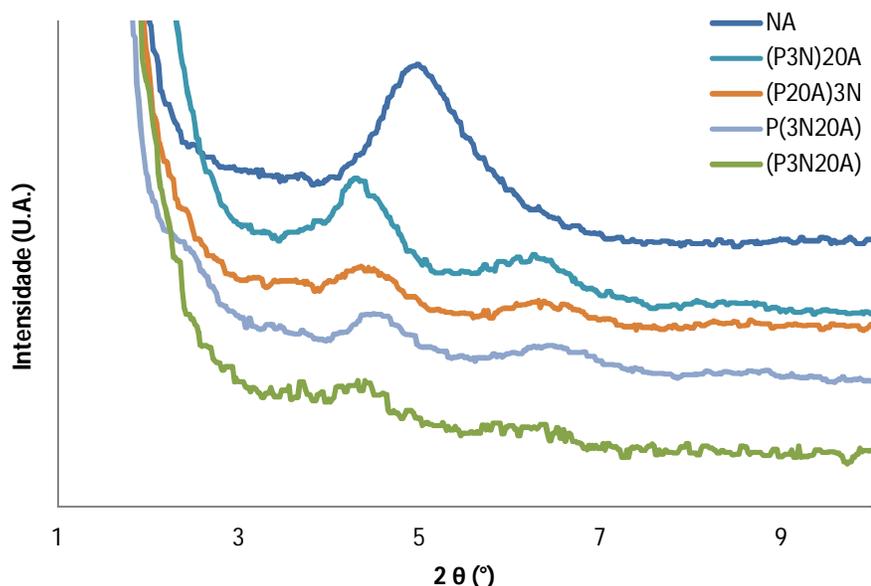


Figura 6.2 Difrátogramas de WAXS (baixo ângulo) para as diferentes formas de incorporação do PHB18V (P), argila (N) e do plastificante (A). Os parênteses () indicam que os materiais foram misturados antes de inseridos no misturador interno termocinético

Tabela 6.5 Valores de 2θ e das distâncias interlamelares para as diferentes formas de incorporação.

| Ordem de Adição | 2θ (°) | d_{001} (Å) |
|-----------------|---------------|---------------|
| NA | 4,9 | 18,0 |
| P(NA) | 4,5 | 19,7 |
| (PA)N | 4,4 | 20,1 |
| (PN)A | 4,4 | 20,2 |
| (PNA) | 4,3 | 20,6 |

Estes resultados mostram que a forma de incorporação gera uma pequena variação no estado final de dispersão da argila presente. Podemos notar que em todos os casos ocorreu um aumento da distância interlamelar, indicando que as macromoléculas poderiam estar intercaladas com as lamelas da argila. Quando a argila e o plastificante são misturados antes de serem incorporados ao polímero no Haake ((PA)N), ocorre a menor intercalação e, quando os 3 componentes são misturados manualmente antes de serem

adicionados ((PNA)), ocorre o maior espaçamento entre as lamelas da argila, indicando um maior intercalamento/esfoliamento.

Após esta etapa do desenvolvimento, chegou-se a conclusão de que para a obtenção de nano-biocompósitos intercalados/esfoliados via intercalação no fundido, os parâmetros do processamento otimizados em um misturador interno termocinético, são: velocidade de 100 rpm, temperatura de 150°C e 155°C (para as misturas com plastificante e sem, respectivamente), 10 min de processamento e os constituintes devem ser adicionados, já misturados manualmente, ao Haake.

6.1.3 Determinação da formulação

Para a determinação do lote de PHBV empregado, foram analisados fatores de processamento, propriedades térmicas e mecânicas, reprodutibilidade dos resultados, biodegradabilidade e estado de dispersão das argilas lamelares na matriz polimérica.

A tabela 6.6 mostra os materiais que foram processados. Estes produtos foram então prensados e submetidos a ensaios de tração, GPC, DSC, TGA, DRX e biodegradação.

A análise do primeiro pico do difratograma para os nano-biocompósitos (observados na figura 6.3) nos mostra que em todos os casos ocorre um deslocamento para a esquerda quando comparado ao pico da C30B pura ($2\theta=5$), o que indica um possível intercalamento/esfoliamento. Portanto, para a determinação do lote de PHBV, os resultados da difração de raios X não são conclusivos.

Tabela 6.6 Composição dos materiais processados para a determinação do lote de PHBV a ser utilizado.

| Amostra | Nanocarga | | Plastificante | |
|-------------|-------------------|----------------|---------------|----------------|
| | Tipo | Quantidade (%) | Tipo | Quantidade (%) |
| PHB18V | - | - | - | - |
| PHB18V3N | C30B [®] | 3 | - | - |
| PHB18V20A | - | - | ATBC | 20 |
| PHB18V10A | - | - | ATBC | 10 |
| PHB18V3N20A | C30B [®] | 3 | ATBC | 20 |
| PHB18V3N10A | C30B [®] | 3 | ATBC | 10 |
| PHB10V | - | - | - | - |
| PHB10V3N | C30B [®] | 3 | - | - |
| PHB10V10A | - | - | ATBC | 10 |
| PHB10V3N10A | C30B [®] | 3 | ATBC | 10 |
| PHB2V | - | - | - | - |
| PHB2V3N | C30B [®] | 3 | - | - |
| PHB2V10A | - | - | ATBC | 10 |
| PHB2V3N10A | C30B [®] | 3 | ATBC | 10 |

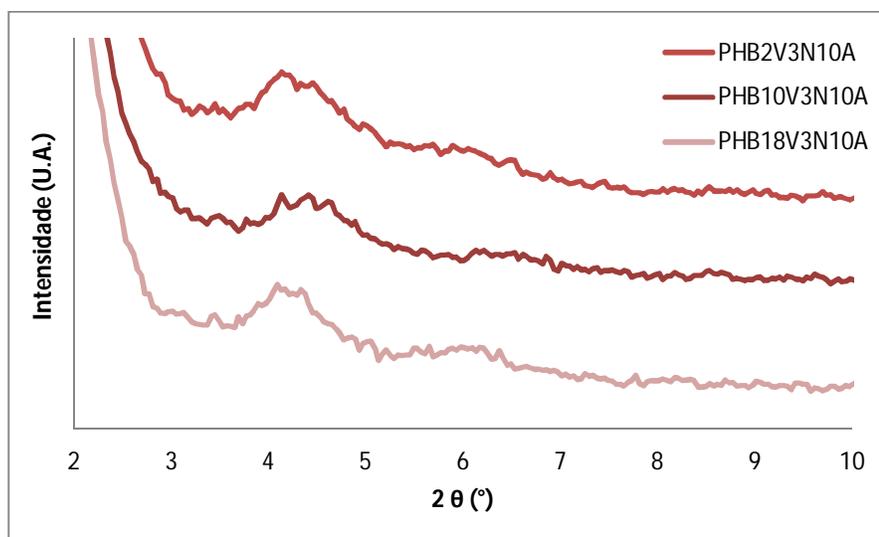


Figura 6.3 Espectros de WAXS para nano-biocompósitos plastificados com 3 e 10% em massa de C30B e ATBC, respectivamente. Comparação entre PHB2V, PHB10V e PHB18V.

A tabela 6.7 mostra a máxima temperatura e torque final obtidos no Haake e o \overline{M}_n , \overline{M}_w e a PD, obtidos por GPC.

Tabela 6.7 Parâmetros medidos no Haake e resultados do GPC.

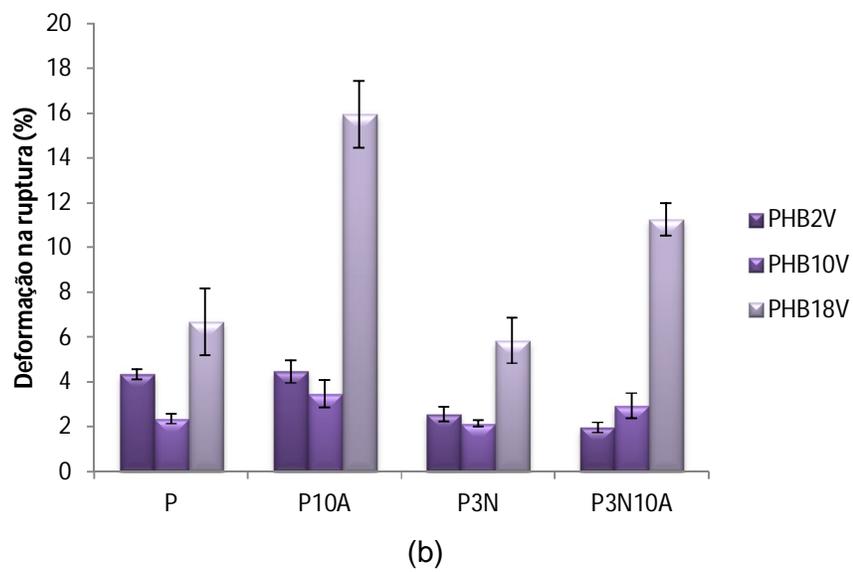
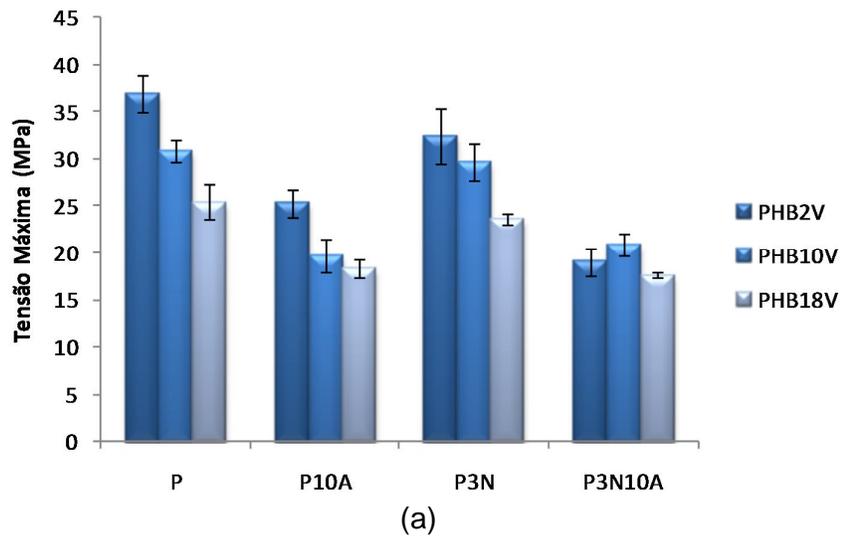
| Amostra | Tmax (°C) | Torque Final (Nm) | $\overline{M}_n \times 10^5$ | $\overline{M}_w \times 10^5$ | PD |
|-----------|-----------|-------------------|------------------------------|------------------------------|------|
| PHB18V | - | - | 1,42 | 3,70 | 2,61 |
| PHB18V | 179 | 5,20 | 1,01 | 2,38 | 2,35 |
| P3N | 170 | 3,52 | - | - | - |
| P20A | 166 | 5,06 | 2,52 | 4,25 | 1,70 |
| P10A | 160 | 6,23 | 1,82 | 3,84 | 2,10 |
| P3N20A | 163 | 2,96 | - | - | - |
| P3N10A | 166 | 3,63 | - | - | - |
| PHB10V | - | - | 1,08 | 2,82 | 2,63 |
| PHB10V | 168 | 4,03 | 0,77 | 2,03 | 2,6 |
| PHB10V3N | 162 | 2,50 | - | - | - |
| PHB10V 10 | 161 | 3,12 | 0,73 | 1,25 | 1,70 |
| PHB10V NA | 160 | 2,04 | - | - | - |
| PHB2V | - | - | 1,19 | 3,25 | 2,72 |
| PHB2V | 173 | 5,98 | 0,89 | 1,79 | 2,01 |
| PHB2V3N | 167 | 4,24 | - | - | - |
| PHB2V10A | 166 | 5,15 | 0,93 | 1,67 | 1,80 |
| PHB2VNA | 163 | 3,72 | - | - | - |

Estes resultados mostram que a massa molar ponderal média (\overline{M}_w) para o PHB18V com plastificante, é maior do que para o polímero puro, enquanto esta medida é reduzida para os outros lotes de PHBV, mostrando que o plastificante tem maior ação na redução da degradação térmica no PHBV com maior teor de HV.

As propriedades mecânicas para os diferentes lotes estão representados nos gráficos de barras da figura 6.4.

Estes resultados mostram que o incremento no teor de HV produz materiais mais dúcteis, com maior capacidade de deformação antes da ruptura. O PHB18V também foi o material que proporcionou maior aumento na deformação antes da ruptura com a incorporação de plastificante.

Devido à maior ductilidade do PHBV com maior teor de HV e sua maior suscetibilidade aos aditivos, selecionou-se o PHB18V para dar continuidade ao trabalho.



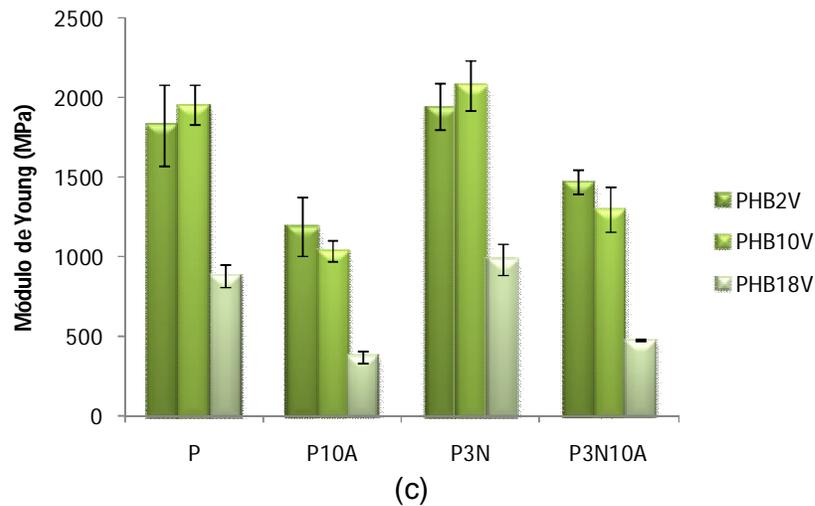


Figura 6.4 Gráficos de barra para diferentes formulações: copolímero puro (P), plastificado (P10A), reforçado (P3N) e com ambos aditivos (P3N10A), relacionando os diferentes lotes de PHBV, PHB2V, PHB10V e PHB18V e suas propriedades mecânicas (a) tensão máxima, (b) deformação na ruptura e (c) módulo de Young.

6.1.4 Otimização da formulação

Nas etapas anteriores do trabalho, foram utilizadas as quantidades de 3% em massa de C30B referentes à matriz polimérica e 10% a 20% em massa de ATBC, referentes à quantidade de polímero. Estes valores foram baseados na bibliografia. Nesta etapa variou-se a quantidade de nanocarga de 0 a 10% e a quantidade de plastificante de 0 a 20% em massa, para a determinação da formulação mais adequada.

6.1.4.1 Determinação da fração mássica de plastificante ATBC

A tabela 6.8 mostra os parâmetros obtidos no Haake e os resultados do DSC e GPC, para as amostras de PHB18V com diferentes teores de plastificante.

Tabela 6.8 Parâmetros medidos no Haake e resultados do GPC e DSC.

| Amostra | Tmax °C | Torque Final Nm | Tg °C | Tm °C | ΔH_f (J/g) | X (%) | \overline{M}_n x 10 ⁵ | \overline{M}_w | PD |
|---------------|------------|--------------------|----------|----------|-----------------------|----------|---------------------------------------|------------------|------|
| PHB18V | 179 | 5,20 | -01 | 147/161 | 53,4 | 49 | 1,01 | 2,38 | 2.35 |
| P10A | 160 | 6,23 | -15 | 156/159 | 49,5 | 55 | 1,82 | 3,84 | 2,1 |
| P20A | 166 | 5,06 | - | 141/156 | 38,7 | 48 | 2,52 | 4,25 | 1,7 |

* $\Delta H_f^0 = 109 \text{ J/g}$ [118,119]

Neste trabalho a degradação termo-mecânica dos biopolímeros quando processados pode ser determinada de duas formas distintas e muitas vezes complementares, sendo elas, a reômetria de torque (misturador interno termocinético) e cromatografia por permeação em gel (GPC). Porém neste caso, a utilização dos resultados obtidos no misturador interno termocinético não nos permite uma comparação da degradação entre as diferentes formulações, já que esta análise é feita de acordo com a redução no torque, que esta associada à redução na viscosidade. Como a incorporação de plastificantes tende a reduzir a viscosidade polimérica, a interpretação de que os materiais com menor viscosidade final seriam os mais degradados é errônea e as análises de GPC comprovam isso. As análises das massas molares nos mostram que existe uma direta relação entre a quantidade de plastificante e a redução na degradação (maior massa molar), ou seja, a incorporação de plastificante reduz a termo-degradação, tanto com 10% como com 20% em massa, sendo o maior valor responsável pela menor degradação. Estes resultados nos mostram que um dos principais problemas associados à processabilidade dos PHAs pode ser reduzido com a incorporação de ATBC.

Para uma análise da degradação térmica destas formulações, foram realizadas análises termogravimétricas, que possibilitam a determinação das temperaturas associadas ao começo e fim da degradação, assim como a temperatura de máxima taxa de degradação, que pode ser obtida através da derivada da curva de variação da massa em função da temperatura, como mostra a figura 6.5. Para uma padronização e melhor comparação dos resultados, optou-se por trabalhar com as temperaturas referentes a 80% e 20% da massa inicial, indicados por $T_{80\%}$ e $T_{20\%}$ respectivamente. As

temperaturas iniciais ($T_{80\%}$), finais ($T_{20\%}$) e de máxima taxa de degradação serão analisadas para o estudo da estabilidade térmica dos materiais.

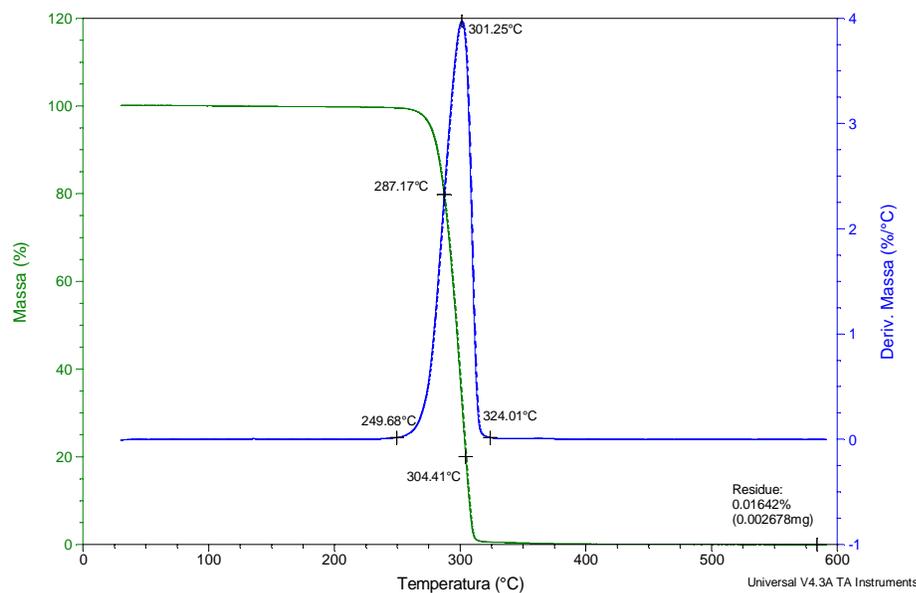
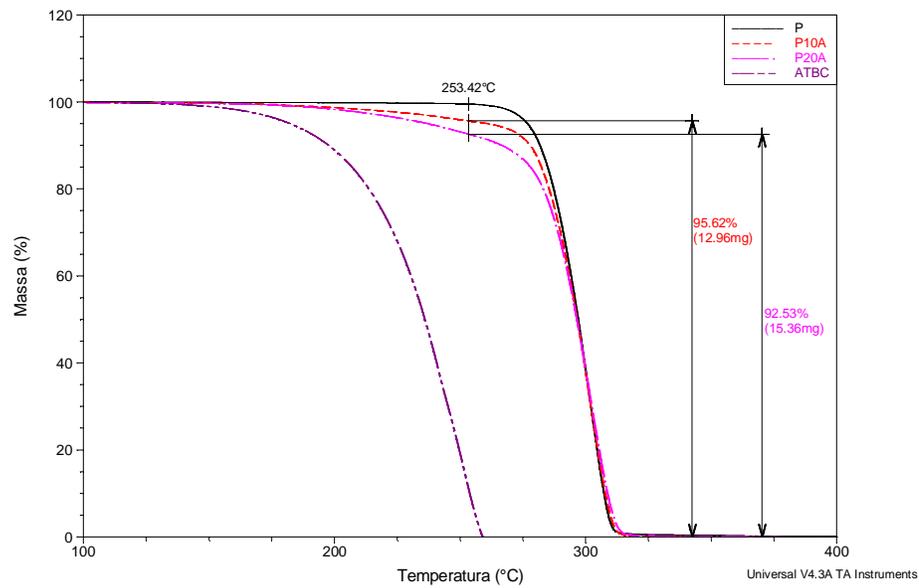


Figura 6.5 Gráfico de TGA para o PHB18V, indicando as temperaturas de início e fim da degradação e a temperatura de máxima degradação.

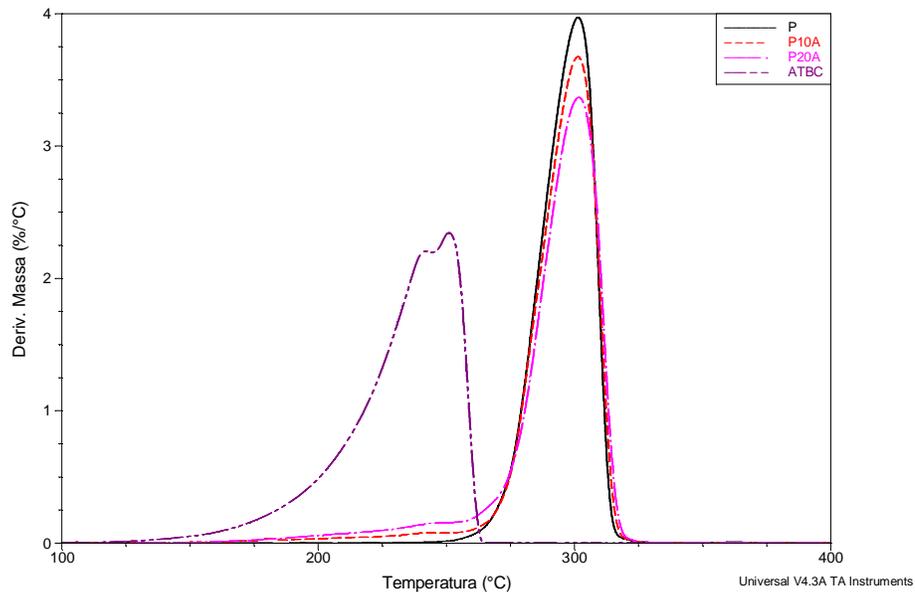
Os resultados das análises termograviméticas para as diferentes formulações estão representados nos gráficos da figura 6.6.

De acordo com Torre [111, 119], se a degradação de cada componente da mistura é independente, a perda de massa obtida por TGA é dada pela equação 6.3, onde W é a fração de massa residual da mistura. W_a e W_{PHBV} são as frações de massa residuais do aditivo (neste caso plastificante e/ou argila) e do polímero puro, respectivamente, e x_a e x_{PHBV} são as frações mássicas do aditivo e do PHBV, respectivamente.

$$W = W_a x_a + W_{\text{PHBV}} x_{\text{PHBV}} \quad (6.3)$$



(a)



(b)

Figura 6.6 Resultados de (a) TGA e (b) DTG para o plastificante (ATBC), o PHB18V puro (P) e plastificado, com diferentes frações mássicas de ATBC: 10% (P10A) e 20% (P20A).

A partir da equação 6.3 é possível calcular a curva esperada para a degradação térmica a partir das curvas dos componentes separadamente. A

curva calculada e a obtida experimentalmente para o PHB18V com 10% de ATBC estão representadas na figura 6.7 e os resultados na tabela 6.9. Podemos notar que existe uma considerável diferença entre as curvas superpostas. Isto indica que a termo-degradação do PHBV e do plastificante são interdependentes, ou seja, existe uma forte interação entre o polímero e plastificante, o que se reflete nas propriedades térmicas destes materiais.

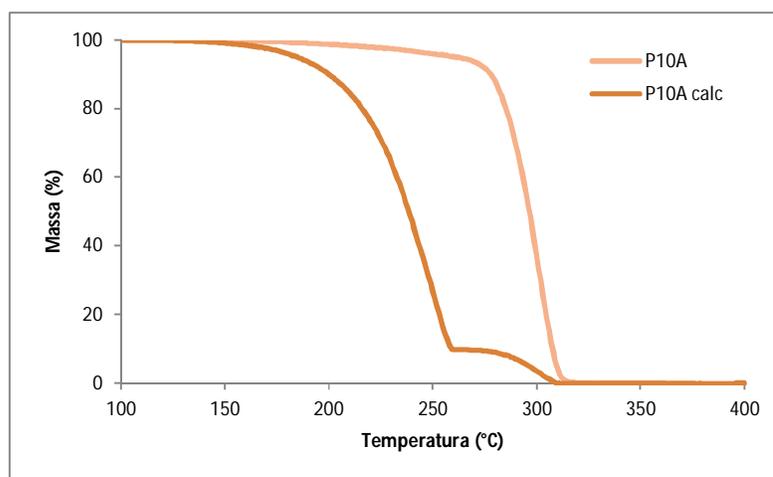


Figura 6.7 Curvas de perda de massa em função da temperatura, para o P10A, obtido experimentalmente (P10A) e calculado (P10A calc).

Tabela 6.9 Resultados dos ensaios de TGA para formulações com diferentes teores de plastificante e valores calculados de acordo com a equação 6.3.

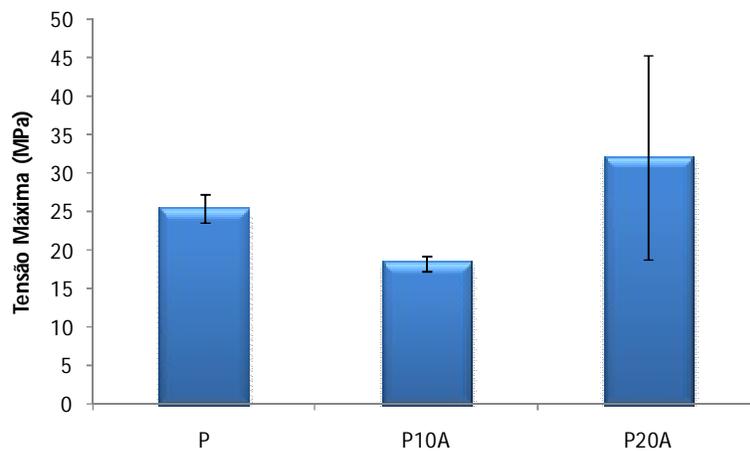
| Amostra | $T_{80\%}$ | $T_{m\acute{a}x}$ | $T_{20\%}$ |
|-----------------|------------|-------------------|------------|
| P | 287 | 301 | 305 |
| P10A | 286 | 301 | 305 |
| P20A | 283 | 302 | 305 |
| P10Acalc | 215 | 252 | 253 |
| P20Acalc | 218 | 253 | 258 |

Os resultados de TGA mostram que a adição de plastificante fez com que a degradação térmica se iniciasse em temperaturas inferiores às do PHB18V puro, o que provavelmente esta associada ao plastificante, que apresenta $T_{m\acute{a}x}$ a 250°C. Analisando-se a curva de TGA representada na figura

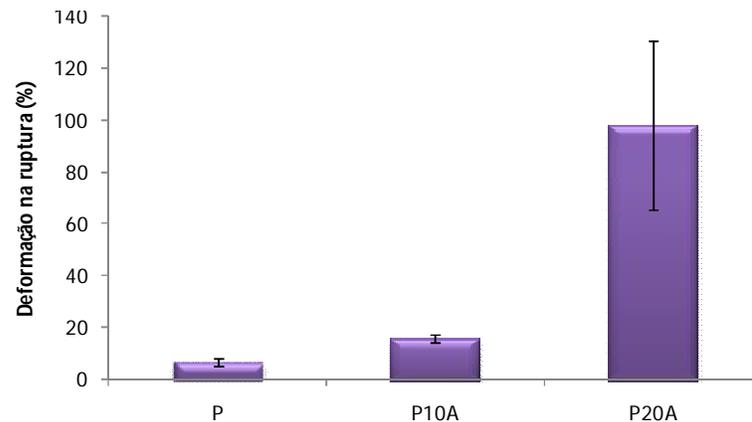
6.8, pode-se notar que até a temperatura de início da degradação do PHBV (aproximadamente 255°C) cerca de 5% em massa foi perdido no caso da formulação com 10% de ATBC e 8% para a formulação com 20% de ATBC. O que indica que esta perda de massa inicial está diretamente associada à quantidade de plastificante. Pode-se notar também que a degradação se dá em uma única etapa e parte do plastificante não é eliminado no início da degradação, o que novamente indica uma boa interação entre plastificante e polímero. Tanto a temperatura de máxima taxa de degradação, quanto a temperatura final não são alteradas com a incorporação de plastificantes, mostrando que a estabilidade térmica do PHBV permanece a mesma com a presença do plastificante ATBC.

Este ensaio é bastante útil para o estudo da degradação térmica dos PHAs, porém os resultados obtidos para diferentes teores de plastificante não apresentam grandes diferenças, fazendo com que a escolha do teor de plastificante no composto, seja determinada por outros fatores.

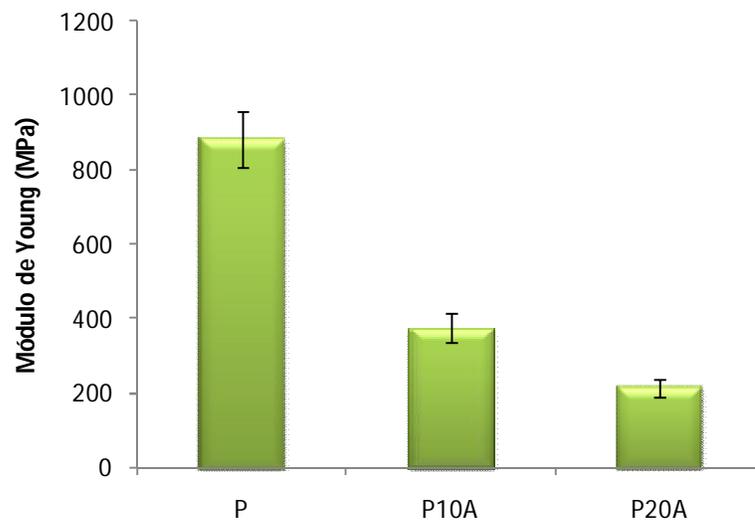
A figura 6.8 mostra uma comparação entre as propriedades mecânicas para o PHB18V com diferentes quantidades de plastificante (ATBC).



(a)



(b)



(c)

Figura 6.8 Propriedades mecânicas (a) Tensão Máxima, (b) Deformação na Ruptura e (c) Módulo de Young, para o PHB18V plastificado com diferentes quantidades de ATBC.

Como se pode notar (figura 6.8), o erro observado para materiais com 20% em massa de plastificante foi muito elevado, provavelmente devido à migração e/ou má dispersão do plastificante nessas concentrações.

Como a incorporação de 10% em massa de ATBC já foi suficiente para uma considerável redução na temperatura de fusão aliada a um aumento da deformação na ruptura, sem grande comprometimento do módulo de Young, julgou-se mais apropriado a utilização de 10% em massa de ATBC.

6.1.4.2 Determinação da fração mássica de nanocarga

Para a determinação da quantidade de nanocarga, diferentes quantidades da argila C30B foram incorporadas ao PHB18V por intercalação no fundido, de acordo com os procedimentos descritos anteriormente para o misturador interno termocinético Haake. A tabela 6.10 mostra os parâmetros obtidos no Haake e os resultados do DSC, para estas amostras.

Tabela 6.10 Parâmetros medidos no Haake e resultados do DSC.

| Amostra | Tmax °C | Torque Final Nm | Tg °C | Tm °C | ΔHf J/g | X (%) |
|--------------|------------|--------------------|----------|----------|------------|----------|
| P | 179 | 5,20 | -1 | 147/161 | 53,4 | 49 |
| P1N | 169 | 4,44 | -2 | 141/160 | 52,6 | 48 |
| P3N | 170 | 3,52 | -4 | 147/160 | 54,5 | 52 |
| P5N | 162 | 2,56 | - | 150/160 | 48,2 | 44 |
| P10N* | 166 | 1,43 | -2 | 127/152 | 41,8 | 42 |

*primeiro aquecimento até 200°C na análise de DSC.

Devido à impossibilidade de utilização da técnica de GPC para a determinação da massa molar dos materiais após a incorporação da nanocarga, a análise de possíveis degradações termo-mecânicas foi feita analisando-se apenas a variação do torque final apresentado pelas diferentes amostras, após 10 min de processamento em misturador interno termocinético sobre as mesmas condições (T=155°C e 100rpm).

Em um misturador interno termocinético, após a fusão, ocorre a homogeneização do polímero ou da mistura e com isso, o torque tende a se estabilizar. Teoricamente essa seria a resistência ao fluxo (ou viscosidade) de trabalho do material, ou seja, o ponto no qual ele deveria ser extrudado ou injetado. Quando, após a fusão do material, ocorre a redução do torque, isto pode estar associada à degradação polimérica, uma vez que no caso deste misturador interno termocinético, é possível correlacionar o torque à viscosidade aproximada da massa polimérica através da equação 6.1.

$$\eta = k T/N \quad (6.1)$$

Onde η é a viscosidade, T é o torque (em Nm), N é a velocidade dos rotores (em rpm) e k é uma constante geométrica que, se assumirmos que a geometria dentro da câmara do misturador pode ser aproximada para uma geometria de cilindros concêntricos, esta constante é 541[117].

A viscosidade (η) de polímeros fundidos pode ser relacionada empiricamente com a massa molar (M) através da equação 6.2, onde K e a são constantes.

$$\eta = K M^a \quad (6.2)$$

Sendo assim, podemos admitir que a redução no torque dos polímeros fundidos, em um reômetro de torque, pode estar diretamente relacionada à degradação [122].

A figura 6.9 mostra as curvas de torque *versus* tempo para o PHBV puro e com diferentes teores de C30B.

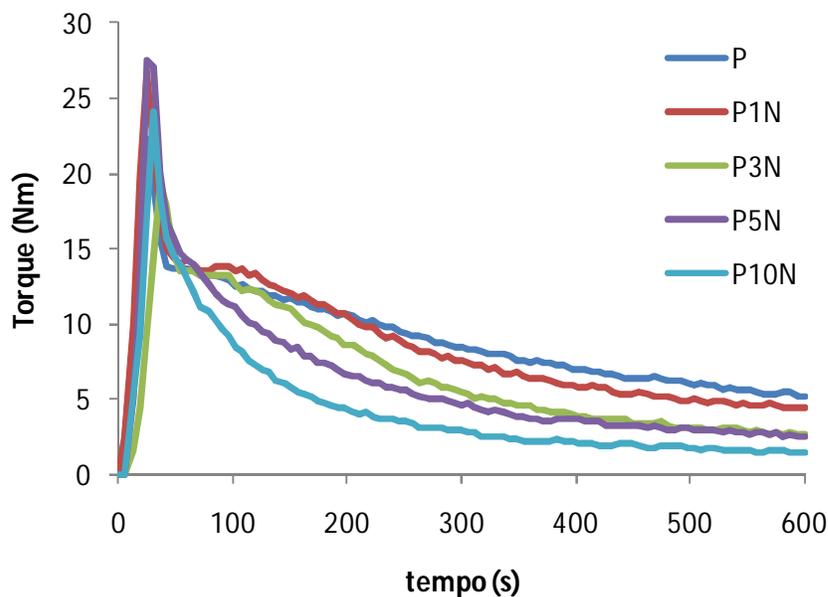
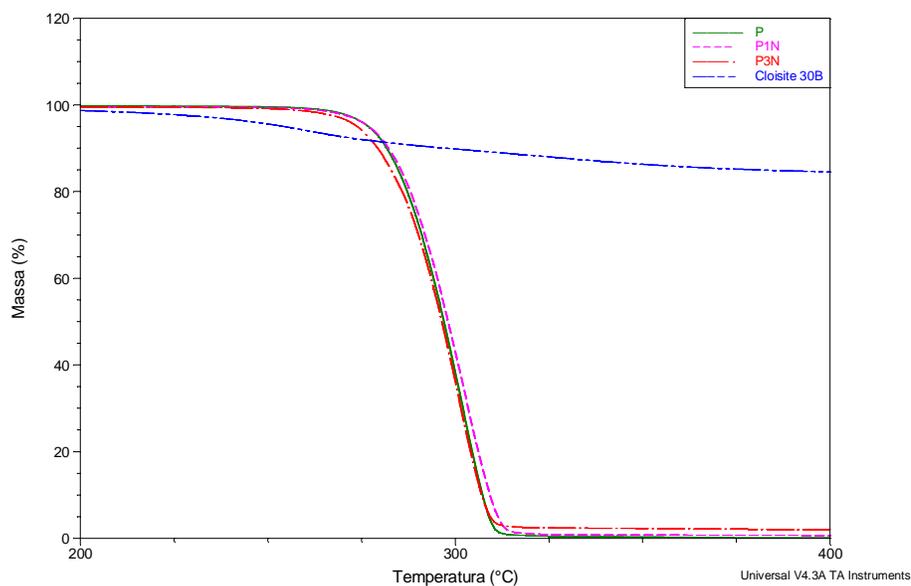


Figura 6.9 Gráficos obtidos no misturador interno termocinético Haake para o PHB18V puro (P) e com a incorporação de 1% (P1N), 3% (P3N), 5% (P5N) e 10% (P10N) em massa de C30B.

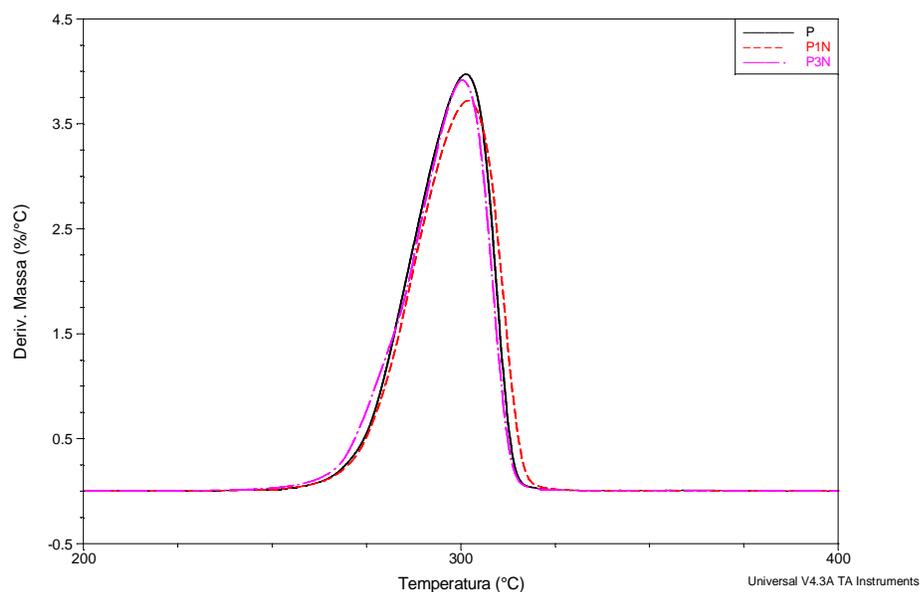
Estes resultados indicam que acima de 5% em massa de C30B ocorre uma elevada degradação termo-mecânica, o que já era esperado e esta de acordo com a literatura [12, 13, 16, 27, 109-111] que apontam quantidades inferiores a 5% em massa de nanocarga, como as mais indicadas.

Um estudo referente à degradação térmica associada à presença de pequenas quantidades (1% e 3% em massa) de nanocarga foi realizado através de análises termogravimétricas. Os resultados comparativos estão representados na figura 6.10.

Os resultados obtidos por TGA foram analisados como descrito anteriormente para o PHBV plastificado e, o gráfico com a curva de TGA experimental e calculada para o PHBV com 3% de nanocarga, está representada na figura 6.11.



(a)



(b)

Figura 6.10 Resultados de TGA (a) e de DTG (b) para a Cloisite 30B (C30B), o PHB18V puro (P) e reforçado, com diferentes teores de nanocarga: 1% e 3% em massa de C30B, P1N e P3N respectivamente.

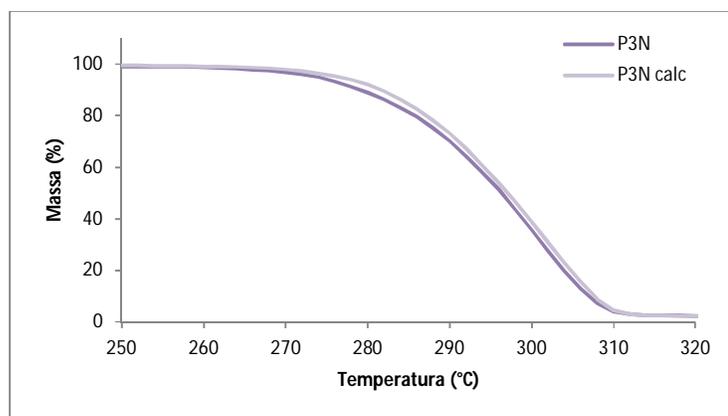


Figura 6.11 Curvas de perda de massa em função da temperatura P3N, obtido experimentalmente (P3N) e calculado (P3N calc).

Tabela 6.11 Resultados dos ensaios de TGA para formulações com diferentes teores de nanocarga e valores calculados para o P3N de acordo com a equação 6.3.

| Amostra | T _{80%} | T _{máx} | T _{20%} |
|---------|------------------|------------------|------------------|
| P | 287 | 301 | 304.5 |
| P1N | 288 | 302 | 306 |
| P3N | 286 | 300 | 304 |
| P3Ncalc | 284 | 302 | 303 |

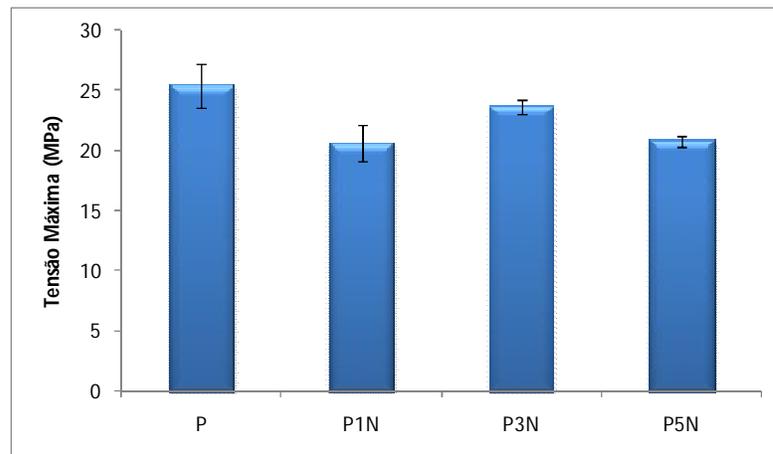
Quando comparamos os resultados obtidos experimentalmente para o P3N, com os valores calculados, podemos notar uma leve variação, indicando assim, que mesmo com quantidades pequenas de nanocarga, a termo-degradação do PHBV e da C30B é interdependente.

A presença da carga mineral faz com que a degradação térmica se inicie a temperaturas mais baixas, provavelmente devido à presença do modificador orgânico na argila. A atuação dos modificadores orgânicos foi descrita por Bordes [95] da seguinte forma: inicialmente ocorre a decomposição do surfactante através da eliminação de Hofmann ou através de um ataque nucleofílico, o produto da decomposição, aminas ou prótons ácidos, podem catalisar o mecanismo de cisão das macromoléculas poliméricas. Ou seja, a amina terciária atua como um catalisador da degradação.

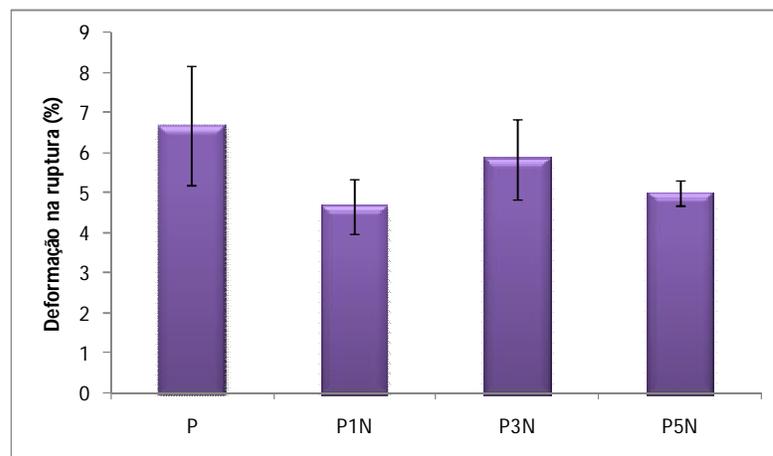
De acordo com **Erceg, Kovacic e Klaric** [107], quando a quantidade de C30B for inferior a 5% em massa, a nanocarga age como barreira, melhorando a resistência térmica e acima desta fração, a presença dos modificadores orgânicos aceleram a degradação. O que podemos notar com os resultados da TGA, é que as propriedades térmicas foram pouco alteradas, porém, não ocorreu melhora na estabilidade térmica, como era esperado. Isto pode indicar uma possível má dispersão da carga mineral.

As análises térmicas não apresentam nenhum fator determinante para a otimização da formulação, portanto as propriedades mecânicas serão decisivas na escolha da fração mássica mais adequada de C30B.

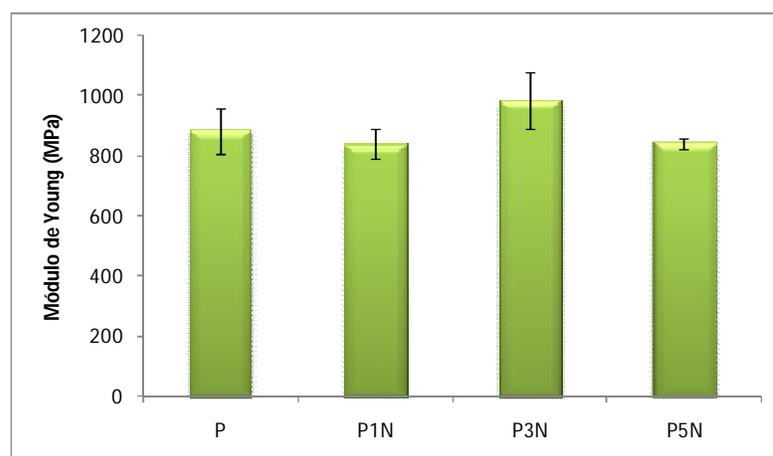
A figura 6.12 mostra uma comparação das propriedades mecânicas para o PHB18V com diferentes quantidades de nanocarga (C30B).



(a)



(b)



(c)

Figura 6.12 Propriedades mecânicas (a) Tensão Máxima, (b) Deformação na Ruptura e (c) Módulo de Young, para o PHB18V com diferentes quantidades de C30B.

