

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

MODIFICAÇÃO DO POLI(HIDROXIBUTIRATO) – PHB COM NUCLEANTES E
COM O COPOLÍMERO (ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA) – EVA

Daniele Maria Bruno Falcone

São Carlos
2008

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

**MODIFICAÇÃO DO POLI(HIDROXIBUTIRATO) – PHB COM NUCLEANTES E
COM O COPOLÍMERO (ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA) – EVA**

Daniele Maria Bruno Falcone

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

Orientador: Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos
2008

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

F182mp

Falcone, Daniele Maria Bruno.

Modificação do Poli(hidroxibutirato) – PHB com nucleantes e com o copolímero (etileno-co-acetato de vinila) - EVA / Daniele Maria Bruno Falcone. -- São Carlos : UFSCar, 2008.

178 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Polímeros. 2. Poli (Hidroxibutirato). 3. Biodegradação. 4. Agentes nucleantes. 5. Blendas poliméricas. I. Título.

CDD: 620.192 (20^a)

DEDICATÓRIA

À Deus pelo caminho até agora percorrido.

Aos meus pais, Carmen e Odilon, pelo apoio, carinho e dedicação ao longo de todos esses anos.

Ao meu marido, Carlos Alberto pelo incentivo, apoio e carinho sempre demonstrados.

VITAE DA CANDIDATA

Mestre em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2004), Engenheira de Materiais pela UFSCar (2001).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO
DE DANIELE MARIA BRUNO FALCONE APRESENTADA AO PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 19 DE MARÇO DE 2008

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli
Orientador
PPG-CEM/UFSCar

Prof.^a Dra. Sônia Maria Malmonge
Universidade Federal do ABC

Prof.^a Dra. Sandra Mara Martins Franchetti
UNESP

Prof. Dr. Adhemar Colla Ruvolo Filho
PPG-CEM/UFSCar

Dra. Alessandra Lucas Marinelli
CCDM/UFSCar

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli pela orientação, apoio e disponibilidade sempre demonstrados.

Ao DEMa pela utilização dos equipamentos necessários para a realização deste trabalho.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Ao PPG-CEM pela oportunidade de realização deste trabalho de Doutorado.

À PHB Industrial S/A pelos materiais fornecidos.

Aos colegas Mário Miranda, Lourival Varanda, Antonio Carlos Rosalini e José Ricardo Faro Belhot, que atuam junto ao DEMa, pela ajuda e auxílio ao longo deste trabalho.

Aos colegas de grupo Francisco Rosário, Wagner Maurício Pachekoski e Lauriberto Paulo Belem pela contribuição e auxílio.

Ao colega Marcos Kobayashi por todo o auxílio nos ensaios de biodegradação.

Ao Prof. Dr. Antonio Gilberto Ferreira (Departamento de Química) pelas análises de RMN.

À Simoni Maria Gheno pela realização dos ensaios de AFM (Microscopia de Força Atômica).

A Nelson Marcos Larocca pela ajuda cedida.

À Diego Davi Coimbra do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) pela realização dos ensaios de Difração de Raio-X.

À Alessandra Lucas Marinelli pela atenção dedicada.

A todos que contribuíram e incentivaram a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho, buscou-se modificar o PHB utilizando-se do processamento no estado fundido, e avaliar o efeito das modificações sobre as propriedades mecânicas e características de biodegradação. Assim, os seguintes sistemas foram estudados: blenda PHB/EVA, na razão 90/10, com um copolímero etileno-co-acetato de vinila contendo 28% de VA; PHB e blenda PHB/EVA com 1% do agente nucleante Nitreto de Boro (BN); PHB e blenda PHB/EVA com 0,35% do “agente nucleante HPN” (“Hyperform Nucleant”); blenda PHB/EVA com 5% de Elvaloy PTW, o qual foi utilizado como compatibilizante. Com estes sistemas foram efetuadas caracterizações térmicas, mecânicas, morfológicas e de biodegradação utilizando-se várias técnicas: medidas de Índice de Fluidez (MFI), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Termogravimetria (TG), Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA), Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC), Ensaio Mecânicos de Tração e de Impacto Izod com entalhe, Difração de Raio-X de Alto Ângulo (WAXS), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia de Força Atômica (AFM). O ensaio de biodegradabilidade foi efetuado enterrando-se as amostras em um composto apropriado por 60, 120 e 180 dias. Como evidenciado por DSC, o Nitreto de Boro mostrou-se como um agente nucleante efetivo para o PHB. Já o HPN não atuou como tal para este polímero, e conforme comprovado por MFI, DSC e TG, induziu à degradação do PHB mediante aquecimento. Em relação às características mecânicas, a adição de BN ou mesmo EVA não propiciou melhora nas propriedades mecânicas do PHB, e o Elvaloy PTW não atuou como agente compatibilizante para a blenda PHB/EVA. O HPN mostrou interação antagônica com o PHB, que exibiu valores de Resistência ao Impacto extremamente baixos e com grande dispersão dos resultados. Conforme demonstrado por MEV e AFM, não houve boa distribuição e adequada dispersão do EVA na matriz de PHB. Além disto, a técnica de AFM evidenciou que o PHB exibiu uma topografia com a presença de alguns poros, o que certamente em conjunto aos demais fatores dificultou a sua modificação. Em relação à biodegradação, esta mostrou-se fortemente dependente da

composição, visto que a adição de EVA ao PHB, no teor de 10%, induziu a um aumento significativo na velocidade de biodegradação do PHB nesta blenda. Ou seja, provavelmente o PHB exibiu um empacotamento de cadeia desordenado nas proximidades do EVA, facilitando o processo de biodegradação por microrganismos. Assim, este estudo mostrou a dificuldade na modificação do PHB, visto que vários fatores estão envolvidos, e além disto, a possibilidade de desenvolver materiais baseados em PHB que se biodegradem mais ou menos rapidamente de acordo com a necessidade de uma aplicação específica.

MODIFICATION OF POLY(HYDROXYBUTYRATE) – PHB WITH NUCLEANTS AND ETHYLENE-CO-VINYL ACETATE (EVA) COPOLYMER

ABSTRACT

In this work, we sought to modify PHB, processing it in the melted state, and to evaluate the effect of the modifications on its mechanical properties and biodegradation characteristics. The following systems were therefore studied: a PHB/EVA blend, in a 90/10 ratio, with an ethylene-co-vinyl acetate copolymer containing 28% of VA; a PHB and PHB/EVA blend with 1% of Boron Nitride (BN) nucleant; a PHB and PHB/EVA blend with 0,35% of HPN nucleant (“Hyperform Nucleant”); and a PHB/EVA blend with 5% of Elvaloy PTW, which was used as a compatibilizer. These systems were characterized by thermal, mechanical, morphological and biodegradation analyses using the following techniques: Melt Flow Index (MFI), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetry (TG), Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA), Size Exclusion Chromatography (SEC), Tensile Mechanical and Izod Impact (notched) Tests, Wide-Angle X-ray Diffraction (WAXD), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Atomic Force Microscopy (AFM). The biodegradability test involved burying the samples in a suitable compost for 60, 120 and 180 days. The DCS analysis indicated that Boron Nitride was an effective nucleating agent for the PHB. However, the HPN did not act as a nucleant on this polymer, but instead, induced degradation of the PHB upon heating, as indicated by MFI, DSC and TG. Moreover, the addition of BN or even EVA did not improve the mechanical properties of PHB, and Elvaloy PTW did not act as a compatibilizing agent for the PHB/EVA blend. The HPN was found to interact antagonically with the PHB, which displayed extremely low impact strength values and widely dispersed results. The SEM and AFM analyses revealed poor distribution and inadequate dispersion of EVA in the PHB matrix. In addition, the AFM technique indicated that the PHB topography displayed the presence of pores, which undoubtedly, combined with the other factors, hindered its modification.

Biodegradation was found to be strongly composition-dependent, since the addition of 10% of EVA to the PHB significantly accelerated the degradation of the PHB in this blend. In other words, the PHB probably exhibited disordered chain packing in the proximities of the EVA, facilitating the process of biodegradation by microorganisms. Hence, this study demonstrated the difficulty of modifying PHB, since it involves a variety of factors, as well as the possibility of developing PHB-based materials that biodegrade more or less rapidly according to the needs of a specific application.

PUBLICAÇÕES

- Anais de Congressos Nacionais

FALCONE, D. M. B.; AGNELLI, J. A. M. Influência da Incorporação de Agentes Nucleantes nas Propriedades Térmicas e Mecânicas de Blendas PHB/EVA – Poli(hidroxibutirato)/copolímero etileno-co-acetato de vinila. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 9, 2007, Campina Grande. Anais eletrônicos, São Carlos: ABPol, 2007.

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 (ISSN: 0104-1428), Vol. XVII, n. 1, p. 5-9, 2007.

- Anais de Congressos Internacionais

FALCONE, D. M. B.; AGNELLI, J. A. M. In: The Influence Incorporating of Nucleating Agents and the Copolymer (ethylene-co-vinyl acetate) – EVA had on the Thermal and Mechanical Behavior of Poly(hydroxybutyrate) – PHB. In: PPS, 23, 2007, Salvador. Anais eletrônicos, Salvador: Polymer Processing Society, 2007.

SUMÁRIO

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xix
1 INTRODUÇÃO	1
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 Definições	7
2.2 O poli(hidroxiбутирато) – PHB.....	8
2.2.1 Características gerais do PHB	9
2.2.2 Obtenção do PHB	12
2.2.3 Obstáculos para a utilização do PHB	14
2.2.3.1 Processabilidade do PHB.....	14
2.2.3.2 Fragilidade do PHB	18
2.3 Biodegradação	21
2.3.1 Ensaios de Biodegradação	26
2.4 Copolímero (etileno-co-acetato de vinila) – EVA.....	30
2.5 Agentes nucleantes.....	35
2.6 Composições poliméricas	39
2.6.1 PHB/tenacificadores.....	39
2.6.2 Blendas PHB/EVA.....	44
2.6.3 PHB/Nucleante.....	47
3.0 EXPERIMENTAL	49
3.1 Materiais.....	49
3.2 Métodos	53

3.2.1	Processamento do PHB, dos materbatches e das blendas do estudo preliminar.....	53
3.2.2	Processamento dos sistemas desenvolvidos (PHB/EVA, PHB/BN, PHB/HPN, PHB/EVA/BN e PHB/EVA/HPN).....	55
3.2.3	Injeção dos sistemas em estudo	58
3.2.4	Estudo dos comportamentos físico, mecânico, térmico e estrutural dos sistemas poliméricos desenvolvidos.....	60
3.2.4.1	Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC)	60
3.2.4.2	Índice de Fluidez (MFI).....	61
3.2.4.3	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	61
3.2.4.4	Termogravimetria (TG)	62
3.2.4.5	Ressonância Magnética Nuclear do ¹ H e do ¹³ C em solução (RMN) ...	62
3.2.4.6	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA).....	63
3.2.4.7	Ensaio tensão/deformação por tração.....	63
3.2.4.8	Resistência ao impacto Izod, com entalhe	64
3.2.4.9	Difração de Raios-X de Alto Ângulo (WAXS)	64
3.2.4.10	Microscopia ótica com luz polarizada e placa quente (MOLP)	65
3.2.4.11	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	65
3.2.4.12	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	66
3.2.4.13	Envelhecimento	67
3.2.4.14	Ensaio de Biodegradabilidade	67
3.2.4.15	Análise Estatística dos Resultados.....	69
4.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	71
4.1	Estudo Preliminar	71
4.1.1	Ressonância Magnética Nuclear	71
4.1.2	Raio-X de Alto Ângulo (WAXS)	73
4.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	74
4.1.4	Medidas de Índice de Fluidez	75
4.1.5	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	76
4.1.6	Propriedades de Cristalização do PHB.....	79
4.1.7	Propriedades Mecânicas – Estudo preliminar das blendas PHB/EVA.....	80

4.2 Influência da incorporação do EVA e dos agentes nucleantes Nitreto de Boro e HPN sobre o comportamento térmico do PHB.	81
4.2.1 Medidas de Índice de Fluidez.....	81
4.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) – pellets.....	83
4.2.3 Caracterização por DSC de amostras injetadas	88
4.2.4 Termogravimetria (TG).....	89
4.2.5 Análise Térmica Dinâmico Mecânica (DMTA).....	93
4.3 Influência da incorporação do EVA e dos aditivos Nitreto de Boro e HPN sobre o comportamento mecânico do PHB.....	96
4.3.1 Propriedades Mecânicas em tração	96
4.3.2 Propriedades Mecânicas em tração - após o envelhecimento por 900horas	102
4.3.3 Propriedades Mecânicas sob Impacto	104
4.4 Influência da incorporação do EVA e dos aditivos Nitreto de Boro e HPN sobre os comportamentos em Difração de Raio-X de Alto Ângulo e Morfológico do PHB.....	106
4.4.1 Difração de Raio-X de Alto Ângulo (WAXS).....	106
4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	108
4.4.3 Microscopia de Força Atômica	110
4.5 Influência da incorporação do EVA e dos aditivos Nitreto de Boro e HPN sobre o comportamento de biodegradação do PHB.	115
4.5.1 Aspecto visual dos corpos de prova.....	115
4.5.2 Medidas de Perda de Massa.....	119
4.5.3 Propriedades mecânicas.....	121
4.5.4 Análise Estatística geral dos sistemas poliméricos estudados (amostras antes e após os ensaios de biodegradação).....	127
4.5.5 Medidas de massa molar	128
4.5.6 Difração de Raio-X de Alto Ângulo (WAXS).....	131
4.5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	132
4.5.8 Medidas de rugosidade por AFM	139
5.0 CONCLUSÕES	145
6.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	147