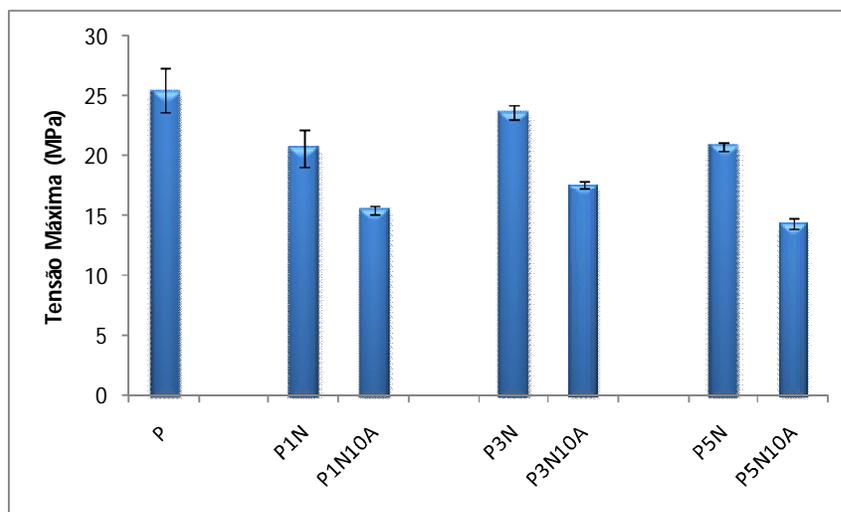
Estes resultados mostraram que a quantidade de nanocarga que fornece as melhores propriedades mecânicas é de 3% em massa, o que está de acordo com a literatura.

Até o momento, as frações mássicas dos aditivos foram determinadas separadamente, e devido à proximidade dos comportamentos apresentados para diferentes teores de nanocarga, optou-se por analisar o comportamento mecânico, quando, além da nanocarga, o plastificante é incorporado. A tabela 6.12 mostra os parâmetros medidos no misturador interno termocinético.

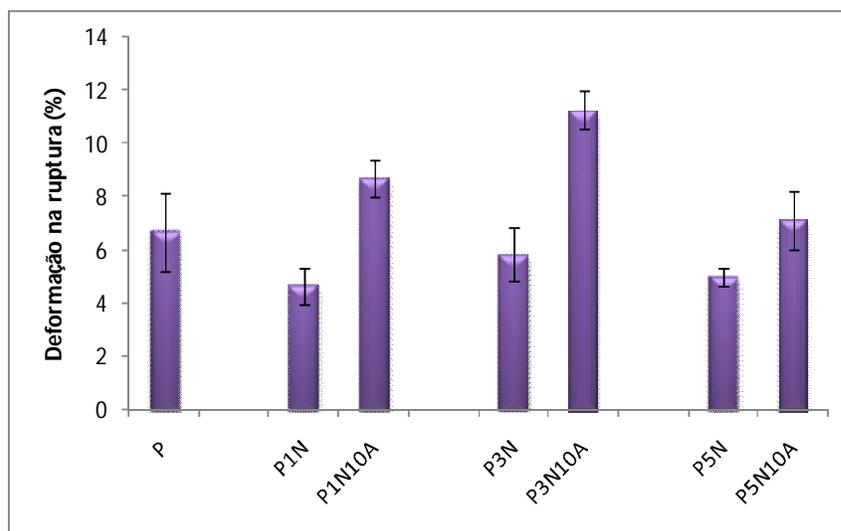
Tabela 6.12 Parâmetros medidos no Haake

| Amostra | Tmax (°C) | Torque Final (Nm) |
|----------------|------------------|--------------------------|
| P | 179 | 5,20 |
| P1N | 169 | 4,44 |
| P1N10A | 165 | 5,20 |
| P3N | 170 | 3,52 |
| P3N10A | 166 | 3,63 |
| P5N | 162 | 2,56 |
| P5N10A | 160 | 2,91 |

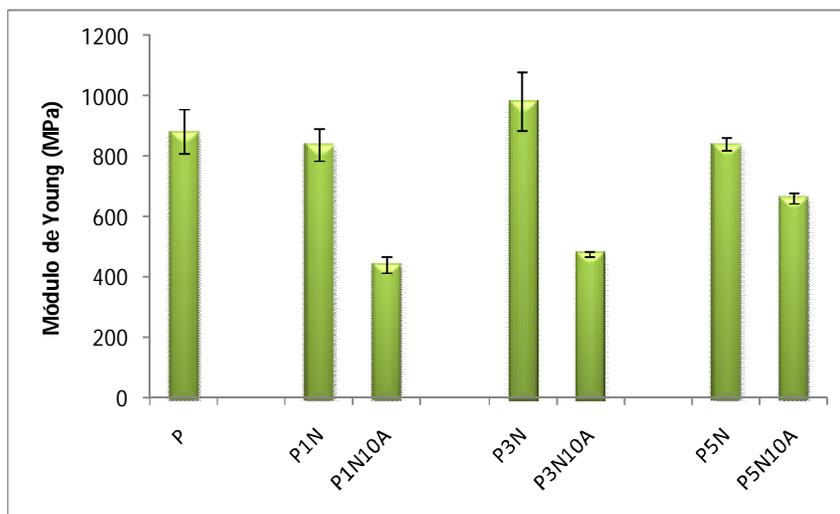
A figura 6.13 mostra as propriedades mecânicas para os materiais citados na tabela 6.12.



(a)



(b)



(c)

Figura 6.13 Propriedades mecânicas (a) Tensão Máxima, (b) Deformação na Ruptura e (c) Módulo de Young, para o PHB18V reforçado e plastificado com diferentes quantidades de C30B e 10% em massa de ATBC.

Estes resultados também indicam que a presença de 3% em massa de C30B é a mais adequada mesmo quando se adiciona o plastificante ao nanobiocompósito.

Os estudos sobre a degradação térmica para a formulação sugerida, 10% em massa de ATBC e 3% em massa de C30B, mostram-nos que a estabilidade térmica destes materiais não sofre grandes alterações, como mostra a figura 6.14. Nesta figura estão representadas as curvas derivadas do gráfico de perda de massa em relação à temperatura, indicando a temperatura de máxima taxa de degradação, para diferentes formulações.

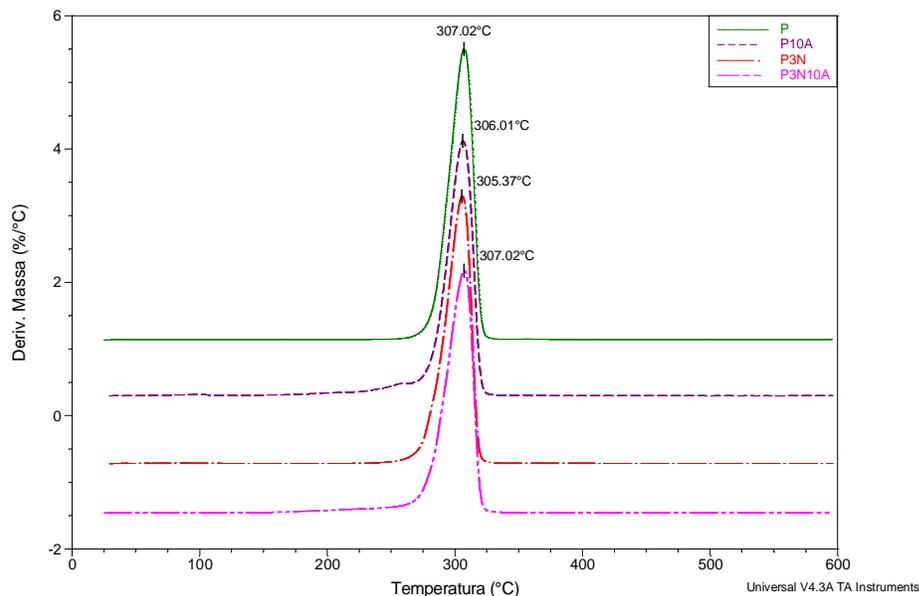


Figura 6.14 Sobreposição das curvas derivadas de TGA para diferentes formulações.

6.1.5 Análise da biodegradabilidade

As análises realizadas até aqui sugerem a formulação de 10% e 3% em massa para o ATBC e o C30B respectivamente, para a produção dos nanobiocompósitos plastificados. Porém, deseja-se obter biomateriais, o que torna os ensaios de biodegradação extremamente importantes. Estes ensaios foram realizados nos corpos de prova de tração obtidos da mesma forma que os utilizados para as análises de tração mostradas anteriormente (misturador interno termocinético e moldagem por compressão).

A figura 6.15 mostra os resultados da perda de massa (em %) para as diferentes formulações obtidas, com 30, 60 e 120 dias. A figura 6.16 fornece uma comparação entre diferentes formulações destacando a influência de cada aditivo na biodegradação. As figuras 6.17 e 6.18 ilustram, através de fotografias, esta biodegradação.

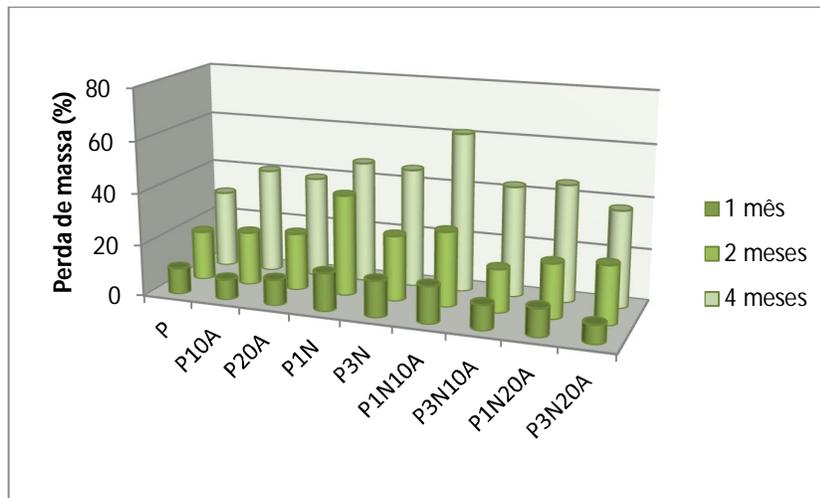
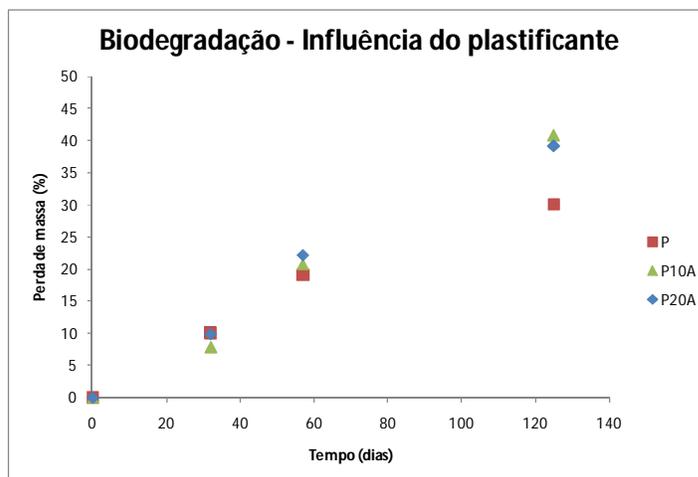
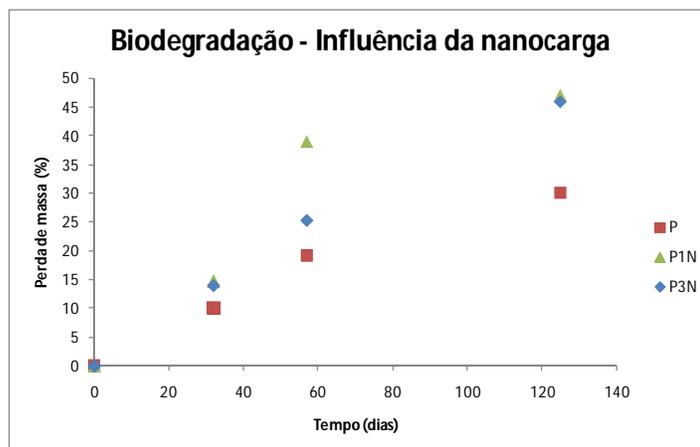


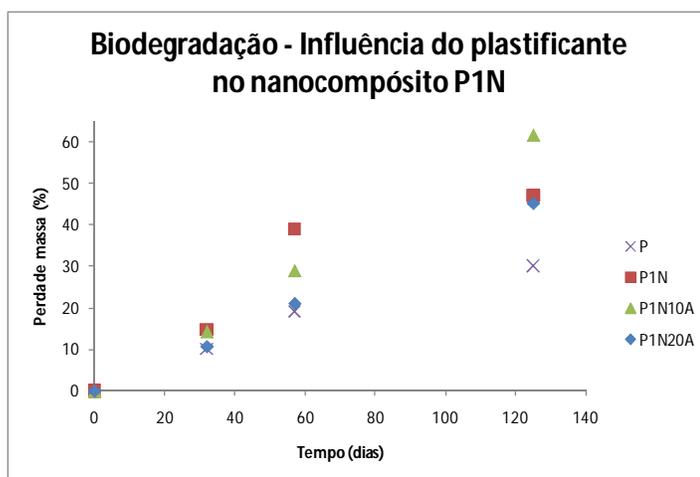
Figura 6.15 Perdas de massa de diferentes formulações submetidas à biodegradação.



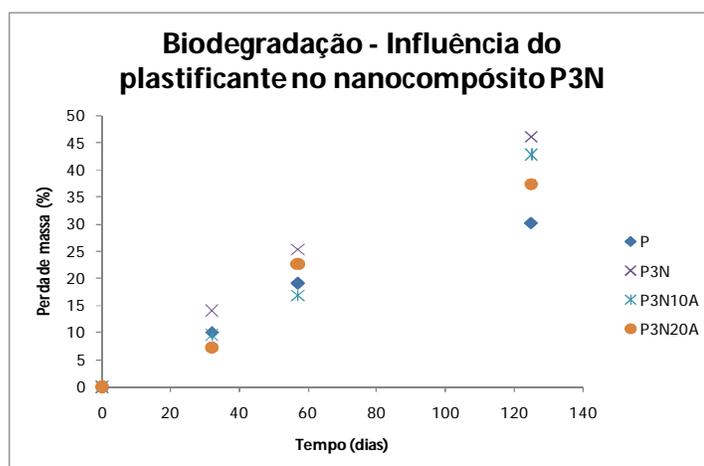
(a)



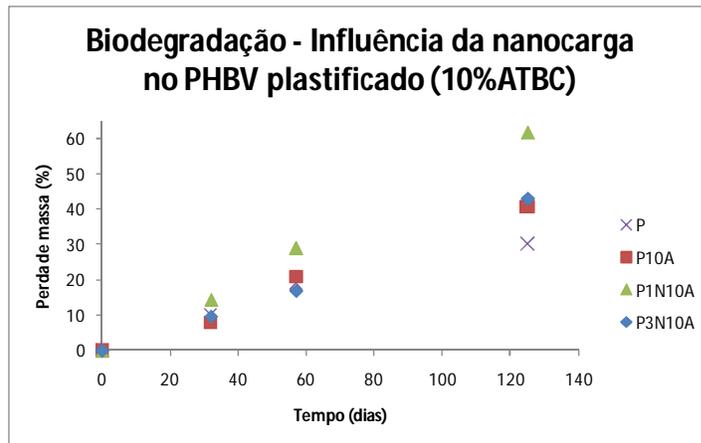
(b)



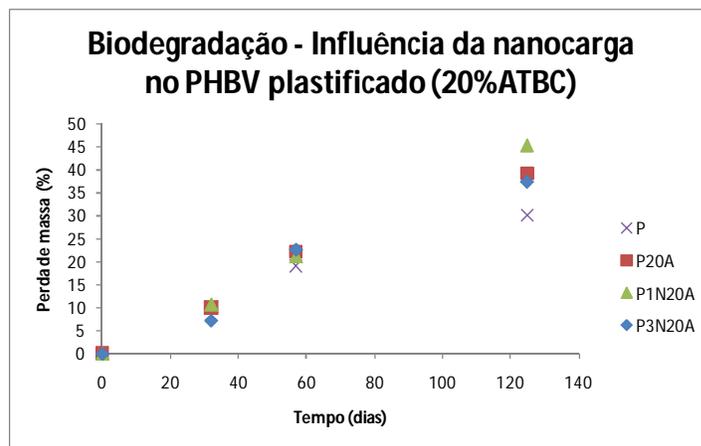
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 6.16 Representação gráfica da perda de massa (em %) para as diferentes formulações submetidas à biodegradação.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 6.17 Fotografias das amostras submetidas à biodegradação. Da esquerda para a direita, P, P10A, P20A, P1N, P3N, P1N10A, P1N20A, P3N10A, P3N20A. Para (a) sem degradação; (b) com 1 mês; (c) com 2 meses e; (d) com 4 meses de biodegradação.

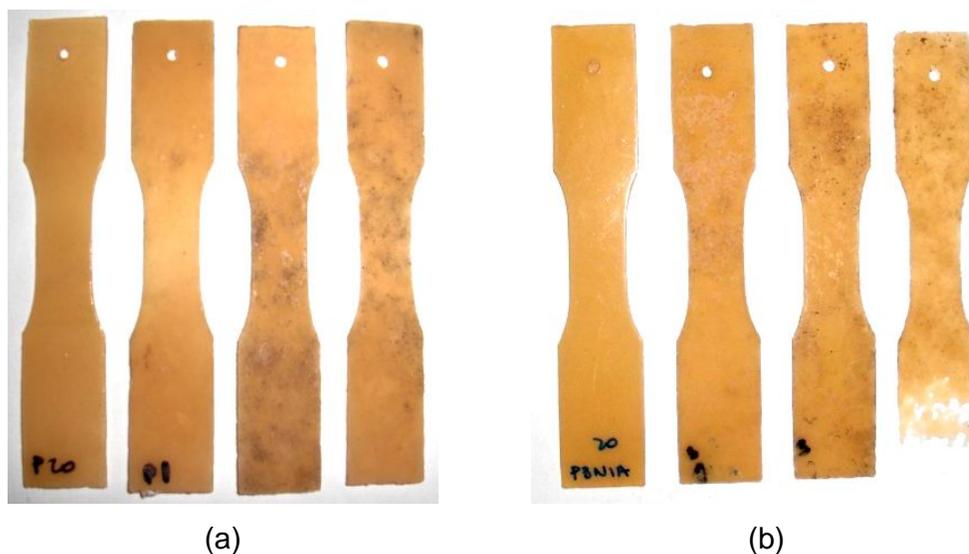


Figura 6.18 Fotografias das amostras submetidas à biodegradação. Da esquerda para a direita, sem biodegradação, com 1 mês, 2 meses e 4 meses. Para (a) P e (b) P3N10A.

As análises dos resultados mostram que a incorporação de argila aumenta consideravelmente a biodegradação do PHBV. No primeiro mês de biodegradação a formulação com apenas 1% em massa de C30B propiciou a maior perda de massa. Após 120 dias, o incremento na biodegradação para os materiais com 1% e 3% de C30B praticamente se igualam, indicando que a presença da nanocarga é um fator importante no aumento da biodegradação e que formulações com até 3% de argila acarretaram perda de massa próxima a 50% com apenas 4 meses. De acordo com **Maiti, Batt e Giannelis** [112], esse incremento na biodegradabilidade com a adição de montimorilonita se deve à redução da cristalinidade gerada pela presença da argila. As análises de DRX indicam uma menor cristalinidade para as formulações contendo nanocargas, o que esta de acordo com a teoria de que materiais menos cristalinos sofrem maior ação biodegradante. Porém, se o único fator relevante na biodegradação fosse a fração cristalina destes biopolímeros, deveríamos ter o nanobiocompósito plastificado de PHBV com 3% em massa de C30B e 20% em massa de ATBC com a maior taxa de biodegradação, uma vez que os resultados apontam esta formulação como a menos cristalina. Na prática isto

não foi o observado, indicando que neste caso, outros fatores influenciam mais a biodegradação do que a cristalinidade.

A incorporação de plastificante também é responsável por uma maior perda de massa quando comparado ao PHBV puro, porém levemente menor do que a apresentada pelos nano-biocompósitos. De acordo com **Belem** [19], o plastificante potencializa a biodegradação provavelmente devido ao fato de possuir massa molar muito inferior à do polímero. É sabido que o plastificante está presente na fase amorfa do material, região esta em que ocorre preferencialmente a biodegradação, mas mesmo assim, a fração mássica perdida com a biodegradação é muitas vezes maior do que a fração de plastificante nas formulações. Estes fatores indicam que a presença destes materiais, com menores massas moleculares, potencializa a ação dos microorganismos no processo de biodegradação das macromoléculas constituintes do material polimérico.

O que se pode constatar então é que ambos aditivos (reforço e plastificante) aceleram a biodegradação do PHBV e quando associados em pequenas quantidades potencializam esta ação biodegradativa (P1N10A). Porém, quando estes valores aumentam, o que se nota é uma degradação levemente inferior à sofrida pelos nano-biocompósitos não plastificados. Indicando assim, que a partir de determinada quantidade de plastificante, a biodegradação do nano-biocompósito é limitada pela ação do plastificante, como se observa na figura 6.16 (d).

Os resultados dos ensaios de biodegradação mostraram que os aditivos utilizados, independentemente da quantidade, intensificam a ação biodegradativa, mostrando que tanto a argila C30B como o plastificante ATBC estão de acordo com a aplicação desejada.

6.1.6 Conclusão da etapa inicial

Esta primeira etapa de desenvolvimento determinou que o ATBC atua como um bom plastificante para o PHBV, reduzindo consideravelmente a Tg e

influenciando a T_m . A presença do plastificante durante o processamento em misturador interno termocinético possibilita uma redução na degradação termo-mecânica. A estabilidade térmica do PHBV permanece a mesma com a presença do plastificante ATBC.

As características dos materiais contendo PHBV, ATBC e C30B foram bastante interessantes. Os nano-biocompósitos plastificados apresentaram menor degradação termo-mecânica, boas propriedades mecânicas e biodegradativas.

Com as etapas de seleção do polímero, formulação, ordem de incorporação e determinação dos parâmetros de processamento concluídas, o que se pôde determinar como mais adequado para a produção de nano-biocompósitos foi:

- ✓ Polímero: PHB18V(18% em mol de HV);
- ✓ Formulação: 3% em massa de C30B e 10% em massa de ATBC;
- ✓ Ordem de incorporação: Misturados antes de serem adicionados ao misturador interno termocinético;
- ✓ Parâmetros de processamento: 100 rpm; 10 min; 150-155°C (com plastificante e sem, respectivamente).

6.2 Cristalinidade em PHAs

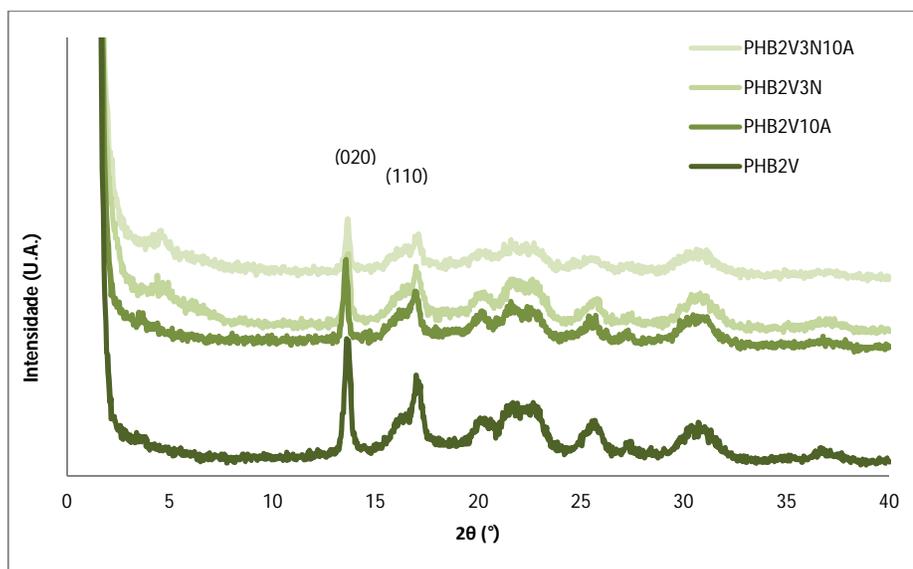
Foram realizadas análises de DSC e DRX, para os diferentes lotes do copolímero com diferentes formulações. A técnica de DSC fornece informações sobre as variações entálpicas sofridas pelos materiais poliméricos com a variação da temperatura, possibilitando, entre tantas outras coisas, o cálculo da fração cristalina dos polímeros. Já a técnica de DRX fornece informações sobre a estrutura cristalina dos materiais, possibilitando também o cálculo da porcentagem de cristalinidade nos materiais poliméricos. Ambas as formas de determinar a fração cristalina em polímeros são válidas, mas é importante ressaltar que, as análises de DSC são realizadas com a variação da temperatura enquanto o DRX é realizado a temperatura ambiente, o que acarreta grande variação entre os resultados obtidos.

Este estudo sobre a cristalinidade dos PHAs foi focado na influência da quantidade de HV e da incorporação de aditivos (plastificante e nanocarga) ao copolímero.

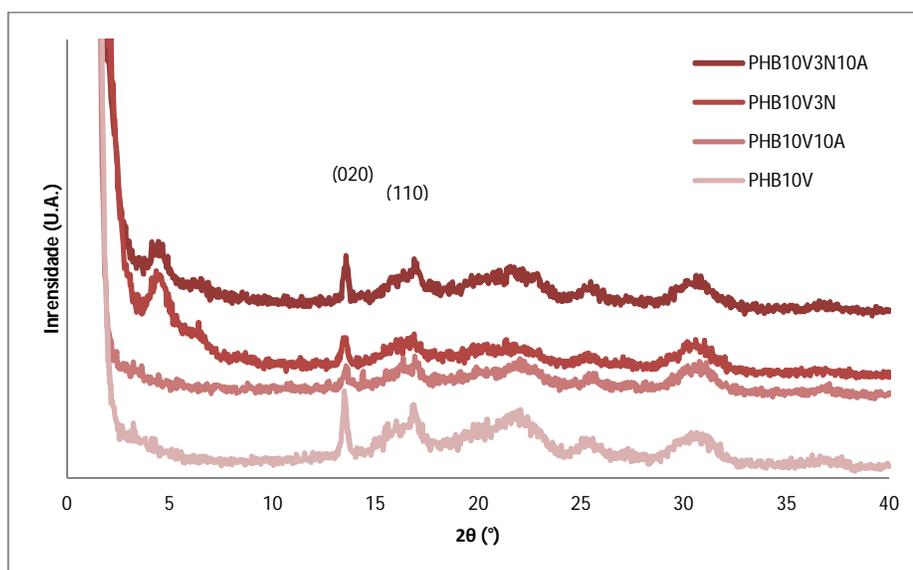
6.2.1 Difração de raios X em altos ângulos - WAXS

A figura 6.19 apresenta os espectros de raios X para os 3 diferentes lotes de PHBV, puros, com plastificante, com argila e com plastificante e argila.

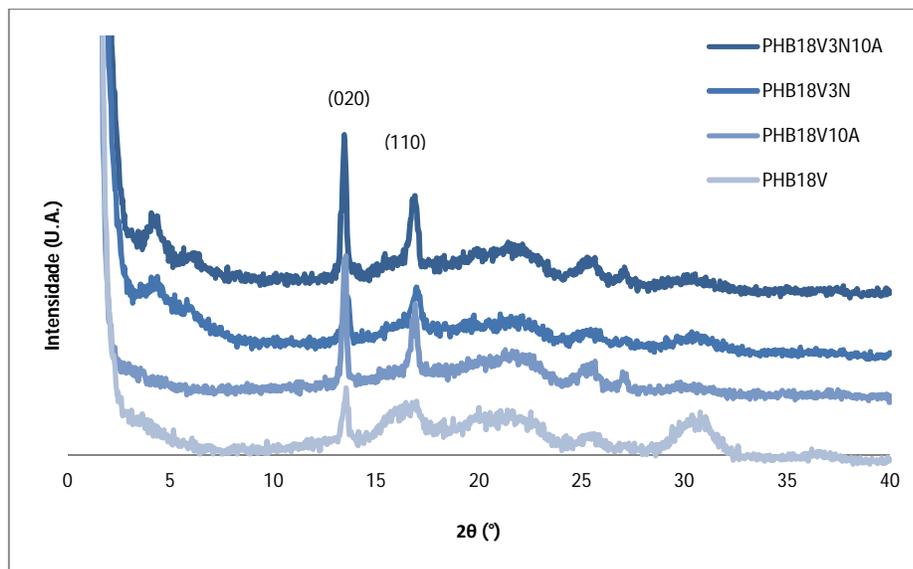
Os difratogramas representados na figura 6.19 nos mostram que independentemente da quantidade de HV no copolímero, a adição de aditivos (plastificante e/ou nanocarga) não alteram a estrutura cristalina inicial do copolímero. Nota-se que não ocorre criação de nenhum novo pico no espectro (para 2θ entre 10° e 40°), o que ocorre é a variação de intensidade de alguns destes picos.



(a)



(b)



(c)

Figura 6.19 Difratoogramas de WAXS para o copolímero puro (PHBxV), plastificado (PHBxV10A), reforçado (PHBxV3N) e para o nanobiocompósito plastificado (PHBxV3N10A), dos diferentes lotes de PHBV: (a)PHB2V, (b)PHB10V e (c)PHB18V.

De acordo com **Renstad** et al. [87], para os PHAs, em um difratograma de raios X os dois maiores picos em $2\theta = 13,4^\circ$ e $16,8^\circ$, que estão associados aos planos (020) e (110) respectivamente, fornecem as informações mais detalhadas sobre a estrutura cristalina do PHBV. Os autores afirmam que a variação da intensidade e da largura destes picos está relacionada às mudanças nos ângulos de torção na estrutura helicoidal na qual o PHBV se cristaliza, como mostra a figura 6.20. Esta alteração nos ângulos de torção e a consequente variação nas distâncias entre os átomos, não são suficientes para que haja modificações na estrutura cristalina do material polimérico.

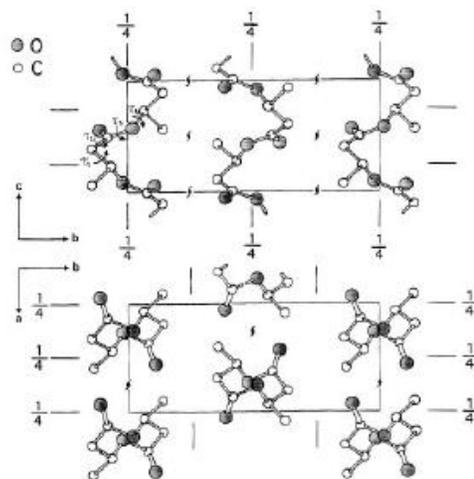


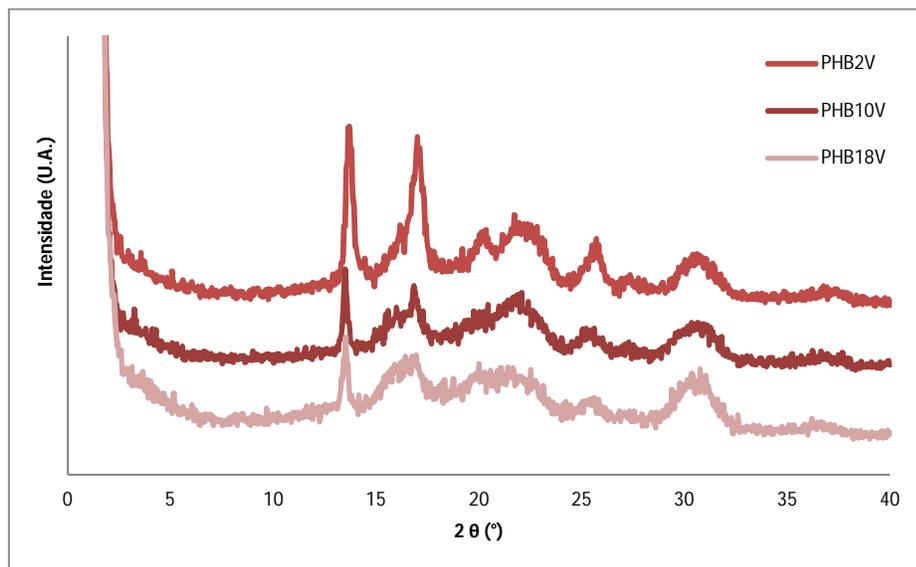
Figura 6.20 Estrutura cristalina do copolímero PHBV. Os átomos de carbono e de oxigênio estão representados por círculos preenchidos e não preenchidos, respectivamente [87].

Quando observamos a figura 6.19, podemos notar que os difratogramas obtidos para os copolímeros com diferentes teores de HV apresentam diferentes comportamentos quando os aditivos são incorporados. Analisando a figura 6.19 (c), podemos dizer que tanto a incorporação de plastificante quanto da nanocarga gera um aumento na intensidade do pico associado ao plano (020). Quando observamos a curva para o nanobiocompósito plastificado percebemos o mesmo comportamento descrito para as formulações contendo o plastificante e a argila separadamente. Essas constatações nos mostram que possivelmente, a aditivação do copolímero PHBV, além de influenciar na cristalinidade dos materiais, ainda provoca leves alterações nos ângulos de torção entre as ligações moleculares.

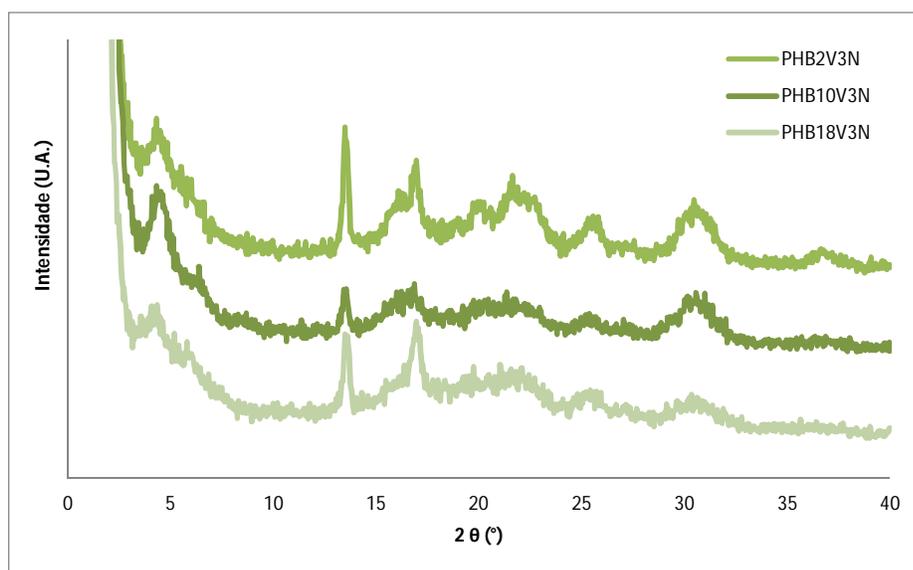
A figura 6.21 mostra uma comparação entre diferentes lotes de PHBV com as mesmas composições e alguns dos resultados calculados, de acordo com a lei de Bragg e cristalografia, para o espaçamento d dos planos (110) e (020) e os parâmetros da rede cristalina respectivamente, estão representados na tabela 6.13.

Neste estudo os valores das distâncias interplanares e dos parâmetros de rede são expressos em Angstrom (Å). Não existe precisão para a utilização

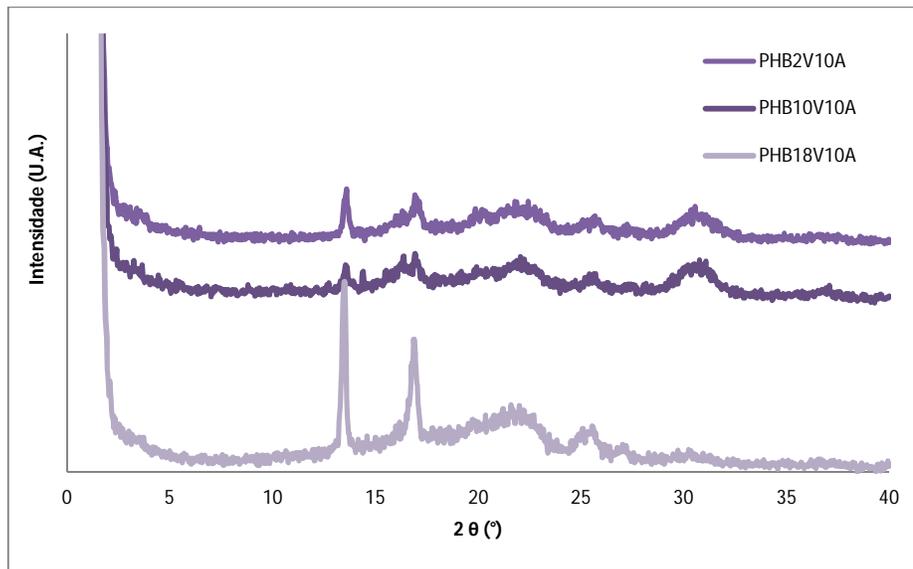
das casas decimais nestes casos, porém devido a discreta alteração nestes valores, optou-se por deixar as casas decimais, para que seja possível estudar as alterações nessas estruturas.



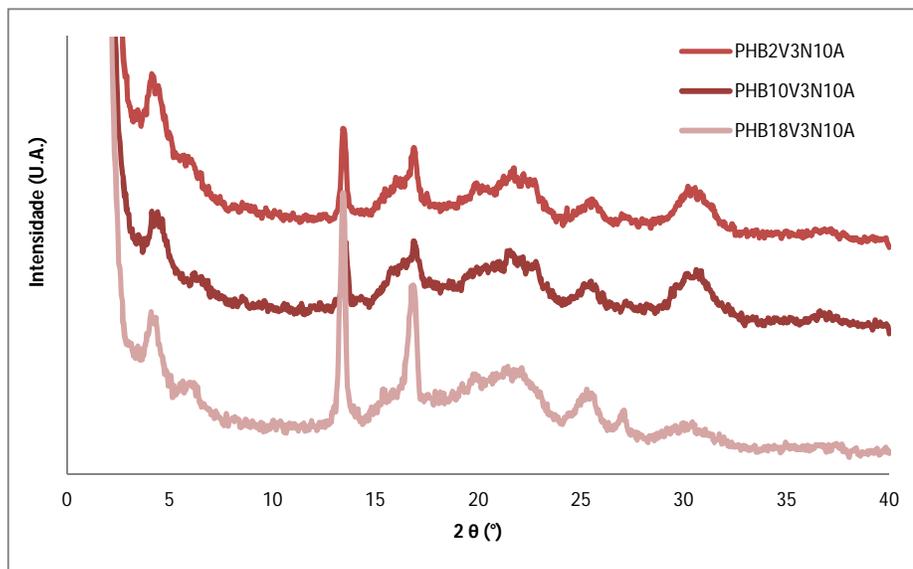
(a)



(b)



(c)



(d)

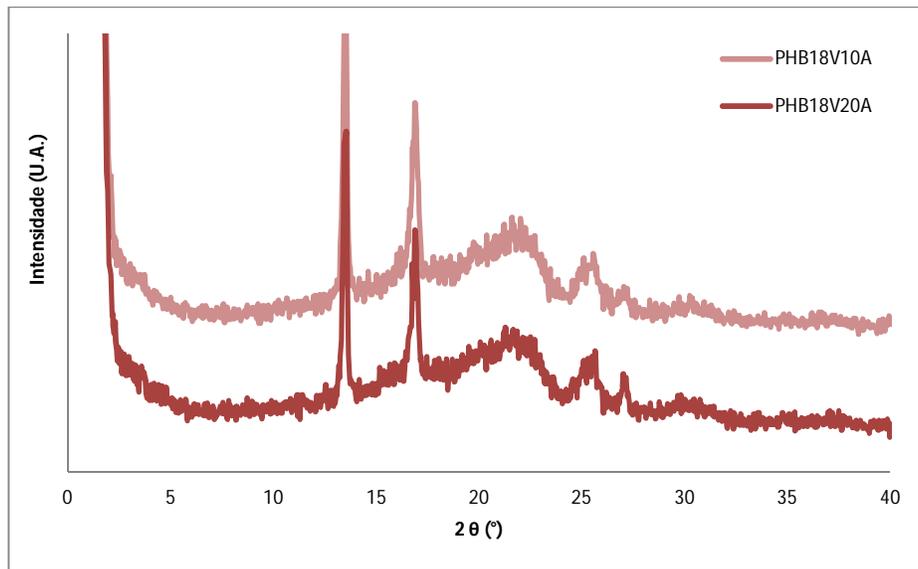
Figura 6.21 Difrátogramas de Raios X para (a) PHBxV , (b) PHBxV3N, (c) PHBxV10A e (d) PHBxV3N10A, para os diferentes lotes de PHBV.

Tabela 6.13 Resultados de DRX e o valor calculado para a distância d dos planos (110) e (020) e os parâmetros da rede cristalina para os diferentes copolímeros.

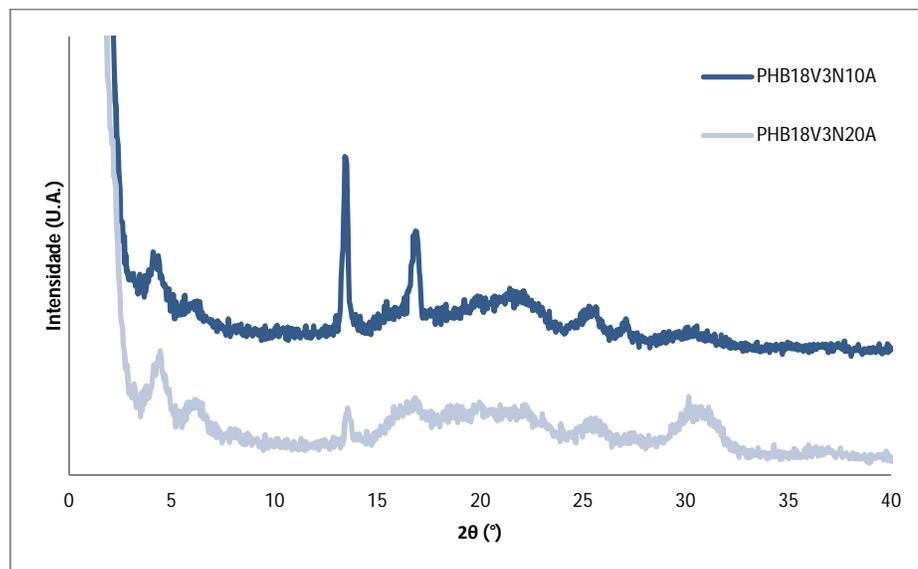
| | $2\theta_{110}$ (°) | $2\theta_{020}$ (°) | d_{110} (Å) | d_{020} (Å) | a (Å) | b (Å) |
|---------------|---------------------|---------------------|---------------|---------------|---------|---------|
| PHB2V | 17,1 | 13,7 | 5,2 | 6,4 | 5,7 | 12,9 |
| PHB10V | 16,9 | 13,5 | 5,2 | 6,5 | 5,7 | 13,1 |
| PHB18V | 16,8 | 13,5 | 5,3 | 6,5 | 5,8 | 13,1 |

Estes resultados mostram uma pequena variação nos espaços interplanares dos cristais, indicando, na maioria dos casos, que a presença do grupo hidroxivalerato causa uma expansão nas direções perpendiculares ao eixo da cadeia polimérica. A comparação entre os diferentes copolímeros nos mostra que o material com maior quantidade de HV, apresenta uma maior distância em ambas as direções, indicando uma expansão nessas direções, o que esta de acordo com a literatura. **Xie, Noda e Akpalu** [84] e **Scandola et al.**[118], mostram que o estudo detalhado dos difratogramas de raios X indicam que a presença do grupo HV causa uma expansão nas direções perpendicularmente ao eixo da cadeia polimérica. Apesar, da já discutida, capacidade do PHV cristalizar na mesma estrutura do PHB, a substituição de grupos laterais HB por HV (mais volumoso) parece levar a uma expansão nas duas direções perpendiculares ao eixo da cadeia.

Quando analisamos o difratograma (figura 6.22) do copolímero PHB18V plastificado (PHB18VA) sem nanocarga (figura 6.22 (a)), percebemos que não existem muitas diferenças entre os espectros para diferentes quantidades de ATBC, porém quando comparamos aos nano-biocompósitos plastificados (figura 6.22 (b)), a variação na quantidade de plastificante altera significativamente a intensidade de alguns picos. Indicando que a nanocarga associada ao plastificante têm bastante influencia na cristalização do nano-biocompósito plastificado. Isto indica que o excesso de plastificante associado à nanocarga, pode inicialmente dificultar a cristalização deste material.



(a)



(b)

Figura 6.22 Difrátogramas de Raios X para PHB18V com 10% (P10A) e 20% (P20A) em massa de ATBC (a) sem nanocarga e (b) com 3% em massa de C30B.

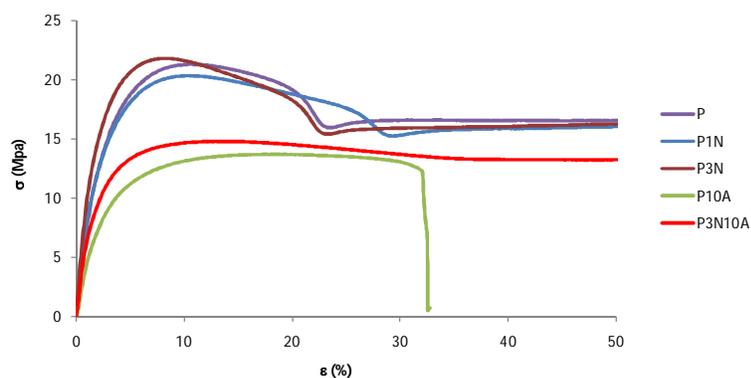
O cálculo dos parâmetros de rede do PHB18V e a comparação com os valores obtidos com a incorporação de aditivos (nanocarga e plastificante), tabela 6.14, indicam que a presença do plastificante gera uma variação nos

parâmetros da célula unitária dos esferulitos formados. Ocorre uma diminuição na direção perpendicular ao eixo da cadeia e um alargamento na direção do eixo, enquanto que a nanocarga promove uma retração em todos os parâmetros da célula unitária. Porém, quando associamos os dois aditivos, a célula unitária formada se assemelha à do copolímero plastificado, sem a nanocarga, indicando que a presença do plastificante (até 10% em massa de ATBC) é determinante na estrutura formada durante a cristalização.

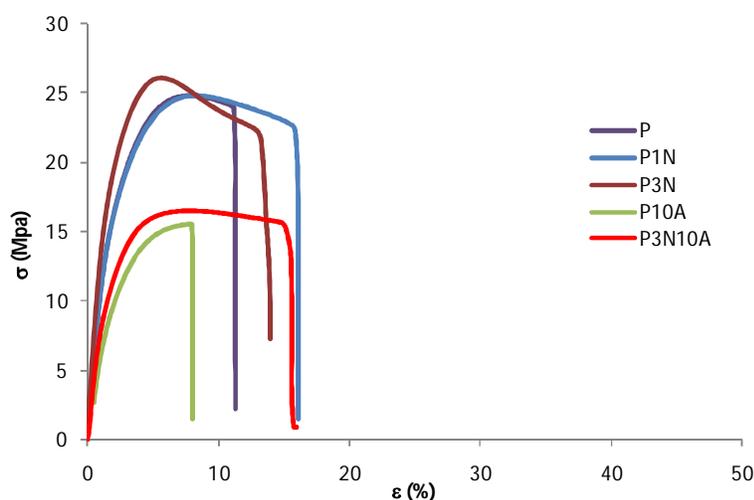
Tabela 6.14 Resultados de DRX e o valor calculado para a distância d dos planos (110) e (020) e os parâmetros da rede cristalina para as diferentes formulações.

| | $2\theta_{110}$ (°) | $2\theta_{020}$ (°) | d_{110} (Å) | d_{020} (Å) | a (Å) | b (Å) |
|-------------------|---------------------|---------------------|---------------|---------------|---------|---------|
| P (PHB18V) | 16,81 | 13,52 | 5,27 | 6,54 | 5,76 | 13,08 |
| P10A | 16,88 | 13,48 | 5,25 | 6,56 | 5,73 | 13,12 |
| P3N | 16,98 | 13,57 | 5,21 | 6,52 | 5,68 | 13,04 |
| P3N10A | 16,86 | 13,5 | 5,25 | 6,57 | 5,73 | 13,14 |

Um dos fatores limitantes para a aplicação de PHAs comercialmente está relacionado à grande variação em suas propriedades com o passar do tempo, quando este é mantido à temperatura ambiente. Os ensaios de tração realizados no dia do processamento (conformação por injeção) e após 15 dias (figura 6.23), mostram claramente esta alteração no comportamento mecânico destes materiais. A tabela 6.15 mostra os valores para a deformação na ruptura, o módulo de Young e a máxima tensão, para o PHB18V com diferentes formulações, no dia e após 15 dias do processamento.



(a)



(b)

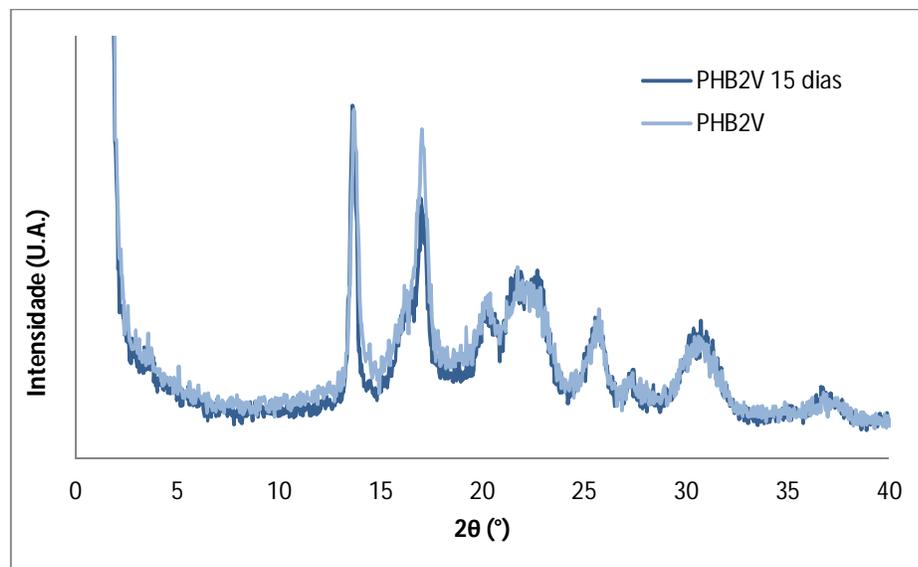
Figura 6.23 Resultado dos ensaios de resistência à tração para diferentes formulações, realizado (a) no dia do processamento e (b) 15 dias após o processamento.

Tabela 6.15 Propriedades mecânicas de diferentes formulações, em ensaios realizados no dia e após 15 dias do processamento.

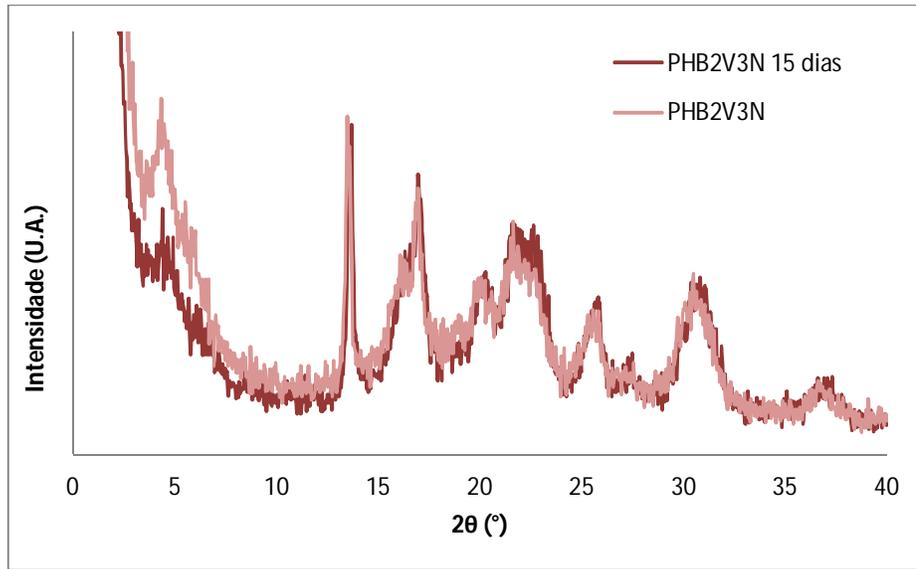
| Amostra | Tensão Máxima | | Deformação na Ruptura | | Módulo de Young | |
|-------------------|---------------|------------|-----------------------|---------|-----------------|-------------|
| | (MPa) | | (%) | | (GPa) | |
| | 0 dias | 15 dias | 0 dias | 15 dias | 0 dias | 15 dias |
| P (PHB18V) | 21,0 ± 0,6 | 24,9 ± 0,2 | >100 | 12 ± 1 | 0,60 ± 0,01 | 1,08 ± 0,03 |
| P3N | 21,5 ± 0,4 | 25,8 ± 0,5 | > 100 | 12 ± 2 | 0,78 ± 0,05 | 1,25 ± 0,06 |
| P10A | 13,3 ± 0,3 | 15,4 ± 0,1 | 30 ± 5 | 8 ± 1 | 0,28 ± 0,01 | 0,73 ± 0,01 |
| P3N10A | 14,8 ± 0,1 | 16,5 ± 0,1 | > 100 | 17 ± 1 | 0,40 ± 0,01 | 0,94 ± 0,02 |

Estes resultados nos mostram que o PHB18V, aditivado ou não, logo após o processamento apresenta características de um material extremamente dúctil e após 2 semanas, este mesmo material, se torna frágil. Ou seja, com o passar do tempo, as diferentes formulações contendo PHB18V se tornaram mais rígidas, suportando maior tensão, porém com uma capacidade de deformação antes da ruptura bastante reduzida.

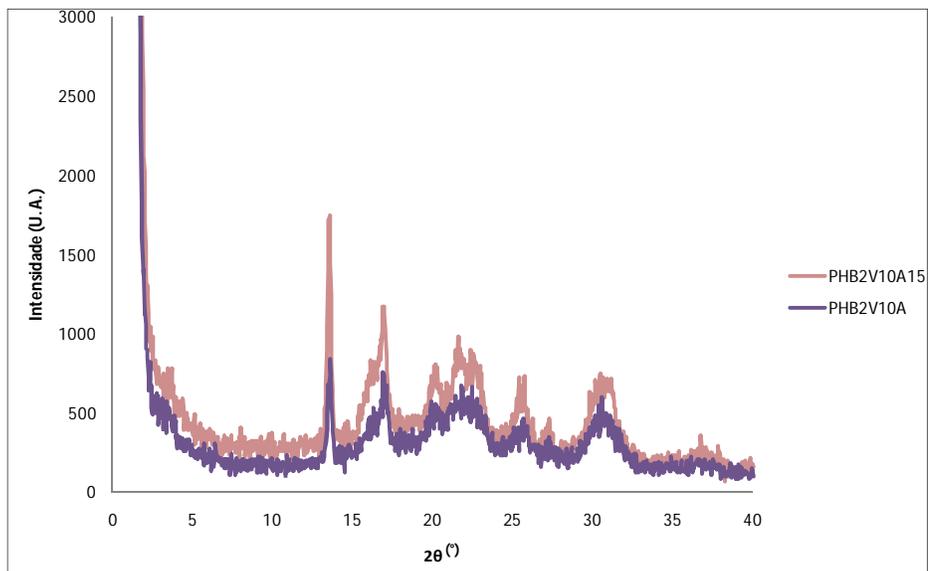
A explicação mais aceita para esta enorme variação nas propriedades mecânicas dos PHAs, após alguns dias de armazenamento à temperatura ambiente, esta associada à capacidade destes materiais de cristalizarem à temperatura ambiente, o que gera uma grande variação na porcentagem de cristalinidade com o passar do tempo. Para determinar esta variação, os materiais foram analisados por DRX no dia e após 15 dias do processamento, acondicionados a temperatura ambiente. As figuras 6.24, 6.25 e 6.26 mostram os difratogramas dos PHBVs puros, plastificados, reforçados e dos nanobiocompósitos plastificados, no dia do processamento e após 15 dias.



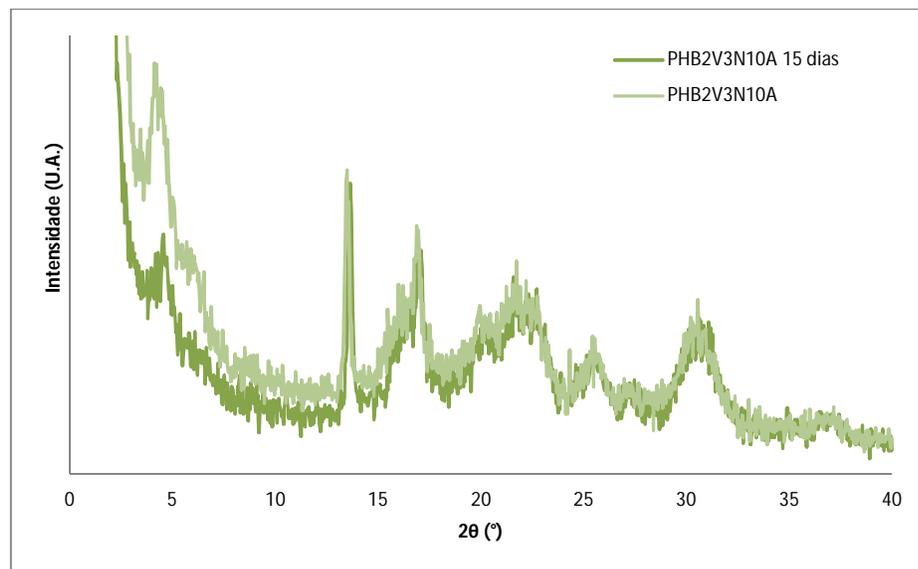
(a)



(b)

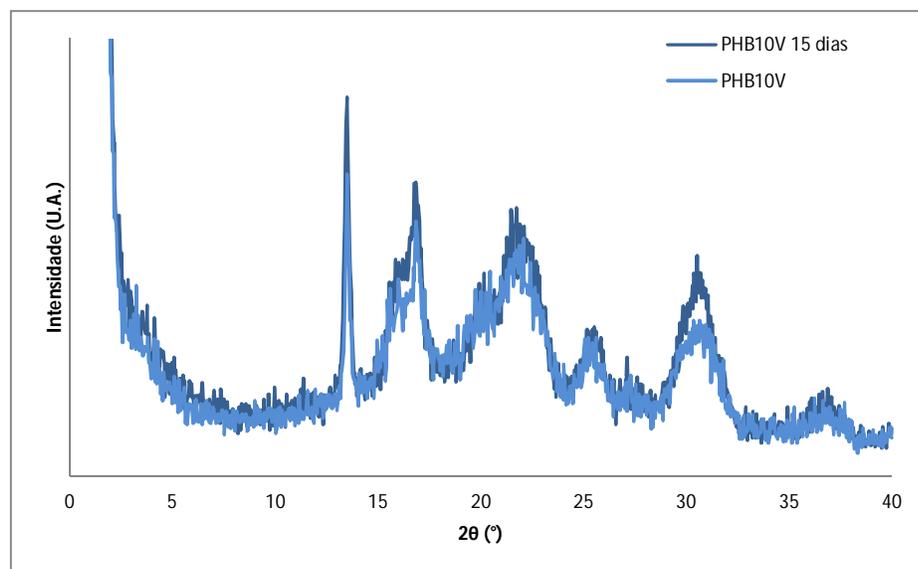


(c)

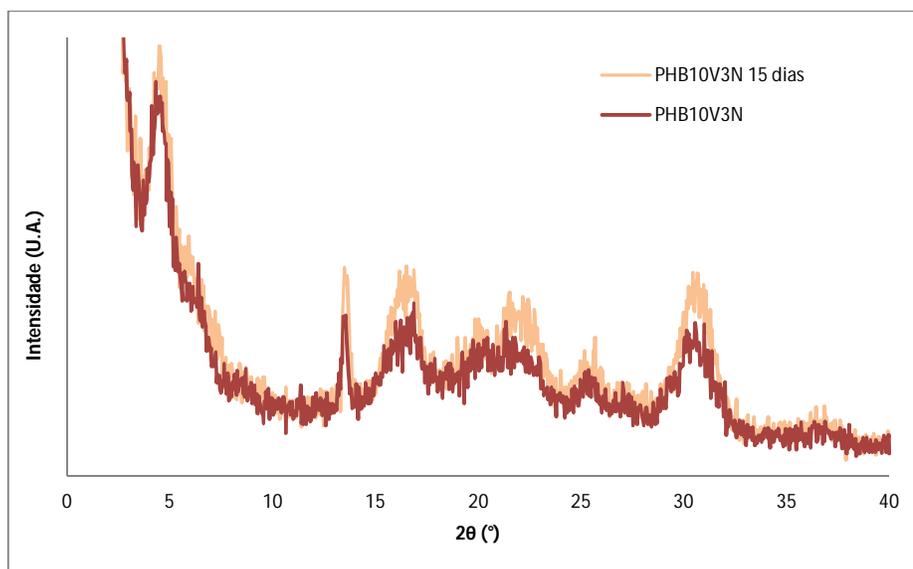


(d)

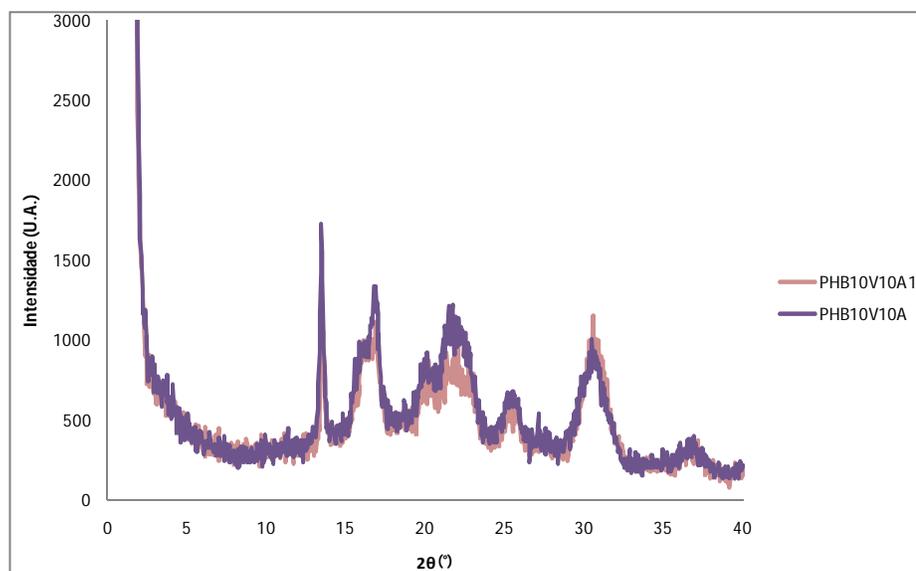
Figura 6.24 Difratoogramas de Raios X para o PHB2V no dia de obtenção do filme fino e após 15 dias, (a) PHB2V, (b)PHB2V3N, (c) PHB2V10A e (d) PHB2V3N10A.



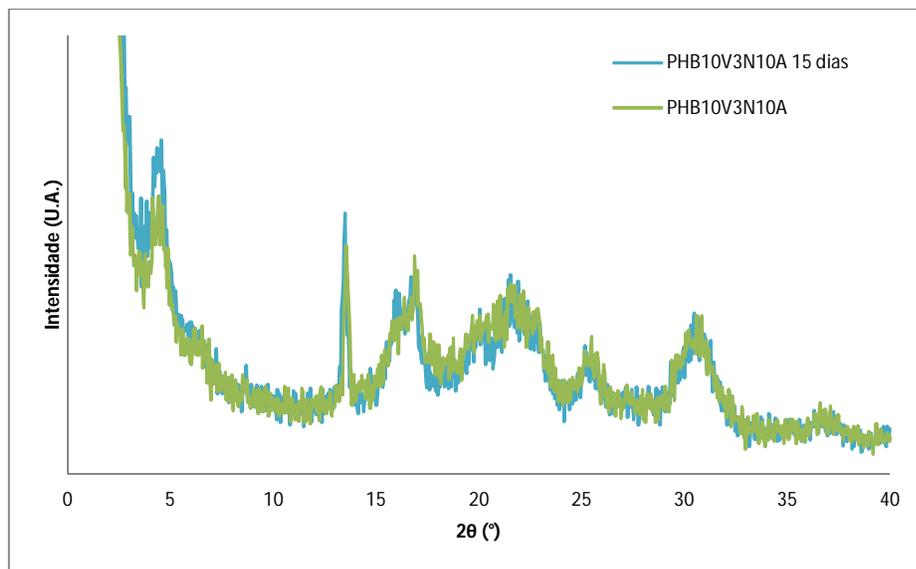
(a)



(b)

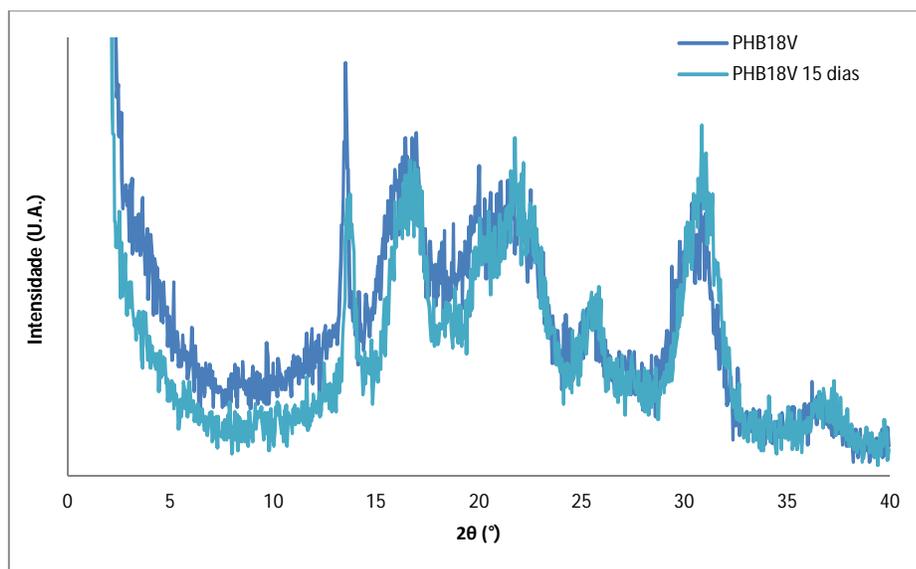


(c)

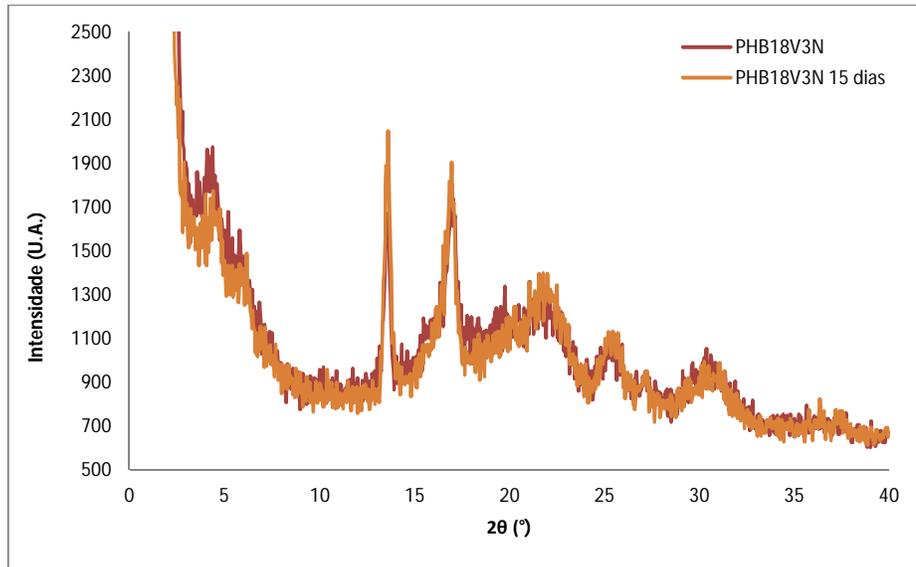


(d)

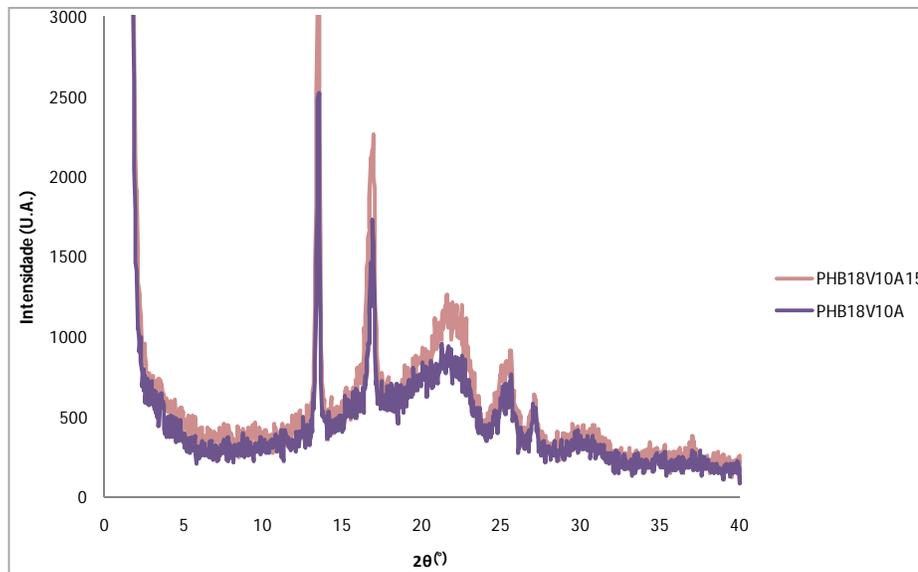
Figura 6.25 Difratoogramas de Raios X para o PHB10V no dia de obtenção do filme fino e após 15 dias, (a) PHB10V, (b) PHB10V3N, (c) PHB10V10A e (d) PHB10V3N10A.



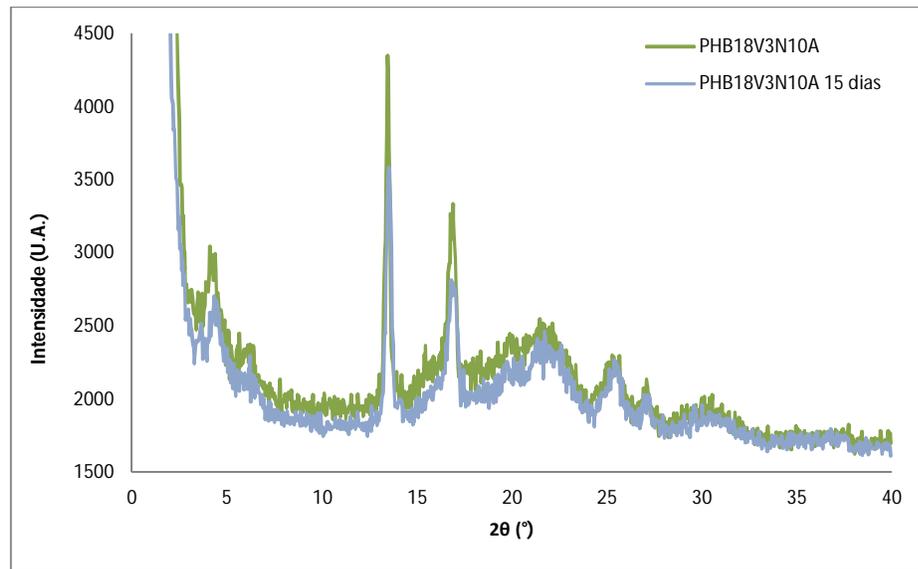
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 6.26 Difratomogramas de Raios X para o PHB18V no dia de obtenção do filme fino e após 15 dias, (a) PHB18V, (b) PHB18V3N, (c) PHB18V10A e (d) PHB18V3N10A.

O que se pode notar com esses espectros é que a variação após 15 dias é mínima, independentemente do copolímero ou dos aditivos utilizados. Indicando que a estrutura cristalina de filmes finos não é alterada com o passar do tempo e ocorre apenas uma alteração na intensidade de alguns picos indicando uma variação na fração cristalina. Para a determinação desta variação, a fração cristalina destes materiais foi obtida deconvoluindo os difratogramas. Estes valores estão representados na tabela 6.16, para as análises realizadas no dia em que o material foi preparado e após 15 dias. As frações cristalinas, calculadas por esta técnica, podem proporcionar erros relativamente elevados (>5%), porém para uma análise comparativa, estes resultados são válidos.

Observando estes resultados podemos notar que não existe uma tendência na variação da fração cristalina com relação ao teor de hidroxivalerato presente, ou à quantidade de aditivo. O que sempre se observa é uma considerável cristalização que ocorre a temperatura ambiente após alguns dias do processamento.

Tabela 6.16 Fração cristalina para diferentes lotes de PHBV puros, com argila, com plastificante e com argila e plastificante. No dia em que as formulações foram obtidas e após 15 dias.

| Amostra | Fração Cristalina | |
|-----------------|-------------------|---------|
| | X (%) | |
| | 0 dias | 15 dias |
| PHB2V | 61,5 | 64 |
| PHB2V10A | 53 | 68 |
| PHB2V 3N | 62,5 | 67 |
| PHB2V 3N10A | 69,5 | 54,5 |
| PHB10V | 63 | 71 |
| PHB10V P10A | 60 | 71 |
| PHB10V P3N | 59 | 65 |
| PHB10V 3N10A | 58,5 | 64,5 |
| PHB18V | 55,5 | 63 |
| PHB18V 10A | 59 | 64 |
| PHB18V 3N | 52 | 57,5 |
| PHB18V 3N10A | 49 | 57 |
| PHB18V 20A | 54,5 | 63,5 |
| PHB18V 3N20A | 49,5 | 55 |

Na maioria dos casos a presença da nanocarga diminui a fração cristalina nestes materiais. Também se pode notar que após 15 dias, para os lotes com maior teor de valerato (PHB10V e PHB18V) as frações cristalinas se aproximam dos valores obtidos para as composições puras (figura 6.27) assim como as composições que contêm nanocarga (figura 6.28).

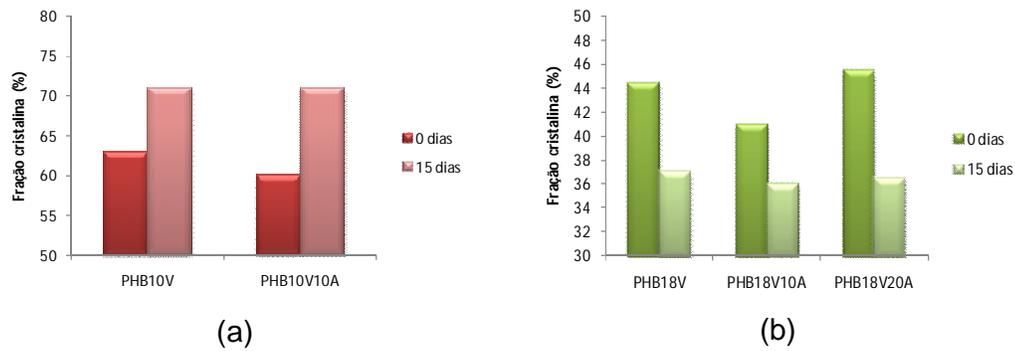


Figura 6.27 Comparação entre as frações cristalinas obtidas por DRX para o copolímero puro e com plastificante, (a) PHB10V e (b) PHB18V.

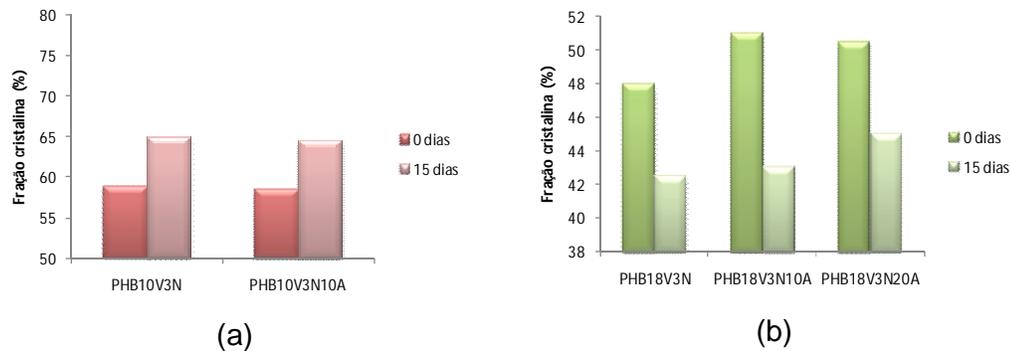


Figura 6.28 Comparação entre as frações cristalinas obtidas por DRX para o nano-biocompósito (PHBxV3N) puro e com plastificante, (a) PHB10V e (b) PHB18V.

Os resultados de raios X indicam que após 15 dias, a presença de plastificante tem pouca influência sobre a cristalinidade final dos PHAs enquanto que a nanonocarga é responsável por uma queda de até 10% na fração cristalina dos mesmos. O que esta de acordo com a literatura, que diz que o plastificante atua na fração amorfa dos polímeros, tendo pouca influência sobre a fração cristalina destes materiais. Já a incorporação de nanocarga, ao mesmo tempo em que funciona como agente nucleante reduz a fração cristalina dos nano-biocompósitos.

É possível também, utilizando os difratogramas, determinar a espessura (t) dos esferulitos presentes, através da fórmula de Scherrer (equação 6.4) [19]. Onde λ é o comprimento de onda (neste caso utilizaremos 1,541 Å, referente ao comprimento de onda do Cu), B é a largura do pico (em

radianos) onde o valor da intensidade corresponde a metade da intensidade máxima e θ_B é o ângulo (em radianos) no qual a intensidade é máxima. Para este cálculo foi utilizado o pico de difração correspondente ao plano (110).

$$t = \frac{0,9\lambda}{B\cos\theta b} \quad (6.4)$$

A tabela 6.17 mostra a variação dessa espessura dos esferulitos, assim como da fração cristalina após 15 dias do processamento para os diferentes lotes de PHBV.

Tabela 6.17 Valores calculados para a fração cristalina e a espessura dos diferentes lotes de PHBV.

| Amostra | X (%) | espessura (Å) |
|----------------|--------------|----------------------|
| PHB2V | 64 | 119 |
| PHB10V | 71 | 143 |
| PHB18V | 63 | 54 |

O cálculo da espessura dos esferulitos confirma a inexistência de uma relação direta entre a quantidade de hidroxivalerato no copolímero e a estrutura cristalina. O que se nota é um aumento, tanto na fração cristalina, quanto na espessura dos esferulitos, com o aumento da quantidade de HV ($X_{\text{PHB2V}} < X_{\text{PHB10V}}$), porém em quantidades maiores ocorre uma drástica redução na espessura dos cristais, associada a uma considerável redução na fração cristalina. Isso nos leva a supor que inicialmente o HV gere um aumento nos parâmetros da rede cristalina e, este aumento da célula unitária esteja associado também à esferulitos mais espessos e conseqüentemente a cristalinidade nestes copolímeros é favorecida. Porém, em quantidades superiores a 10% em mol de HV o aumento nos parâmetros da célula unitária não está associado ao aumento da fração cristalina e da espessura dos esferulitos formados durante a cristalização, o que indica que a presença do grupo volumoso (HV) em quantidades superiores a 10% em mol, no PHBV, dificulta a cristalização, promovendo a formação de esferulitos menos espessos.

Para analisar a influência dos aditivos na estrutura cristalina dos PHAs, foi calculada a espessura dos esferulitos, assim como a fração cristalina do PHB18V puro (P), plastificado (P10A), reforçado (P3N) e do nano-biocompósito plastificado (P3N10A), após 15 dias do processamento, como mostra a tabela 6.18.

Tabela 6.18 Valores calculados para a fração cristalina e a espessura dos esferulitos de diferentes formulações contendo o PHB18V.

| Amostra | X (%) | espessura (Å) |
|----------------|--------------|----------------------|
| PHB18V | 63 | 54 |
| P10A | 64 | 131 |
| P3N | 57,5 | 114 |
| P3N10A | 57 | 131 |

Estes resultados nos mostram que a presença do plastificante gera um considerável aumento na espessura dos esferulitos, porém este aumento não está diretamente associado ao aumento da fração cristalina do copolímero. Já foi mostrado que a presença do plastificante possibilita um aumento na célula unitária (na direção perpendicular ao eixo da cadeia), o que esta associada ao aumento na espessura dos esferulitos. Porém, o aumento na mobilidade das cadeias, devido à adição do plastificante, promove uma maior organização das macromoléculas, buscando a estrutura mais estável termodinamicamente e, como o plastificante, não age nas regiões cristalinas, é de se esperar que a cristalinidade deste biocopolímero plastificado, seja a mesma do PHBV puro.

Este comportamento já não se aplica ao copolímero reforçado com nanocarga, uma vez que estas partículas inorgânicas atuam como agentes nucleantes, facilitando a cristalização e produzindo esferulitos com células unitárias menores. Estudos mostram que a argila C30B tem grande influência no comportamento de cristalização dos PHAs, facilitando a cristalização, reduzindo o tamanho dos esferulitos e a fração cristalina [12, 113, 114]. Os resultados obtidos aqui mostram a presença de esferulitos mais espessos e a fração cristalina são reduzidos com a presença da carga inorgânica.

Quando analisamos os valores obtidos para o nano-biocompósito plastificado, notamos ambos os comportamentos descritos a cima, ou seja, existe uma forte influência tanto do plastificante como da argila lamelar. A presença do plastificante determina a espessura dos esferulitos, enquanto que a nanocarga é responsável pela fração cristalina do composto formado.

6.2.2 Calorimetria exploratória diferencial – DSC

Durante as análises térmicas iniciais (DSC) notou-se uma grande variação no comportamento de cristalização dos PHAs, de acordo com a temperatura utilizada para o primeiro aquecimento. Este primeiro aquecimento, normalmente, é utilizado para apagar a história térmica do material e com isso o segundo aquecimento apresenta resultados característicos do polímero (no caso, copolímero), sem que o processamento que ele tenha sofrido influa consideravelmente no resultado. Alguns estudos abordam esta problemática como **Lorenzo *et al*** [82] que afirmam que tratamentos térmicos realizados em temperaturas inferiores a 192°C (para o PHB) não são suficientes para destruir todos os agregados sólidos e, a temperatura inicial de cristalização é antecipada devido auto nucleação. **Belém** [19] também diz que o PHB tem um processo de nucleação homogênea e, quando aquecido até 200°C, todos os cristais são destruídos, por fusão cristalina, e no resfriamento não se obtém nenhuma recristalização, pois não tem mais núcleos cristalizáveis que sobraram do primeiro aquecimento. Caso o aquecimento seja inferior a 190°C, por 1 min, ainda restam alguns núcleos cristalinos, os quais podem orientar o processo de cristalização heterogênea e conduzir a uma recristalização no resfriamento.

Toda a fusão cristalina ocorre quando a energia livre de Gibbs é igual a zero, conforme a equação termodinâmica 6.5, onde ΔG corresponde à energia livre; ΔH_m é a entalpia de fusão; ΔS_m é a entropia de fusão e T_m é a temperatura de fusão cristalina.

$$\Delta G = \Delta H_m - T_m \Delta S_m = 0 \quad (6.5)$$

Da equação 6.5, tem-se:

$$T_m = \Delta H_m / \Delta S_m \quad (6.6)$$

Podemos então relacionar a temperatura de fusão cristalina com o tamanho dos esferulitos que, por sua vez, dependem da cinética de cristalização. Existe uma distribuição com diferentes tamanhos de esferulitos e como consequência a fusão cristalina ocorre dentro de uma faixa de temperatura ($\pm 10^\circ\text{C}$) [124]. Portanto, para que a história térmica do material seja apagada é necessário que o mesmo seja aquecido a temperaturas superiores (10°C) à sua temperatura de fusão cristalina por alguns minutos, para que todos os esferulitos sejam destruídos. Porém, voltamos a um dos principais problemas apresentados pelos PHAs, a sua elevada degradação térmica. Então um estudo foi realizado para determinar essa possível degradação ocorrida durante os ensaios de DSC. As amostras foram aquecidas até diferentes temperaturas a $10^\circ\text{C}/\text{min}$, onde ficaram por 1 min e depois foram resfriadas com a mesma taxa até 20°C . Essas amostras foram então submetidas a ensaios de GPC para a determinação de sua massa molar. A Figura 6.29 mostra uma comparação entre as curvas de resfriamento para o PHB18V, aquecido a diferentes temperaturas: 200°C , 190°C , 185°C , 182°C e 180°C .

A tabela 6.19 mostra os resultados de DSC e os valores de \overline{M}_w obtidos para estas amostras, comparados com o valor obtido para o copolímero sem tratamento térmico.

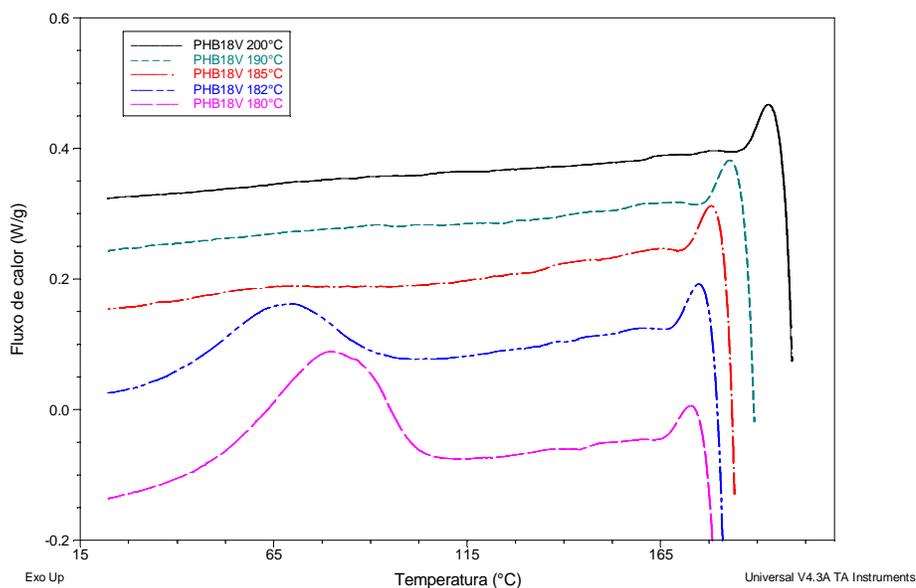


Figura 6.29 Curvas de DSC para o PHB18V submetido a diferentes temperaturas finais de aquecimento: 200°C (P132 200), 190°C (P132 190), 185°C (P132 185), 182°C (P132 182) e 180°C (P132 180).

Tabela 6.19 Massa molar ponderal média (\overline{M}_w) para as mostras de PHB18V e valores para a temperatura de início da cristalização (T_c^{onset}), temperatura final da cristalização (T_c^{final}) e temperatura de cristalização (T_c^{p}) obtidos no resfriamento.

| Amostra | T_c^{onset} (°C) | T_c^{final} (°C) | T_c^{p} (°C) | ΔH_c (J/g) | $\overline{M}_w \times 10^5$ |
|--------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------|--------------------|------------------------------|
| P 200 | - | - | - | - | 1,76 |
| P 190 | - | - | - | - | 2,57 |
| P 185 | 93 | 26 | 66 | 3 | 2,79 |
| P 182 | 102 | 27 | 68 | 92 | 2,99 |
| P 180 | 110 | 39 | 79 | 101 | 3,08 |
| P | - | - | - | - | 3,71 |

Estes valores de \overline{M}_w mostram uma considerável degradação do copolímero. Então, optou-se por utilizar o valor de 180°C, uma vez que esta temperatura está 20°C a cima da temperatura de fusão cristalina do PHB18V. Para os outros lotes, o mesmo procedimento foi adotado, ou seja, para o

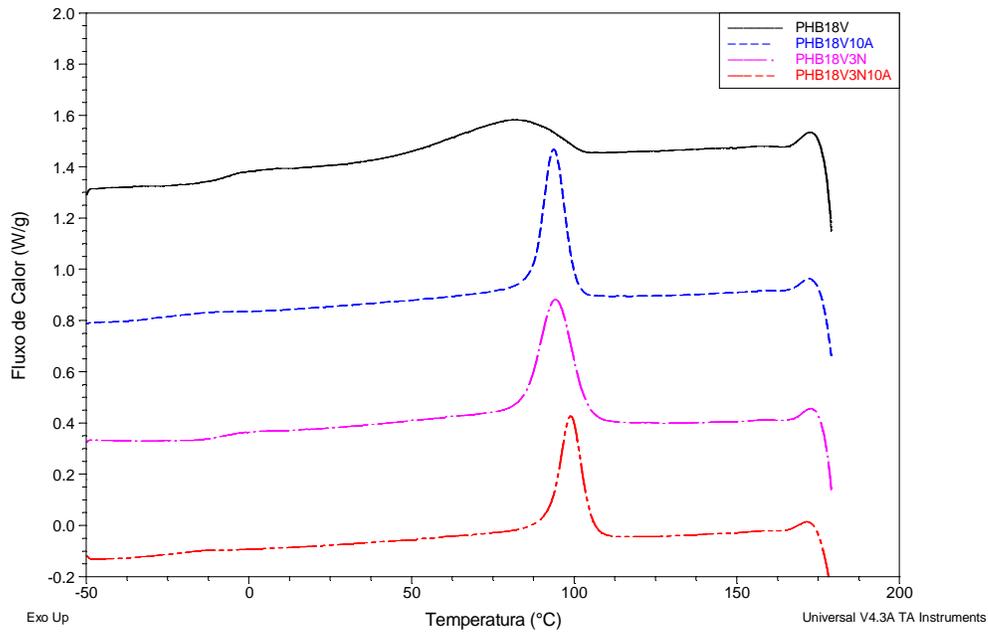
PHB2V ($T_m = 168^\circ\text{C}$), a temperatura máxima para o primeiro aquecimento foi 188°C assim como para o PHB10V ($T_m = 166^\circ\text{C}$) a temperatura foi de 186°C . Assim estaremos minimizando a influência da degradação no mecanismo de cristalização destes copolímeros.

As figuras 6.30, 6.31 e 6.32 mostram os termogramas para (a) o resfriamento e (b) o segundo aquecimento de diferentes formulações com base nos copolímeros PHB18V, PHB10V e PHB2V, respectivamente. A tabela 6.20 mostra os valores para a temperatura de início e fim da cristalização (T_c^{onset} e T_c^{final}), temperatura do pico de cristalização (T_c^p), temperatura de transição vítrea (T_g) temperatura de fusão cristalina (T_m) e entalpia de cristalização e de fusão cristalina (ΔH_c e ΔH_f).

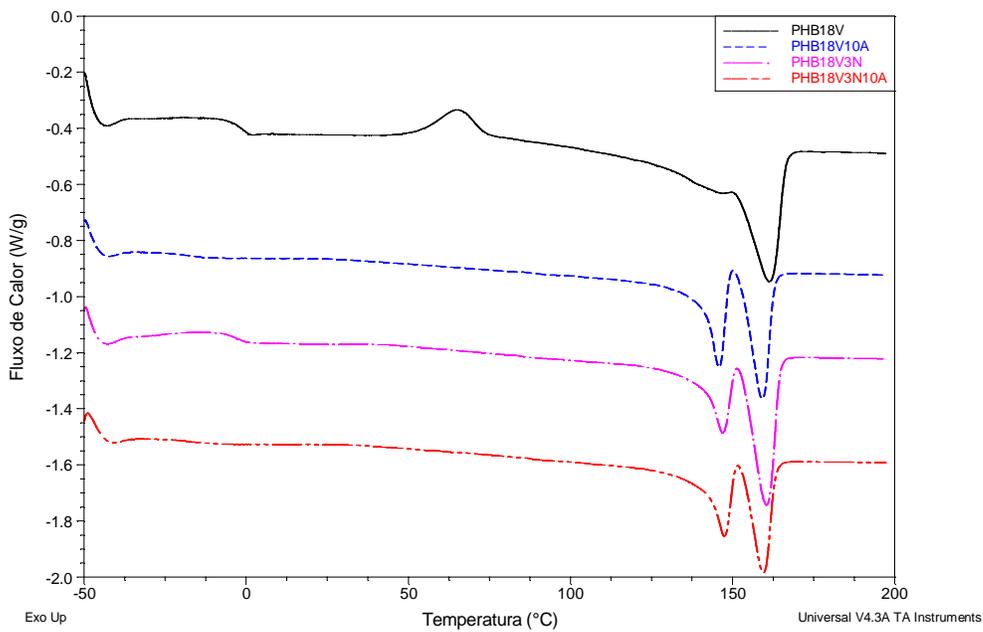
Observando-se as figuras 6.30, 6.31 e 6.32, nota-se que existe a presença de dois picos de fusão (T_m^1 e T_m^2). Como mostrado anteriormente (equação 6.6), a temperatura de fusão de um material está relacionada com a espessura da lamela dos esferulitos e a perfeição cristalina. Quanto maior a espessura de lamela e a perfeição dos esferulitos, maior é a temperatura de fusão. Baseado neste conceito, o pico de fusão à maior temperatura estaria relacionado com os esferulitos termodinamicamente mais estáveis e o pico de fusão à temperatura mais baixa estaria relacionado aos esferulitos menos estáveis [121].

Podemos perceber que existe uma forte relação entre o primeiro pico de fusão cristalina (curvas b) e a cristalização no resfriamento (curvas a). Quanto mais intenso for o pico de cristalização no resfriamento, maior será o primeiro pico de fusão cristalina.

De acordo com **Xie et al.** [86] existem 5 diferentes possibilidades para a existência destes picos duplos de fusão: (a) fusão, re-cristalização e re-fusão durante o aquecimento, (b) presença de diferentes formas cristalinas (polimorfismo), (c) diferentes morfologias (distribuição, perfeição ou estabilidade), (d) reorganização ou relaxação da fase amorfa ou, (e) diferentes massas molares.