7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	149
Apêndice A	165
Apêndice B	167
Apêndice C	169
Apêndice D	173
Apêndice E	175
Apêndice F	177

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1	Módulo (E), tensão na ruptura (σ_R) e deformação na ruptura (ε_R) para o P(3HB) homopolímero e para blendas P(3HB)/borracha.....	41
Tabela 2.2	Propriedades mecânicas de filmes da blenda P(3HB)/P[(R,S)-3HB-b-EG].....	42
Tabela 3.1	Propriedades gerais referentes ao PHB.....	49
Tabela 3.2	Características do EVA UE 2015/32 e EVA UE 2824/32.....	50
Tabela 3.3	Características do Nitreto de Boro (BN).....	51
Tabela 3.4	Características do HPN.....	51
Tabela 3.5	Propriedades físicas do Elvaloy PTW.....	52
Tabela 3.6	Características do composto orgânico humidificado.....	53
Tabela 3.7	Condições de processo para a peletização do PHB.....	53
Tabela 3.8	Condições de processamento (extrusora Imacom) das blendas PHB/EVA 90/10 - estudo preliminar.....	54
Tabela 3.9	Condições utilizadas para o processamento dos masterbatches: ^(a) com BN e ^(b) HPN.....	55
Tabela 3.10	Condições de extrusão da blenda PHB/EVA (90/10).....	56
Tabela 3.11	Condições de extrusão do sistema PHB/BN.....	56
Tabela 3.12	Condições de extrusão do sistema PHB/HPN.....	56
Tabela 3.13	Condições de extrusão do sistema PHB/EVA/BN.....	57
Tabela 3.14	Condições de extrusão do sistema PHB/EVA/HPN.....	57
Tabela 3.15	Condições de extrusão da blenda PHB/EVA/Elvaloy PTW.....	58
Tabela 3.16	Condições de injeção do PHB (a), PHB/BN (a) e PHB/HPN (b).....	59
Tabela 3.17	Condições de injeção dos sistemas PHB/EVA, PHB/EVA/BN e PHB/EVA/HPN.....	59
Tabela 3.18	Condições de injeção da blenda PHB/EVA/Elvaloy PTW.....	60

Tabela 4.1	Resultados de Índice de Fluidez (IF) para o PHB (pó e pellet), EVA 2015, EVA 2824, e blendas PHB/EVA do estudo preliminar. (Condição: 190°C/2,16Kg).....	75
Tabela 4.2	Características térmicas referentes ao primeiro aquecimento e resfriamento.....	77
Tabela 4.3	Características térmicas referentes ao segundo aquecimento.....	77
Tabela 4.4	Propriedades mecânicas em tração das blendas PHB/EVA (90/10) do estudo preliminar.....	81
Tabela 4.5	Resultados de Índice de Fluidez (IF) para os sistemas desenvolvidos. (Condição: 190°C/2,16Kg).....	82
Tabela 4.6	Características térmicas referentes ao primeiro aquecimento e resfriamento.....	85
Tabela 4.7	Características térmicas referentes ao segundo aquecimento.....	85
Tabela 4.8	Características Térmicas de filmes obtidos a partir de corpos de prova injetados para os vários sistemas desenvolvidos.....	89
Tabela 4.9	Resultados dos ensaios de Termogravimetria.....	91
Tabela 4.10	Valores correspondentes aos picos de amortecimento dos sistemas estudados.....	95
Tabela 4.11	Propriedades mecânicas em tração do PHB e PHB com os aditivos BN e HPN.....	98
Tabela 4.12	Propriedades mecânicas em tração das blendas PHB/EVA, PHB/EVA/BN e PHB/EVA/HPN.....	99
Tabela 4.13	Propriedades mecânicas em tração das blendas PHB/EVA e PHB/EVA/Elvaloy PTW.....	100
Tabela 4.14	Propriedades mecânicas em tração do PHB, PHB/BN e PHB/HPN após o envelhecimento por 900 horas.....	103
Tabela 4.15	Propriedades mecânicas da blenda PHB/EVA, PHB/EVA/BN e PHB/EVA/HPN após o envelhecimento por 900 horas.....	103

Tabela 4.16	Resistência ao Impacto Izod com entalhe do PHB, PHB/BN e PHB/HPN.....	104
Tabela 4.17	Grau de cristalinidade do PHB nos sistemas em estudo - deconvolução com o software Origin.....	108
Tabela 4.18	Valores de perda de massa (%) em função do tempo de biodegradação para os sistemas em estudo.....	119
Tabela 4.19	Propriedades Mecânicas das amostras baseadas em PHB (originais e biodegradadas).....	121
Tabela 4.20	Propriedades Mecânicas das blendas PHB/EVA originais e biodegradadas.....	123
Tabela 4.21	Variação nas propriedades de tensão no escoamento, deformação na ruptura e módulo de elasticidade para o PHB e suas modificações.....	125
Tabela 4.22	Variação nas propriedades tensão no escoamento, deformação na ruptura e módulo de elasticidade para a blenda PHB/EVA e suas modificações.....	126
Tabela 4.23	Variação da Tensão no Escoamento para os sistemas em estudo; BL – PHB/EVA.....	127
Tabela 4.24	Variação da deformação na ruptura para os sistemas em estudo; BL – PHB/EVA.....	128
Tabela 4.25	Massa molar do EVA, do PHB puro, do PHB na blenda PHB/EVA e do PHB no sistema PHB/EVA/BN antes e após a biodegradação.....	129
Tabela 4.26	Grau de cristalinidade do PHB puro e na blenda PHB/EVA antes e após a biodegradação por 180 dias - deconvolução com o software origin.....	131
Tabela 4.27	Dados de rugosidade média, altura média e altura máxima das amostras biodegradadas.....	142