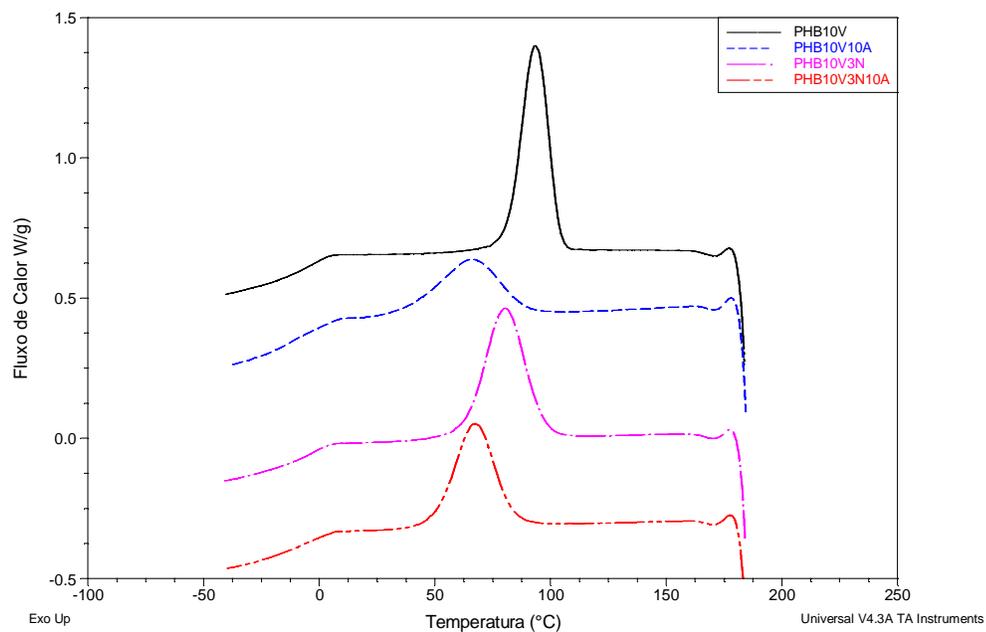


(a)

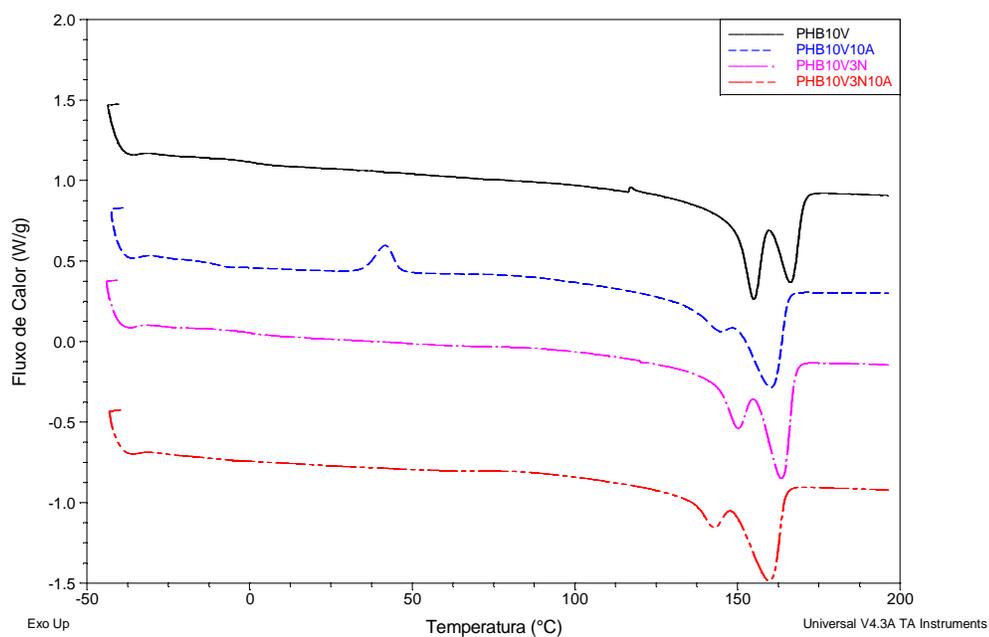


(b)

Figura 6.30 Curvas de DSC para o PHB18V (a) resfriamento e (b) segundo aquecimento. Taxa de 10°C/min, com primeiro aquecimento até 180°C.



(a)



(b)

Figura 6.31 Curvas de DSC para o PHB10V (a) resfriamento e (b) segundo aquecimento. Taxa de 10°C/min, com primeiro aquecimento até 186°C.

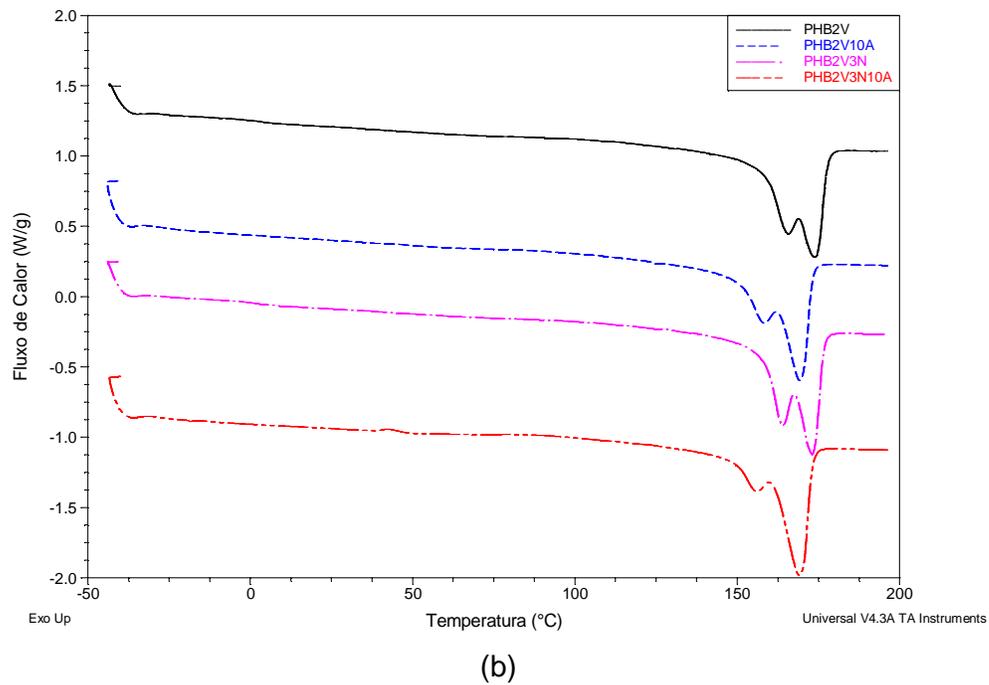
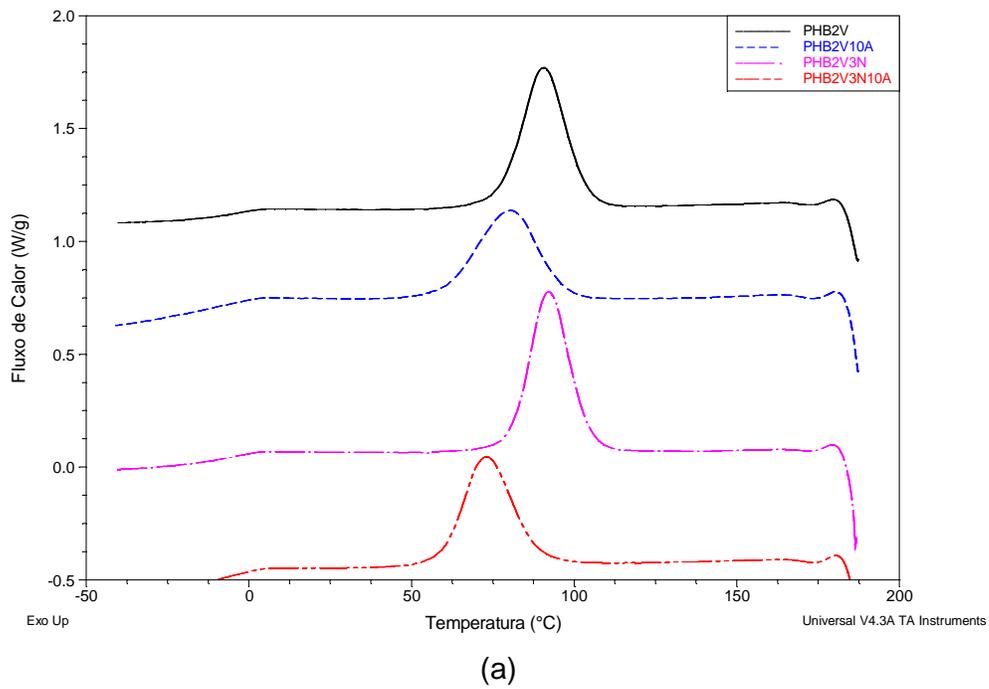


Figura 6.32 Curvas de DSC para o PHB2V (a) resfriamento e (b) segundo aquecimento. Taxa de 10°C/min, com primeiro aquecimento até 188°C.

Tabela 6.20 Resultados DSC.

| Amostra | Tc ^{onset} (°C) | Tc ^{final} (°C) | Tc ^p (°C) | ΔH _c (J/g) | Tg (°C) | Tm (°C) | ΔH _f (J/g) | X (%) |
|--------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------|--------------------------|------------|------------|--------------------------|-----------------|
| PHB18V | 108 | 12 | 81 | 33,78 | -0,8 | 147/161 | 53,35 | 49 ^a |
| PHB18V 10A | 111 | 20 | 93 | 38,44 | -15 | 146/159 | 49,50 | 50 ^a |
| PHB18V 3N | 124 | 29 | 94 | 47,89 | -4 | 147/160 | 54,49 | 51 ^a |
| PHB18V 3N10A | 120 | 49 | 99 | 30,82 | -18 | 147/159 | 44,50 | 47 ^a |
| PHB10V | 114 | 46 | 93 | 63,57 | - | 155/166 | 85,63 | 79 ^a |
| PHB10V 10A | 105 | 11 | 66 | 38,47 | -9 | 143/160 | 72,51 | 77 ^a |
| PHB10V 3N | 114 | 17 | 80 | 60,75 | - | 150/163 | 73,71 | 69 ^a |
| PHB10V 3N10A | 101 | 12 | 67 | 47,22 | - | 143/160 | 66,49 | 70 ^a |
| PHB2V | 115 | 41 | 91 | 62,81 | - | 166/174 | 77,17 | 52 ^b |
| PHB2V 10A | 111 | 39 | 80 | 53,63 | - | 158/169 | 77,01 | 57 ^b |
| PHB2V 3N | 120 | 58 | 92 | 65,15 | - | 164/173 | 76,79 | 53 ^b |
| PHB2V 3N10A | 109 | 36 | 73 | 54,54 | - | 156/169 | 76,52 | 58 ^b |

^a ΔH_f⁰ = 109 J/g [118, 119]

^b ΔH_f⁰ = 146 J/g [118, 119]

Ziaee e Supaphol [83] e Lui et al. [88], afirmam que o pico de fusão de menor temperatura (Tm¹) está relacionado a fusão dos cristais primários formados durante o resfriamento e o segundo pico (Tm²) se deve a fusão dos cristais fundidos e recristalizados com o aquecimento subsequente. Esta teoria não explicaria o fato do primeiro pico ser maior do que o segundo (caso do PHB10V, figura 6.31b), além do que, se assumirmos que o material funde e recristaliza, o cálculo da entalpia de fusão cristalina deveria considerar apenas o segundo pico de fusão.

Os resultados obtidos até aqui mostram a clara relação entre o primeiro pico de fusão e a capacidade do material de cristalização no resfriamento a 10°C/min, o que indica que os esferulitos formados durante o resfriamento são menos estáveis termodinamicamente. O segundo pico estaria associado à cristalização mais lenta e realizada durante o aquecimento (mesmo que o pico de cristalização durante o aquecimento não seja identificável), ocasionando a formação de dois tipos diferentes de esferulitos. Esta variação no comportamento de cristalização poderia estar associada à variação na quantidade de hidroxivalerato no copolímero, porém como observado na figura

6.33, os resultados não são conclusivos com relação à influência da quantidade de HV e a variação no comportamento de cristalização dos PHAs. O que podemos observar é uma maior facilidade de cristalização para o copolímero com menor quantidade de hidroxivalerato (PHB2V), indicando que o grupo lateral HV, mais volumoso, dificultaria a mobilidade das cadeias e consequentemente, a cristalização.

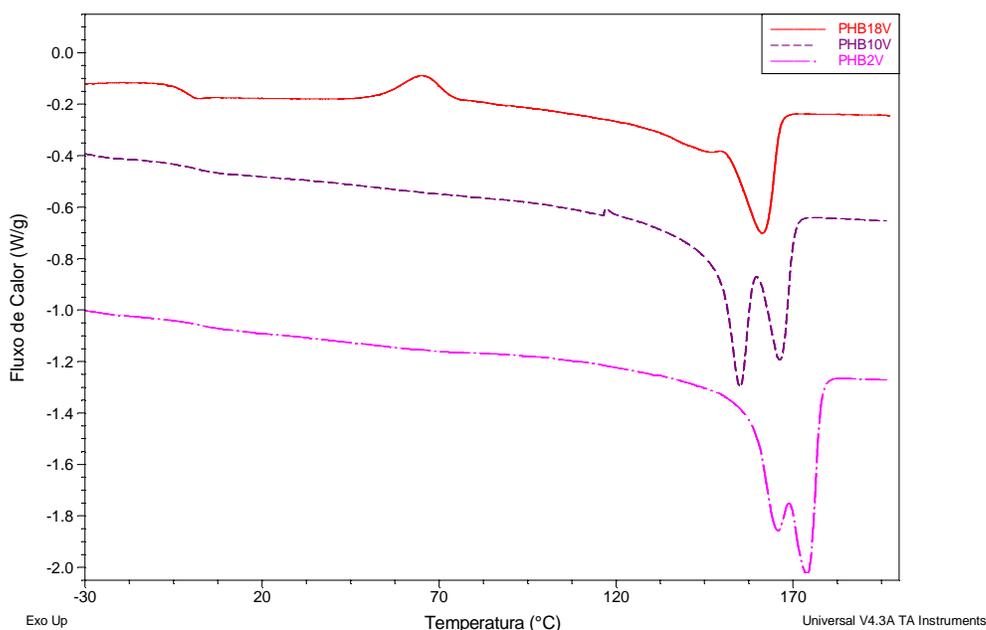


Figura 6.33 Curvas de DSC do 2º aquecimento para diferentes lotes de PHBV, variando a quantidade molar de hidroxivalerato.

Este comportamento de cristalização pode estar associado a uma não homogeneidade das frações de hidroxivalerato no copolímero dentro dos mesmos lotes. Se considerarmos que o valor da % em mol de HV de cada lote é uma média, existiriam então, copolímeros com diferentes teores de HV dentro do mesmo lote. Esta variação nos teores de HV poderia ser responsável pela formação desta gama de esferulitos, causando a formação dos múltiplos picos de fusão cristalina e, sendo responsável, também, pela dificuldade de determinação de uma tendência associada a presença da quantidade de HV em cada lote do copolímero.

Para análise da variação no comportamento de cristalização do copolímero com a incorporação de aditivos, como nanocargas e/ou plastificantes, o lote de PHBV com maior teor de HV foi selecionado (PHB18V), uma vez que este tem se mostrado o copolímero mais adequado para a obtenção de materiais poliméricos com boa resistência e flexibilidade.

As análises de DSC para a comparação entre o copolímero plastificado com diferentes teores de ATBC foram realizadas a uma taxa de 10°C/min, onde o primeiro aquecimento foi da temperatura ambiente a 200°C, foram então resfriados até -50°C ou -80°C e o segundo aquecimento se deu até 200°C. A escolha deste procedimento se deve a necessidade de determinação da T_g dos materiais e, devido à elevada temperatura de aquecimento, a cristalização não ocorre durante o resfriamento, fazendo com que a determinação da T_g seja possível. A figura 6.34 mostra as curvas do segundo aquecimento para o PHBV com 10%, 15% e 20% em massa de ATBC.

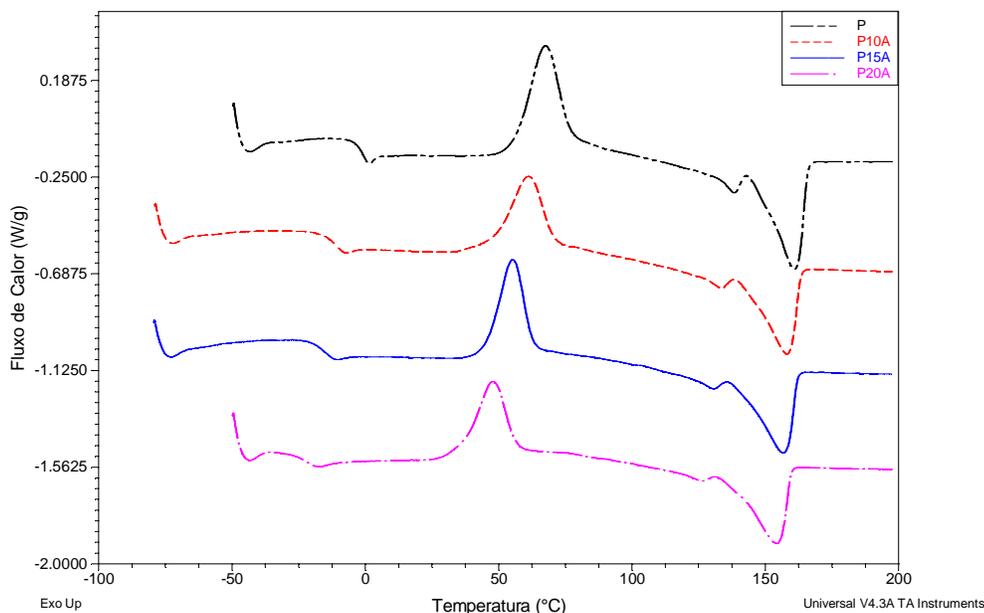


Figura 6.34 Curvas de DSC para o PHB18V puro (P) e plastificado com diferentes teores de ATBC: 10% em massa de ATBC (P10A), 15% em massa de ATBC (P15A) e 20% em massa de ATBC (P20A).

Os valores obtidos a partir destas análises de DSC estão representados na tabela 6.21.

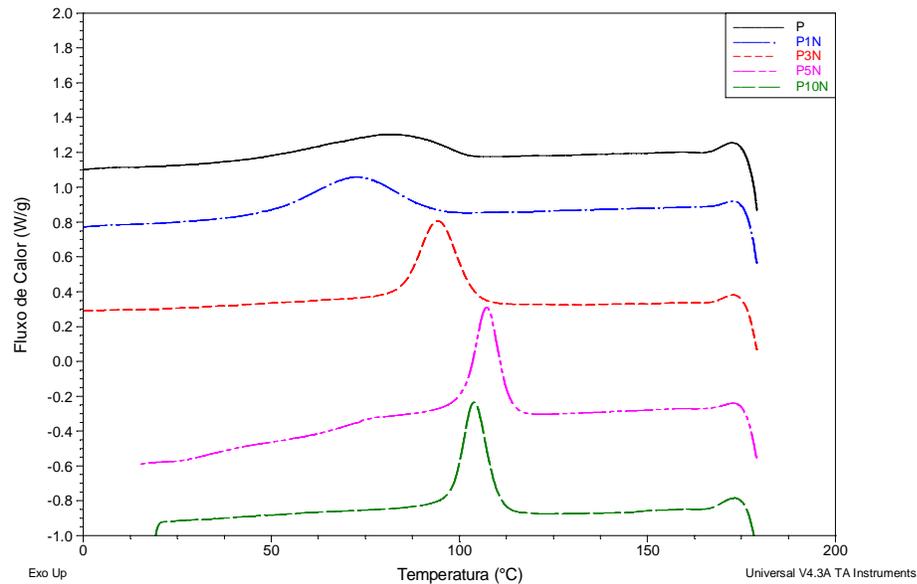
Tabela 6.21 Resultados DSC para amostras de PHB18V com diferentes quantidades de plastificante.

| Amostra | T _g (°C) | T _c ^{onset} (°C) | T _c ^{final} (°C) | T _c ^p (°C) | ΔH _c (J/g) | T _m | ΔH _f (J/g) | X (%) |
|------------|------------------------|---|---|-------------------------------------|--------------------------|----------------|--------------------------|----------|
| P (PHB18V) | -0,5 | 34 | 100 | 73 | 43,24 | 140/161 | 44,87 | 41 |
| P10A | -10 | 30 | 90 | 61 | 33,75 | 133/158 | 37,63 | 39 |
| P15A | -15 | 35 | 87 | 55 | 31,10 | 130/158 | 36,97 | 40 |
| P20A | -23 | 21 | 92 | 48 | 30,57 | 126/154 | 36,4 | 41 |

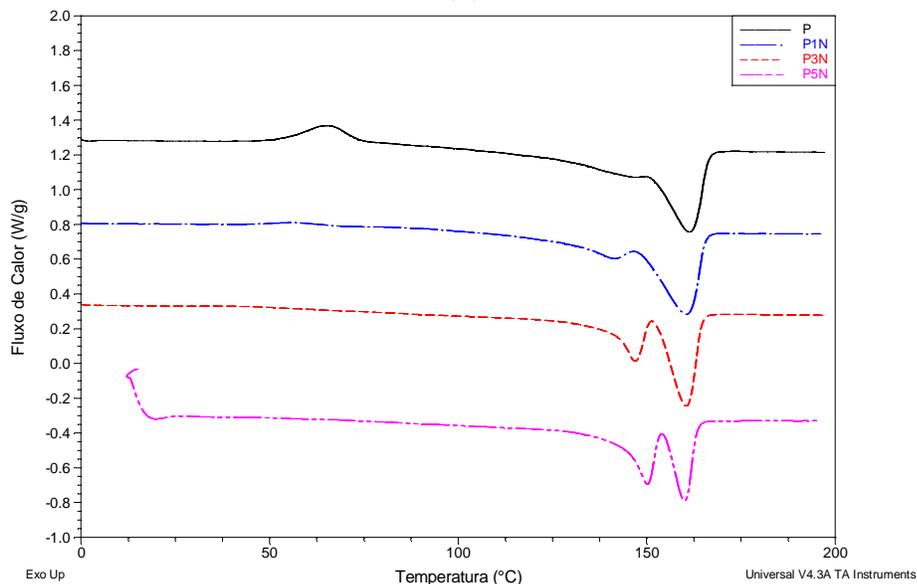
A figura 6.34 exemplifica bem a ação do plastificante neste copolímero. O aumento na quantidade de plastificante leva a uma redução na T_g, no pico de cristalização, nos dois picos associados à T_m e na fração cristalina. A influência do plastificante sobre a T_g é superior às outras propriedades térmicas. Este comportamento está de acordo com a literatura, uma vez que os plastificantes são incorporados às partes amorfas dos polímeros de modo que tanto o tamanho quanto a estrutura das fases cristalinas sofrem poucas alterações. Esta ação dos plastificantes se deve, na maioria das vezes, ao fato dos mesmos formarem ligações secundárias com as cadeias poliméricas. Sendo assim, os plastificantes reduzem as forças secundárias existentes entre as cadeias do polímero promovendo uma maior mobilidade das macromoléculas. As moléculas, com maiores mobilidades, quando aquecidas, precisam de menos energia (menor temperatura) para que ocorra a cristalização. Esses cristais, formados a temperaturas inferiores, tendem a ser menos estáveis, levando a diminuição também na temperatura de fusão cristalina [14, 19].

A figura 6.35 mostra as curvas de resfriamento do DSC para o PHBV puro e com diferentes teores da nanocarga C30B. No caso anterior, onde o objetivo era analisar a influência do plastificante, foi importante a determinação da T_g dos materiais, por isso o primeiro aquecimento foi feito até 200°C. Neste caso, onde possivelmente o C30B atue como agente nucleante, optou-se por

realizar o primeiro aquecimento até 180°C para que assim fosse possível observar o comportamento de cristalização durante o resfriamento para os materiais poliméricos com diferentes quantidades de nanocargas.



(a)



(b)

Figura 6.35 Curvas de (a) resfriamento e (b) segundo aquecimento no DSC para o PHB18V puro (P) e reforçado com diferentes teores de C30B: 1% em massa (P1N), 3% em massa (P3N), 5% em massa (P5N) e 10% em massa (P10N).

Pode-se observar que a presença de nanocarga leva a uma maior cristalização no resfriamento, assim como o pico associado à temperatura de cristalização se torna mais definido, indicando que a maior parte dos cristais são formados à mesma temperatura, o que faz com que sejam semelhantes entre si. O que está de acordo com a literatura, pois esta nanocarga pode atuar como agente nucleante. A influência da carga mineral aparentemente tem um máximo por volta de 5% em massa, após esta quantidade não observamos grandes alterações nas curvas de DSC.

Liu et al. [88] estudaram a influência de agentes nucleantes na cristalização do PHBV por DSC. Foi observado que existe uma grande relação entre o primeiro pico de fusão cristalina (T_m^1) e a presença de agentes nucleantes, o que está de acordo com os resultados obtidos (figura 6.35). Segundo os autores os agentes nucleantes levam a um aumento do pico associado a T_m^1 e têm pouca influência sobre o pico em T_m^2 uma vez que este estaria associado à fusão dos cristais recristalizados durante o aquecimento (teoria já discutida anteriormente) enquanto que o primeiro pico está relacionado à fusão dos cristais formados durante a cristalização primária. De acordo com os autores, a adição de nucleantes leva a um aumento na taxa de cristalização e melhoram a perfeição dos esferulitos.

De acordo com **Bordes et al.** [111] o comportamento de cristalização e de fusão cristalina em nano-biocompósitos de PHAs é bastante complicado porque diferentes fenômenos podem se sobrepor. O que se pode notar é que a adição de argilas lamelares aumenta a etapa de nucleação, o que leva a uma cristalização mais rápida formando cristais menores e com distribuição mais estreita de tamanhos de esferulitos. Por outro lado, parece que a presença destes materiais leva a formação de imperfeições nos cristais, o que faz com que a temperatura de fusão (T_m^1) seja inferior.

Após a análise separadamente da influência da carga mineral (C30B) e do plastificante (ATBC) no processo de cristalização do PHB18V, a figura 6.30 mostrada anteriormente, possibilita uma comparação entre o copolímero puro, plastificado, reforçado e do nano-biocopolímero plastificado. Ao analisar as curvas de resfriamento indicadas na figura 6.30 (a), percebe-se claramente a

influencia tanto do plastificante, como da carga mineral, na cristalização deste copolímero. É interessante perceber que estes dois materiais (C30B e ATBC), que desempenham funções tão distintas no desenvolvimento de materiais poliméricos, acabam influenciando de forma muito semelhante o processo de cristalização do PHBV.

6.2.3 Conclusão do estudo de cristalinidade

Este estudo sobre o comportamento cristalino do copolímero biodegradável PHBV baseado em técnicas de caracterização distintas, apresentou resultados bastante diferentes para a fração cristalina das formulações estudadas. Isto já era esperado uma vez que, como dito anteriormente, as condições de análise são completamente diferentes. Por terem sido realizadas à temperatura ambiente, as análises difratométricas possibilitam o estudo da estrutura cristalina do material no momento da análise, sendo bastante influenciados pelo processamento a que os materiais foram submetidos e à cristalização secundária ocorrida a temperatura ambiente. Já as análises de DSC, que nos mostram as variações entálpicas sofridas de acordo com o gradiente de temperatura, possibilitam o estudo do comportamento de cristalização característico do material, sem que a história térmica seja determinante nos resultados, porém esta técnica não leva em conta a grande cristalização sofrida pelos PHAs a temperatura ambiente.

O estudo do comportamento de cristalização comparativo entre diferentes lotes de PHBV mostrou que não existe uma relação direta entre o teor de valerato presente no copolímero e cristalinidade. Foi possível estabelecer uma clara correlação entre os cristais formados durante o resfriamento e a intensidade do primeiro pico de fusão cristalina (2º aquecimento), indicando que tais esferulitos são menos estáveis. A possibilidade de fusão, recristalização e refusão destes esferulitos, que explicariam a existência do segundo pico de fusão cristalina, não foi confirmada. Uma possível explicação para a existência de múltiplos picos de

T_m , nas análises de DSC, é a possibilidade de que o teor de valerato do copolímero seja um valor médio, indicando uma variação na % molar do hidroxivalerato dentro de um único lote.

A comparação entre os diferentes lotes nos mostra que a presença do grupo volumoso HV causa uma expansão nos parâmetros da célula unitária, acarretando um aumento na espessura dos esferulitos, porém quando a porcentagem molar de HV ultrapassa 10% (mesmo que sendo um valor médio), a cristalização é dificultada, promovendo a formação de esferulitos menos espessos.

As análises de DRX e de DSC, para o PHBV com 18% em mol HV, nos mostram que o plastificante ATBC acelera o início da cristalização, causa uma expansão na espessura dos esferulitos, tem uma leve influência na fração cristalina imediatamente após o processamento, porém, após 15 dias, esta influência é mínima. Já o argilomineral C30B, atua como nucleante, fazendo com que o início da cristalização se dê a temperaturas maiores e promova a formação de esferulitos menos estáveis, diminuindo a temperatura de fusão. O nano-biocompósito formado é menos cristalino que o copolímero puro. Quando analisamos a influência dos dois aditivos (plastificante e argila lamelar) simultaneamente, percebemos que, apesar de atuarem de formas distintas no desenvolvimento de materiais, promovem o início da cristalização, ocasionando a formação de esferulitos menos estáveis. De uma forma geral é possível perceber a influência dos dois aditivos na estrutura cristalina do nano-biocompósito plastificado. Apesar da pouca influência do plastificante na cristalinidade final dos PHBVs (após 2 semanas do processamento), nota-se que o ATBC, mesmo quando utilizado juntamente com a nanocarga, é responsável pelo aumento na espessura dos esferulitos. O C30B, como já era esperado, atua como agente nucleante (mesmo quando utilizado juntamente como ATBC), tendo bastante influência na redução da fração cristalina do nano-biocompósito plastificado.

6.3 O nano-biocompósito plastificado

As etapas anteriores possibilitaram a determinação dos componentes, da forma de incorporação, das formulações mais indicadas e dos parâmetros de processamento no misturador interno termocinético. Com base no que foi desenvolvido até aqui, as formulações foram processadas em extrusoras e conformadas por injeção, simulando os processos mais utilizados industrialmente. As propriedades térmicas, estruturais, morfológicas, mecânicas, de biodegradabilidade, de permeabilidade aos gases e a análise química da superfície das formulações foram estudadas e serão discutidas a seguir, comparando-as com os principais polímeros convencionais utilizados para a produção de materiais descartáveis e de embalagens.

Esta etapa do trabalho buscou mostrar a variação das propriedades com a incorporação dos aditivos após o processamento convencional. Para isso foi utilizado o PHB18V que a partir de agora será denominado simplesmente P. Os aditivos utilizados foram o ATBC e o C30B com 10 e 3% em massa respectivamente. As análises do P puro, do P plastificado, do P reforçado e do P reforçado e plastificado serão descritas a seguir.

6.3.1 Caracterização inicial

6.3.1.1 Determinação da degradação termo-mecânica

Partindo-se do princípio que este trabalho busca minimizar a degradação térmica dos biomateriais com base no PHBV, após extrudados e injetados, o PHB18V e o P10A foram analisados por GPC para a determinação de suas massas molares médias. A tabela 6.22 mostra os valores obtidos comparando-os aos materiais antes do processamento e após o processamento no Haake.

Tabela 6.22 Resultados de GPC para diferentes formas de processamento.

| Amostra | \overline{M}_n | \overline{M}_w | PD |
|---------------------------------|-------------------|-------------------|------|
| | x 10 ⁵ | x 10 ⁵ | |
| P | 1,42 | 3,70 | 2,61 |
| P_{Haake} | 1,01 | 2,38 | 2,35 |
| P10A_{Haake} | 1,82 | 3,84 | 2,10 |
| P_{Extrusora} | 1,31 | 3,56 | 2,73 |
| P10A_{Extrusora} | 1,69 | 4,81 | 2,86 |

Estes resultados mostram que a termo-degradação sofrida pelo PHBV durante o processamento em extrusora foi inferior ao produzido no misturador interno termocinético, o que está de acordo com a literatura. O misturador interno termocinético Haake, apesar de buscar simular o comportamento dos materiais durante a extrusão, na maioria dos casos apresenta um maior cisalhamento, levando a um aumento na temperatura média da massa polimérica, acarretando maior degradação termo-mecânica. Como este misturador interno termocinético é semi-aberto, no qual o material processado tem maior contato com o ar, isto também pode ser responsável pela maior degradação polimérica. Outro fator relevante para a maior degradação termo-mecânica dos materiais analisados é o fato do tempo de processamento utilizado no Haake ser muito maior do que o tempo de residência na extrusora.

6.3.1.2 Propriedades Estruturais (WAXS)

Após a constatação da menor degradação sofrida pelos materiais, quando processados em extrusora, foram realizadas análises de difração de raios X para a determinação do estado de dispersão da argila na matriz polimérica. Os resultados para a argila misturada ao plastificante (C30B/ATBC), para o PHBV com 3% em massa de C30B (PHB18V3N) e para o PHB18V com 10% e 3% em massa de ATBC e C30B, respectivamente, estão representados na figura 6.39 e na tabela 6.23.

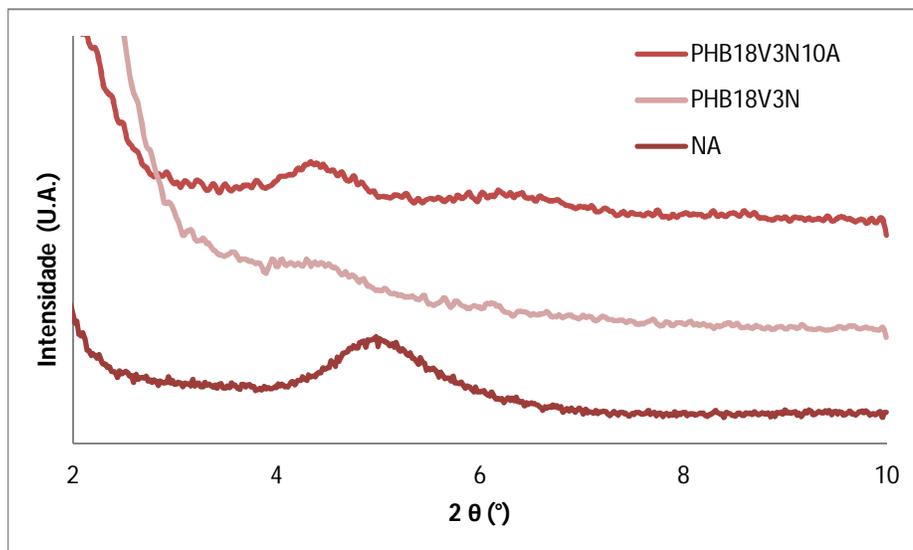


Figura 6.36 Difratograma obtido por WAXS para os materiais extrudados (PHB18V3N e PHB18V3N10A), comparados à mistura argila/plastificante (NA).

O deslocamento do primeiro pico cristalino para direita indica um aumento da distância interlamelar (Tabela 6.23), mostrando que ocorre independentemente da técnica de processamento utilizada, intercalação/esfoliação da argila adicionada ao material polimérico.

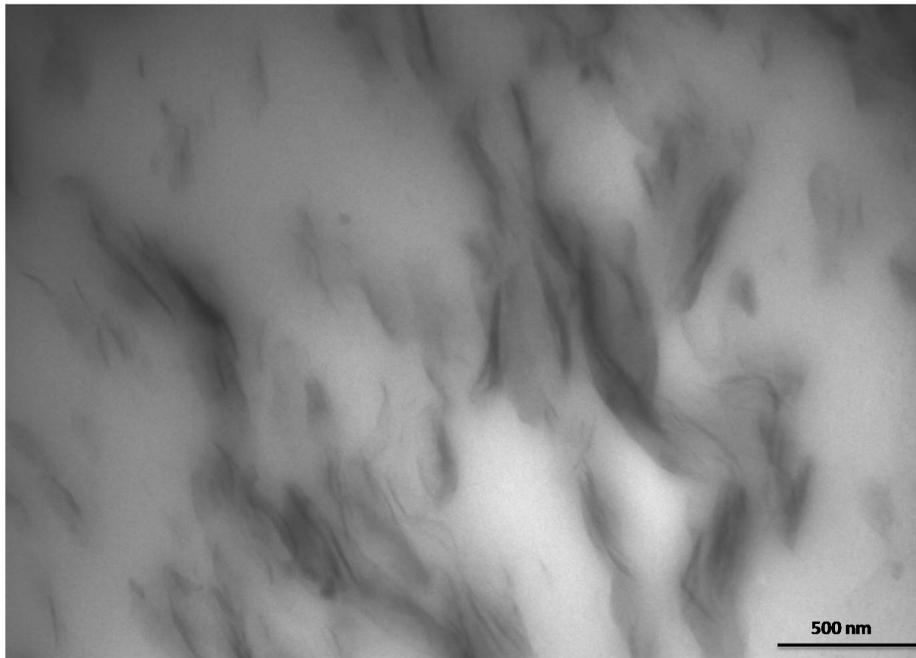
Tabela 6.23 Distâncias interlamelares obtidas WAXS para os materiais processados em extrusora e em misturador interno termocinético

| Amostra | 2θ (°) | d ₀₀₁ (Å) |
|-----------------------------|--------|----------------------|
| NA | 4,9 | 18,0 |
| P3N _{Haake} | 4,3 | 20,5 |
| P3N10A _{Haake} | 4,3 | 20,6 |
| P3N _{EXTRUSORA} | 4,3 | 20,6 |
| P3N10A _{EXTRUSORA} | 4,3 | 20,6 |

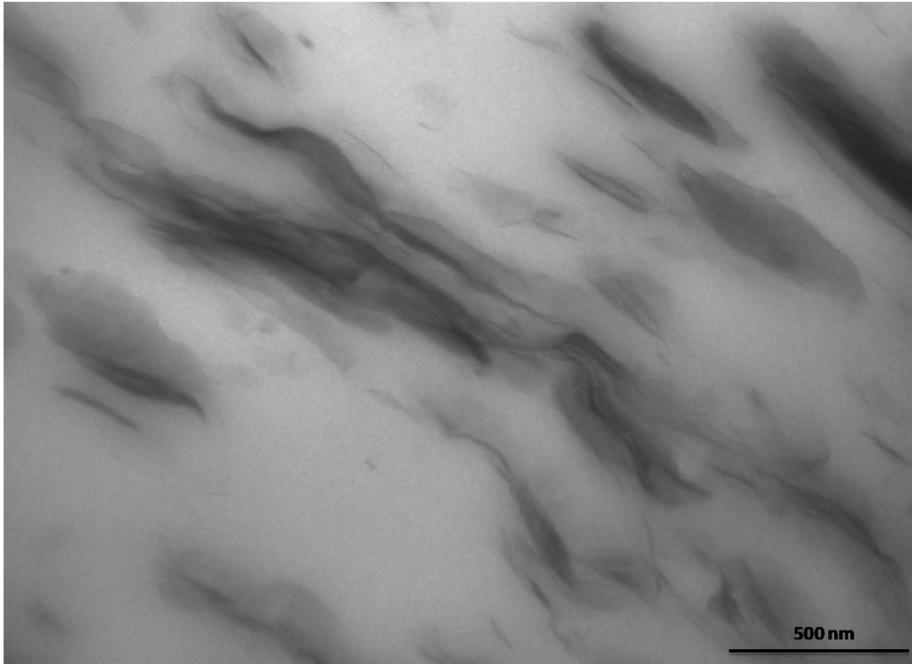
Devido ao menor cisalhamento proporcionado durante o processamento em extrusora, existia a possibilidade de, principalmente com a adição do plastificante, comprometer a capacidade de intercalação/esfoliação da matriz polimérica com a argila lamelar. Os resultados de WAXS mostram

que a presença do plastificante não influencia o estado de dispersão da argila na matriz polimérica.

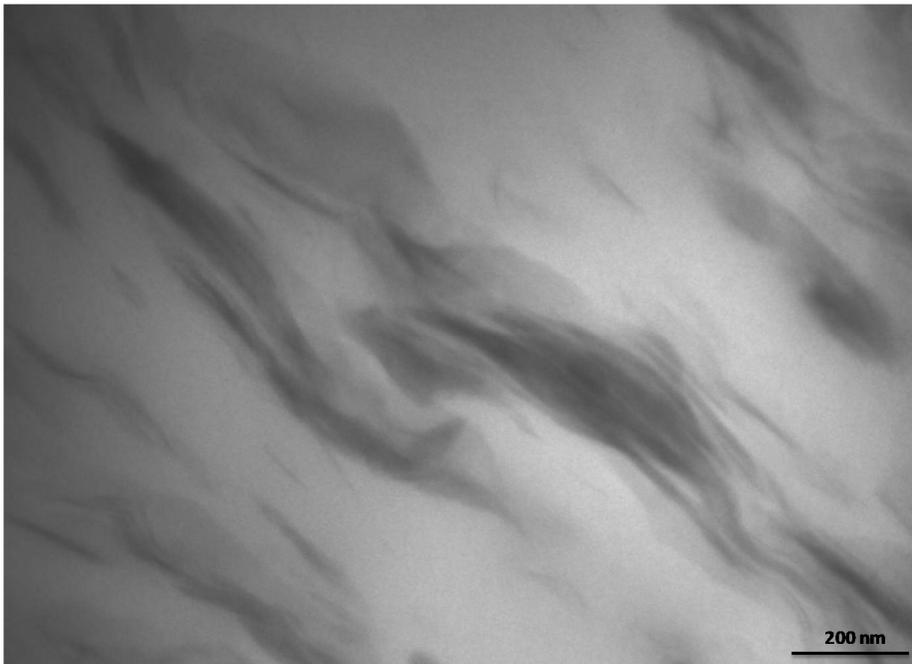
Para a visualização do estado de dispersão e distribuição das nanopartículas na matriz polimérica com e sem plastificante, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As micrografias para o PHBV com 3% em massa de C30B (P3N) e para o PHBV com 3% em massa de C30B e com 10% em massa de ATBC (P3N10A) estão representadas nas figuras 6.37 e 6.38, respectivamente. As amostras preparadas para esta análise foram obtidas da parte central e do interior dos corpos de prova injetados para os ensaios de tração, perpendicularmente ao comprimento.



(a)

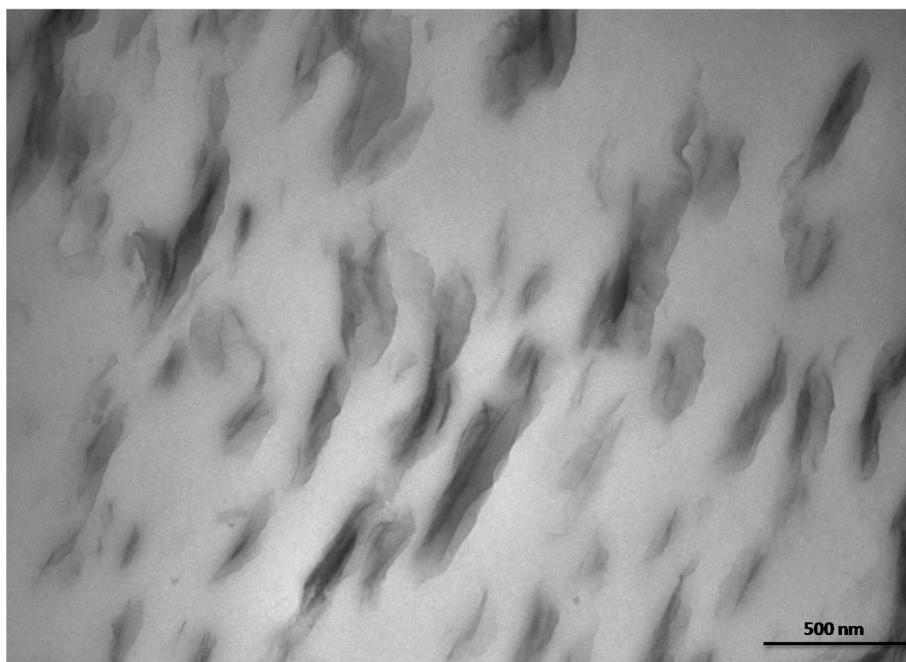


(b)

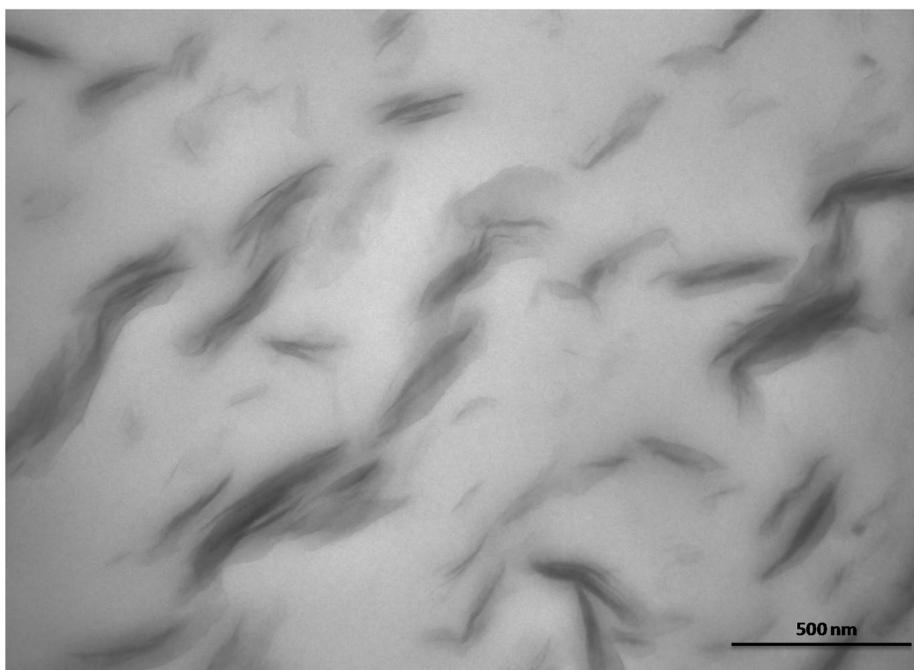


(c)

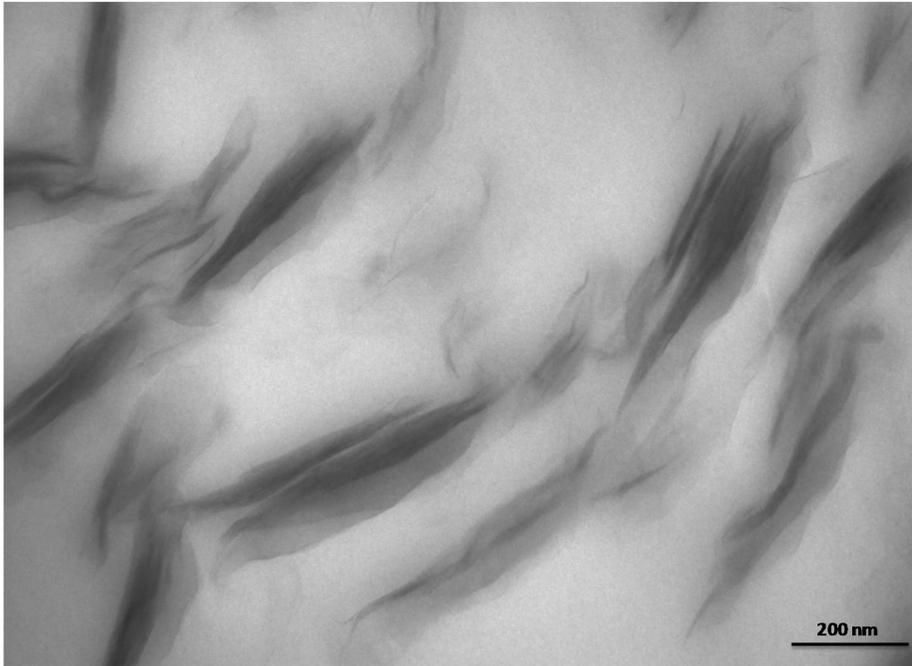
Figura 6.37 Micrografias obtidas por TEM para as amostras contendo nanocarga C30B (P3N), (a) aumento de 31.000x, (b) aumento de 40.000x e (c) aumento de 66.000x.



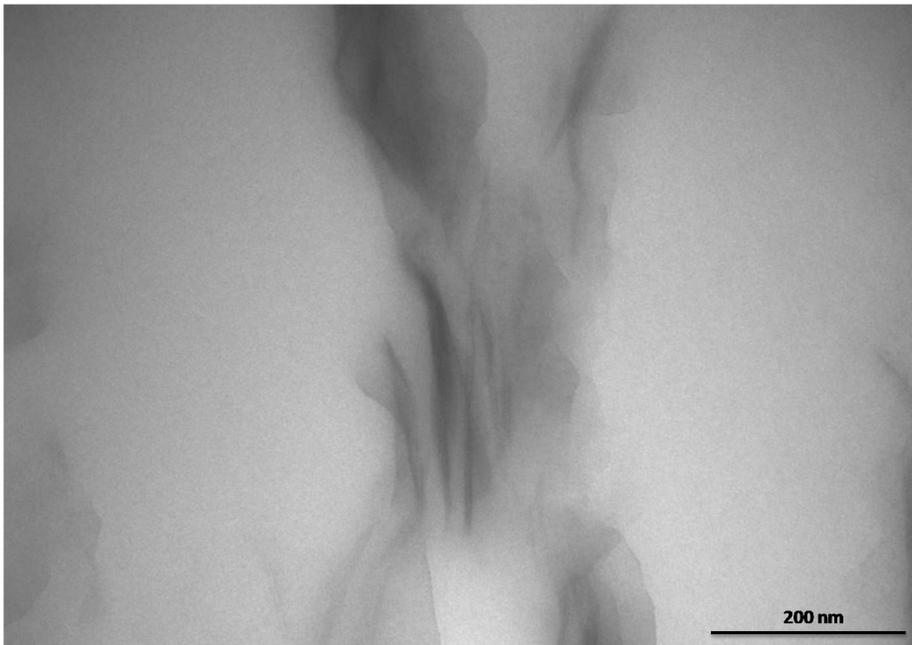
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 6.38 Micrografias obtidas por TEM para as amostras contendo nanocarga C30B e plastificante ATBC (P3N10A), (a) aumento de 31.000x, (b) aumento de 40.000x, (c) aumento de 66.000x e (d) 110.000x.

As micrografias com diferentes magnitudes possibilitam a visualização de uma forma geral (menor aumento), indicando o estado de distribuição da argila, enquanto que os maiores aumentos possibilitam a determinação do estado de dispersão e de intercalação da carga inorgânica na matriz polimérica.

Observa-se também que as partículas da argila estão orientadas e, devido a maior viscosidade e conseqüente maior cisalhamento, as amostras sem plastificante, P3N (figura 6.37), apresentam maior orientação.

Essas imagens confirmam os resultados de WAXS, mostrando que independente da presença ou não de plastificante, ocorre a formação de nanobiocompósitos. As regiões mais escuras correspondem à carga inorgânica e a presença de regiões mais claras (matriz polimérica) no interior das lamelas da argila indica a intercalação/esfoliação da matriz polimérica nessas regiões.

Uma vez confirmada a possibilidade de obtenção de nanobiocompósitos processados em extrusora e conformado por injeção, foi dada continuidade a caracterização destes materiais.

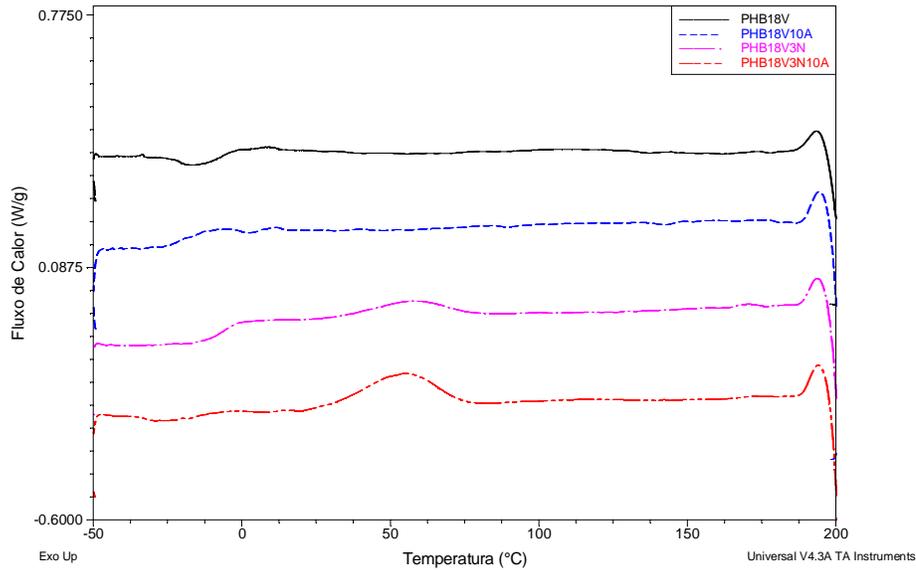
6.3.2 Propriedades Térmicas

As análises de DSC e TGA para os materiais processados em extrusora visam determinar as alterações sofridas com a incorporação dos aditivos, tanto no processo de cristalização dos copolímeros, quanto na estabilidade térmica destes materiais.

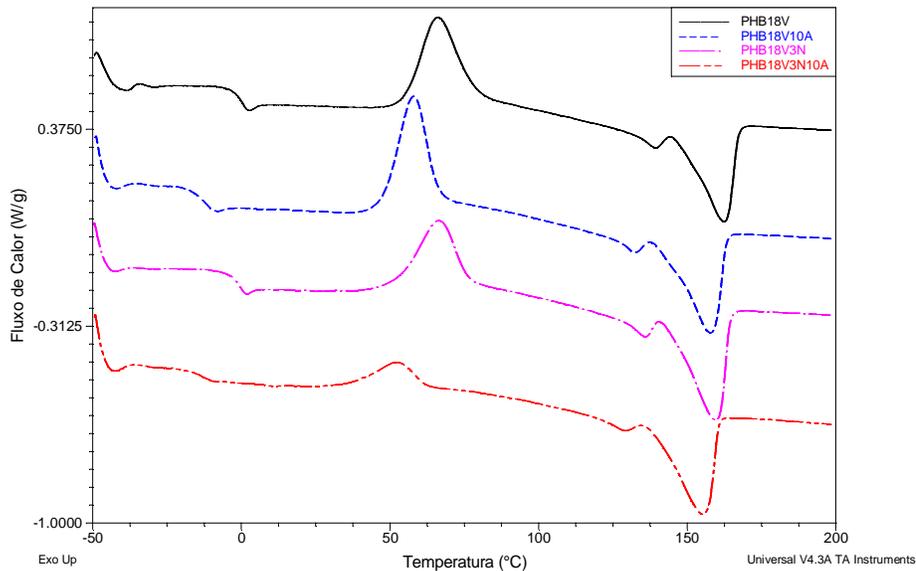
6.3.2.1 DSC

As corridas de DSC, buscando apagar a história térmica dos materiais foram realizadas da seguinte forma: 1° aquecimento até 200°C com taxa de 10°C/min; resfriamento até -50°C com taxa de 10°C/min e 2° aquecimento até 200°C com taxa de 10°C/min.

A figura 6.39 mostra as curvas de resfriamento e do segundo aquecimento para o PHB18V puro (P), com plastificante (P10A), com nanocarga (P3N) e com plastificante e nanocarga (P3N10A). Os resultados dessas análises estão representados na tabela 6.24.



(a)



(b)

Figura 6.39 Resultados de DSC (a) resfriamento a partir de 200°C e (b) 2º aquecimento. Taxa de 10°C/min.

Tabela 6.24 Resultados de DSC (2° aquecimento), para os materiais extrudados.

| Amostra | T_g (°C) | T_c^{onset} (°C) | T_c^{final} (°C) | T_c^p (°C) | T_m (°C) | ΔH_f (J/g) | X (%) | |
|----------------|-------------------------------|---|---|---|-------------------------------|---------------------------------|------------------|----|
| P | 1 | 45 | 94 | 66 | 139 | 162 | 32,0 | 29 |
| P10A | -13 | 38 | 91 | 58 | 132 | 157 | 37,8 | 38 |
| P3N | -1 | 37 | 90 | 66 | 136 | 159 | 42,4 | 40 |
| P3N10A | -14 | 26 | 68 | 52 | 129 | 155 | 35,6 | 37 |

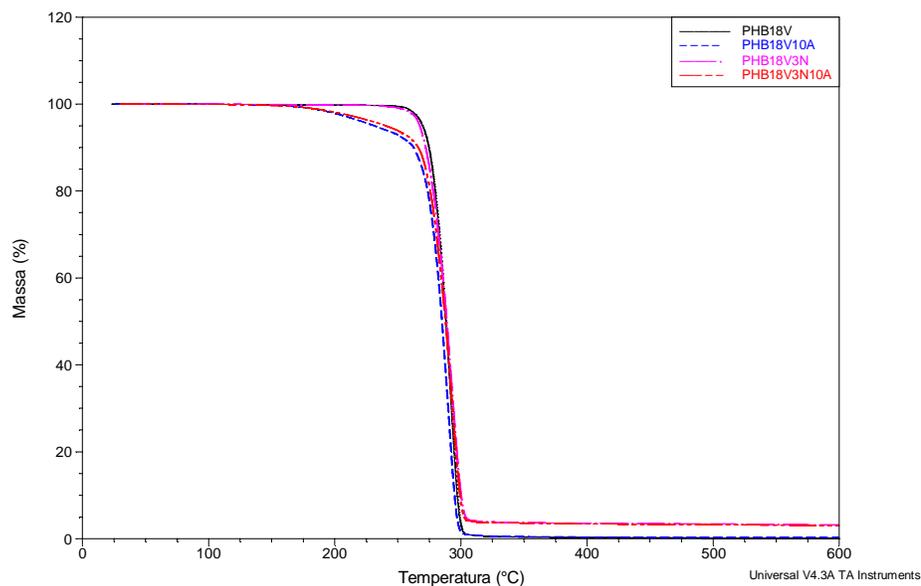
Estes resultados mostram, que como nos materiais processados no misturador interno termocinético Haake, o plastificante reduziu significativamente a T_g do material (P10A), mesmo quando a nanocarga estava presente (P3N10A). A presença do plastificante também levou a uma considerável redução na T_m e, o material com plastificante e nanocarga apresentou uma ainda maior redução na T_m. Este fato se explica pela influência que tanto a nanocarga quanto o plastificante exercem no comportamento de cristalização do PHBV. Estes materiais, como foi discutido no capítulo anterior, atuam de forma distintas, facilitando o início da cristalização, fazendo com que esferulitos menos estáveis termodinamicamente sejam produzidos, levando assim, a necessidade de temperaturas menores para que estes esferulitos sejam destruídos durante o aquecimento.

As análises destes termogramas mostram que o nano-biocompósito plastificado apresenta uma maior facilidade de cristalização, o que faz com que a cristalização secundária (ocorrida à temperatura ambiente) tenha sua influência reduzida nestes materiais. Este comportamento foi confirmado durante a extrusão e a injeção, pois em ambos os equipamentos, o nano-biocompósito se mostrou menos sensível às pequenas variações de temperatura, facilitando o processo de extrusão, puxamento e peletização do material, além de apresentar menor variação nas dimensões da peças injetadas.

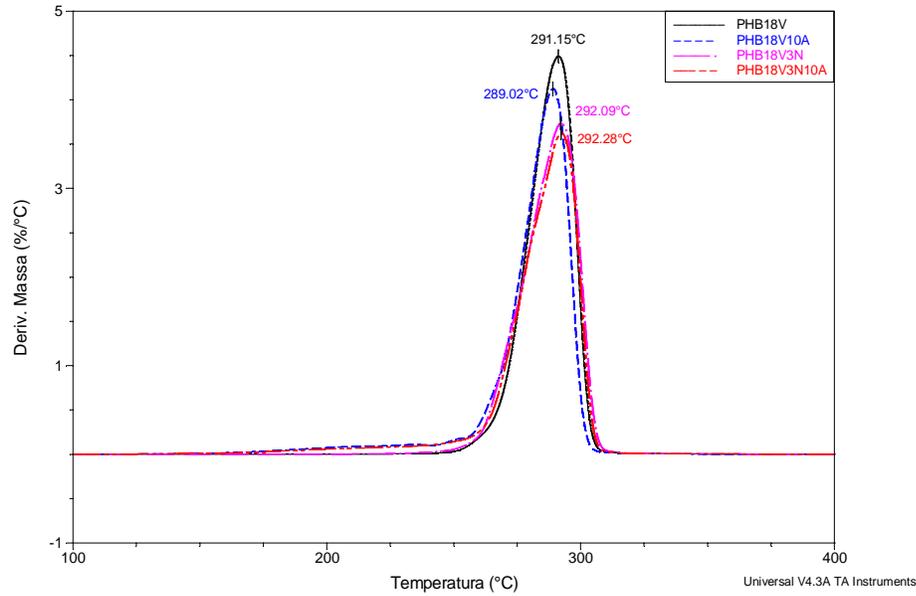
6.3.2.2 TGA

A estabilidade térmica dos materiais extrudados foi analisada por TGA. A figura 6.40 mostra os termogramas para as diferentes formulações processadas em extrusora. A tabela 6.25 indica os valores onde a temperatura corresponde a perda de 20% em massa, a máxima taxa de conversão e a 80% de conversão, indicadas por $T_{80\%}$, $T_{máx}$, $T_{20\%}$, respectivamente.

Estes resultados nos mostram que diferentemente das formulações processadas em Haake, a nanocarga levou a um leve aumento na temperatura de máxima taxa de degradação, assim como um aumento na temperatura onde 20% da massa esta presente. Estes valores indicam uma leve melhora na estabilidade térmica do PHBV com a incorporação da argila lamelar e, a adição do plastificante não influencia esta melhora na estabilidade térmica.



(a)



(b)

Figura 6.40 Termogramas de diferentes formulações extrudadas (a) TGA e (b) DTG.

Tabela 6.25 Resultados das análises termogravimétricas para diferentes formulações extrudadas.

| Amostra | T _{80%} (°C) | T _{máx} (°C) | T _{20%} (°C) |
|---------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| P | 279 | 291 | 295 |
| P10A | 273 | 289 | 292 |
| P3N | 278 | 292 | 297 |
| P3N10A | 275 | 292 | 296 |

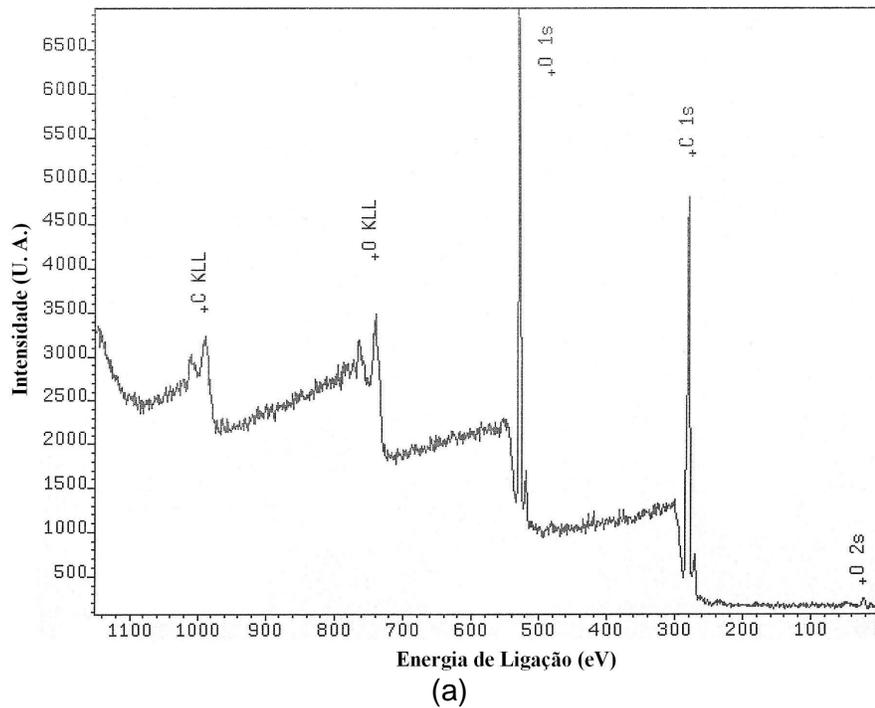
Ao comparar os resultados dos materiais processados no misturador interno termocinético (capítulo anterior) e na extrusora, percebemos melhores propriedades térmicas para os nano-biocompósitos obtidos por extrusão, indicando que possivelmente, neste caso, a interação entre a nanocarga e o polímero seja maior e a argila esteja mais bem distribuída na matriz polimérica.

Os resultados das análises termogravimétricas mostram que a degradação se dá em apenas uma etapa e com comportamentos semelhantes entre as diferentes formulações, indicando que o mecanismo de degradação térmica não é alterado com a presença do plastificante.

6.3.3 Análise química de superfícies (XPS)

Devido à possibilidade de variação química na superfície das amostras com a presença do plastificante, foram realizadas análises químicas da superfície através da técnica de XPS, para as amostras do polímero puro, com 10% e 20% em massa de plastificante.

Para cada amostra, primeiramente, foi obtido o espectro exploratório (*long scan* ou *wide scan*), como mostra a figura 6.41, para identificar os elementos presentes na superfície. Depois, foram obtidos com maior resolução em energia os espectros C 1s, O 1s e Si 2p, como mostra a figura 6.42 para o P10A.



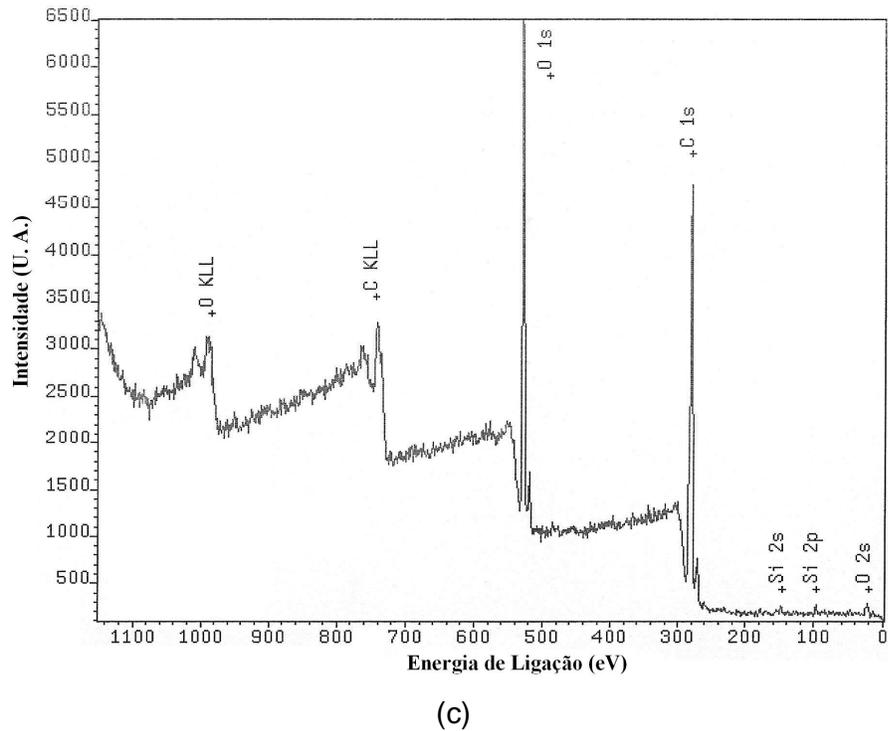
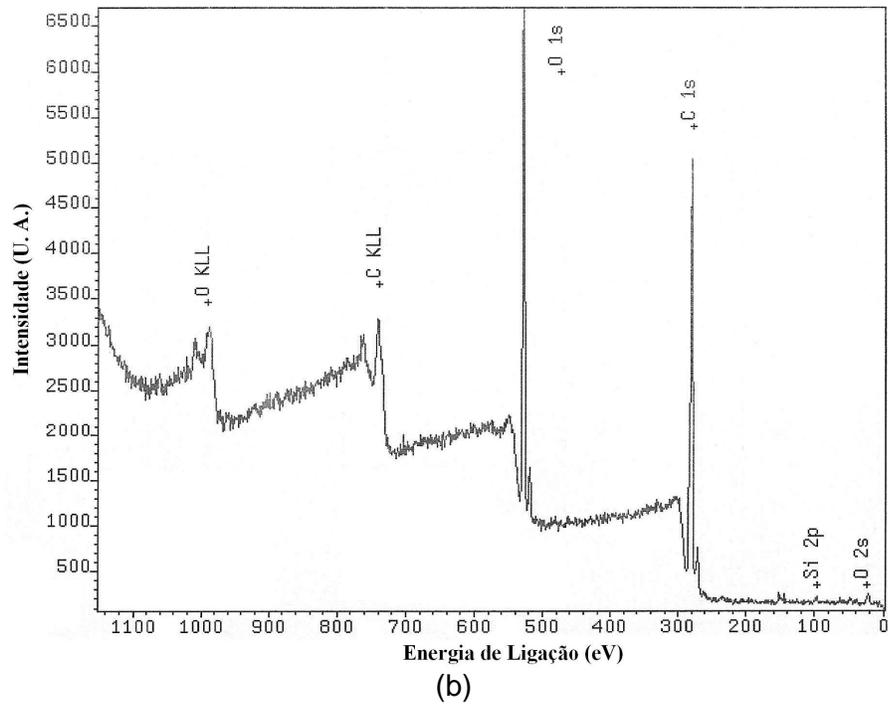
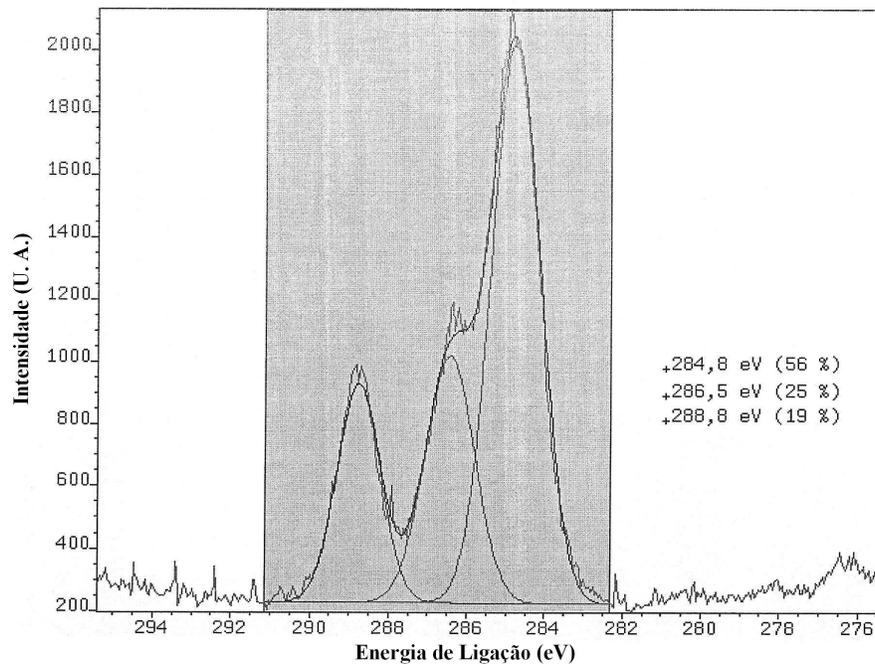
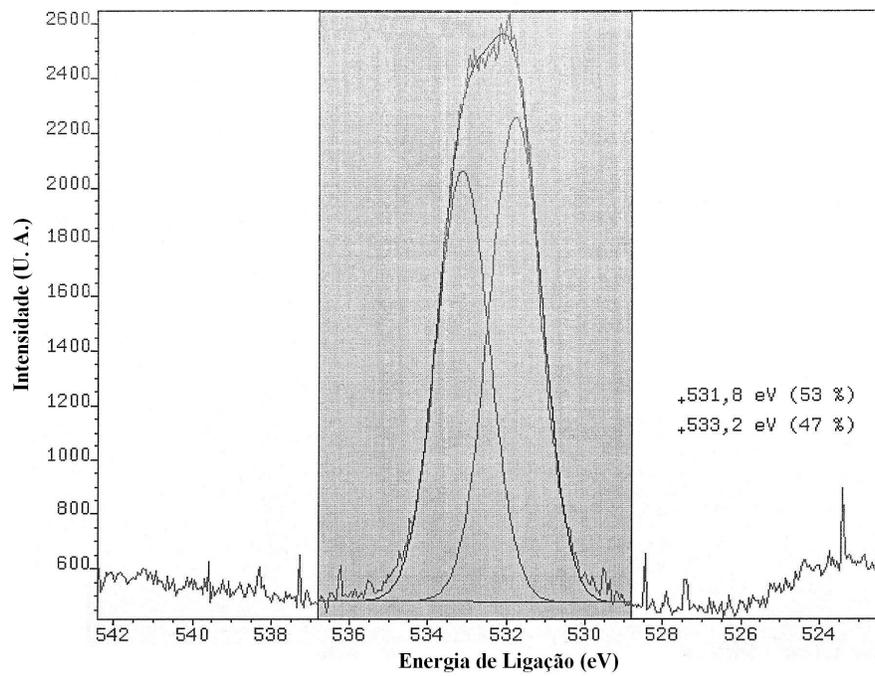


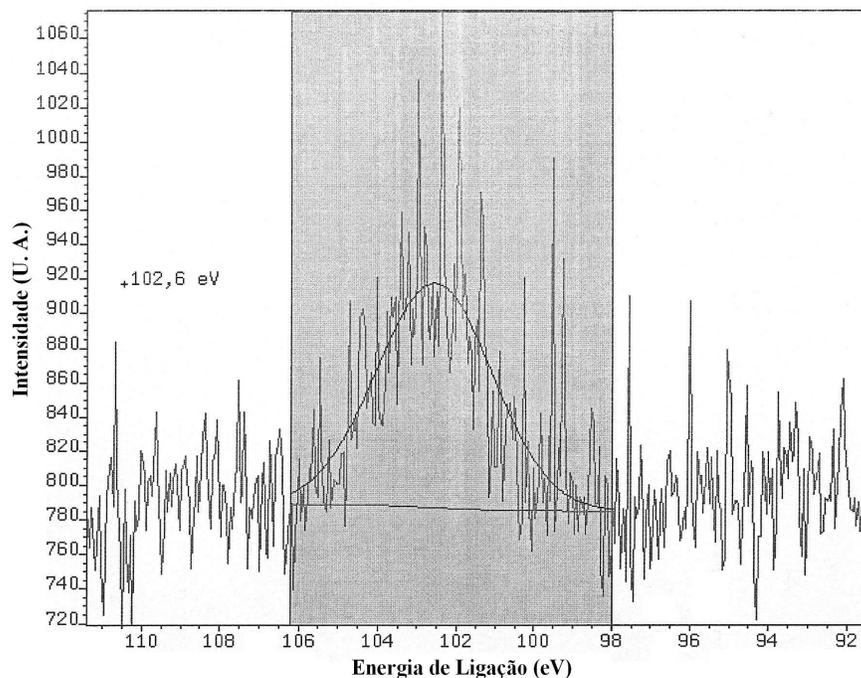
Figura 6.41 Espectros exploratórios de XPS para (a) PHB18V, (b) PHB18V10A e (c) PHB18V20A.



(a)



(b)



(c)

Figura 6.42 Espectros de alta resolução para o PHB18V (a) C 1s, (b) O 1s e (c) Si 2p.

A tabela 6.26 apresenta um resumo das energias de ligação e a tabela 6.27 os valores das concentrações em porcentagem atômica. A precisão na análise semi-quantitativa é de $\pm 15\%$ do valor, de forma que não fazem sentido os dois algarismos após a vírgula (deixados apenas para mostrar a tendência).

O pico C 1s foi decomposto em três componentes. O componente a 284,8 eV corresponde a C-C e/ou C-H; o componente a aproximadamente 286,5 eV, a C-O; o componente a 288,8 eV, a C=O e/ou O=C-O.

O pico O 1s foi decomposto em três (PHBV) ou dois componentes. O componente a aproximadamente 532 eV pode estar relacionado a C=O. O componente a pouco mais de 533 eV pode ser atribuído a C-O, enquanto que o componente a mais alta energia de ligação (PHBV), a H₂O.

Tabela 6.26 Energias de ligação (em eV) e as razões iônicas. As percentagens em parênteses referem-se às quantidades relativas de cada componente de um determinado pico.

| Amostra | C 1s | O 1s | Si 2p |
|-------------|--------------|--------------|-------|
| | 284,8 (53 %) | 531,8 (51 %) | |
| PHBV | 286,4 (26 %) | 533,1 (47 %) | |
| | 288,8 (21 %) | 535,0 (2 %) | |
| | 284,8 (56 %) | 531,8 (53 %) | 102,6 |
| P10A | 286,5 (25 %) | 533,2 (47 %) | |
| | 288,8 (19 %) | | |
| | 284,8 (55 %) | 531,8 (54 %) | 101,9 |
| P20A | 286,4 (26 %) | 533,2 (46 %) | |
| | 288,8 (19 %) | | |

Tabela 6.27 Concentração (em percentagem atômica). Estão incluídos apenas C, O e Si (portanto, as contribuições não somam 100%, exceto para P20A). Outros elementos foram detectados, cujas concentrações são mencionadas no texto a seguir.

| Amostra | C (%) | O (%) | Si (%) |
|-------------|-------|-------|--------|
| PHBV | 69,20 | 30,80 | - |
| P10A | 69,63 | 29,63 | 0,75 |
| P20A | 68,63 | 29,80 | 1,57 |

O pico Si 2p foi decomposto em apenas um componente para as amostras de PHBV com ATBC. O componente a aproximadamente 102 eV pode estar associado à presença de silicone.

Não foi detectado silício na amostra de PHBV sem adição de ATBC. A proporção de silício na amostra P20A é praticamente o dobro da amostra P10A, sugerindo que Si está associado ao ATBC. Uma possibilidade para a presença do silício nestas amostras é a contaminação pelo desmoldante utilizado na moldagem por injeção. Durante a preparação das amostras, a superfície do polímero é limpa apenas com papel seco e a mesma é levemente raspada com um estilete, devido à impossibilidade de utilização de solventes na limpeza da superfície de polímeros. O que estamos admitindo aqui é a

maior capacidade de interação entre as moléculas do plastificante e a do silicone utilizado na injetora para a retirada das amostras do molde.

Esta maior energia superficial das amostras contendo plastificante também foi observada para o material utilizado na identificação dos corpos de prova. Independentemente do tipo da caneta utilizada, os materiais contendo plastificante permaneceram identificáveis com o passar do tempo, mesmo em ambientes biologicamente ativos, enquanto que os materiais contendo PHBV puro ou com C30B, em menos de 1 mês não apresentavam qualquer alusão às identificações.

6.3.4 Propriedades Mecânicas

Para a determinação das influências da incorporação dos diferentes aditivos ao PHB18V nas propriedades mecânicas finais dos materiais extrudados, foram realizados ensaios de tração e impacto das diferentes formulações após 15 dias da conformação por injeção.

6.3.4.1 Resistência à Tração

A Figura 6.43 mostra as curvas obtidas em ensaio de tração para o copolímero puro (P), com plastificante (P10A), com nanocarga (P3N) e com ambos aditivos (P3N10A). Os valores obtidos para Módulo de Young (E), tensão de escoamento (σ) e deformação na ruptura (ϵ) a partir das curvas de tensão *versus* deformação (figura 6.43) estão representados na tabela 6.28.

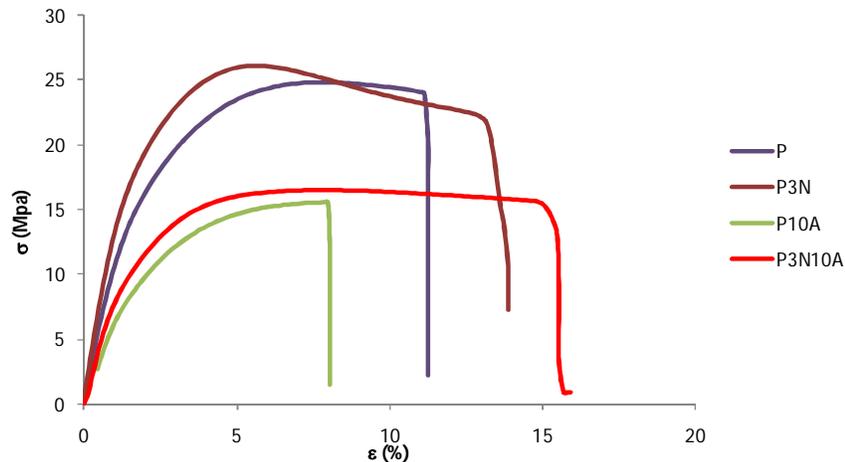


Figura 6.43 Gráficos de tensão *versus* deformação, para diferentes formulações extrudadas.

Tabela 6.28 Propriedades mecânicas das diferentes formulações.

| Amostra | E (GPa) | σ (MPa) | ϵ (MPa) |
|---------------|-----------------|----------------|------------------|
| P | 1,08 \pm 0,03 | 24,9 \pm 0,2 | 11,4 \pm 0,6 |
| P10A | 0,73 \pm 0,01 | 15,4 \pm 0,1 | 7,8 \pm 0,1 |
| P3N | 1,25 \pm 0,06 | 25,8 \pm 0,5 | 11,7 \pm 2,2 |
| P3N10A | 0,94 \pm 0,02 | 16,5 \pm 0,1 | 14,6 \pm 0,8 |

As análises dos resultados dos ensaios de tração mostram claramente a influência dos aditivos nas propriedades mecânicas do PHB18V.

Notamos que a adição de plastificante (P10A) provoca uma considerável redução nas propriedades mecânicas. Mesmo a capacidade de deformação antes da ruptura é muito inferior a do PHB18V (P) puro, o que tornaria a escolha do plastificante pouco recomendável como um agente modificador da fragilidade destes biomateriais. Porém, ao analisar a influência do ATBC em conjunto com a nanocarga, nota-se a formação de um material com maior capacidade de absorção da energia e com uma também maior resistência a tração.

6.3.4.2 Resistência ao Impacto

Os resultados de resistência ao impacto Izod com entalhe, para as mesmas formulações submetidas ao ensaio de tração uniaxial, estão relacionados na tabela 6.29.

Tabela 6.29 Resultado do ensaio de impacto para as diferentes formulações.

| Amostra | Resistência ao Impacto Izod com entalhe (J/m) |
|----------------|--|
| P | 25,49 ± 0,01 |
| P10A | 52,34 ± 0,02 |
| P3N | 36,68 ± 0,03 |
| P3N10A | 44,38 ± 0,01 |

O que se pode notar é o considerável aumento na capacidade de absorção do impacto com a adição de plastificante, o que diferentemente dos resultados do ensaio de tração, mostra que o plastificante tem um efeito positivo na capacidade de absorção de energia quando submetido ao impacto. Este fato se justifica pela maior mobilidade da fase amorfa, fazendo com que esta tenha maior capacidade de absorver a energia envolvida no ensaio. Pode-se perceber que a nanocarga também tem efeito positivo, embora menor do que o plastificante, nesta propriedade.

Ao observarmos o comportamento do nano-biocompósito plastificado notamos que a presença do plastificante leva a um aumento na capacidade de absorção de energia, quando comparado ao nano-biocompósito sem plastificante. Porém esta propriedade é inferior à do biocopolímero plastificado, indicando que a nanocarga reduz a capacidade de absorção de impacto proporcionada pela presença do plastificante. Mesmo com essa redução, ao comparar com o copolímero puro, notamos uma considerável melhora na resistência ao impacto com a incorporação da argila e do plastificante.

Estes resultados dos ensaios mecânicos mostram que a adição de plastificante ao nano-biocompósito produz um material com boa capacidade de

absorção de impacto e maior deformação na ruptura, sem prejudicar consideravelmente o módulo de Young do material.

Estes incrementos nas propriedades mecânicas indicam boa interação entre os aditivos incorporados ao PHB18V, confirmando a formação de nanobiocompósitos plastificados intercalados/esfoliados.

6.3.5 Biodegradabilidade

Para a análise da biodegradabilidade e sua consequência na variação das propriedades mecânicas, foram realizados ensaios de biodegradabilidade e após 1 mês e 3 meses as amostras foram submetidas a ensaios mecânicos.

A figura 6.44 apresenta um gráfico de barras referente à perda de massa dos corpos de prova, após 1 mês e 3 meses de biodegradação e, estes corpos de prova podem ser visualizados nas fotografias apresentadas nas figuras 6.45, 6.46 e 6.47.

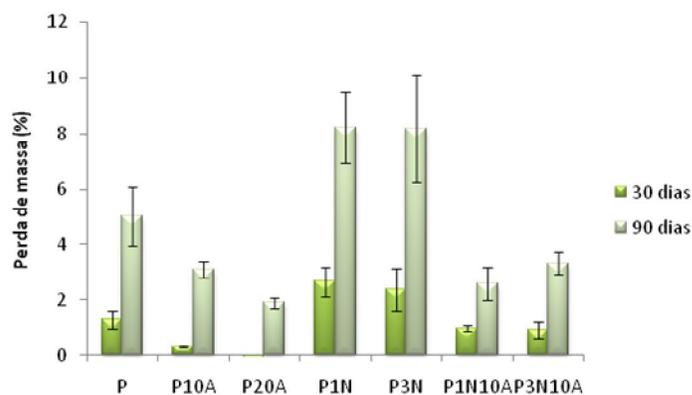


Figura 6.44 Perda de massa devida à biodegradação por 1 e 3 meses, de diferentes formulações contendo PHB18V.

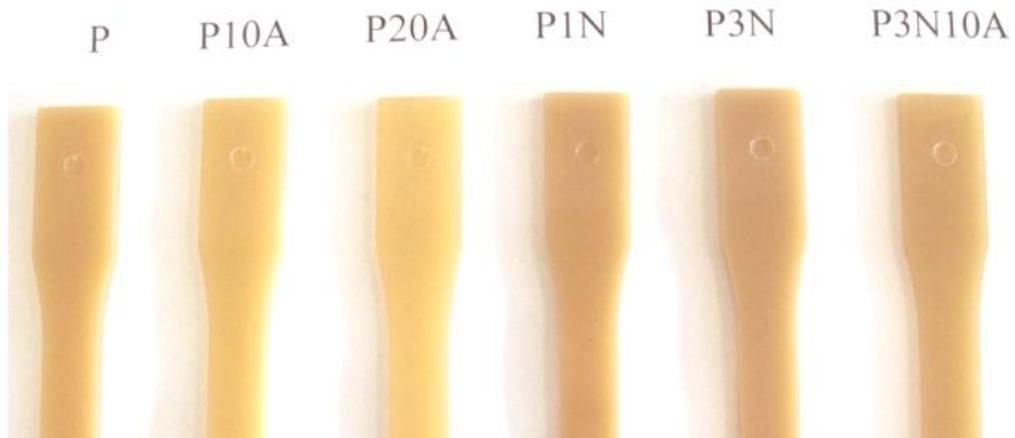


Figura 6.45 Corpos de prova para diferentes formulações antes de serem submetidos a biodegradação.

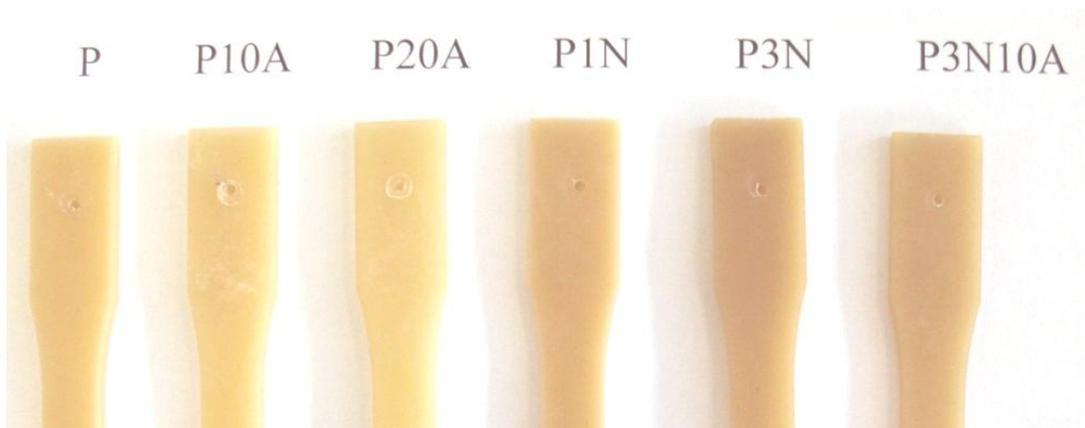


Figura 6.46 Corpos de prova submetidos a 1 mês de biodegradação.

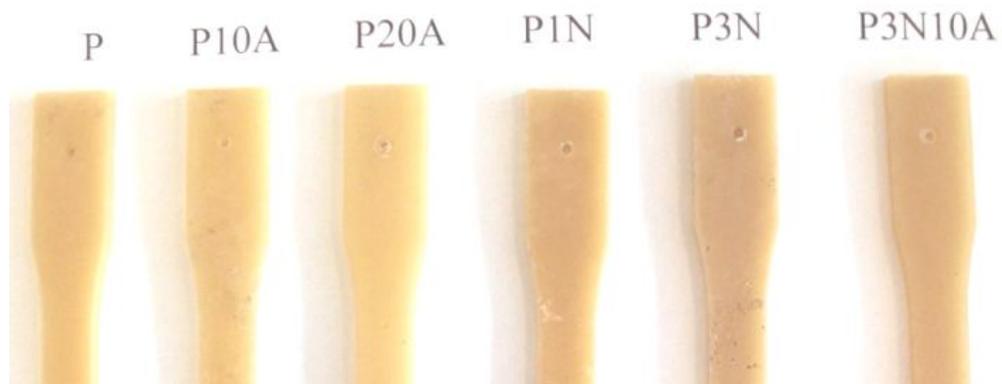


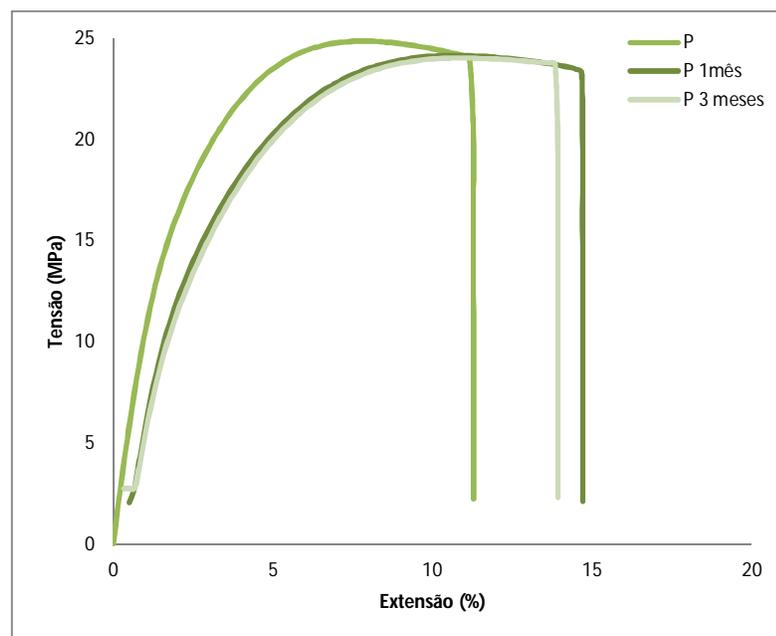
Figura 6.47 Corpos de prova submetidos à 3 meses de biodegradação.

Estes resultados mostram que, diferentemente dos resultados apresentados pelas formulações processadas em Haake (capítulo anterior), a

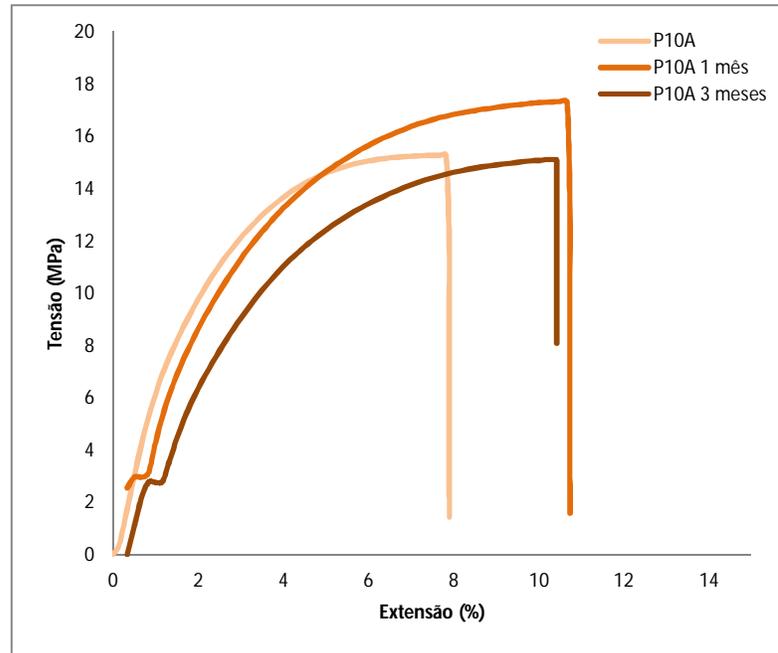
presença do plastificante diminui a capacidade de biodegradação do PHBV. Os corpos de prova extrudados e injetados apresentam dimensões bastante diferentes às obtidas na prensa mecânica após o processamento no misturador interno termocinético, o que determina esta variação na biodegradabilidade para as amostras com mesma formulação.

Os corpos de prova mostram uma cor esbranquiçada na superfície das formulações contendo plastificante e, somando-se a isso o resultado da análise química da superfície destes materiais, não seria absurdo supor que o plastificante possibilite a adesão de elementos na superfície, dificultando inicialmente a ação dos microorganismos. A partir do momento em que esta barreira superficial é ultrapassada, a biodegradação se dá com taxas superiores de biodegradação, como apresentado nos materiais processados no Haake.

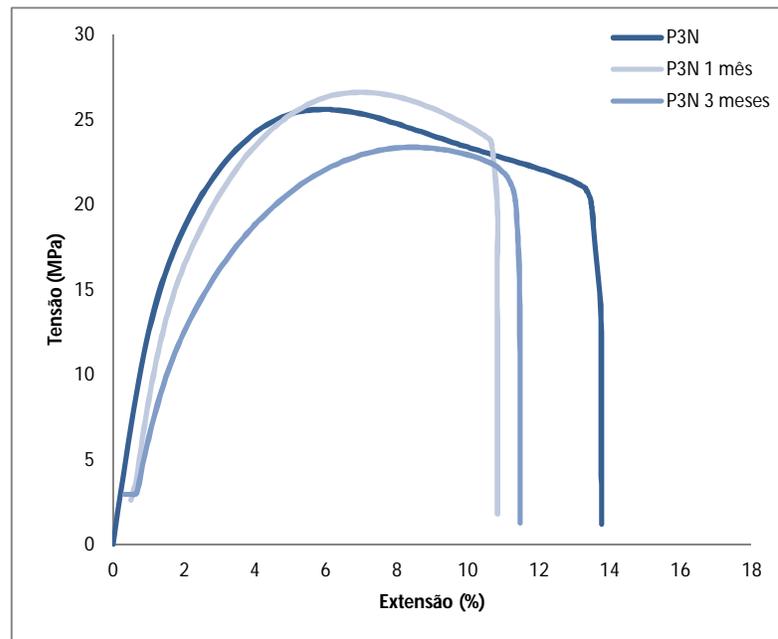
A biodegradação também pode ser avaliada de acordo com a perda de propriedades dos materiais com o passar do tempo em que estes forem expostos aos agentes biodegradantes. Para esta avaliação ensaios de tração (figura 6.48) foram realizados antes da biodegradação, após 30 e 90 dias submetidos ao ensaio de biodegradação.



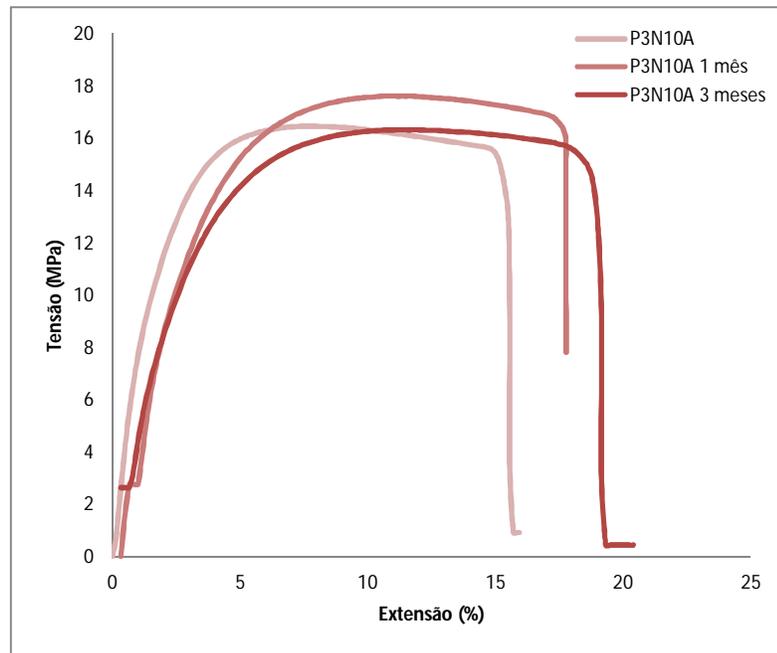
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 6.48 Gráficos dos resultados de ensaio de tração para amostras sem biodegradação e submetidas à 1 mês e 3 meses de biodegradação: (a) P, (b) P10A, (c) P3N e (d) P3N10A.