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Estrutura química dos poli(hidroxicanoatos) e do PHB.....	8
Figura 2.2	Copolímeros: (a) P(3HB-co-4HB) e (b) P(3HB-co-3HV).....	10
Figura 2.3	Micrografia Eletrônica mostrando os grânulos de PHAs no interior da bactéria - (barra da escala: 0,7 μ m).....	13
Figura 2.4	Produtos de Degradação do PHB.....	16
Figura 2.5	Esquema de ensaio para o Teste de Sturm.....	29
Figura 2.6	Estrutura química dos meros que formam o EVA: (a) etileno e (b) acetato de vinila.....	31
Figura 3.1	Estrutura química do copolímero (Elvaloy PTW) utilizado como compatibilizante.....	52
Figura 3.2	Corpos de prova que foram submetidos ao ensaio de biodegradação.....	68
Figura 3.3	Esquema ilustrativo do ensaio de Biodegradação.....	69
Figura 4.1	Espectro de RMN 1H de uma solução de PHB.....	71
Figura 4.2	Espectro de RMN 13C de uma solução de PHB.....	72
Figura 4.3	Espectro de RMN 13C de uma solução altamente concentrada.....	73
Figura 4.4	Difratograma de WAXS do PHB em pó e amostra injetada.....	74
Figura 4.5	Cuvas DSC (aquecimento/resfriamento/aquecimento): (a) PHB em pó, (b) PHB peletizado, (c) EVA2824, (d) EVA2015; taxas de aquecimento/resfriamento: 10°C/min.....	76
Figura 4.6	Taxa de crescimento dos esferulitos de PHB.....	79
Figura 4.7	Imagens obtidas por MOPL, a um aumento nominal de 200x para o PHB: (a) 83°C - 30seg; (b) 107°C - 30seg; (c) 113°C - 60 seg; (d) 131°C - 8min.....	80

Figura 4.8	Curvas DSC para: (a) PHB, (b) PHB/BN, (c) PHB/HPN, (d) PHB/EVA, (e) PHB/EVA/Elvaloy PTW, (f) PHB/EVA/BN e (g) PHB/EVA/HPN; taxa aquecimento/resfriamento: 10°C/min.....	83
Figura 4.9	Curvas de Termogravimetria para: (a) PHB, PHB/BN, PHB/HPN, (b) PHB/EVA, PHB/EVA/BN e PHB/EVA/HPN e (c) PHB/EVA e PHB/EVA/Elvaloy PTW.....	90
Figura 4.10	Comportamento de E' em (a) e (b) e de $\tan \delta$ em (c) e (d) em função da temperatura para: PHB, PHB/BN, PHB/HPN, PHB/EVA, PHB/EVA/BN e PHB/EVA/HPN.....	94
Figura 4.11	Curvas tensão x deformação para: (a) PHB, (b) PHB/EVA, (c) PHB/BN, (d) PHB/HPN, (e) PHB/EVA/BN e (f) PHB/EVA/HPN.....	97
Figura 4.12	Curvas tensão x deformação para a blenda PHB/EVA com e sem o compatibilizante Elvaloy PTW (vazão de injeção: 40cm ³ /s).....	100
Figura 4.13	Imagem dos corpos de prova: (a) antes de serem submetidos ao envelhecimento e (b) após o envelhecimento por 900 horas. (1: PHB, 2: PHB/BN, 3: PHB/HPN, 4: PHB/EVA, 5: PHB/EVA/BN e 6: PHB/EVA/HPN).....	102
Figura 4.14	Valores de resistência ao impacto Izod com entalhe para os sistemas desenvolvidos: PHB, PHB/BN, PHB/HPN, PHB/EVA, PHB/EVA/Elvaloy PTW (BL/C), PHB/EVA/BN (BL/BN), PHB/EVA/HPN (BL/HPN).....	105
Figura 4.15	Difratogramas: (a) Nitreto de Boro, (b) HPN, (c) PHB, PHB/BN e PHB/HPN e (d) PHB e PHB/EVA.....	107
Figura 4.16	Micrografia da seção transversal da blenda PHB/EVA, após a remoção do EVA: (a) 500X, (b) 2500X, (c) 5000X.....	109
Figura 4.17	Imagens de AFM do PHB obtidas para um filme da região transversal de um corpo de prova injetado (a): 3µm, (b): 5µm e (c): 10µm.....	111

Figura 4.18	Imagens comparativas de AFM (a, c, e, g) e LFM (b, d, f, h) para a blenda PHB/EVA de um filme da região central de um corpo de prova injetado.....	112
Figura 4.19	Fotos de corpos de prova de tração: (a) antes de serem submetidos à biodegradação, (b) após a biodegradação por 60 dias, (c) após a biodegradação por 120 dias e (d) após a biodegradação por 180 dias (1: PHB, 2: PHB/BN, 3: PHB/HPN, 4: PHB/EVA, 5: PHB/EVA/BN e 6: PHB/EVA/HPN).....	115
Figura 4.20	Fotos de corpos de prova de tração da blenda PHB/EVA: (a) antes de serem submetidos à biodegradação, (b) após a biodegradação por 60 dias, (c) após a biodegradação por 120 dias e (d) após a biodegradação por 180 dias.....	117
Figura 4.21	Resistência à tração do PHB e da blenda PHB/EVA em função do tempo de biodegradação - A: PHB original; B: PHB após 60 dias de biodegradação; C: PHB após 120 dias de biodegradação; D: PHB após 180 dias de biodegradação; E: blenda PHB/EVA original; F: blenda após 60 dias de biodegradação; G: blenda após 120 dias de biodegradação; H: blenda após 180 dias de biodegradação.....	123
Figura 4.22	Difratogramas antes e após a biodegradação por 180 dias: (a) PHB e (b) PHB/EVA.....	131
Figura 4.23	Micrografias da superfície do corpo de prova para: (a) PHB inicial (aumento nominal: 2500x) ; (b), (c) e (d) PHB após 180 dias de biodegradação a aumentos nominais de 500x, 2500x e 5000x respectivamente.....	133

Figura 4.24	Micrografias de superfície do corpo de prova para: (a) PHB/EVA inicial (aumento nominal: 2500x); (b) PHB/EVA geral após a biodegradação por 180 dias (aumento nominal: 50x); (c), (e), (g) Região menos agredida da blenda PHB/EVA em aumentos nominais de 500x, 2500x e 5000x respectivamente; (d), (f), (h): Região mais agredida da blenda PHB/EVA em aumentos nominais de 500x, 2500x e 5000x respectivamente.....	134
Figura 4.25	Micrografias de superfície do corpo de prova para: (a) PHB/EVA/BN inicial (aumento nominal: 2500x); (b) PHB/EVA/BN geral após a biodegradação por 180 dias (aumento nominal: 50x); (c), (e), (g) Região menos agredida da blenda PHB/EVA/BN em aumentos nominais de 500x, 2500x e 5000x respectivamente; (d), (f), (h): Região mais agredida da blenda PHB/EVA/BN em aumentos nominais de 500x, 2500x e 5000x respectivamente.....	137
Figura 4.26	Imagens topográficas obtidas por AFM e os respectivos padrões topográficos para: (a): PHB 10 μm ; (b): PHB 18 μm ; (c): PHB 20 μm ; (d) PHB/EVA 10 μm ; (e) PHB/EVA 20 μm ; (f): PHB/EVA/BN 10 μm ; (g): PHB/EVA/BN 20 μm	139
Figura A1	Perfil de rosca (alta dispersão e média distribuição) empregado na preparação dos vários sistemas em estudo.....	165
Figura B1	Imagens de MEV obtidas para o PHB em pó.....	167
Figura B2	EDS obtido para o PHB (pó).....	168
Figura C1	Imagens obtidas por MOLP para o PHB nas seguintes condições: (a) 119°C – 200X – 2min; (b) 122°C – 200X – 2min; (c) 125°C – 200X - 2 min	169