As tabelas 6.30, 6.31 e 6.32 mostram os resultados dos ensaios de tração realizados nas amostras sem biodegradação, com 1 mês e 3 meses de biodegradação.

Tabela 6.30 Propriedades mecânicas para diferentes formulações não submetidas à biodegradação

| Amostra | E (GPa) | σ (MPa) | ϵ (%) |
|---------------|-------------|----------------|----------------|
| P | 1,08±0,03 | 24,9±0,2 | 11,4 ± 0,6 |
| P10A | 0,73 ± 0,01 | 15,4 ± 0,1 | 7,8 ±0,1 |
| P3N | 1,25 ± 0,06 | 25,8 ± 0,5 | 11,7 ±2,2 |
| P3N10A | 0,94 ±0,02 | 16,5 ± 0,1 | 14,6 ± 0,8 |

Tabela 6.31 Propriedades mecânicas para diferentes formulações submetidas à 1 mês de biodegradação. Entre parênteses estão às variações referentes às mesmas formulações antes de biodegradadas.

| Amostra | E (GPa) | σ (MPa) | ϵ (%) |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| P 1 mês | 0,87±0,09 (-19,4%) | 25,0±0,8 (+0,4%) | 12,8 ± 0,7 (+12,3%) |
| P10A 1 mês | 0,56± 0,04 (-23,3%) | 17,2 ± 0,2 (+11,7%) | 9,3 ± 0,8 (+19,2%) |
| P3N 1 mês | 1,27± 0,04 (+1,6%) | 26,7±0,2 (+3,5%) | 9,7±1,6 (-17,1%) |
| P3N10A 1 mês | 0,81± 0,02(-13,8%) | 17,6± 0,2 (+6,7%) | 15,5 ±1,1 (+6,2%) |

Tabela 6.32 Propriedades mecânicas para diferentes formulações submetidas à 3 meses de biodegradação. Entre parênteses estão às variações referentes às mesmas formulações antes de biodegradadas.

| Amostra | E (GPa) | σ (MPa) | ϵ (%) |
|-----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|
| P 3 meses | 0,71 ± 0,03 (-34,3) | 23,9± 0,3 (-4,0%) | 11,7 ± 0,7 (+2,6%) |
| P10A 3 meses | 0,44 ± 0,01 (-39,7%) | 15,3 ± 0,2 (+0,6%) | 9,2 ± 0,3 (+17,9%) |
| P3N 3 meses | 0,83 ± 0,05 (-33,6%) | 23,2 ± 0,7 (-10,1%) | 10,2 ± 1,2 (-12,8%) |
| P3N10A 3 meses | 0,54 ± 0,01 (-42,6%) | 16,5± 0,2 (0%) | 15,9 ± 2,8 (+9,2%) |

Estas tabelas (6.30, 6.31 e 6.32) mostram grande variação nas propriedades mecânicas dos materiais com o tempo de exposição à biodegradação. Estes resultados são bastante interessantes, uma vez em que se esperava que os valores para módulo de Young, tensão máxima suportada e deformação na ruptura fossem diminuir a partir do começo da biodegradação. A hidrólise, aliada à ação dos microorganismos, promovem a formação de buracos, trincas e fissuras nas amostras que poderiam atuar como concentradores de tensão, tornando os materiais menos resistentes às solicitações mecânicas. De fato, após 3 meses de biodegradação, o que se nota, na maioria dos casos é uma considerável redução nas propriedades, porém após apenas 1 mês de biodegradação, algumas formulações apresentaram ganho nas propriedades.

Ao analisar o comportamento mecânico do polímero puro, figura 48 (a), o que se nota é uma diminuição no módulo associado a um aumento na deformação, com o aumento da biodegradação. Ou seja, o material se tornou

menos resistente após a ação dos microorganismos, o que era esperado, uma vez em que ocorre a quebra das macromoléculas.

No caso dos materiais contendo plastificante (P10A e P3N10A), figuras 6.48 (b) e (d) respectivamente, o que se observa é uma redução ainda maior no módulo após a biodegradação, o que não está diretamente associada à porcentagem de perda de massa, além de apresentarem significativo ganho na resistência à tensão. Os materiais que apresentaram menor biodegradação (menor perda de massa) foram os copolímeros plastificados e ao mesmo tempo foram os que apresentaram maior redução no módulo. O que leva a conclusão de que não é apenas a perda de massa que influencia as propriedades mecânicas. Os resultados até aqui apresentados (XPS e perda de massa) nos levam a crer que exista uma forte interação entre o plastificante e elementos presentes no dispositivo de biodegradação. Estes elementos, associados ao plastificante na superfície e nas regiões amorfas do copolímero, poderiam aumentar o efeito de plastificação.

Já quando olhamos o comportamento do nano-biocompósito P3N, notamos que inicialmente ocorre um incremento no módulo, durante a biodegradação. Este comportamento se explica pelo fato de que a ação dos microorganismos se dá preferencialmente nas regiões amorfas, então o material após 1 mês de biodegradação provavelmente apresenta maior fração cristalina e maior relação polímero nanocarga, levando ao aumento do módulo e diminuição da capacidade de deformação antes da ruptura. Porém, após 3 meses a perda de massa é bastante significativa, levando a erosão da superfície e, os buracos atuam como concentradores de tensão, resultando em materiais com reduzidas propriedades mecânicas.

No caso do nano-biocompósito P3N10A plastificado, se observa o comportamento descrito para o material plastificado, porém de uma maneira reduzida, devido a presença da argila. Ou seja, com 1 mês de biodegradação existe a diminuição no módulo, porém menor do que no copolímero puro e plastificado e, após 3 meses é o material que apresenta a maior variação nesta propriedade, mostrando a influência da nanocarga nesta variação. Quando analisamos a máxima tensão suportada e a deformação antes da ruptura

notamos que assim como no copolímero plastificado, ocorre um aumento nestas propriedades devido, provavelmente, a ação do plastificante em conjunto com impurezas presentes no ensaio de biodegradação.

6.3.6 Permeabilidade ao oxigênio (O_2) – PO_2

A figura 6.49 apresenta um gráfico de barras da permeabilidade ao O_2 para os filmes finos de PHB18V puro, com plastificante, com nanocarga e com ambos aditivos. Devido a grande variação da cristalinidade destes materiais após dias do processamento, optou-se por realizar os experimentos 15 dias após a moldagem por compressão, garantindo assim as mesmas condições obtidas no estudo do comportamento cristalino destes materiais.

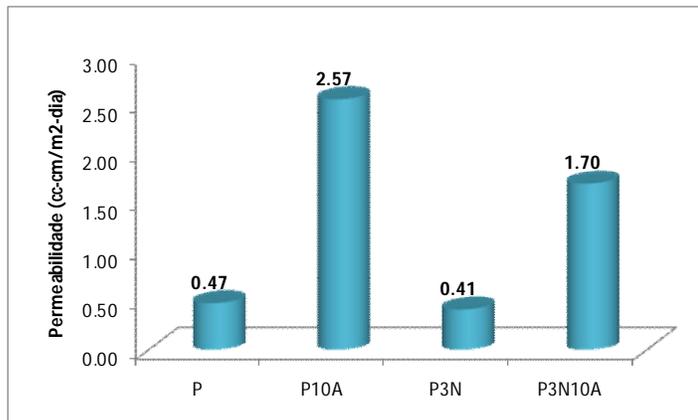


Figura 6.49 Resultados das análises de permeabilidade ao O_2 para diferentes formulações moldadas por compressão.

Além das propriedades superficiais e da interação entre os diferentes constituintes, alguns outros fatores são responsáveis pelas propriedades de permeabilidade dos materiais, entre eles a fração cristalina. No capítulo anterior, sobre a estrutura cristalina, foi mostrado que o plastificante não influencia a fração cristalina final do PHBV, enquanto que a argila lamelar reduz em aproximadamente 10% a fração cristalina.

O incremento da permeabilidade nos materiais que contenham o plastificante ATBC é expressivo. Devido ao tamanho reduzido das moléculas do plastificante e sua ação na redução das forças de interação intermoleculares, aumentando a mobilidade das cadeias e facilitando, assim, o transporte de gases no interior do filme polimérico.

A redução da permeabilidade no nano-biocompósito (P3N) mostra a boa interação entre as macromoléculas poliméricas e a carga inorgânica, indicando a intercalação/esfoliação da argila na matriz polimérica. Neste caso a influência das lamelas da argila na criação de um caminho tortuoso para a passagem do gás é superior a redução na fração cristalina proporcionado pela presença do C30B na cristalização do PHBV.

Ao olharmos as propriedades de barreira do nano-biocompósito plastificado (P3N10A) nota-se que ocorre uma diminuição desta capacidade quando comparada ao copolímero puro (P) ou com nanocarga (P3N), porém se pode notar a redução da permeabilidade quando comparado ao copolímero com plastificante (P10A). Neste caso vemos claramente a influência do plastificante, facilitando o caminho dos gases, ao mesmo tempo em que a nanocarga (mesmo reduzindo a cristalinidade) diminui em mais de 30% a permeabilidade destes compostos, mostrando que também nos materiais plastificados a argila apresenta grande interação com os constituintes, formando nano-biocompósitos plastificados intercalados/esfoliados.

6.3.7 Comparação com polímeros convencionais

Devido à necessidade de substituição dos polímeros convencionais por materiais com perspectivas ambientais ecologicamente corretas, tais como os biopolímeros e polímeros biodegradáveis, a comparação entre as propriedades dos materiais desenvolvidos neste trabalho e os polímeros convencionais, faz-se extremamente necessária.

Materiais biodegradáveis têm suas aplicações voltadas aos materiais descartáveis e de curta vida útil, tais como embalagens em geral, sacolas,

materiais cirúrgicos, materiais utilizados na agricultura (como proveta para plantação de mudas), barbeadores, absorventes e todos os tipos de materiais descartáveis como pratos, copos, talheres... Portanto a tabela 6.33 mostra as propriedades mecânicas e de permeabilidade para o biopolímero e para o nano-biocompósito (P3N10A) comparado a alguns polímeros convencionais bastante utilizados na fabricação de materiais descartáveis ou de curta vida útil [124].

Tabela 6.33 Propriedades mecânicas e permeabilidade do PHB18V e do nano-biocompósito plastificado, comparado à alguns polímeros convencionais.

| Amostra | E (GPa) | σ (MPa) | ϵ (%) | PO₂ (cc.mil/m². dia) |
|----------------|--------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---|
| P | 1,1 | 25 | 11 | 187 |
| P3N10A | 0,9 | 17 | 15 | 671 |
| PP | 1,1-2,0 | 30-40 | 100-600 | 2.945 |
| PC | 2,1-2,4 | 70-90 | 110-120 | 4.030 |
| PET | 3,0 | 50 | 50-300 | 54 |
| LDPE | 0,1-0,3 | 7-17 | 200-900 | 7.750 |
| HDPE | 0,7-1,4 | 20-40 | 100-1.000 | 2.868 |

Esta tabela mostra que o nano-biocompósito plastificado obtido neste trabalho, apresenta características próximas e em alguns casos superiores (no caso da propriedade de barreira aos gases) aos polímeros convencionais, mostrando que esse material, poderá num futuro próximo, substituir alguns polímeros convencionais, minimizando os danos ambientais gerados por polímeros não biodegradáveis.

6.4 Conclusão sobre o nano-biocompósito plastificado

Esta etapa do trabalho proporcionou o estudo detalhado das propriedades térmicas, mecânicas, estruturais, de biodegradação e

permeabilidade do PHBV com 18% em mol de HV, na presença da argila lamelar C30B e do plastificante ATBC, quando estes materiais são processados por técnicas convencionais industriais, como extrusão e injeção.

As análises iniciais de degradação termo-mecânica, associadas ao processamento em extrusora, indicaram que os materiais processados em tal equipamento sofrem uma menor degradação quando comparado ao misturador interno termocinético do tipo Haake, possivelmente devido ao menor cisalhamento gerado durante o processo de mistura em extrusoras, ao maior contato com o ar e ao maior tempo de processamento. Mesmo em ambientes com menor cisalhamento e conseqüentemente menor energia para a dispersão das argilas lamelares, o que se notou nas análises de WAXS foi a capacidade de obtenção de estruturas intercaladas/esfoliadas, mesmo quando processados em extrusora e com ou sem a presença de plastificante na mistura, fato este que foi confirmado pelas análises de TEM.

As análises térmicas mostram que a presença do plastificante e da nanocarga facilitam o início da cristalização, produzindo esferulitos menos estáveis, levando a diminuição da temperatura de fusão deste nano-biocompósito plastificado e, fazendo com que, nestes materiais a influência da cristalização secundária (ocorrida à temperatura ambiente) seja menor. Estes materiais adicionados ao PHBV também acarretam uma leve melhora na estabilidade térmica, mostrando que a nanocarga age como barreira ao transporte de calor enquanto que a ação do plastificante, que poderia ser prejudicial à estabilidade térmica, não compromete à temperatura de máxima taxa de degradação térmica.

O detalhamento dos elementos químicos presentes na superfície das amostras, por XPS, possibilitou a detecção de silício na superfície das formulações contendo plastificante, indicando uma possível interação entre a superfície dos materiais plastificados e o desmoldante utilizado na moldagem por injeção provavelmente devido a uma maior energia superficial nestes materiais.

As análises de resistência à tração mostraram que os nano-biocompósitos plastificados apresentam melhor capacidade de

deformação antes da ruptura, sem comprometer muito o módulo e a máxima tensão suportada. Os resultados dos ensaios de resistência ao impacto mostraram que o nano-biocompósito apresenta maior capacidade de absorção de impacto. Sendo assim, os resultados dos ensaios mecânicos indicaram que o objetivo de diminuição da fragilidade do PHBV foi alcançado.

As características de biodegradação do nano-biocompósito plastificado indicam que o plastificante, inicialmente, leva a uma redução na biodegradação, enquanto que a nanocarga favorece a ação dos microorganismos. Fazendo com que as propriedades de biodegradação do nano-biocompósito plastificado sejam próximas às do copolímero puro.

As análises de permeabilidade mostram que o nano-biocompósito plastificado apresenta capacidade de barreira ao oxigênio inferior ao copolímero puro e ao nano-biocompósito sem plastificante. Porém o que se nota é uma grande melhoria nesta propriedade quando comparado ao copolímero plastificado, mostrando a grande influência da argila lamelar na redução da permeabilidade, corroborando a teoria de obtenção de nano-biocompósitos plastificados intercalados/esfoliados.

A comparação entre as propriedades do nano-biocompósito plastificado obtido neste trabalho com as propriedades de alguns polímeros convencionais, mostra o grande potencial para a substituição em parte destes produtos tão agressivos ao meio ambiente, por materiais de origem renovável e de fim de vida biodegradável.

7 CONCLUSÕES

Tendo em vista a atual preocupação ambiental relacionada ao enorme volume de resíduos plásticos descartados diariamente em todos os países, cada vez mais materiais de origem renovável e biodegradável têm sido desenvolvidos, buscando tornar menos agressivo ao meio ambiente a utilização de materiais plásticos.

Nessa perspectiva, este trabalho buscou melhorar as propriedades e a processabilidade do PHBV, um copolímero biodegradável de origem bacteriana e produzido no Brasil, para que este possa ser inserido, cada vez mais, no mercado dos polímeros.

A incorporação de cargas minerais nanométricas, associado à utilização de agente plastificante, em equipamento de uso industrial convencional (extrusora, injetora), foi estudada. Este trabalho foi dividido em três principais partes, sendo elas:

- (a) Processamento em misturador interno termocinético, avaliação das propriedades térmicas, mecânicas, morfológicas e de biodegradação, para a otimização da formulação e dos parâmetros de processamento;
- (b) Estudo do comportamento de cristalização do PHBV.
- (c) Processamento em extrusora e moldagem por injeção, avaliação das propriedades térmicas, mecânicas, de biodegradação, de permeabilidade e morfológicas da formulação otimizadas nas etapas anteriores;

Quando analisamos o comportamento de cristalização do PHBV com a variação do teor de hidroxivalerato e a incorporação de diferentes aditivos, notamos que: a presença do grupo HV no copolímero leva a uma alteração nos ângulos de torção da macromolécula e causa uma expansão nos parâmetros da célula unitária, acarretando um aumento na espessura dos esferulitos, porém quando a porcentagem molar de HV ultrapassa 10% a cristalização é

dificultada, promovendo a formação de esferulitos menos espessos; os dois aditivos (plastificante e argila lamelar), apesar de atuarem de formas distintas no desenvolvimento de materiais, promovem o início da cristalização, ocasionando a formação de esferulitos menos estáveis; a estrutura cristalina do nano-biocompósito plastificado, apresenta características de ambos aditivos, o ATBC, mesmo quando utilizado juntamente com a nanocarga, é responsável pelo aumento na espessura dos esferulitos, enquanto que o C30B promove a redução da fração cristalina.

Este trabalho mostrou que a obtenção de nano-biocompósitos poliméricos através do método de intercalação no fundido é eficiente para o PHBV com a incorporação da Montimorilonita C30B[®]. Tanto no misturador interno termocinético, quanto na extrusora, o que se nota é a formação de nano-biocompósitos intercalados/esfoliados.

A incorporação da argila lamelar ao PHBV, quando bem dispersa e distribuída acarreta uma leve melhora na estabilidade térmica, ao mesmo tempo em que promove um pequeno aumento na degradação termo-mecânica, devido à decomposição do modificador orgânico presente na carga inorgânica. As propriedades mecânicas, módulo, resistência à tensão e deformação antes da ruptura são elevadas com a incorporação de até 3% de argila, assim como a capacidade de biodegradação e a barreira a gases são elevadas no nano-biocompósito.

A incorporação do plastificante possibilita a redução da temperatura de processamento, acarretando redução na degradação termo-mecânica. A estabilidade térmica não é alterada. A permeabilidade ao O₂ é elevada com a presença de 10% em massa de plastificante. O estudo dos elementos químicos na superfície indica que o plastificante eleva a energia superficial, possibilitando a adesão de diferentes elementos à superfície, o que acarreta a redução inicial na biodegradação.

O nano-biocompósito plastificado apresenta características semelhantes às dos materiais que o constitui. Ao mesmo tempo em que a estabilidade térmica é levemente melhorada, a degradação termo-mecânica é reduzida. As propriedades mecânicas também mostram a boa interação entre o

copolímero, o plastificante e a nanocarga. O módulo é superior ao do material sem nanocarga e inferior ao do nano-biocompósito não plastificado, assim como a máxima tensão suportada, porém a deformação antes da ruptura é consideravelmente aumentada, indicando diminuição na rigidez do material. A biodegradabilidade é semelhante a do copolímero puro, uma vez em que o plastificante leva a uma redução, enquanto que a nanocarga aumenta a biodegradação, os efeitos praticamente se anulam. As propriedades de transporte de gases são superiores às do copolímero puro e com nano-carga, porém bastante inferiores às do copolímero plastificado.

Estes resultados mostram que a incorporação de plastificante ao nano-biocompósito PHBV/C30B promovem redução na degradação termo-mecânica e uma melhora na capacidade de deformação antes da ruptura, indicando que o plastificante teve a ação desejada, facilitando o processamento e diminuindo a rigidez do PHBV. Sendo assim, a produção de nano-biocompósitos plastificado se mostra bastante promissora.

8 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Como continuidade ao trabalho aqui desenvolvido existem diferentes áreas onde trabalhos futuros poderiam ser desenvolvidos. Devido à melhora na processabilidade, a diminuição da rigidez e alterações superficiais que melhoraram a capacidade de impressão nos nano-materiais plastificados obtidos neste estudo, trabalhos voltados a diferentes formas de processamento, outras técnicas de caracterização e análises superficiais poderiam trazer bons resultados.

Trabalhos voltados para o processamento de filmes finos de PHBV/C30B/ATBC em extrusora ou o estudo da viabilidade de obtenção de filmes multicamadas para a aplicação na indústria alimentícia, de embalagens e de materiais descartáveis, poderiam ampliar as possíveis aplicações deste material.

Estudos sobre as alterações superficiais (energia superficial, alterações químicas, ângulo de contato) que permitam determinar as alterações na capacidade de fixação de tintas (impressão) com a incorporação do plastificante ATBC. A possibilidade de impressão na superfície de determinado polímero é uma característica importante na utilização em larga escala destes materiais.

Estudos detalhados sobre o comportamento de biodegradação e a determinação das alterações causadas pelo plastificante, que levam a redução na biodegradação, podem mostrar formas de acelerar e reduzir o tempo de biodegradação de acordo com a utilização desejada.

Uma vez provada a eficiência da utilização do plastificante ATBC no desenvolvimento de nano-biocompósitos, novos estudos com outras famílias de plastificantes poderiam apresentar novas características interessantes ao desenvolvimento de materiais biodegradáveis.

Utilizar nanocargas nacionais pode dar origem a nano-biocompósitos inteiramente desenvolvidos no Brasil, o que estaria de acordo com a perspectiva da sustentabilidade.

Estudos voltados para a utilização de técnicas que permitam a avaliação do efeito espacial gerado pelas nanocargas em determinadas macromoléculas, tais como Ressonância Magnética do Estado Sólido e Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica, podem fornecer informações interessantes na compreensão das propriedades finais destes nano-biomateriais.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - ZANIN, M.; MANCINI S. D. **Resíduos Plásticos e Reciclagem – Aspectos Gerais e Tecnológicos**, São Carlos: EdUFSCar, 2004, 143 p.
- 2 - ROSA, D. S. et al. Caracterização das Propriedades Térmicas e Morfológicas de Polímeros Biodegradáveis. **Projeções**, v. 17, p. 85-90, 1999.
- 3 - **Cempre – Compromisso Empresarial para a Reciclagem. O mercado para a reciclagem**. Disponível em:
<http://cempre.org.br/fichas_tecnicas.php?lnk=ft_plastico.php>. Acesso em: 02 mar. 2010.
- 4 - CARPA, R. Microbial production of poly- β -hydroxybutyrates - an overview. **Extreme Life, Biospeology & Astrobiology International Journal of the Bioflux Society**, v. 2, n. 2, p. 64-70, 2010.
- 5 - **PHB – Plástico Biodegradável. Química. Galeria de inventores brasileiros**. Disponível em:
<<http://inventabrasilnet.t5.com.br/plastico.htm>>. Acesso em: 17 jan. 2006.
- 6 - GROSS, R. A.; KARLA, B. Biodegradable Polymers for the Environment. **Science**, v. 297, p. 803-807, 2002.
- 7 - KALE, G. et al. Compostability of Bioplastic Packaging Materials: An Overview. **Macromolecules Bioscience**, v. 7, p. 255-277, 2007.
- 8 - FALCONE, D. M. B.; AGNELLI, J. A. M.; FARIA, L. I. L. Panorama Setorial e Perspectivas na Área de Polímeros Biodegradáveis. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, p. 5-9, 2007.
- 9 - BRYDSON, J. **Plastics Materials**, 7. ed. Oxford: Butterworth Heinemann, 1999, 920 p.

- 10 - CARASCHI, J. C.; LEÃO A. L. Compósitos de Polihidroxibutirato com Fibras Naturais: Preparação e Caracterização. In: 6° CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS/ IX International Macromolecular Colloquium, 2001, Gramado. **Anais...** p. 562-565.
- 11 - FALCONE, D. M. B. **Influência da incorporação de poli(ácido láctico) – PLA, de pó de madeira e outros aditivos no comportamento físico-mecânico de Poli(hidroxibutirato) - PHB.** 2004. 172 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - PPG-CEM/UFSCar, São Carlos, 2004.
- 12 - WANG, S. et al. Characteristics and biodegradation properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/ organophilic montmorillonite (PHBV/OMMT) nanocomposite. **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, n. 1, p. 69-76, 2005.
- 13 - BORDES, P. **Nano-biocomposites:** Etude de systèmes structurés à base de polyhydroxyalcanoates et montmorillonites. 2007. 202 p. Tese (Doutorado em Química) - Ecole Doctorale: Physique et Chimie-Physique, Université Louis Pasteur, Estrasburgo, 2007.
- 14 - RAHMAN, M.; BRAZEL, S. C. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. **Progress in Polymimer Science**, v. 29, p. 1223–1248, 2004.
- 15 - ASTM. **D883:** Standards, Terminology relating to plastics. Filadélfia, 08.01, 1994.
- 16 - BORDES, P., POLLET, E., AVÉROUS, L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 125-155, 2009.
- 17 - FERREIRA, B. M. P., DUEK, E. R. Pins composed of poly(L-lactic acid)/ poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) PLLA/PHBV blends:

- Degradation *in vitro*. **Journal of Applied Biomaterials & Biomechanics**, v. 3, n. 1, p. 50-60, 2005.
- 18 - BASTIOLI, C. **Handbook of Biodegradable Polymers**. Shawbury: Rapra Technology Limited. 2005. 543 p.
- 19 - BELEM, L. P. **Biodegradação, degradação hidrolítica e cinética de cristalização do P(HB-co-HV) e do PHB, puro ou com plastificantes dos tipos citrato e ftalato**. 2008. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - PPG-CEM/UFSCar, São Carlos, 2008.
- 20 - CATALANI, L.H. **II Escola de Verão em Química Verde – 2008 – IQUSP**, disponível em:
http://www.usp.br/quimicaverde/materiais/IIEVQV/MateriaisRenovaveis_Lique.pdf. Acesso em 20 set. 2010.
- 21 - YOON, S. C.; SONG, J. J.; KIM, T. U. **International Scientific Workshop on biodegradable plastics and polymers**, v. 3, p. 394-399, 1993.
- 22 - CHOI, J. S., PARK, W. H. Effect of biodegradable plasticizers on thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate). **Polymer Testing**, v. 23, p. 455-460, 2004.
- 23 - CANEVAROLO Jr., S. V. **Ciência dos polímeros**. São Paulo: Artliber, 2002. 184 p.
- 24 - BILLMEYER, F. W. **Polymer Science**. Nova Iorque: John Wiley & Sons Inc., 1994. 578 p.
- 25 - RESNAUER, L. C.; PESSAN, L. A. **Efeito da adição de agentes antiplastificantes sobre as propriedades de PET e PEN**. Disponível em: <http://www.propg.ufscar.br/publica/4jc/posgrad/resumos/0617-resnauer.htm>. Acesso em: 01 mai. 2008.

- 26 - SANTOS, P. S. **Tecnologia de Argilas**: vol.2 - aplicações. São Paulo: EDUSP, 1975. 150 p.
- 27 - RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1539-1641, 2003.
- 28 - RAY, S. S.; BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. **Progress in Materials Science**, v. 50, p. 962-1079, 2005.
- 29 - VIDOTTI, S. E. **Preparação e caracterização de nanocompósitos de PET/argila organofílica**. 2005. 167 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - PPG-CEM/UFSCar, São Carlos, 2005.
- 30 - JEON, I.-Y.; BAEK, J.-B. Nanocomposites Derived from Polymers and Inorganic Nanoparticles - Review. **Materials**, v. 3, p. 3654-3674, 2010
- 31 - SOUZA, J. A.; CINTRA Filho, J. S. **Compósitos Termoplásticos**. São Carlos: DEMa/UFSCar, 2002. 83 p. Apostila.
- 32 - CHINELLATO, A. C. **Preparação e caracterização de nanocompósitos polímero/argila organofílica**. 2005. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - PPG-CEM/UFSCar, São Carlos, 2005.
- 33 - ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 1-63, 2000.
- 34 - ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, p. 1469-1479, 2007.
- 35 - CANEVAROLO JUNIOR, S. V. Análise térmica dinâmico-mecânica. In: CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2004. 148 p.

- 36 - BEATRICE, C. A. G. **Estudo das propriedades reológicas de nanocompósitos para a produção de filmes tubulares**. 2008. 192 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – PPGCEM/UFSCar, 2008.
- 37 - PASSADOR, F. R. **Correlação entre processamento e propriedades de transporte em nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE**. São Carlos: PPG-CEM/UFSCar, 2009. 40 p. Projeto de qualificação ao doutorado.
- 38 - CUSSER, E. L. et al. **Journal of Membrane Science**, v. 38, p. 161-174, 1988.
- 39 - FREDRICKSON, G. H.; BICERANO, J. Barrier Properties of Oriented Disk Composites. **Journal of Chemical Physics**, v. 110, p. 2181-2188, 1999.
- 40 - GUSEV, A. A.; LUSTI, H. R. Rational design of nanocomposites for barrier applications. **Advanced Materials**, v. 13, p. 1641-1643, 2001.
- 41 - BHARADWAJ, R. K. Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites. **Macromolecules**, v. 34, p. 9189-9192, 2001.
- 42 - AGNELLI, J. A. M. Degradação Estabilização e Envelhecimento de Polímeros. In: Encontro Nacional de Tecnologia e Inovação em Materiais - São Carlos: CCDM/UFSCar, **Anais...** 2000.
- 43 - MIDDLETON, J. C.; TRIPTON, A. J. Synthetic Biodegradable Polymers as Orthopedic Devaices. **Biomaterials**, v. 21, n. 23, p. 2335-2346, 2000.
- 44 - SHARMA, R.; RAY A.R., Polyhydroxybutyrate, its copolymers and blends. **Journal of Macromolecular Science – Reviews in: Macromolecular Chemistry & Physics**, v. 35, n. 2, p. 327-359, 1995.

- 45 - BUCCI, D. Z. **Avaliação de embalagens de PHB (poli (ácido 3-hidroxi-butírico)) para alimentos.** 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - PPGEP/UFSC, Florianópolis, 2003.
- 46 - ROSA, D. S.; PANTANO FILHO, E. **Biodegradação – um ensaio com polímeros.** Itatiba: Editora Universitária São Francisco, Moara editora, 2003. 112 p.
- 47 - SCOTT, G. **Degradable Polymers** – principles and applications. Londres: Chapman & Hall, 1995. 500 p.
- 48 - ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H. S. **Biomateriais e aplicações.** Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006. 538 p.
- 49 - PACHEKOSKI, W. M. **Desenvolvimento de blendas biodegradáveis constituídas de Poli(hidroxi-butirato) – PHB e Poli(ácido Láctico) – PLA para fabricação de filmes.** 2005. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - PPGCEM/UFSCar, São Carlos, 2005.
- 50 - SANTOS, A. F. et al. Kinetic model of poly(3-hydroxi-butirato) thermal degradation from experimental non-isothermal data. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 96, n.1, p. 287-291, 2009.
- 51 - MORIKAWA, H.; MARCHESSAULT, R. H., Pyrolysis of bacterial polyalkanoates. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 59, n. 15, p. 2306-2313, 1981.
- 52 - QUENTAL, A. C. **Blendas de PHB e PETG: formação de um copoliéster aromático/alifático via processamento reativo.** 2004. Tese (Doutorado em Química) Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- 53 - QUENTAL, A. C.; FELISBERTI, M. I. VI Congresso Brasileiro de Polímeros, Gramado. **Anais...** Associação Brasileira de Polímeros, 2001. p.1260-1263.

- 54 - ROSA, D. S.; PANTANO FILHO, R.; AGNELLI, J. A. M. Avaliação da Biodegradação de Poli- β -(Hidroxibutirato), Poli- β -(Hidroxibutirato-co-valetaro) e Poli- ϵ -(caprolactona) em Solo Compostado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 4, p. 311-317, 2002.
- 55 - BROGNOLI, R. **Plásticos biodegradáveis de polialcanoatos: Copolímeros de Polihidroxibutiratos e Polihidroxivaleratos**. 2000. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - PPGEM/UFRGS, Porto Alegre, 2000.
- 56 - LUCAS, A. A. **Cinética de cristalização de Blendas de Polipropilenos com um Cristal líquido Polimérico**. 1998. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - PPGCEM/UFSCar, São Carlos, 1998.
- 57 - BRUNEL, D. G. **Influência da Incorporação de aditivos nas propriedades do poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) – PHBV**. 2008. 136 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - PPGCEM/UFSCar, São Carlos, 2008.
- 58 - EL-HADI, A. et al. Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly (3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends. **Polymer Testing**, v. 21, p. 605-674, 2002.
- 59 - ALPER, R. et al. Properties of poly-3-hydroxybutyrate. I. General considerations concerning the naturally occurring polymer. **Biopolymers**, v. 1, p. 545-556. 1963.
- 60 - MARCHESSAULT R.H. et al. Physical properties of a naturally occurring polyester: poly(β -hydroxyvalerate)/poly(β -hydroxyvalerate). **Macromolecules**, v. 17, n. 9, p. 1882-1884, 1984.
- 61 - DAWES, E. A., **Microbial Energetic**. Glasgow: Blackie press. 1986. 187 p.

- 62 - YOKOUCHI, M. et al. Structural studies of polyesters: 5. Molecular and crystal structures of optically active and racemic poly (β -hydroxybutyrate). **Polymer**, v. 14, n. 6, p. 267-272, 1973.
- 63 - CORNIBERT, J.; MARCHESSAULT, R. H. Physical properties of poly- β -hydroxybutyrate: IV. Conformational analysis and crystalline structure. **Journal of Molecular Biology**, v. 71, n. 3, p. 735-256, 1972.
- 64 - BLUHM, T.L. et al. Isodimorphism in bacterial poly(β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate). **Macromolecules**, v. 19, n. 11, p. 2871-2876, 1986.
- 65 - BRETAS R. E. S.; D'ÁVILA M. A. **Reologia de polímeros Fundidos**. São Carlos: EDUFSCar, 2005. 257 p.
- 66 - CASARIN, S. A. **Desenvolvimento e caracterização de blendas e compostos empregando polímeros biodegradáveis**. 2004. 112 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - PPG-CEM/UFSCar, São Carlos, 2004.
- 67 - FALCONE, D. M. B. **Modificação do poli(hidroxibutirato)-PHB com nucleantes e com o copolímero (etileno-co-acetato de vinila)-EVA**. 2008. 178 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - PPG-CEM/UFSCar, São Carlos, 2008.
- 68 - NTAIKOU, I. et al. Exploitation of olive oil mill wastewater for combined biohydrogen and biopolymers production. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 3724-3730, 2009.
- 69 - MENGMENG, C. et al. Optimal production of polyhydroxyalkanoates (PHA) in activated sludge fed by volatile fatty acids (VFAs) generated from alkaline excess sludge fermentation. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 1399-1405, 2009.
- 70 - MUDLIAR, S. N. et al. Tecno-economic evaluation of PHB production from activated sludge. **Clean Technologies and Environmental Policies**, v. 10, p. 255-262, 2008.

- 71 - KENNY, S. T. et al. Up-Cycling of PET (Polyethylene Terephthalate) to the Biodegradable Plastic PHA (Polyhydroxyalkanoate). **Environmental Science and Technology**, v. 42, p. 7698-7701, 2008.
- 72 - KOLLER, M. et al. Polyhydroxyalkanoate (PHA) Biosynthesis from Whey Lactose. **Macromolecular Symposia**, v. 272, n. 1, p. 87-92, 2008.
- 73 - SILVA, A. N.; CRISPIN HUMBERTO GARCIA-CRUZ, C. H. A metodologia de superfície de resposta como ferramenta para a avaliação da produção de alginato e poli-hidroxibutirato pela *Azotobacter vinelandii*. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 32, n. 2, p.105-112, 2010.
- 74 - LI, X. et al. Improving hydrophilicity, mechanical properties and biocompatibility of poly[(R)-3-hydroxybutyrate-co-(R)-3-hydroxyvalerate] through blending with poly[(R)-hydroxybutyrate]-*alt*-poly(ethylene oxide). **Acta Biomaterialia**, v. 5, n. 6, p. 2002-2012, 2009.
- 75 - WANG, W. et al. Effect of Graft Modification with Poly(N-vinylpyrrolidone) on Thermal and Mechanical Properties of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 109, n. 1699-1707, 2008.
- 76 - MARCILLA, A.; GARCIA-QUESADA, J.C.; GIL, E. Behavior of Flexible Poly(vinyl chloride)/Poly(hydroxybutyrate valerate) Blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, p. 2102-2107, 2008.
- 77 - LIANG, Y.S.; ZHAO, W.; CHEN, G.Q. Study on the biocompatibility of novel terpolyester poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate-co-hydroxyhexanoate). **Journal of Biomedical Materials Research part A**, v. 87A, n. 2, p. 441-449, 2008
- 78 - TAO, J. et al. Thermal properties and degradability of poly(propylene carbonate)/poly (b-hydroxybutyrate-co-b-hydroxyvalerate) (PPC/PHBV) blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 575-583, 2009.

- 79 - BUZAROVSKA, A.; GROZDANOV, A. Crystallization kinetics of poly(hydroxybutyrate-cohydroxyvalerate) and poly(dicyclohexylitaconate) PHBV/PDCHI blends: thermal properties and hydrolytic degradation. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 7, p. 1844-1850, 2009.
- 80 - ANDROSCH, R.; RADUSCH, H.J.; FUNARI, S.S. Crystallization, glass transition and morphology of (R)-3-hydroxybutyrate oligomers. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 4961-4974, 2007.
- 81 - ANDROSCH, R. Melt-crystallization, glass transition and morphology of a (R)-3-hydroxybutyrate pentamer. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 93-100, 2007.
- 82 - LORENZO, M. L. et al. Optimization of melting conditions for the analysis of crystallization kinetics of poly(3-hydroxybutyrate). **e-Polymers**, p. 27, 2009.
- 83 - ZIAEE, Z., SUPAPHOL, P. Non-isothermal melt- and cold-crystallization kinetics of poly(3-hydroxybutyrate). **Polymer Testing**, v. 25, p. 807-818, 2006
- 84 - XIE, Y.; NODA, I.; AKPALU, Y. Influence of cooling rate on thermal behavior and solid-state morphologies of polyhydroxyalkanoates. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 109, p. 2259-2268, 2008.
- 85 - GUNARATNE, L. M. W. K., SHANKS, R. A. Multiple melting behavior of poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) using step-scan DSC. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 2980-2988, 2005.
- 86 - CHEN, L. et al. Study on formation of poly(β -hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PHBV) fiber. **Frontiers of Chemistry in China**, v. 3, n. 4, p. 445-450, 2008.
- 87 - RENSTAD, R. et al. Influence of Processing Parameters on the Mass Crystallinity of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). **Polymer International**, v. 43, p. 201-209, 1997.

- 88 - LIU, W. J. et al. Effect of Nucleating Agents on the Crystallization of Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate). **Journal of Applied Polymer Science**, p. 86, v. 2145-2152, 2002.
- 89 - CHEN, G. X. et al. Crystallization Kinetics of Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate)/Clay Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, p. 655-661, 2004.
- 90 - BUCCI, D.Z.; TAVARES, L.B.B.; SELL, I. Biodegradation and physical evaluation of PHB packaging. **Polymer Testing**, v. 26, p. 908-915, 2007.
- 91 - TOKIWA, Y.; CALABIA, B. P. Biodegradability and Biodegradation of Polyesters. **Journal of Polymer Environment**, v. 15, p. 259-267, 2007.
- 92 - HERMIDA, E.; YASHCHUK, O.; MIYAZAKI, S.S. Changes in the mechanical properties of compression molded samples of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) degraded by *Streptomyces Omiyaensis* SSM 5670. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 267-271, 2009.
- 93 - CORRÊA, M. C. S. et al. Surface composition and morphology of poly(3-hydroxybutyrate) exposed to biodegradation. **Polymer Testing**, v. 27, p. 447-452, 2008.
- 94 - KUNIOKA, M.; DOI, Y. Thermal Degradation of CMicrobial Copolyesters: Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). **Macromolecules**, v. 23, p. 1933-1936, 1990.
- 95 - JANIGOVÁ I.; LACÍK, I.; CHODÁK, I. Thermal degradation of plasticized poly(3-hydroxybutyrate) investigated by DSC. **Polymer Degradation and Stability**, v. 77, p. 35-41, 2002.
- 96 - CABEDO, L. et al. Studying the Degradation of Polyhydroxybutyrate-co-valerate during Processing with Clay-Based Nanofillers. **Journal of Applied Science**, v. 112, p. 3669-3676, 2009.

- 97 - HABLOT, E. et al. Thermal and thermo-mechanical degradation of poly(3-hydroxybutyrate)-based multiphase systems. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 413-421, 2008.
- 98 - BORDES, P. et al. Effect of clay organomodifiers on of polyhydroxyalkanoates. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 5, p. 789-796, 2009.
- 99 - ERCEG, M.; KOVACIC, T.; KLARIC, I. Thermal Degradation and Kinetics of Poly(3-hydroxybutyrate)/Organoclay Nanocomposites. **Macromolecular Symposia**, v. 267, p. 57-62, 2008.
- 100 - ERCEG, M.; KOVACIC, T.; KLARIC, I. Poly(3-hydroxybutyrate) nanocomposites: Isothermal degradation and kinetic analysis. **Thermochimica Acta**, v. 485, p. 26-32, 2009.
- 101 - WANG, L. et al. Processability Modifications of Poly(3-hydroxybutyrate) by Plasticizing, Blending, and Stabilizing. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 107, p. 166-173, 2008.
- 102 - GARCÍA-LOPERA, R. et al. Miscibility of Blends of Biodegradable Polymers and Copolymers with Different Plasticizers. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 209, p. 2147-2156, 2008.
- 103 - FERNANDES, E. G.; PIETRINI, M.; CHIELLINI, E. Thermo-Mechanical and Morphological Characterization of Plasticized Poly[(R)-3-hydroxybutyric acid]. **Macromolecular Symposia**, v. 218, p. 157-164, 2004.
- 104 - LABRECQUE L.V. et al. Citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 66, n. 8, p. 1507-1513, 1997.
- 105 - GHIYA V.P. et al. Biodegradability of Cellulose Acetate Plasticized with Citrate Esters. **Journal of Macromolecular Science - Pure and Applied Chemistry**, v. 33, n. 5, p. 627-38, 1996.

- 106 - NARA, K. et al. Leaching of the Plasticizer, Acetyl Tributyl Citrate (ATBC): from Plastic Kitchen Wrap. **Journal of Health Science**, v.55, n. 2, p. 281-184, 2009.
- 107 - ERCEG, M.; KOVACIC, T.; KLARIC, I. Thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate) plasticized with acetyl tributyl citrate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, p. 313-318, 2005.
- 108 - YOSHIE, K. et al. Effect of low molecular weight additives on enzymatic degradation of poly(3-hydroxybutyrate). **Polymer**, v. 41, n. 9, p. 3227-3224, 2000.
- 109 - LESZCZYNSKA, A., NJUGUNA, J., PIELICHOWSKI, K., BANERJEE, J.R. Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties. Part II. Thermal stability of montmorillonite nanocomposites based on different polymeric matrixes. **Thermochemica Acta**, v. 454, p. 1-22, 2007.
- 110 - CHEN, G. X. et al. Structure and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/clay nanocomposites. **Journal of Materials Science Letters**, v. 21, p. 1587-1589, 2002.
- 111 - BORDES, P. et al. Structure and Properties of PHA/Clay Nano-Biocomposites Prepared by Melt Intercalation. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 209, p. 1473-1484, 2008.
- 112 - MAITI, P.; BATT, C. A.; GIANNELIS, E. P. New Biodegradable Polyhydroxybutyrate/Layered Silicate Nanocomposites. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 3393-3400, 2007.
- 113 - PICARD, E. et al. Influence of the Compatibilizer Polarity and Molar Mass on the Morphology and the Gas Barrier Properties of Polyethylene/Clay nanocomposites. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 46, p. 2593-2604, 2008.

- 114 - CAVAN, D. et al. Comparative Performance and Barrier Properties of Biodegradable Thermoplastics and Nanobiocomposites versus PET for Food Packaging Applications. **Journal of Plastic Film & Sheeting**, v. 22, p. 265-274, 2006.
- 115 - SANCHEZ-GARCIA, M. D.; GIMENEZ, E.; LAGARON, J. M. Novel PET nanocomposites of interest in food packaging applications and comparative barrier performance with biopolyester nanocomposite. **Journal of Plastic Film and Sheeting**, v. 23, p. 133-148, 2007.
- 116 - THELLEN, C. et al. Influence of montmorillonite layered silicate on plasticized poly(L-lactide) blown films. **Polymer**, v. 46, p. 11716–11727, 2005.
- 117 - MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos**. São Paulo: Artliber Editora, 2005. 431 p.
- 118 - SCANDOLA, M. et al. Polymer Blends of Natural Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and a Synthetic Atactic Poly(3-hydroxybutyrate). Characterization and Biodegradation Studies. **Macromolecules**, v. 30, p. 2568-2574, 1997.
- 119 - TORRE, L. KENNY, J. M., MAFFEZZOLI, A. M. Degradation behavior of a composite material for thermal protection systems. Part I: Experimental characterization. **Journal of Materials Science**, v. 33, n. 12, p. 3137-3143, 1998.
- 120 - NASCENTE, P.A.P. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. In: CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2004. 148 p.
- 121 - HANAMOTO, L. S., FELISBERTI, M. I. 15º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, **Anais...** Natal, 2002.
- 122 - SIMAL, A. L. **Estrutura e Propriedade dos Polímeros**. Série Apontamentos. São Carlos: EdUFSCar, 2002.

- 123 - ZHANG, L.L. et al. Miscibility, melting and crystallization behavior of two bacterial polyester/poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide) blend systems. **Polymer**, v. 41, p. 1429–1439, 2000.
- 124 - MARK, J. E. (ed.). **Physical properties of Polymers Handbook**, 2°ed., New York: Sringer, 2007. 1076 p.

APÊNDICE A

Difratogramas de DRX deconvoluídos para os diferentes lotes de PHBV, puros e aditivados.

1. Ensaios realizados no dia do processamento dos corpos de prova.

1.1. Lote 109 – PHBV com 2% em mol de HV – PHB2V.

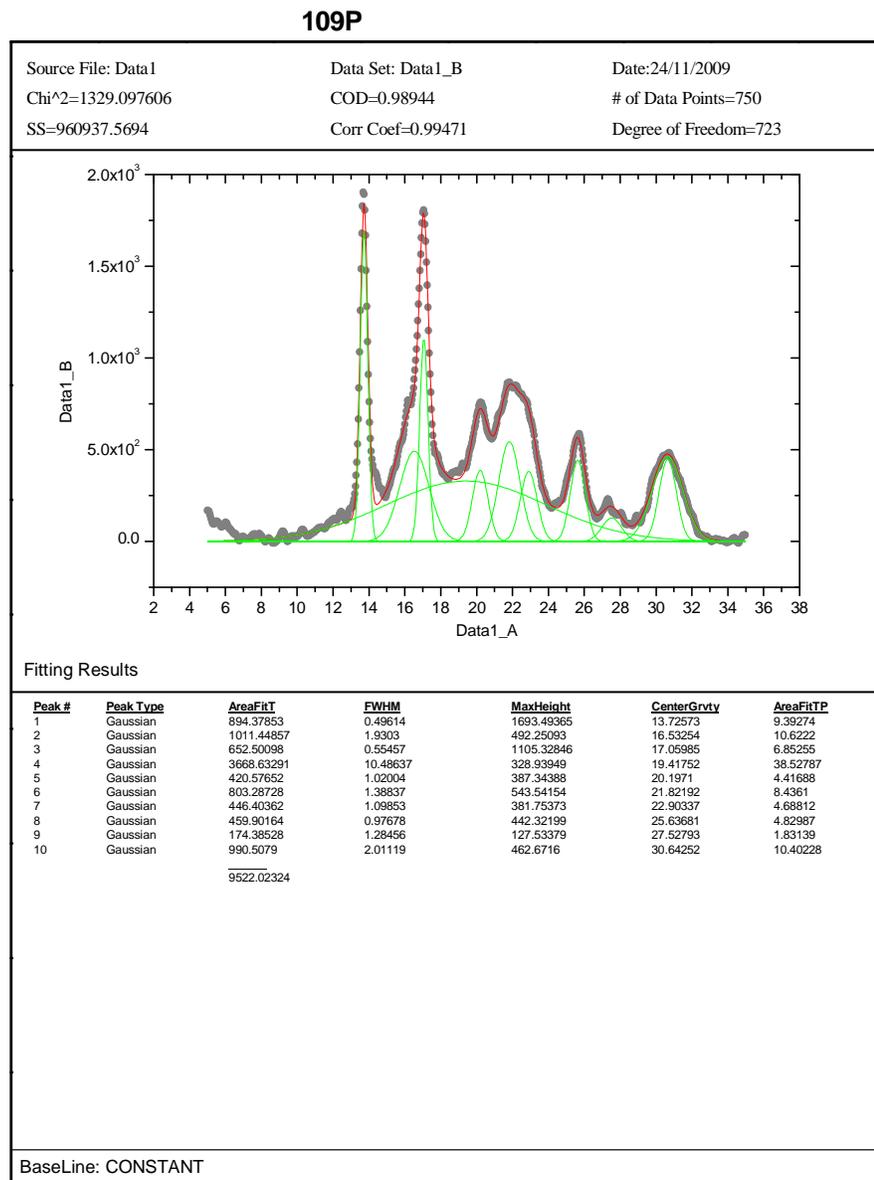


Figura A.1 Difratograma de DRX para o PHB2V.

109P10A

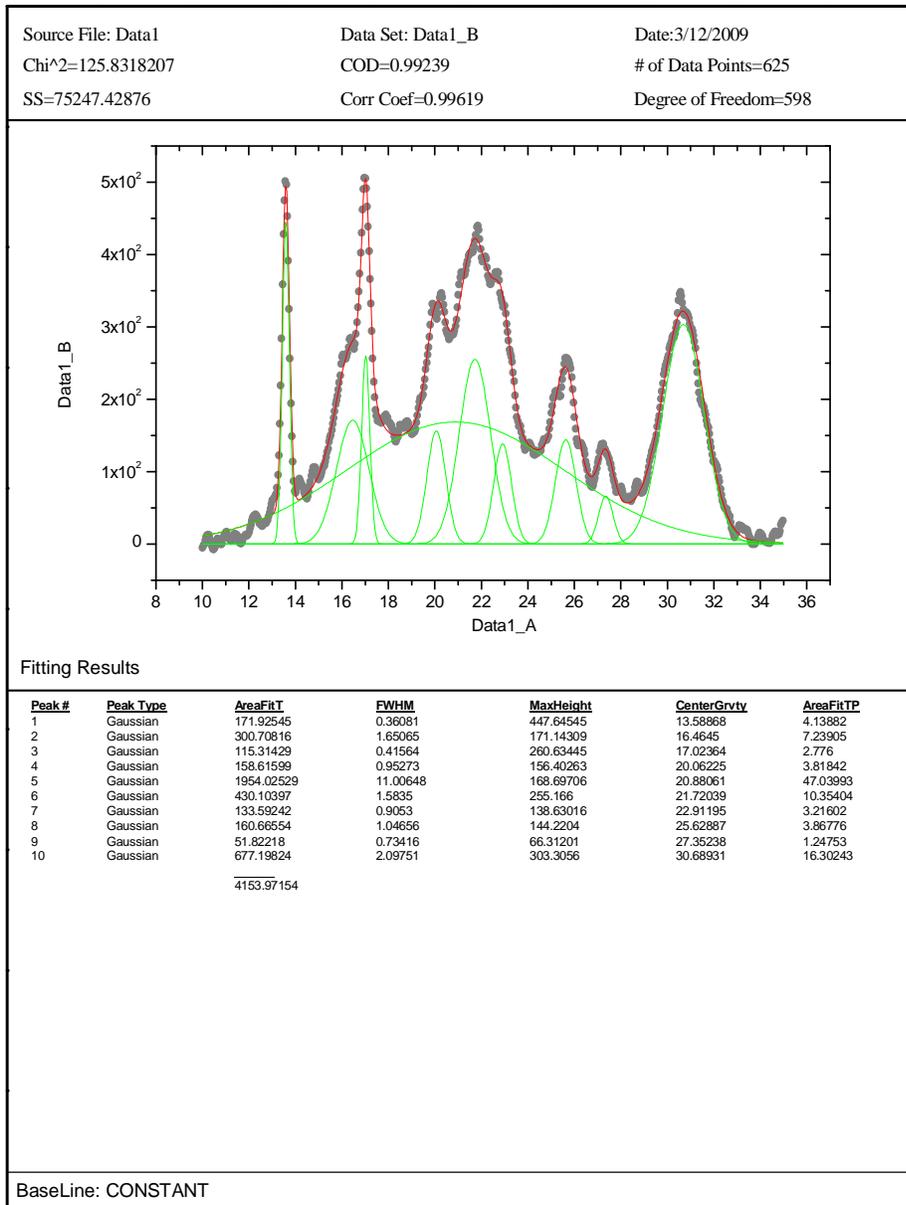


Figura A.2 Difratoograma de DRX para o PHB2V10A.

109P3N

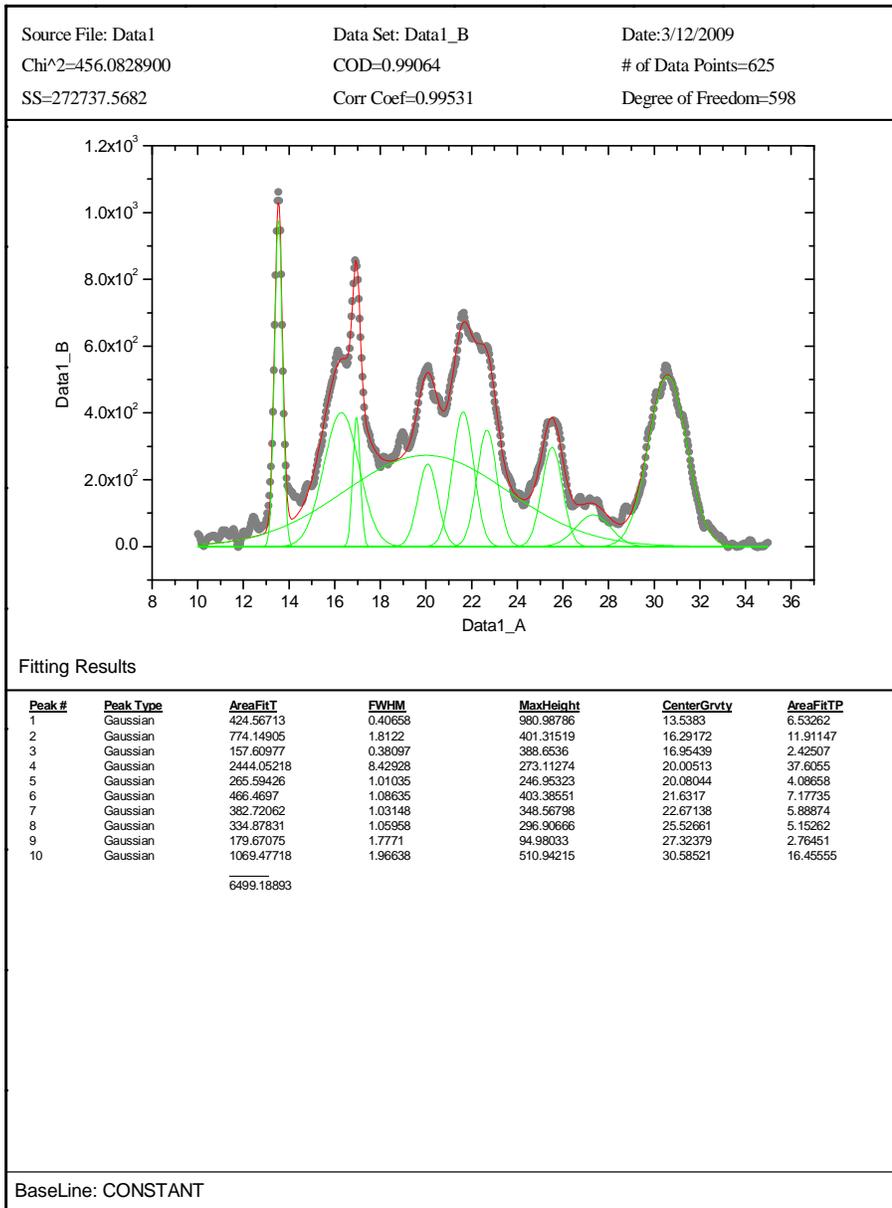


Figura A.3 Difratoograma de DRX para o PHB2V3N.

109P3N10A

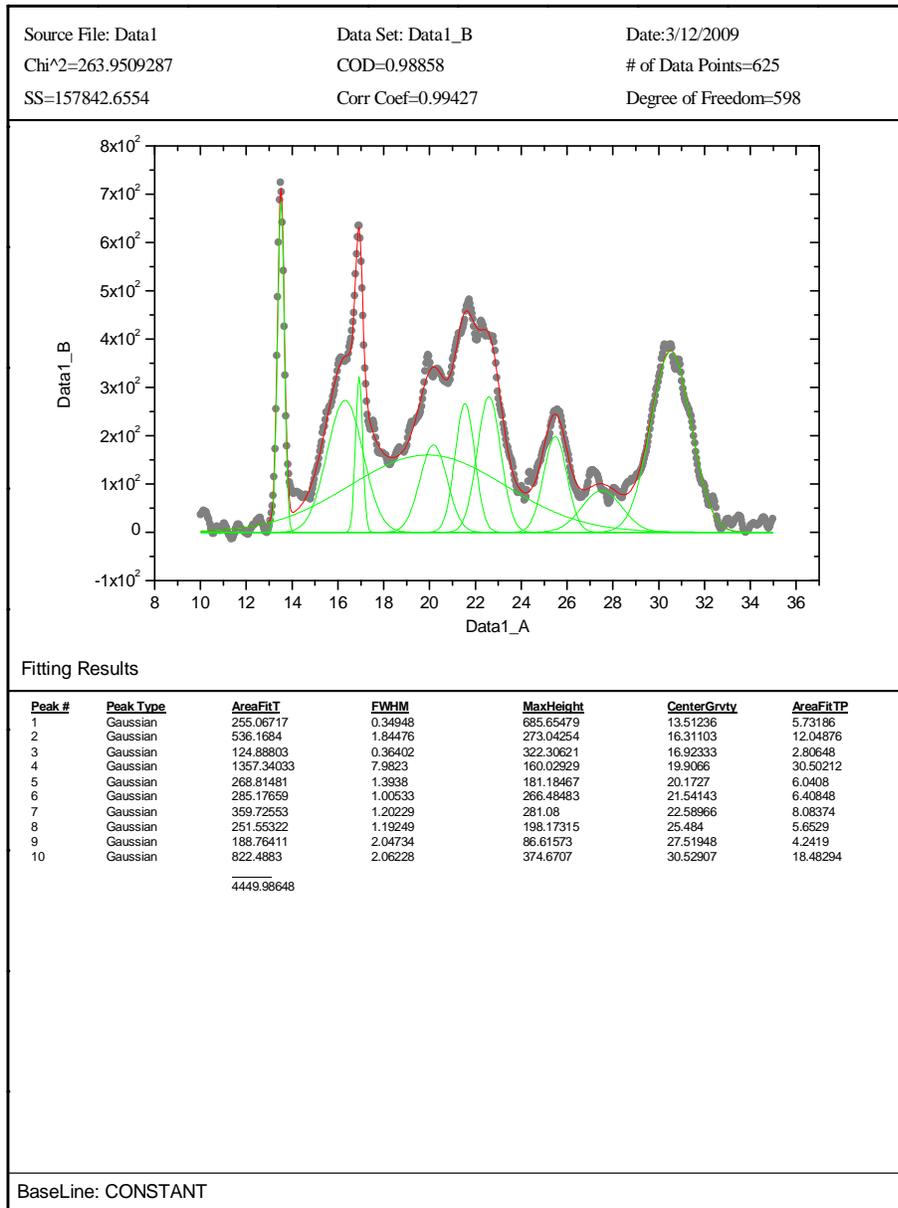


Figura A.4 Difratoograma de DRX para o PHB2V3N10A.

1.2. Lote 113 – PHBV com 10% em mol de HV – PHB10V.

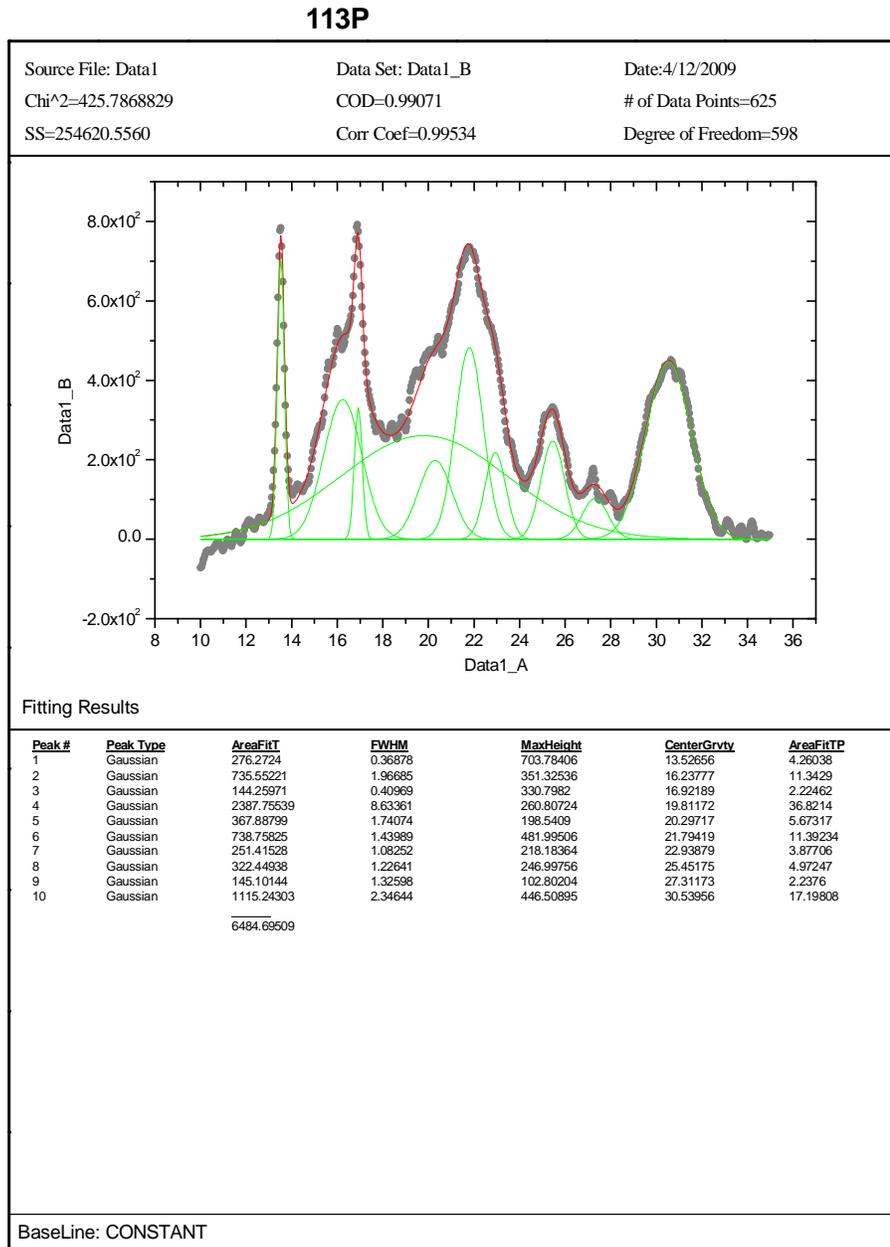


Figura A.5 Difratograma de DRX para o PHB10V.

113P10A

Source File: Data1

Data Set: Data1_B

Date:27/12/2009

Chi²=453.6343066

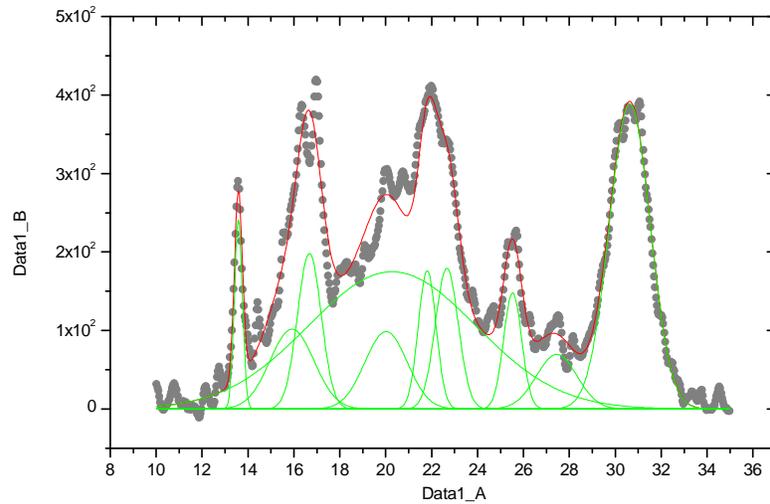
COD=0.97048

of Data Points=625

SS=271273.3153

Corr Coef=0.98513

Degree of Freedom=598



Fitting Results

| Peak # | Peak Type | AreaFit | FWHM | MaxHeight | CenterGrvty | AreaFitP |
|--------|-----------|------------|---------|-----------|-------------|----------|
| 1 | Gaussian | 105.42741 | 0.41059 | 241.21718 | 13.57948 | 2.6382 |
| 2 | Gaussian | 244.18417 | 2.25489 | 101.73282 | 15.9153 | 6.11042 |
| 3 | Gaussian | 257.86471 | 1.22166 | 198.29364 | 16.67412 | 6.45276 |
| 4 | Gaussian | 227.77764 | 2.16775 | 98.71188 | 20.01479 | 5.69987 |
| 5 | Gaussian | 1596.10719 | 8.59704 | 174.85232 | 20.27785 | 39.94069 |
| 6 | Gaussian | 170.95685 | 0.91148 | 176.20051 | 21.80635 | 4.27799 |
| 7 | Gaussian | 225.13367 | 1.17904 | 179.38261 | 22.6609 | 5.6337 |
| 8 | Gaussian | 145.62661 | 0.92492 | 147.9119 | 25.52853 | 3.64413 |
| 9 | Gaussian | 154.26863 | 2.08332 | 69.56491 | 27.45044 | 3.86039 |
| 10 | Gaussian | 868.84627 | 2.09881 | 388.89995 | 30.62918 | 21.74185 |
| | | 3996.19317 | | | | |

BaseLine: CONSTANT

Figura A.6 Difratoograma de DRX para o PHB10V10A.

113P3N

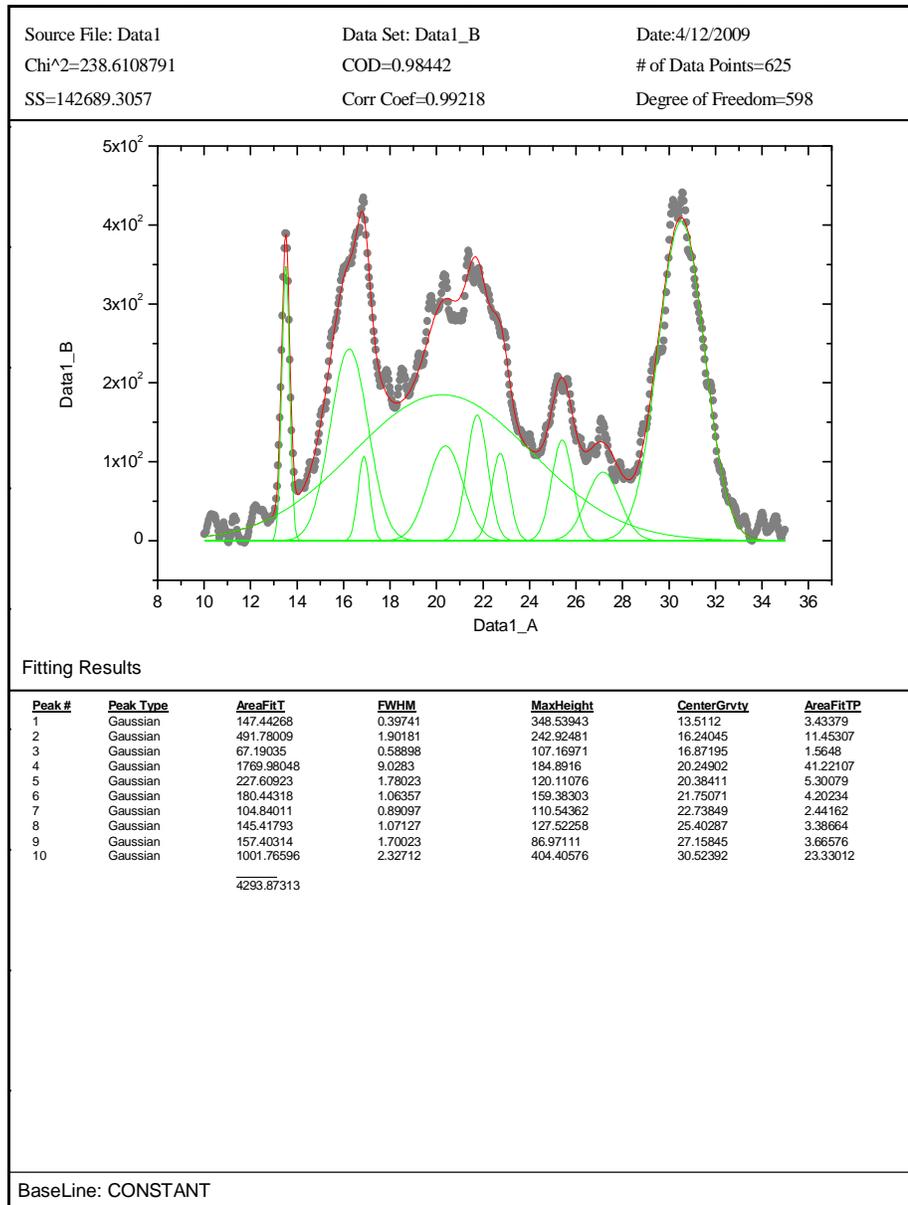


Figura A.7 Difratoograma de DRX para o PHB10V3N.

113P3N10A

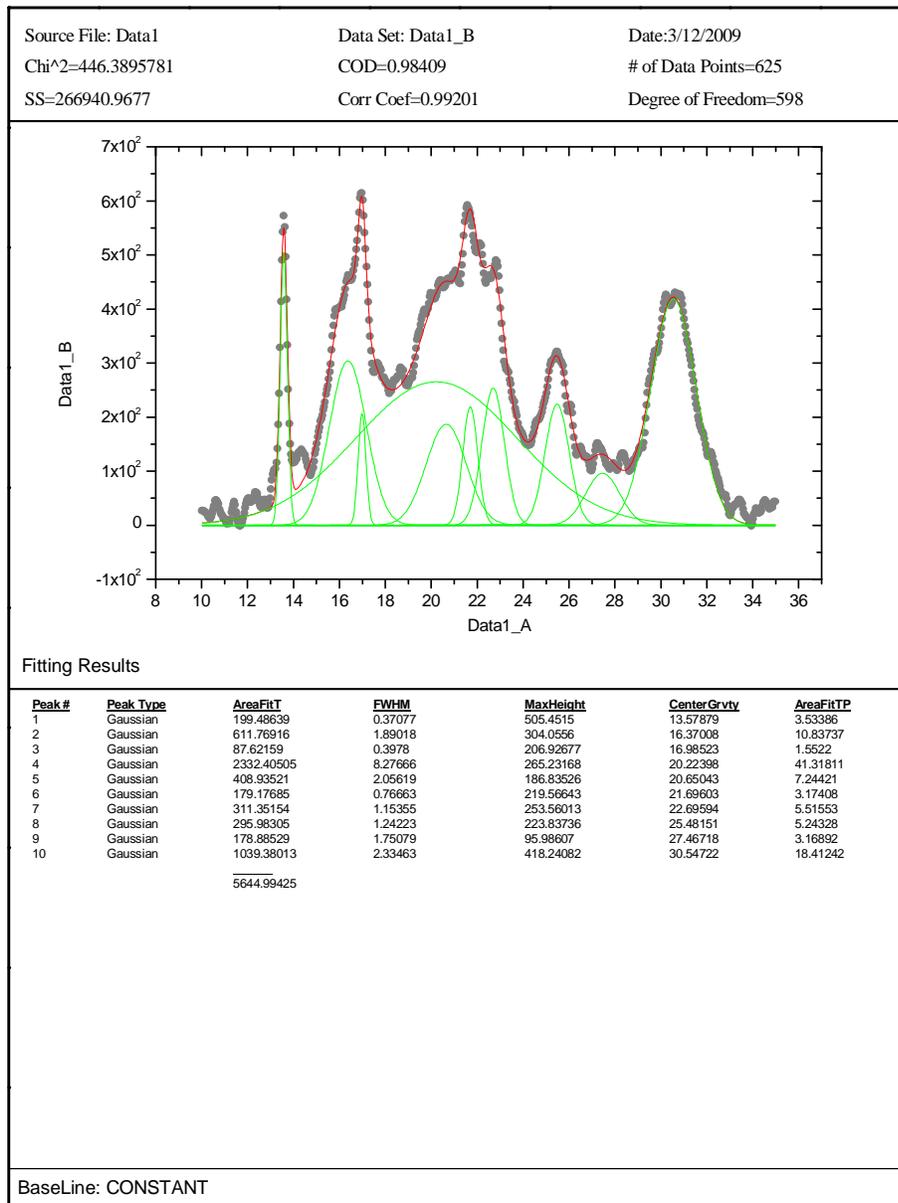


Figura A.8 Difratoograma de DRX para o PHB10V3N10A.

1.3. Lote 132 – PHBV com 18% em mol de HV – PHB18V

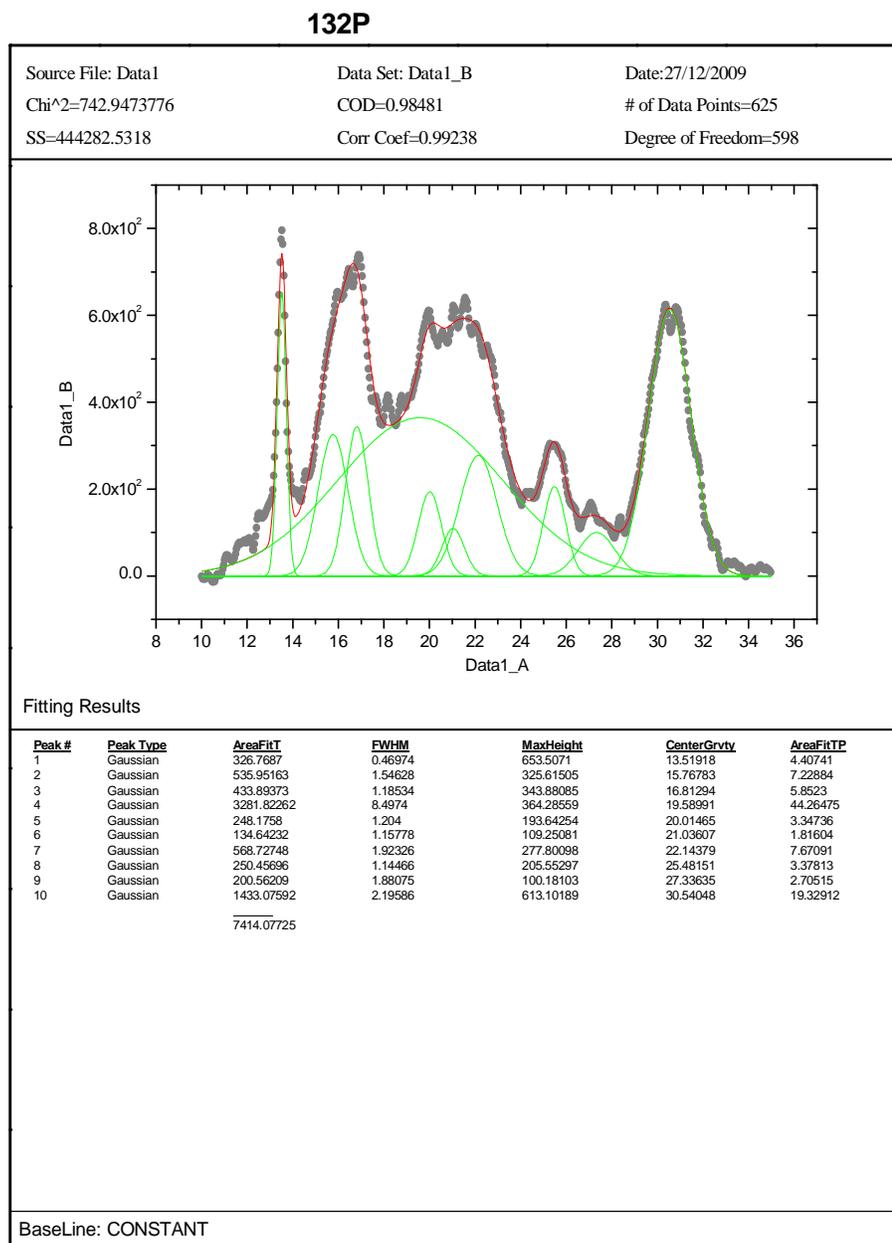


Figura A.9 Difratograma de DRX para o PHB18V.

132P10A

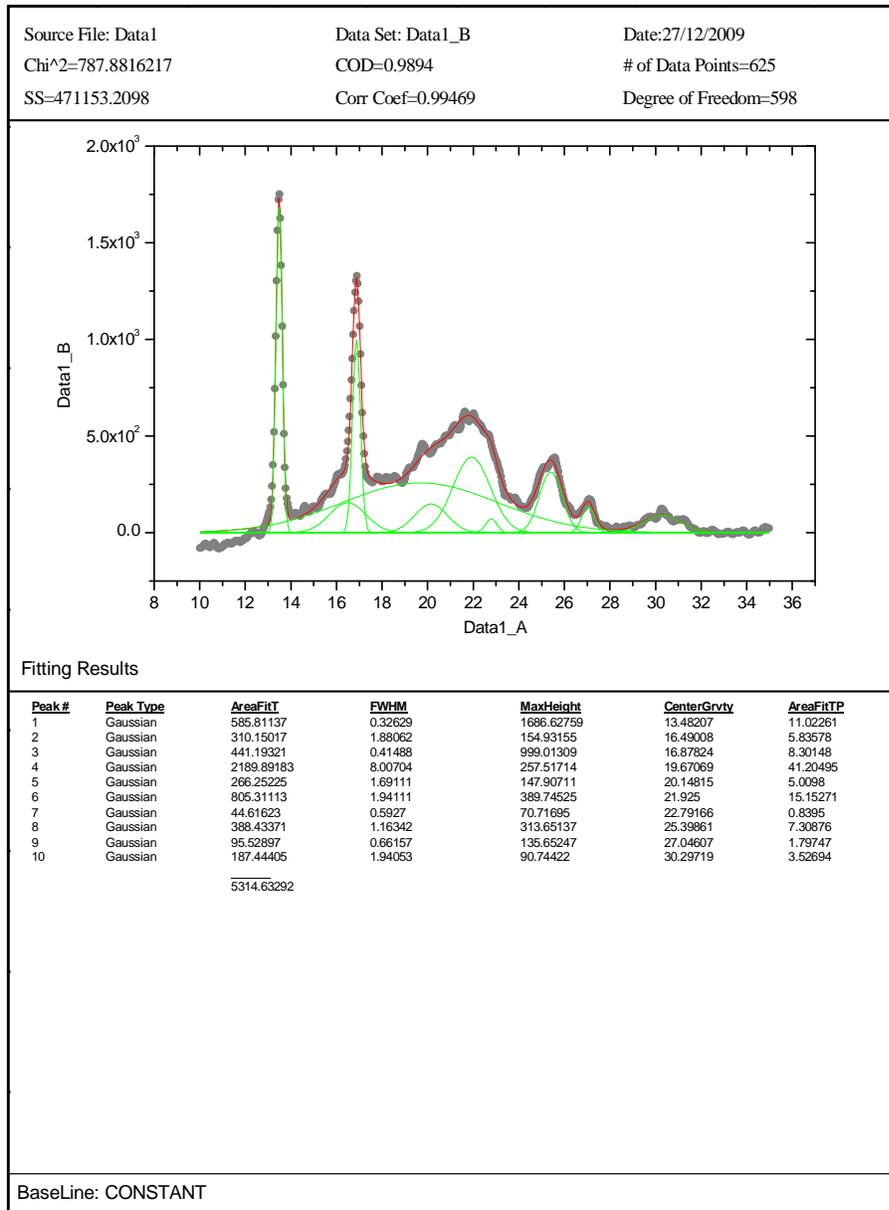


Figura A.10 Difratoograma de DRX para o PHB18V10A.

132P20A

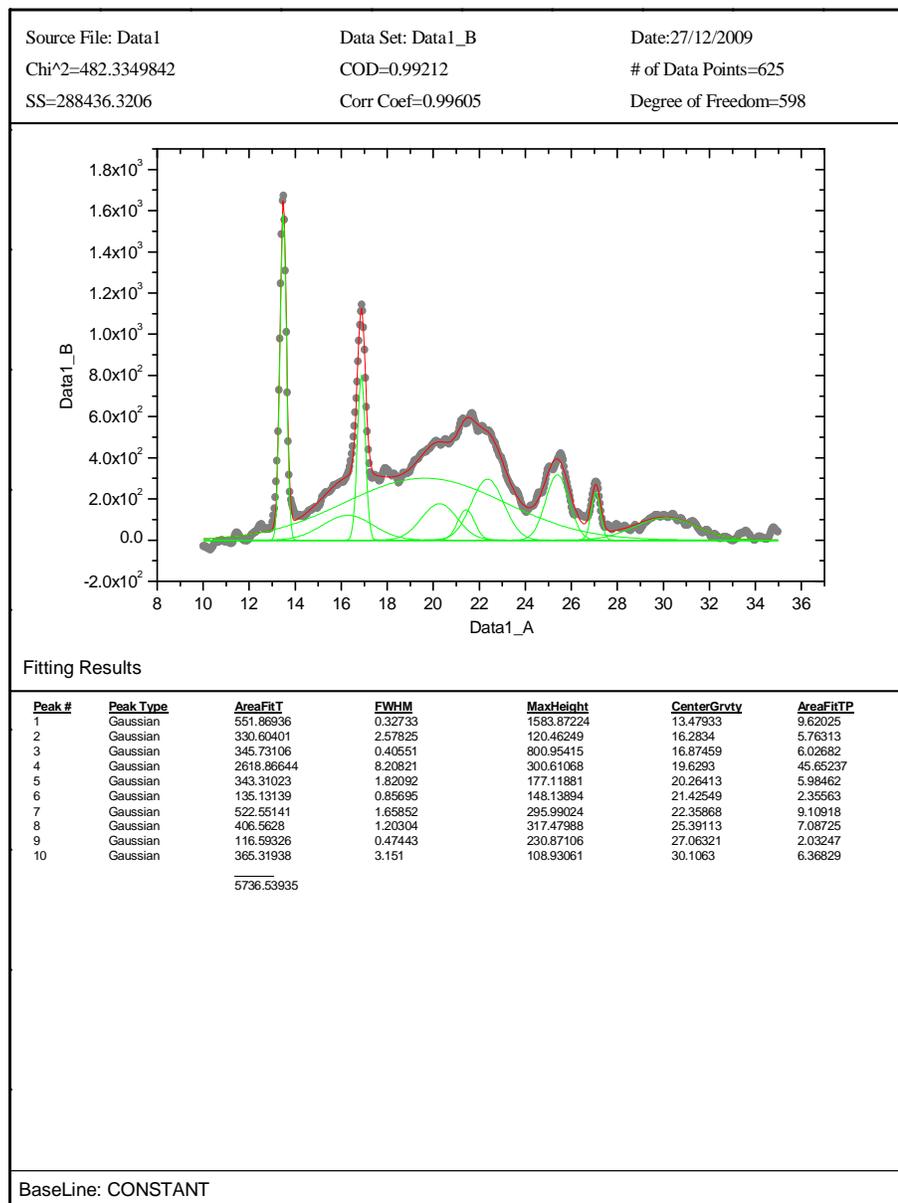


Figura A.11 Difratoograma de DRX para o PHB18V20A.

132P3N

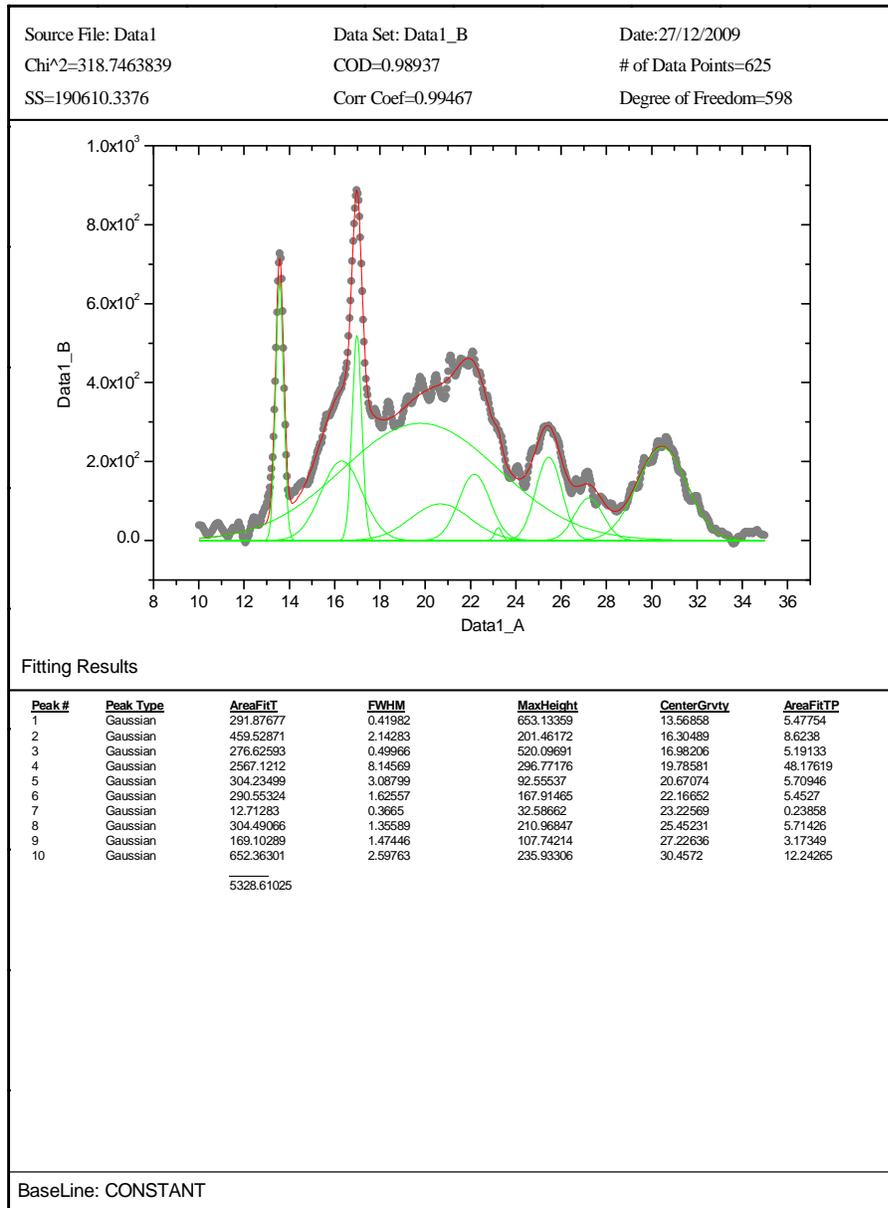


Figura A.12 Difratoograma de DRX para o PHB18V3N.

132P3N10A

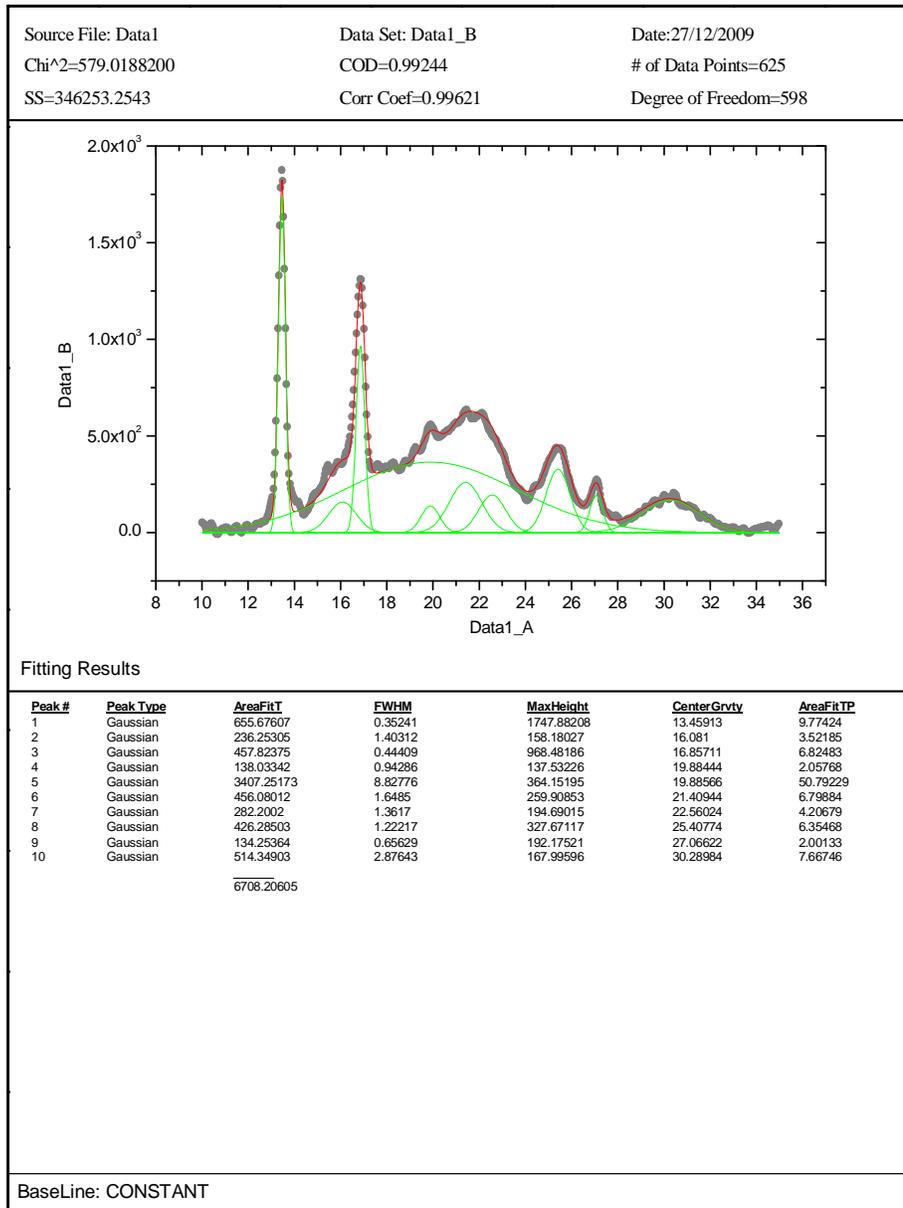


Figura A.13 Difratoograma de DRX para o PHB18V3N10A.

132P3N20A

Source File: Data1

Data Set: Data1_B

Date:27/12/2009

Chi²=370.4078267

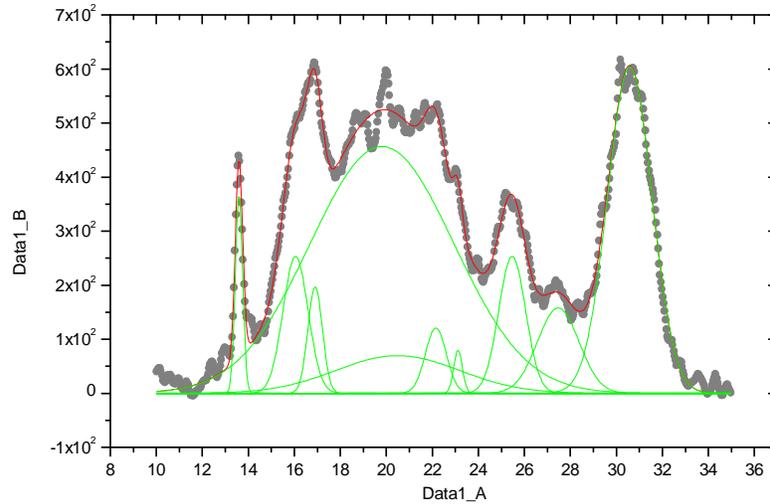
COD=0.9906

of Data Points=625

SS=221503.8803

Corr Coef=0.99529

Degree of Freedom=598



Fitting Results

| Peak # | Peak Type | AreaFitT | FWHM | MaxHeight | CenterGrvty | AreaFitTP |
|--------|-----------|------------|---------|-----------|-------------|-----------|
| 1 | Gaussian | 147.44634 | 0.37759 | 366.84695 | 13.59296 | 2.08835 |
| 2 | Gaussian | 346.25956 | 1.2845 | 253.24174 | 16.05312 | 4.90422 |
| 3 | Gaussian | 156.29806 | 0.74579 | 196.88253 | 16.9054 | 2.21372 |
| 4 | Gaussian | 3572.86428 | 7.35667 | 456.64341 | 19.81181 | 50.60403 |
| 5 | Gaussian | 470.1244 | 6.34086 | 69.65539 | 20.48205 | 6.65858 |
| 6 | Gaussian | 137.79157 | 1.07004 | 120.97342 | 22.15047 | 1.9516 |
| 7 | Gaussian | 37.68762 | 0.44664 | 79.27009 | 23.11628 | 0.53379 |
| 8 | Gaussian | 372.48908 | 1.38253 | 253.10855 | 25.47007 | 5.27572 |
| 9 | Gaussian | 356.53587 | 2.12153 | 157.87791 | 27.47214 | 5.04377 |
| 10 | Gaussian | 1462.93761 | 2.27384 | 604.41375 | 30.57869 | 20.72022 |
| | | 7060.4344 | | | | |

BaseLine: CONSTANT

Figura A.14 Difratoograma de DRX para o PHB18V3N20A.