Figura C2	Imagens obtidas por MOLP para o PHB/BN nas seguintes condições: (a) 119°C – 400X – 0seg; (b) 119°C – 400X – 1min; (c) 122°C – 200X – 0seg; (d) 122°C – 200X – 1min; (e) 125°C – 400X – 0seg; (f) 125°C – 400X – 3min.....	170
Figura C3	Imagens obtidas por MOLP para o PHB/HPN nas seguintes condições: (a) 119°C – 200X – 0seg; (b) 119°C – 200X – 2min; (c) 122°C – 200X – 0seg; (d) 122°C – 200X – 2min; (e) 125°C – 200X – 0seg; (f) 125°C – 200X – 2min.....	171
Figura D1	Curvas de DSC para filmes finos de corpos de prova injetados: (a) PHB, (b) PHB/EVA, (c) PHB/BN, (d) PHB/HPN, (e) PHB/EVA/BN, (f) PHB/EVA/HPN.....	173
Figura E1	Varição na Característica Tensão no Escoamento em função do tempo de Biodegradação para os sistemas em estudo; (a) PHB, (b) PHB/EVA, (c) PHB/BN, (d) PHB/HPN, (e) PHB/EVA/BN, (f) PHB/EVA/HPN.....	175
Figura E2	Varição na Característica Deformação na Ruptura em função do tempo de Biodegradação para os sistemas em estudo. (a) PHB, (b) PHB/EVA, (c) PHB/BN, (d) PHB/HPN, (e) PHB/EVA/BN, (f) PHB/EVA/HPN.....	176
Figura F1	Análise da tensão no escoamento para cada período de ensaio; BL – PHB/EVA.....	177
Figura F2	Análise geral da deformação na ruptura para cada período de ensaio; BL – PHB/EVA.....	178

1 INTRODUÇÃO

O uso dos polímeros tem se tornado cada vez mais freqüente nos dias atuais, havendo uma enorme quantidade de produtos que os utilizam como matéria-prima: garrafas de refrigerantes, hastes de cotonetes, sacos de supermercados, tubos de encanamento, embalagens em geral, próteses, escovas de dente, pára-choques de veículos, pneus, ou seja, os polímeros estão presentes em quase a totalidade dos utensílios do cotidiano.

O aumento no consumo destes materiais aliado ao aumento da população é um dos fatores responsáveis por problemas como falta de energia, poluição ambiental, entre outros. Isto, poderá tornar-se ainda mais sério se considerarmos que os principais materiais poliméricos são de origem petrolífera e com o aumento no consumo do petróleo poderá ocorrer a exaustão do mesmo como recurso natural [1]. Tal fato, aliado à durabilidade destes materiais gera um sério problema: a enorme quantidade de lixo produzida, que pode levar mais de cem anos para se decompor, causando problemas ambientais que podem ser desastrosos [2]. Portanto, políticas de incentivo à redução da geração de resíduos, compromissos com metas de reciclagem e de reutilização, de forma a manter os materiais no ciclo o maior tempo possível mostram-se de fundamental importância [3].

Produtos de descartabilidade rápida como as embalagens, por exemplo, têm causado grande impacto ambiental contribuindo para aumentar de forma significativa a proporção do lixo plástico [4]. No Brasil, cerca de 4 milhões de toneladas de plásticos são consumidas anualmente e apenas 16,5% deste total são reciclados de acordo com a Associação Brasileira de Embalagens. Um terço corresponde ao plástico filme e dois terços ao plástico rígido [5]. Portanto, busca-se hoje o desenvolvimento de plásticos com durabilidade durante o uso e degradabilidade após o descarte [4]. Neste contexto, surgem os polímeros biodegradáveis como uma alternativa atraente aos polímeros tradicionais. Estes se constituem em materiais que devido a ação de microrganismos

(bactérias, fungos) e macroorganismos serão degradados a compostos de baixa massa molar [6].

Aliado aos fatos anteriormente mencionados, tem-se que cada vez mais a abordagem no desenvolvimento de novos materiais visa todo o ciclo de vida do mesmo, considerando os impactos causados desde a matéria-prima empregada até o destino do produto/material descartado. Conseqüentemente, tem havido uma preocupação mundial na produção destes materiais biodegradáveis, de tal forma que possam chegar a um sistema de descarte final ambientalmente e ecologicamente aceitáveis, ou seja, após o descarte e mediante a compostagem os produtos de decomposição (que não devem ser agressivos ao meio ambiente) podem retornar ao solo com efeitos benéficos (aumento do carbono orgânico do solo, aumento da retenção de água, redução de aditivos químicos e redução de fitopatógenos) [4].

Inicialmente, os polímeros biodegradáveis encontraram aplicações na área médica devido a biocompatibilidade, capacidade de dissolução no interior dos organismos e propriedades mecânicas adequadas a tais aplicações. Entretanto, percebeu-se que poderiam também encontrar aplicações em outras áreas, sendo que o setor de embalagens e o setor agrícola destacam-se como potenciais candidatos para a utilização destes polímeros. Entre os polímeros biodegradáveis mais estudados pode-se mencionar os poliésteres baseados nos ácidos hidroxí-carbônicos: PHB – poli(hidroxibutirato), PLA – poli(ácido láctico), PCL – poli(ϵ -caprolactona), PGA – poli(ácido glicólico) e copoliésteres biodegradáveis, como o Ecoflex [7, 8].

O poli[(R)-3-hidroxibutirato] ou PHB, polímero a ser utilizado neste trabalho, pertence à classe dos poli(hidroxialcanoatos) – PHAs (classe geral dos poliésteres microbianos). Os PHAs têm atraído muita atenção recentemente, pois são inerentemente biodegradáveis, atóxicos e obtidos a partir de fontes renováveis de energia. Várias aplicações têm sido propostas para estes polímeros nos campos da medicina, agricultura e embalagens [9]. Entretanto, a viabilização do uso dos polímeros biodegradáveis visando minimizar os problemas advindos da utilização dos polímeros tradicionais, constitui-se em um grande desafio para a comunidade científica, pois estes

polímeros ainda não se mostram competitivos em relação aos materiais tradicionais: apresentam custo superior e desempenho inferior [10]. Assim, Segundo Urs J. Hänggi [10], os polímeros biodegradáveis não devem ser utilizados para substituir os polímeros tradicionais, mas sim, devem ser utilizados em aplicações onde os polímeros tradicionais não são os mais adequados. Pode-se citar como exemplos: tubetes para uso em agricultura, fraldas infantis, embalagens multicamadas utilizadas para armazenar leites e frutas, copos de iogurte, plásticos reforçados com fibras de vidro utilizados em automóveis, produtos que são facilmente descartados, como cartões telefônicos, enfim, há uma infinidade de itens onde os polímeros biodegradáveis podem atuar.

Em países como Estados Unidos, Japão e Alemanha que se destacam em relação à consciência ecológica os mesmos já encontram aplicações. No Brasil estes polímeros ainda são pouco utilizados, mas a ABNT já publicou normas brasileiras para embalagens biodegradáveis [4, 11, 12].

O PHB apresenta-se como um poliéster de grande interesse tecnológico, pois é um polímero biodegradável e atóxico, sendo degradado por muitos microrganismos no ambiente. É tido como o PHA mais estudado e provavelmente o mais abundante, sendo sintetizado por uma enorme quantidade de bactérias a partir de fontes renováveis de energia. É o membro do grupo dos poli(hidroxicanoatos) mais simples e mais comum [13]. Entretanto, alguns obstáculos como fragilidade, janela de processabilidade estreita e custo impedem a introdução destes polímeros no mercado, como uma alternativa aos plásticos derivados do petróleo atualmente utilizados [9]. Portanto, visando desenvolver materiais baseados em PHB que sejam viáveis e com uma ampla diversidade de propriedades pode-se utilizar a copolimerização (plastificantes internos), plastificantes externos, agentes nucleantes e blendas do PHB com outros polímeros, preferencialmente biodegradáveis. Em relação à copolimerização, a produção de blendas com outros polímeros é preferida permitindo maior versatilidade na modificação das propriedades e além disto, a síntese de um dado material é mais dispendiosa e complexa.

Várias blendas são descritas na literatura. Alguns polímeros que formam blendas imiscíveis com PHB são: borracha de etileno/propileno [14, 15], copolímeros de etileno-co-acetato de vinila [14], poli(metil metacrilato) [16], poli(ϵ -caprolactona) [17], poli(1,4 butileno adipato) [17]. Por outro lado, o PHB forma blendas miscíveis com: poli(acetato de vinila) [15, 17], poli(epicloridrina) [18], poli(fluoreto de vinilideno) [19], poli(óxido de etileno) [16, 20], poli(álcool vinílico) [21], ésteres da celulose [22] e também PHB atático sintético [9]. Para as blendas imiscíveis baseadas em PHB isotático (PHBi), pouca ou nenhuma melhora nas propriedades físicas é alcançada, devido a incompatibilidade entre o PHBi e o segundo componente [23]. Já a incorporação de um segundo componente capaz de formar blendas miscíveis com o PHB melhora com maior ou menor sucesso as propriedades do PHB isotático puro, e também induz a uma redução no preço do produto final dada a incorporação de uma certa porcentagem do componente mais barato [9].

Chang-Sik Ha e Won-Jei Cho fizeram uma revisão bibliográfica associada à miscibilidade, propriedades e biodegradabilidade de blendas contendo poliésteres microbianos [24]. Verificaram que a modificação das propriedades do PHB através da mistura com outros polímeros tem sido extensivamente investigada, independentemente do fato do segundo polímero ser biodegradável ou não. Entretanto, as pesquisas nesta área são principalmente direcionadas ao estudo de miscibilidade, comportamento de cristalização e biodegradabilidade [21, 25-29], ao passo que as pesquisas associadas à mistura de outros polímeros com PHB para melhorar sua fragilidade inerente são muito limitadas. Portanto, o desafio para melhorar as propriedades do PHB constitui-se em encontrar polímeros que sejam miscíveis com o mesmo no estado fundido e, portanto aumentem sua janela de processabilidade e também encontrar polímeros borrachosos capazes de melhorar seu comportamento de impacto [24]. Uma das aproximações para superar estes problemas é misturá-lo com componentes próprios como: poli(acetato de vinila), poli(hidroxibutirato) atático sintetizado (R, S-PHB), oligo (R,S-PHB) dióis, poli(epicloridrina), entre outros [23].

Mediante o exposto, este trabalho teve como objetivo principal modificar o PHB utilizando-se do processamento no estado fundido, mantendo sua biodegradabilidade e ao mesmo tempo melhorando suas características de resistência ao impacto. Para atingir este objetivo foram utilizadas 3 estratégias: (1) obtenção de blendas PHB/EVA, na razão 90/10, com um copolímero (etileno-co-acetato de vinila) - (EVA) contendo 28% de VA (acetato de vinila); (2) introdução do agente nucleante Nitreto de Boro (BN) à respectiva blenda e ao PHB homopolímero no teor de 1% em massa; (3) utilização do HPN (“Hyperform Nucleant”) no teor de 0,35% em massa à blenda PHB/EVA e também ao PHB homopolímero.

Além disto, efetuou-se um estudo complementar a fim de visualizar a influência de um compatibilizante comercial, o Elvaloy PTW (terpolímero de etileno, butilacrilato e glicidilmetacrilato), sobre as propriedades mecânicas da blenda PHB/EVA. Este compatibilizante foi utilizado no teor de 5%.

Em virtude da alta flexibilidade apresentada pelo EVA, blendas baseadas em EVA podem apresentar algumas vantagens sob condições de impacto, onde a tenacidade desempenha um papel importante. Os agentes nucleantes foram utilizados visando modificar (refinar) a morfologia cristalina do PHB. O BN é um nucleante tradicional utilizado com PHB [30-32]. O HPN constitui-se em um nucleante desenvolvido para polipropileno, polímero usualmente utilizado para comparações com o PHB. Pretendeu-se, portanto, verificar e entender a influência do EVA e dos agentes nucleantes sobre as propriedades do PHB, especialmente sobre as características de processabilidade, resistência ao impacto e biodegradabilidade do mesmo, visando tornar este polímero mais apropriado ao uso.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Definições

A seguir encontram-se as definições de alguns termos, pertinentes à área de polímeros biodegradáveis, e que serão utilizadas no decorrer deste trabalho.

Plástico degradável: plástico que irá apresentar significativa mudança em sua estrutura química mediante condições ambientais específicas, resultando em perda de algumas propriedades que podem ser medidas pelos métodos de teste padrões apropriados para plásticos, e de acordo com a aplicação em um período de tempo que determine esta classificação [33].

Plástico Biodegradável: plástico onde a degradação resulta da ação de microrganismos naturais como bactérias, fungos e algas [33].

Plástico Compostável: plástico que passa por degradação através de um processo biológico durante a compostagem produzindo dióxido de carbono, água, compostos inorgânicos e biomassa a uma taxa consistente com a de materiais compostáveis conhecidos, sem deixar resíduos visivelmente observáveis e/ou tóxicos [33].