2. Ensaios realizados após 15 dias do processamento dos corpos de prova

2.1. Lote 109

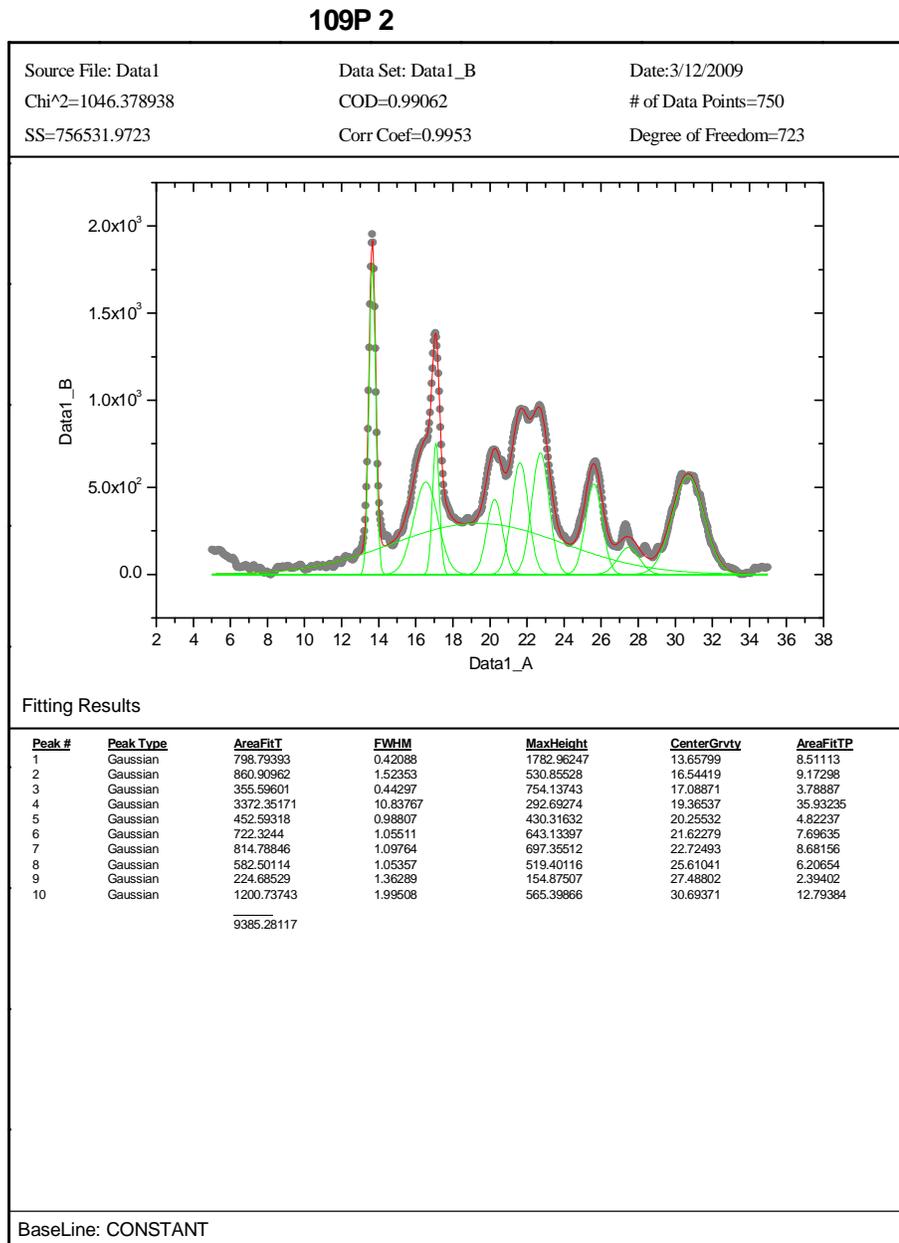


Figura A.15 Difratograma de DRX para o PHB2V após 15 dias do processamento.

109P10A 2

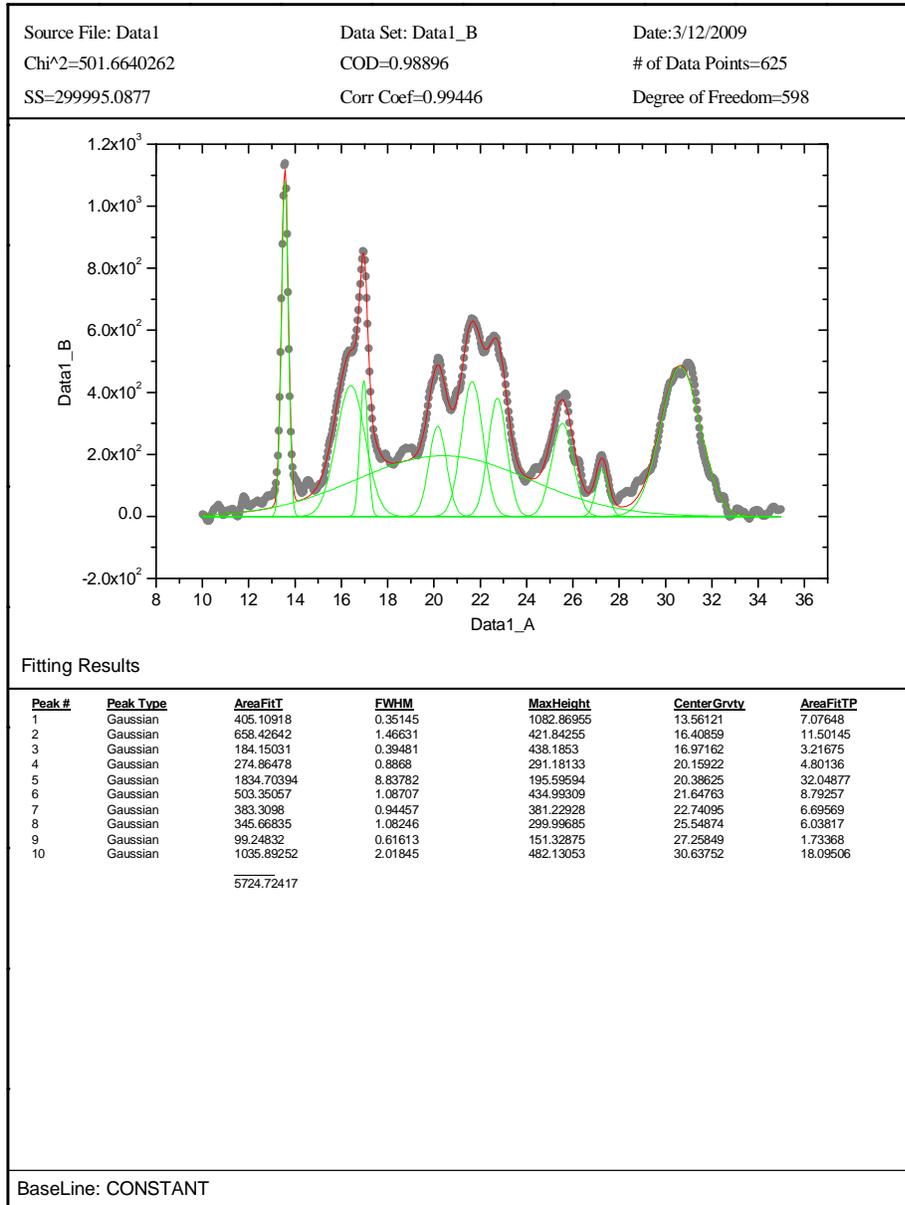


Figura A.16 Difratoograma de DRX para o PHB2V10A após 15 dias do processamento.

109P3N 2

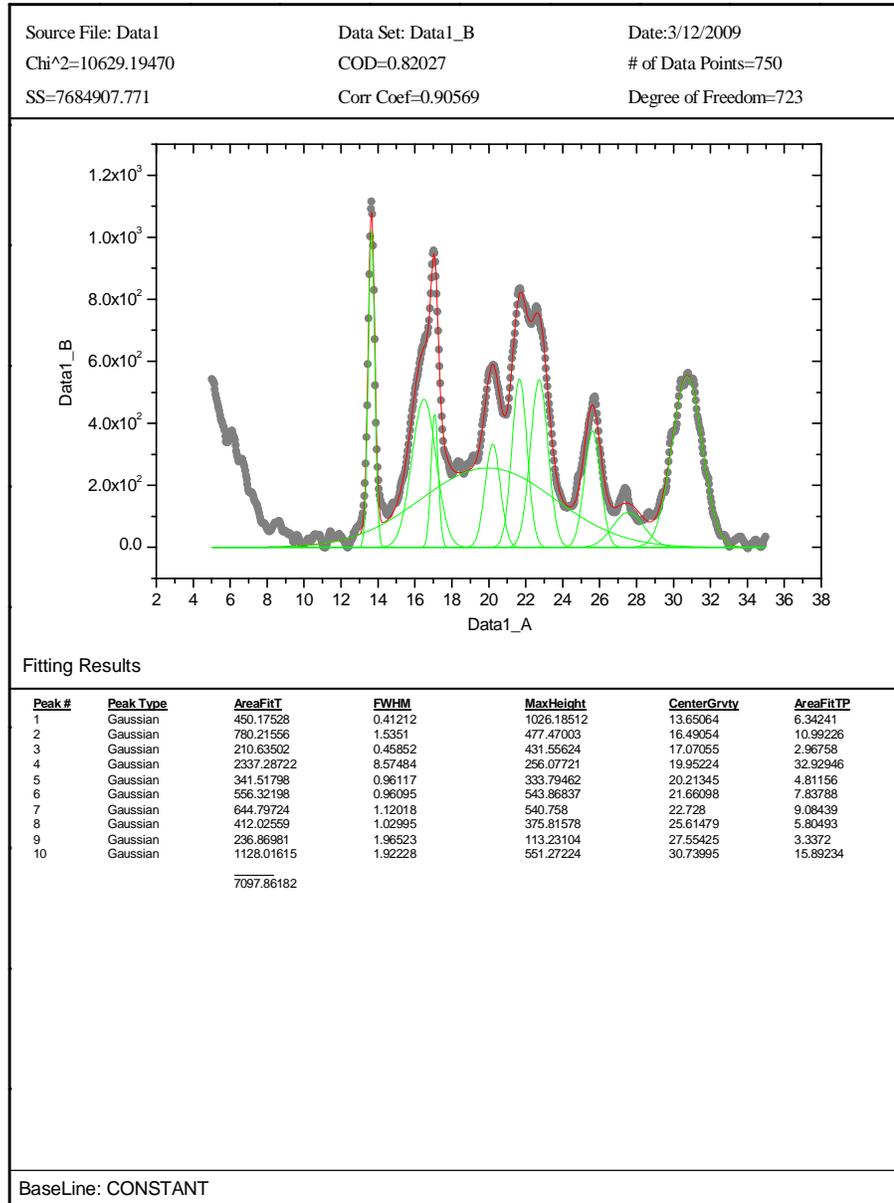


Figura A.17 Difratoograma de DRX para o PHB2V3N após 15 dias do processamento.

109P3N10A 2

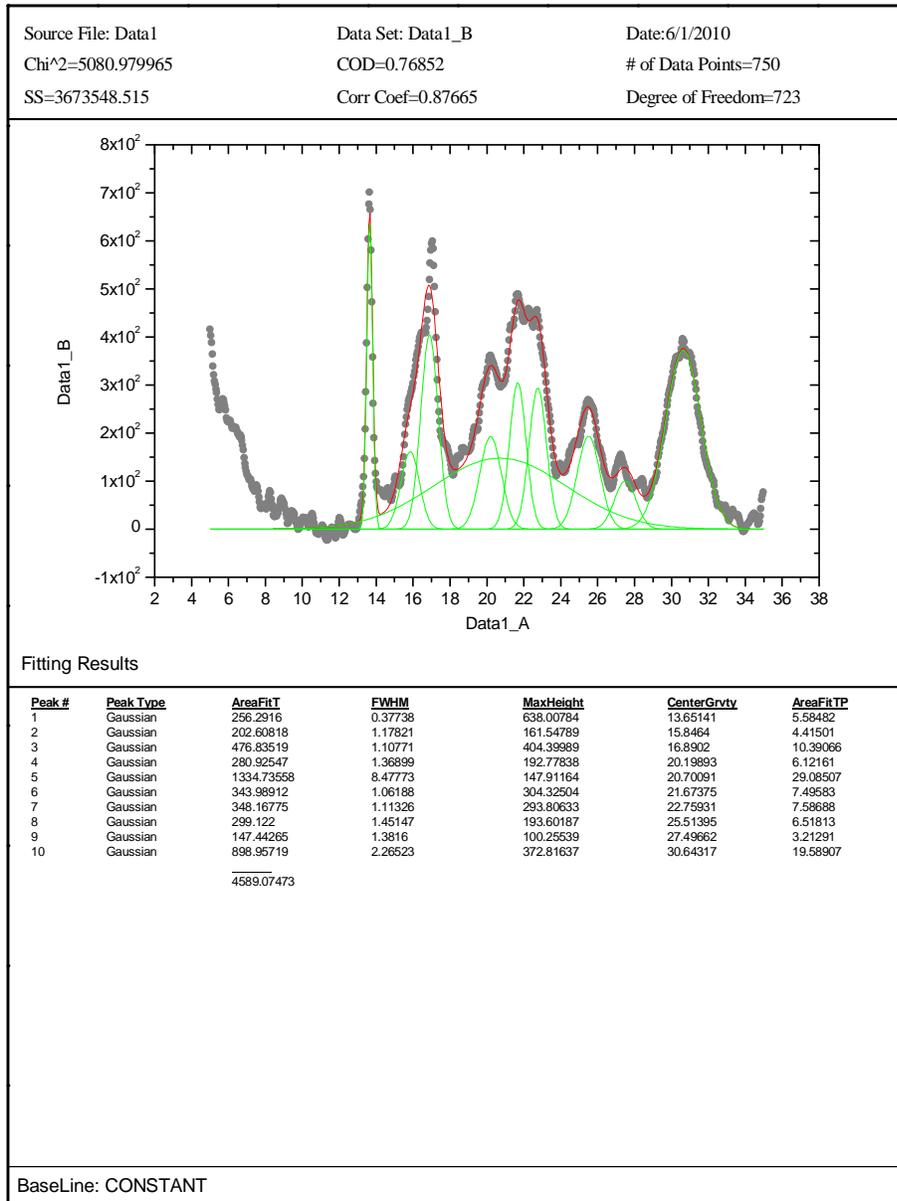


Figura A.18 Difratoograma de DRX para o PHB2V3N10A após 15 dias do processamento.

2.2.Lote 113

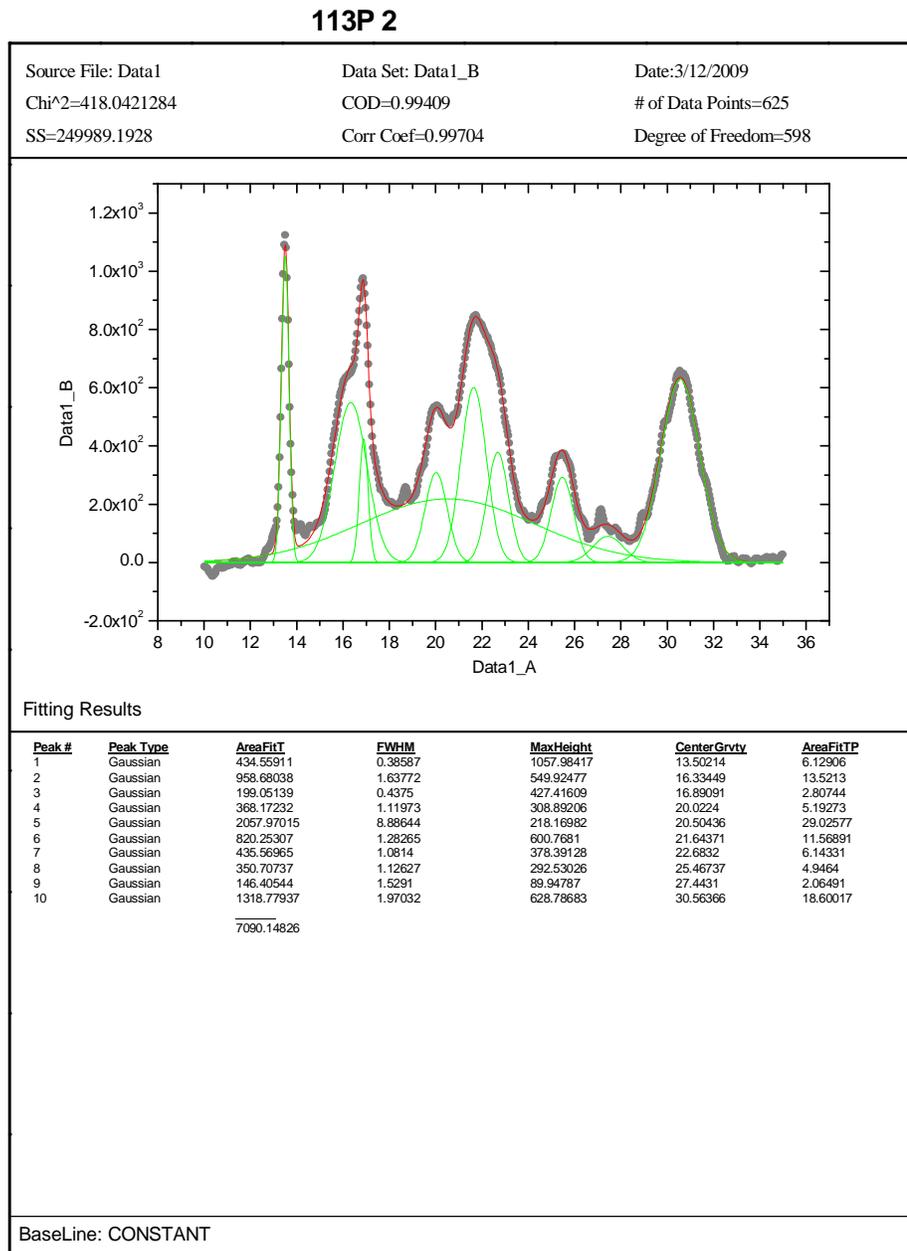


Figura A.19 Difratoograma de DRX para o PHB10V após 15 dias do processamento.

113P10A 2

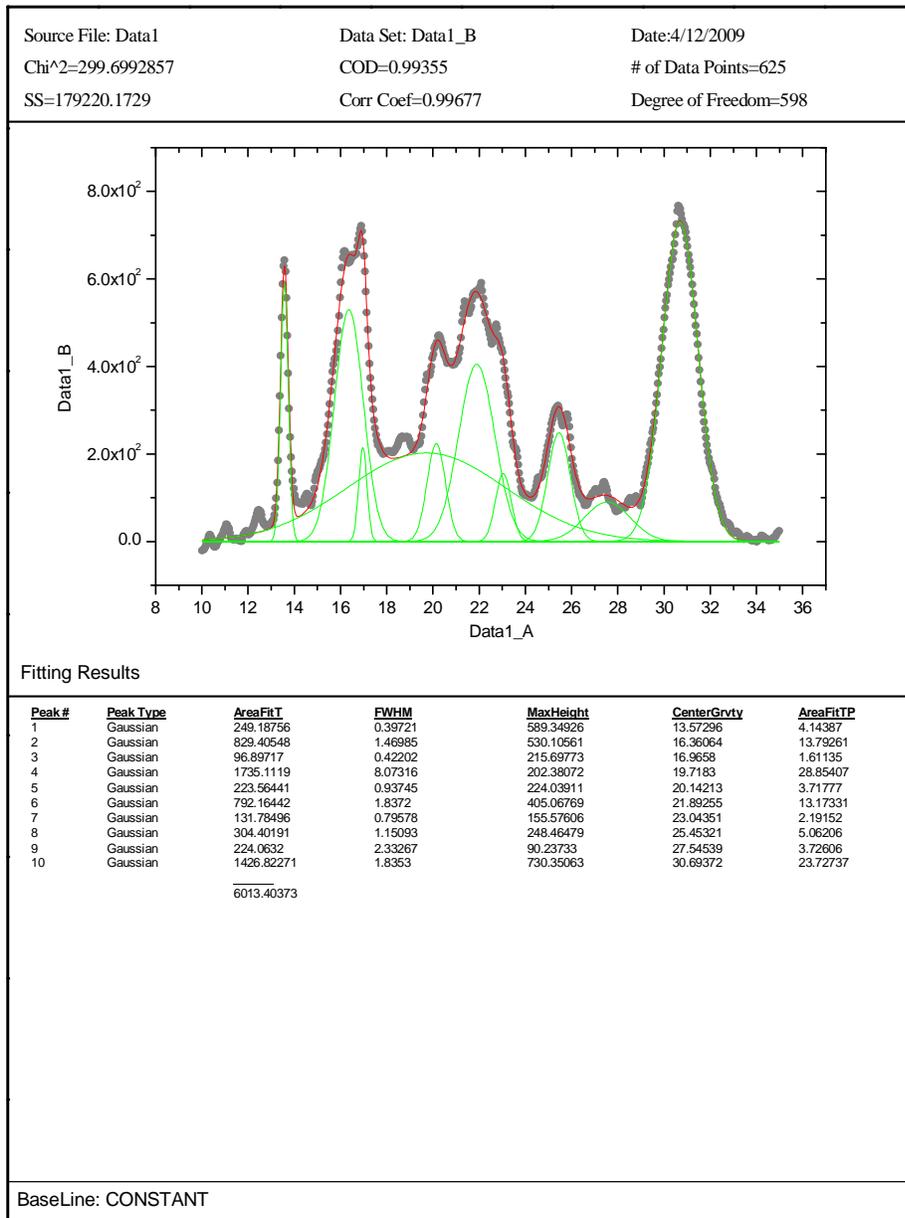


Figura A.20 Difratoograma de DRX para o PHB10V10A após 15 dias do processamento.

113P3N 2

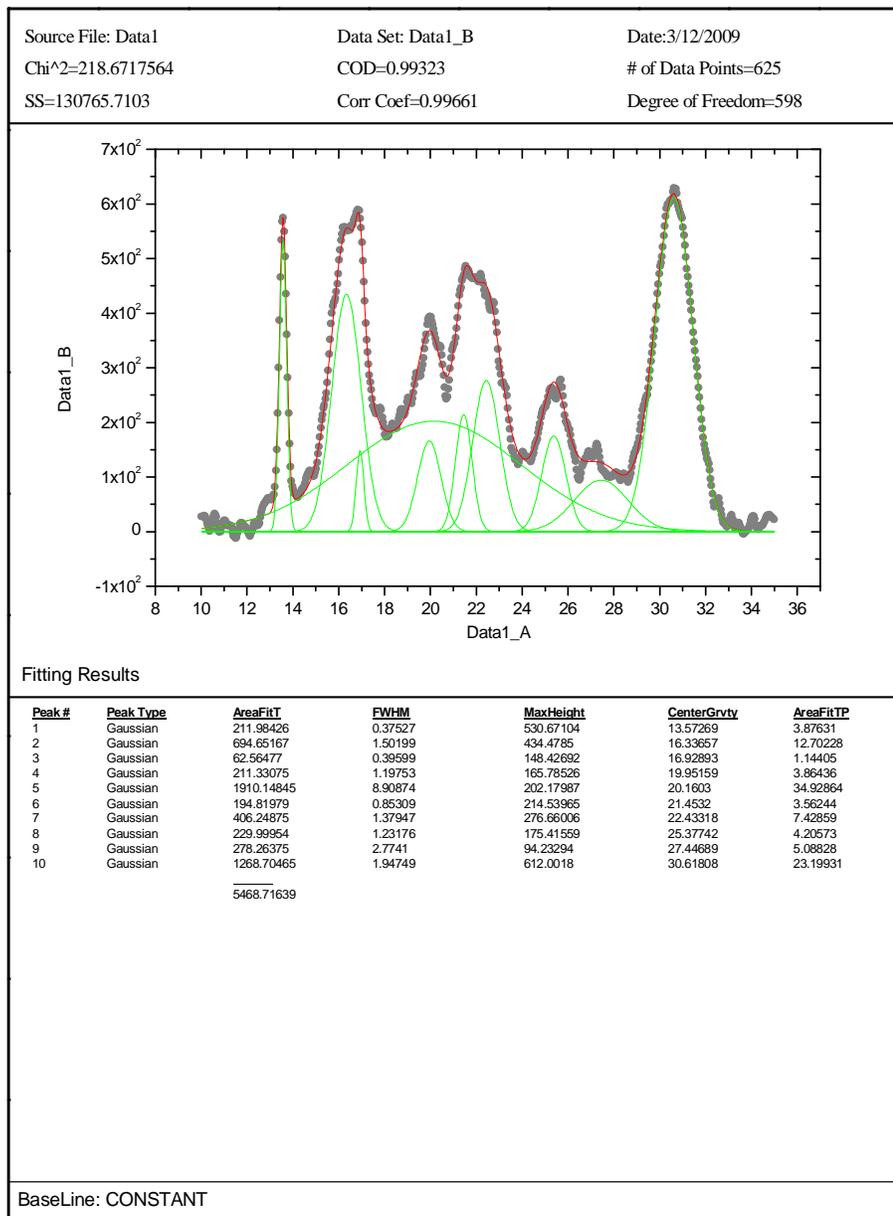


Figura A.21 Difratograma de DRX para o PHB10V3N após 15 dias do processamento.

113P3N10A 2

Source File: Data1

Data Set: Data1_B

Date:3/12/2009

Chi²=304.7695113

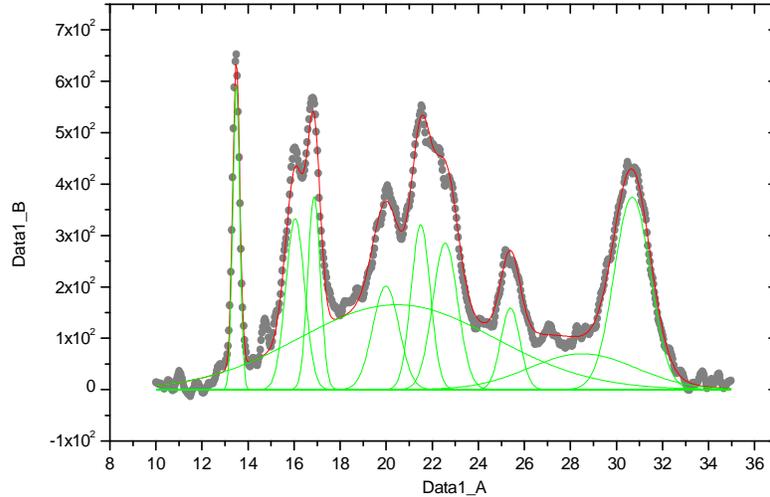
COD=0.98842

of Data Points=625

SS=182252.1678

Corr Coef=0.99419

Degree of Freedom=598



Fitting Results

| Peak # | Peak Type | AreaFIT | FWHM | MaxHeight | CenterGrvly | AreaFITP |
|--------|-----------|------------|---------|-----------|-------------|----------|
| 1 | Gaussian | 225.77144 | 0.35678 | 594.48283 | 13.4891 | 4.61524 |
| 2 | Gaussian | 343.56396 | 0.96944 | 332.93307 | 16.04744 | 7.02317 |
| 3 | Gaussian | 257.30479 | 0.64305 | 375.90173 | 16.86704 | 5.25985 |
| 4 | Gaussian | 287.64829 | 1.34129 | 201.46907 | 19.9862 | 5.88013 |
| 5 | Gaussian | 1748.56761 | 10.0113 | 165.29327 | 20.46447 | 35.74438 |
| 6 | Gaussian | 333.7683 | 0.97688 | 320.97614 | 21.49517 | 6.82292 |
| 7 | Gaussian | 387.96137 | 1.27801 | 285.18327 | 22.56089 | 7.93074 |
| 8 | Gaussian | 166.13455 | 0.98331 | 158.7221 | 25.39209 | 3.39614 |
| 9 | Gaussian | 403.73114 | 5.4562 | 69.6982 | 28.5191 | 8.25311 |
| 10 | Gaussian | 737.41561 | 1.84764 | 374.94079 | 30.68016 | 15.07432 |
| | | 4891.86706 | | | | |

BaseLine: CONSTANT

Figura A.22 Difratoograma de DRX para o PHB10V3N10A após 15 dias do processamento.

2.3.Lote 132

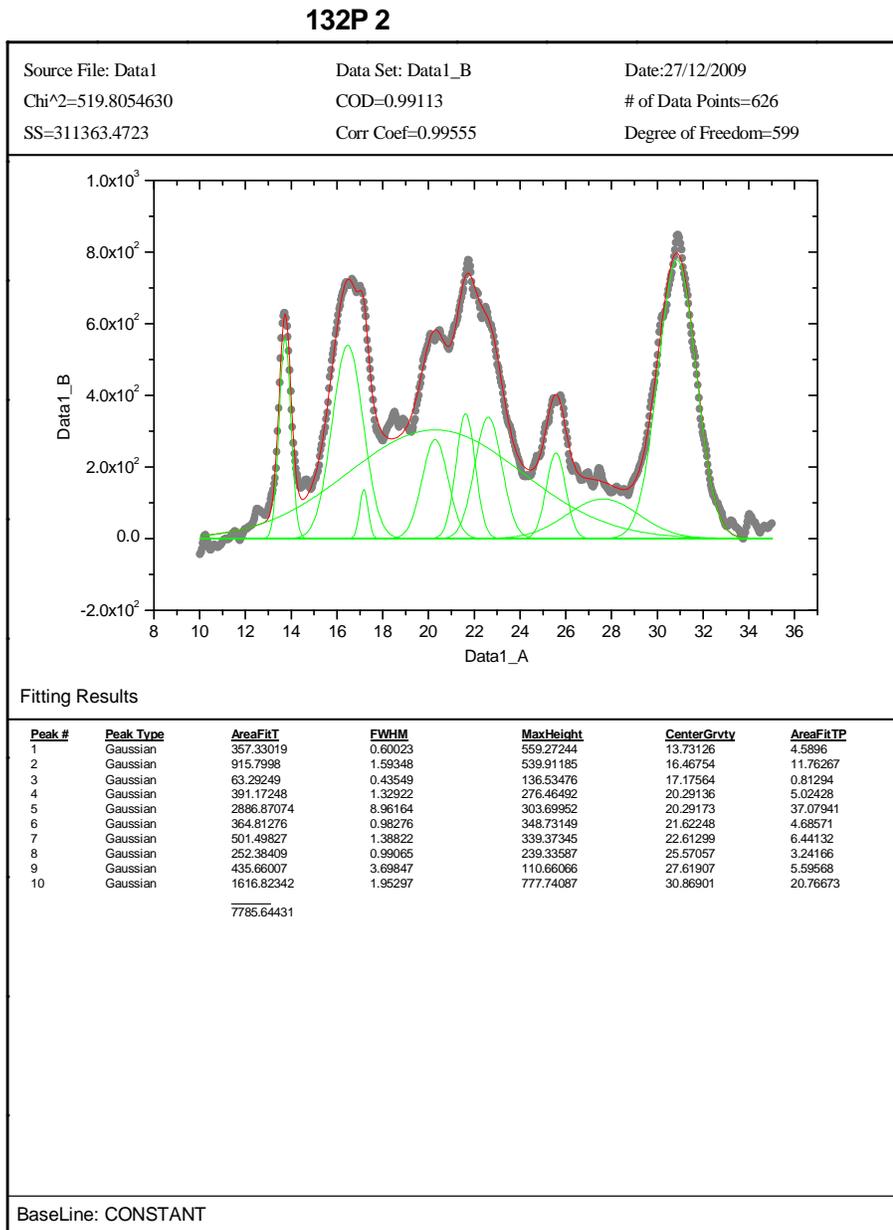


Figura A.23 Difratoograma de DRX para o PHB18V após 15 dias do processamento.

132P10A 2

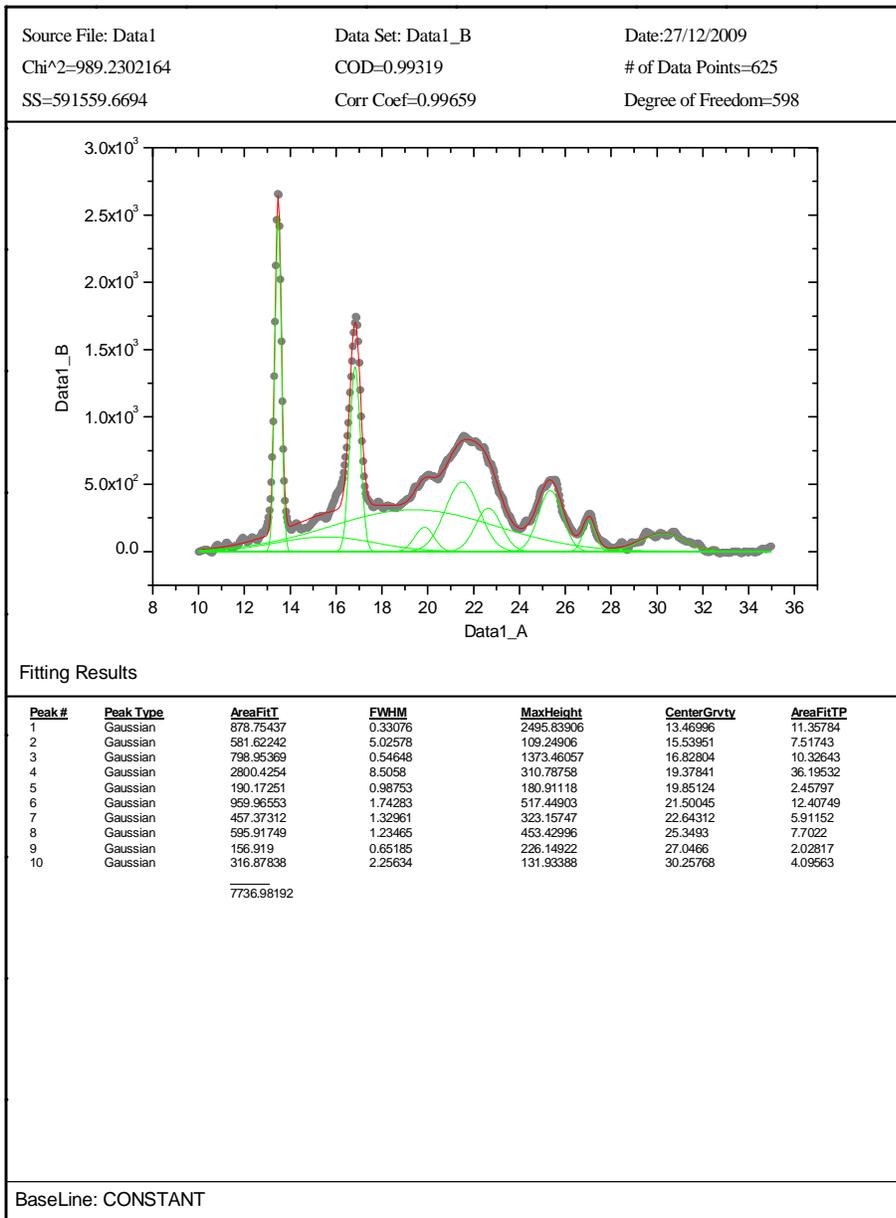


Figura A.24 Difratoograma de DRX para o PHB18V10A após 15 dias do processamento.

132P20A 2

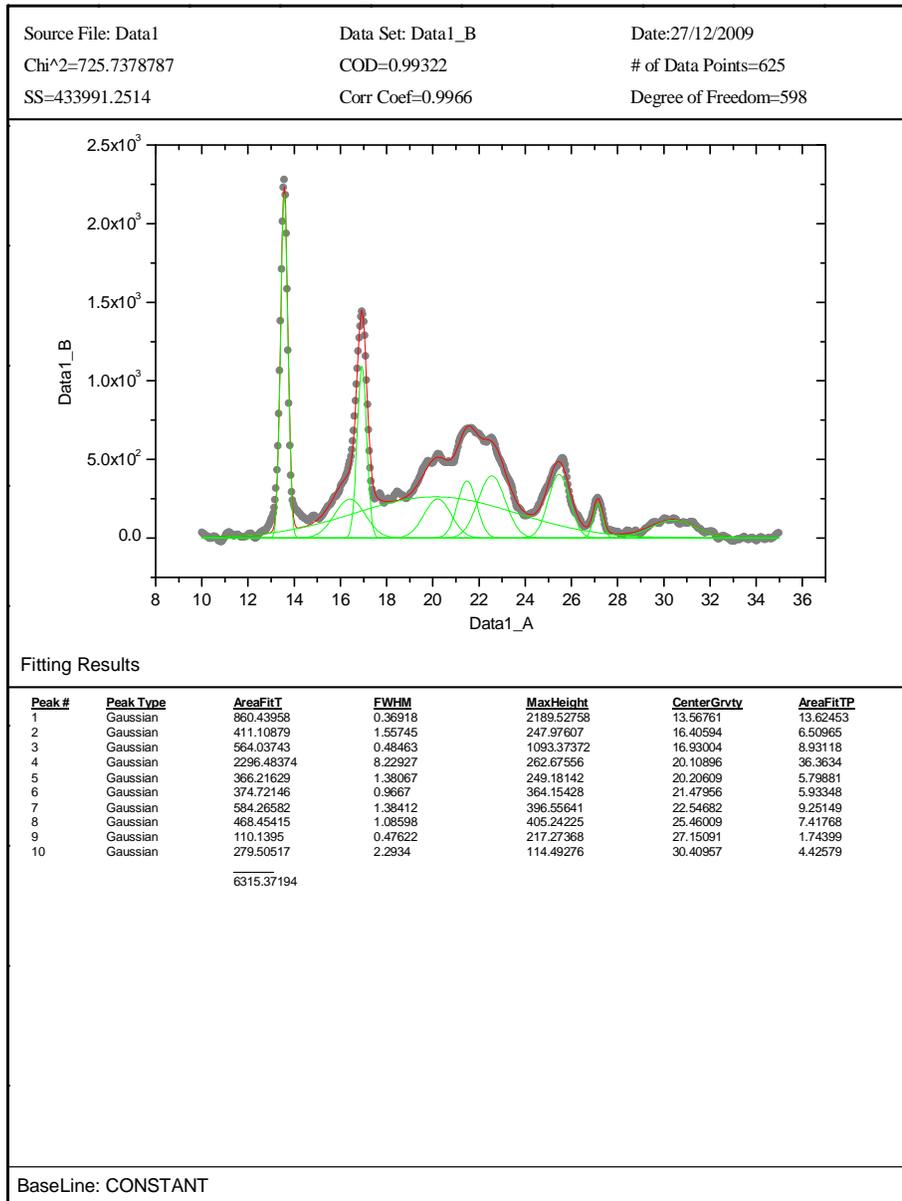


Figura A.25 Difratoograma de DRX para o PHB18V20A após 15 dias do processamento.

132P3N 2

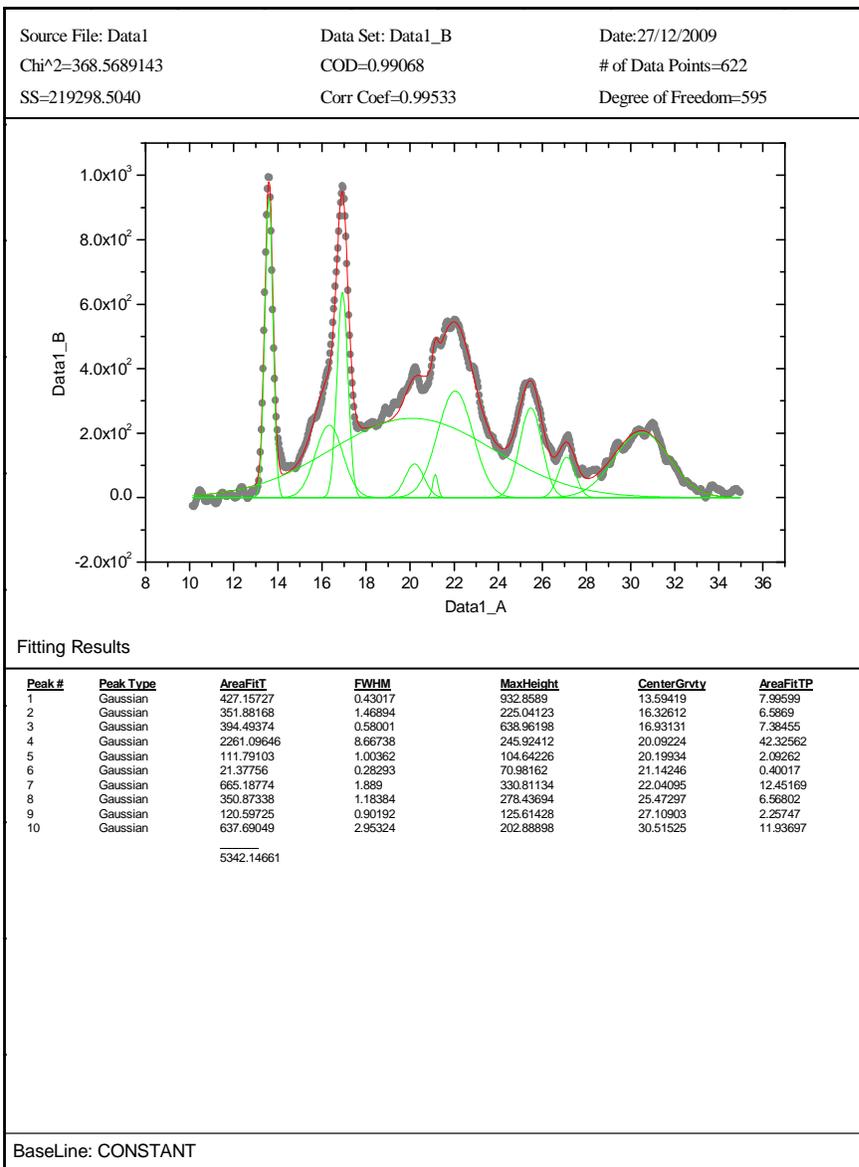


Figura A.26 Difratoograma de DRX para o PHB18V3N após 15 dias do processamento.

132P3N10A 2

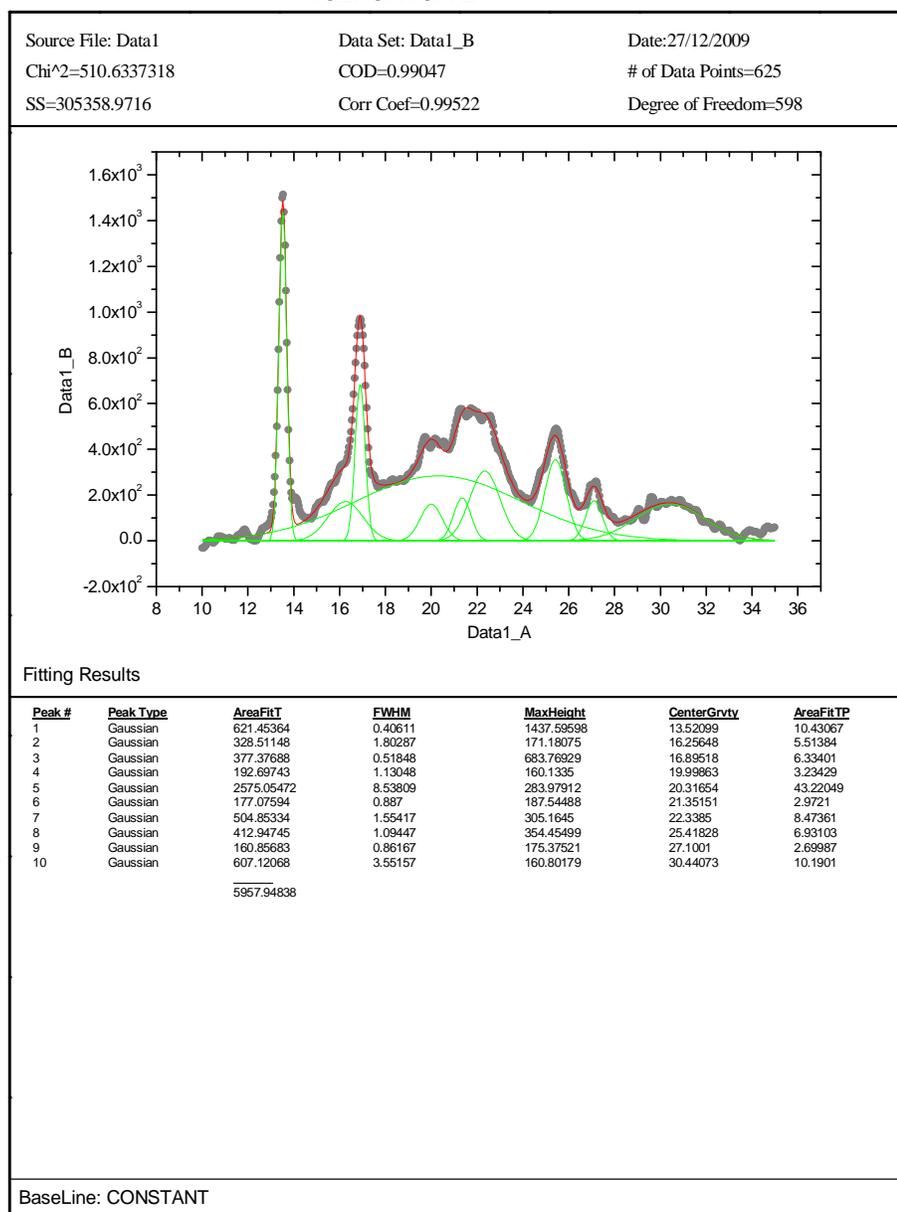


Figura A.27 Difratoograma de DRX para o PHB18V3N10A após 15 dias do processamento.

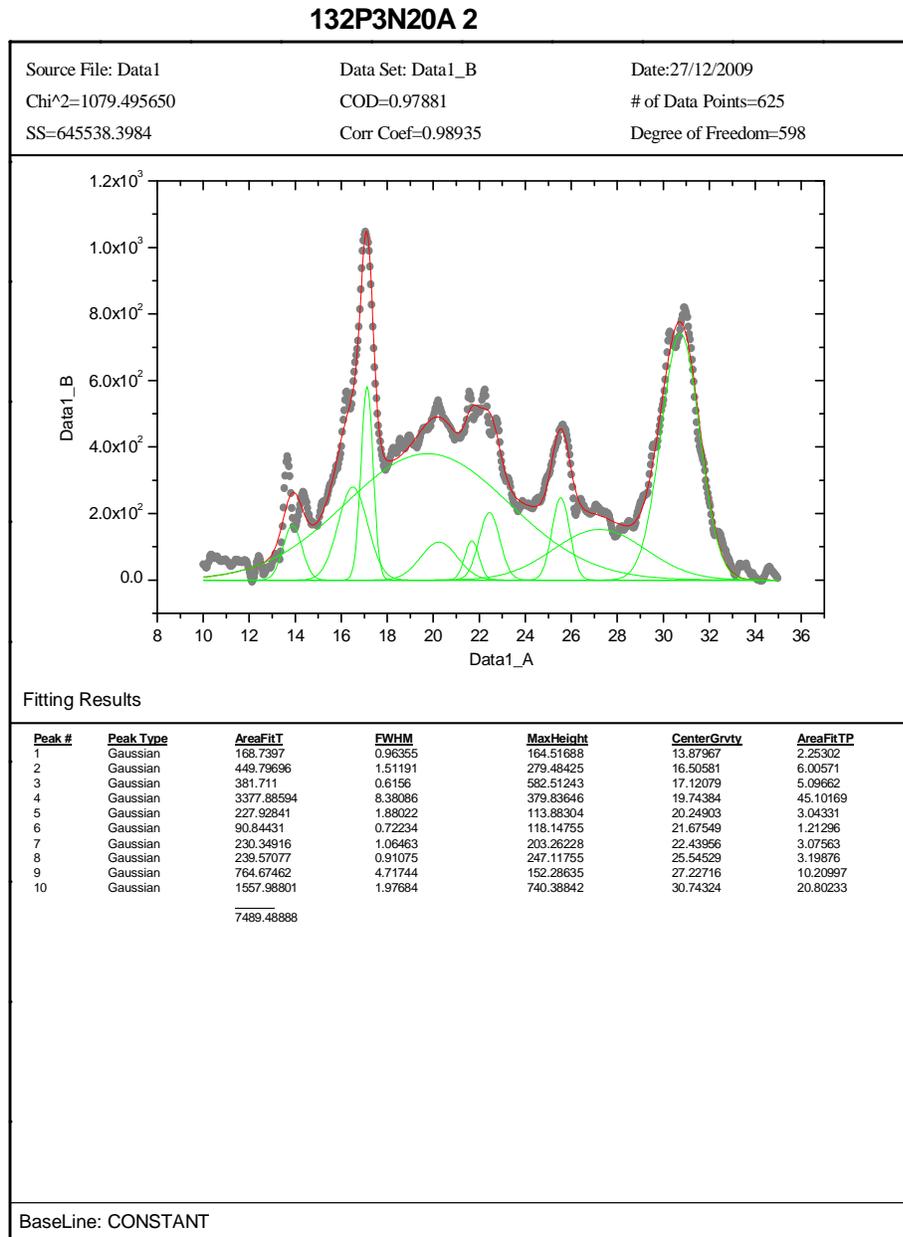


Figura A.28 Difratoograma de DRX para o PHB18V3N20A após 15 dias do processamento.