Compostagem: processo de gerenciamento que controla a decomposição biológica e a transformação de materiais biodegradáveis em uma substância similar ao húmus do solo, chamada composto; transformação de material biologicamente decomponível através de um processo controlado de biooxidação que procede através de fases mesofílicas e termofílicas resultando na produção de dióxido de carbono, água, minerais e matéria orgânica estabilizada (composto ou húmus) [33].

Fase mesofílica: fase da compostagem que ocorre entre 20°C e 45°C [33].

Fase termofílica: fase no processo de compostagem que ocorre entre 45°C e 75°C e está associada com colônias de microrganismos específicas que ocasionam uma alta taxa de decomposição [33].

2.2 O poli(hidroxibutirato) – PHB

O PHB constitui-se em um polímero ambientalmente degradável, pertencente à família dos poli(hidroxicanoatos), classe geral dos poliésteres microbianos. Ambas as estruturas podem ser visualizadas na Figura 2.1. Alterando-se o radical R ou o número de grupos metilênicos, pode-se obter uma gama de materiais com características variadas [34].

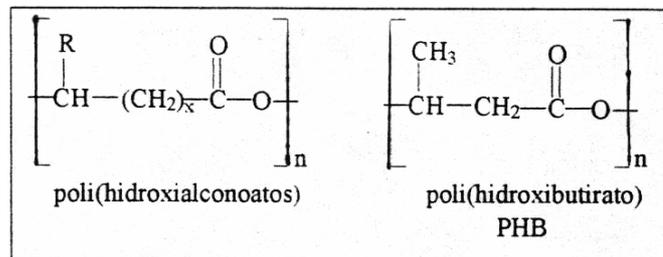


Figura 2.1 Estrutura química dos poli(hidroxicanoatos) e do PHB.

O PHB possui a estrutura mais simples entre os poli(hidroxicanoatos) e pode ser sintetizado quimicamente [8, 35] ou então pode ser sintetizado e acumulado como substância de reserva de carbono e energia, por uma grande variedade de microrganismos (da mesma forma que o corpo humano acumula gordura), sendo que esta é a principal rota de obtenção do mesmo [35]. Pertence quimicamente à classe dos poliésteres de ácidos alcanóicos e foi descoberto em 1925 no laboratório Lemoigne [36].

Este polímero possui uma característica única entre os termoplásticos, apresentando um ciclo completo: a partir do açúcar da cana e síntese

fermentativa bacteriana, o mesmo é produzido, moldado, após certo tempo de uso descartado e compostado, retornando ao ciclo natural.

2.2.1 Características gerais do PHB

Entre as várias características do PHB, tem-se que: é um material atóxico; 100% biodegradável; pode ser processado como termoplástico; é hidrofóbico; é 100% estereoespecífico (PHB bacteriano); possui elevada massa molar; é altamente cristalino (55 a 75%); é muito frágil; possui boa resistência química e as suas propriedades de barreira propiciam aplicações práticas [37, 38]. Suas propriedades de barreira são comparáveis àsquelas do poli(cloreto de vinila) e do poli(tereftalato de etileno) [39]. Possui uma temperatura de fusão cristalina de $\sim 175^{\circ}\text{C}$ e uma temperatura de transição vítrea de 0 a 4°C [24, 35, 38, 40]. A elevada cristalinidade do PHB é um obstáculo para a utilização do mesmo na área médica devido o longo tempo de absorção pelo organismo.

Em termos cristalográficos apresenta célula unitária ortorrômbica, com os seguintes parâmetros de rede: $a = 5,76 \text{ \AA}$, $b = 13,20 \text{ \AA}$, $c = 5,96 \text{ \AA}$. Dentro dos domínios cristalinos apresenta conformação helicoidal regular, com duas cadeias antiparalelas [38, 41-44]. A estrutura cristalina do PHB foi descrita em detalhes por Yokouchi et al. [43]. O parâmetro “a” da célula unitária do PHB muda linearmente com a temperatura, alcançando o valor de $5,90 \text{ \AA}$ em temperaturas diretamente abaixo da T_m [44].

O PHB é um polímero semi-cristalino que pode ser bem descrito por um modelo com 3 fases: fase cristalina, fase amorfa móvel e fase amorfa rígida [23, 45]. A fase amorfa rígida (FAR) constitui-se em uma interfase entre as camadas cristalinas e amorfas, sendo que a existência desta fase em muitos polímeros é significativa e pode até exceder a fração amorfa móvel [23]. Schick et al. verificaram que para o PHB nenhuma mudança na quantidade da FAR ocorre na faixa de temperatura entre a transição vítrea e a temperatura de

cristalização e esta é formada durante o processo de cristalização principal do PHB [23]. A devitrificação desta fase ocorre muito acima da temperatura de transição vítrea, e quase próxima ou durante a fusão da fase cristalina. Especificamente para o PHB, Schick et al. reportaram que a devitrificação desta fase ocorre quando os cristais que se formaram por último começam a fundir na menor faixa de temperatura da endoterma [23]. Esta fase irá desempenhar um papel muito importante sobre as propriedades do PHB, como será mostrado na seqüência no item 2.2.3.

Para uma melhor visualização do comportamento do PHB é válido mencionar que o mesmo possui características físicas e mecânicas semelhantes às do Polipropileno (PP) [24]. Em meio a todas as características citadas, a dureza, a baixa ductilidade, a alta suscetibilidade a uma degradação térmica rápida, a processabilidade limitada (devido à rápida degradação térmica) e o elevado custo de produção limitam as aplicações práticas deste material.

Assim, as características de processabilidade, ductilidade e elevada T_m , podem ser alteradas através da produção de blendas, ou copolímeros obtidos a partir de ácidos alcanóicos com o processo de fermentação bacteriana.

Entre os vários copoliésteres pode-se citar o Copoliéster aleatório de (R)-3-hidroxi-butirato com (R)-3-hidroxi-valerato - P(3HB-co-3HV) e o Copoliéster aleatório de (R)-3-hidroxi-butirato com (R)-4-hidroxi-butirato - P(3HB-co-4HB). Na Figura 2.2 pode-se visualizar a estrutura destes copoliésteres.

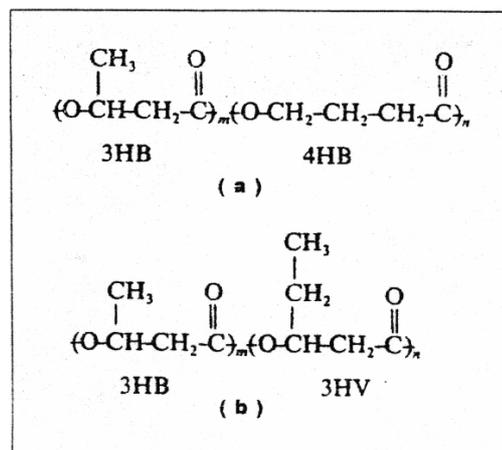


Figura 2.2 Copolímeros: (a) P(3HB-co-4HB) e (b) P(3HB-co-3HV) [34].

Os copoliésteres têm como características: menor ponto de fusão cristalina, menor resistência à tração, menor taxa de cristalização, maior ductilidade e elasticidade que o PHB puro. Suas propriedades físicas e térmicas podem ser ajustadas variando o teor de 3HV para o P(3HB-co-3HV) e o teor de 4HB para o P(3HB-co-4HB). Assim, várias propriedades podem ser obtidas, desde um material rígido com elevada cristalinidade até um material com características elastoméricas, apenas variando-se a composição do copolímero [38, 46]. Tal dependência das propriedades com a composição pode ser atribuída a mudanças estruturais nos copolímeros no estado sólido [47].

Para o P(3HB-co-3HV), em geral a taxa de cristalização diminui com o aumento do teor de hidroxivalerato (HV). Copolímeros de PHBV exibem co-cristalização, ou seja, cristalizam sob duas estruturas cristalinas diferentes dependendo do teor de HV. Para os copolímeros com teores de HV menores do que 40%, as unidades de 3HV cristalizam na rede do PHB, enquanto que o oposto ocorre para materiais com teores de HV maiores [38, 41, 46, 47]. Portanto a temperatura de fusão cristalina (T_m) do PHBV varia com o teor de HV. A T_m do P(3HB) correspondente a aproximadamente 175°C diminui para 71°C para P(3HB-co-3HV) com 40% molar de 3 HV, mostra um mínimo e então aumenta até 107 – 112°C, a T_m do P(3HV). Em alguns trabalhos [34, 44, 48] o ponto mínimo na curva de T_m x composição é mencionado ocorrer para aproximadamente 30% molar de HV.

Bluhm et al. [48], mostraram que o PHBV é isodimórfico, e ressaltaram a coerência deste fato na medida em que a estrutura química da unidade de HB não é tão diferente daquela da unidade de HV e as estruturas cristalinas do PHB e PHV são geometricamente bastante similares. Entretanto, apesar da similaridade entre ambas as estruturas Kamiya, Sakurai, Inoue e Chûjô verificaram que a capacidade de cristalização das unidades de HB na rede do PHV é duas vezes maior que a capacidade de cristalização do HV na rede do PHB [47].

Kunioka, Tamakai e Doi [41], estudando comparativamente a taxa de cristalização do PHB e de dois PHBVs (21% e 83% de HV), perceberam que a

taxa de cristalização da amostra com 21% de HV é muito menor que a do PHB homopolímero em virtude das cadeias laterais etil do HV retardarem a cristalização da rede do PHB devido efeitos estéricos. Já para os copolímeros contendo 83% de HV a taxa de cristalização não foi afetada pelas cadeias laterais metil das unidades de HB que cristalizam na rede do PHV. Desta forma, a cinética de cristalização dos copoliésteres é fortemente dependente da composição dos mesmos.

No Brasil, estes polímeros são produzidos pela PHB Industrial S/A através da fermentação bacteriana por *Alcaligenes eutrophus* a qual é capaz de produzir o polímero PHB em grandes quantidades (80% do seu peso celular seco). A PHB Industrial S/A é a única empresa do mundo que produz PHAs a partir de fontes renováveis e está localizada em Serrana-SP.

2.2.2 Obtenção do PHB

Através do processo de biossíntese, utilizando-se de fontes renováveis, é possível a obtenção do polímero opticamente ativo, ou seja, o Poli[R-3-hidroxi-butirato] – (P[R-3HB]) o qual é 100% estereoespecífico. O PHB é produzido na forma de grânulos discretos dentro de células microbianas, e tem sido descrito como um material de armazenagem de energia preenchendo as mesmas funções do glicogênio para os mamíferos e do amido para as plantas [34]. O processo consiste basicamente de 2 etapas:

- Etapa fermentativa, onde o microrganismo metaboliza o açúcar disponível no meio e acumula o polímero (PHB) na forma granular no interior do seu organismo como fonte de carbono e energia, quando o fornecimento de nutriente (por exemplo nitrogênio) for limitado. Na Figura 2.3 pode-se visualizar os grânulos de PHA no interior da bactéria. Esta etapa é de

grande importância, pois é durante esta que a massa molar final do polímero será obtida.

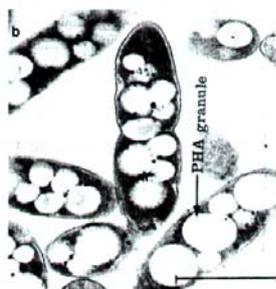


Figura 2.3 Micrografia Eletrônica mostrando os grânulos de PHAs no interior da bactéria ^[49] - (barra da escala: 0,7 μ m).

- Etapa de extração, onde o polímero no interior da bactéria é retirado e purificado, sendo que posteriormente o produto final sólido e seco pode ser utilizado em processos convencionais de transformação de termoplásticos. Esta etapa é responsável pelo grau de pureza do polímero obtido.

Diferente da maioria dos termoplásticos convencionais não há resíduos catalíticos nestes polímeros e os mesmos são excepcionalmente puros como resultado do processo biossintético, extração baseada em solvente e procedimentos de purificação. As maiores impurezas são nitrogênio inorgânico, e compostos contendo fósforo e enxofre os quais estão presentes em concentrações menores que 200ppm [42].

No projeto desenvolvido pela Copersucar e utilizado pela PHB Industrial S/A, os processos utilizados obedecem às chamadas tecnologias ecologicamente corretas, visto que:

- O açúcar da cana se constitui no principal componente do meio fermentativo.
- Um determinado subproduto da fabricação do álcool (óleo fusel) é utilizado para a extração do polímero.
- O bagaço da cana de açúcar é utilizado para gerar energia para esses processos.

O PHB também pode ser obtido através da síntese química via polimerização por abertura de anel de 3-butirolactona (3-BL), utilizando-se de

catalisadores a base de zinco e alumínio [8, 35]. Dependendo do tipo de síntese e condições em que a mesma for efetuada, a estereorregularidade do polímero irá variar e conseqüentemente, as suas propriedades também serão alteradas. Por exemplo: o P[(R,S)-3-HB] sindiotático, o qual pode ser obtido sinteticamente, possui menor grau de cristalinidade ($\approx 40\%$) que o PHB bacteriano (isotático). Já o P[(R,S)-3-HB] atático, devido o arranjo das configurações R e S aleatórias do carbono assimétrico, é um material não cristalino e borrachoso. Assim, pensa-se que este material possa ser um possível plastificante para o PHB estereorregular [38].

2.2.3 Obstáculos para a utilização do PHB

2.2.3.1 Processabilidade do PHB

Além de frágil, o PHB também é um material com processabilidade limitada, pois a temperatura de degradação térmica do mesmo encontra-se ao redor da temperatura de fusão cristalina (T_m). Conforme demonstrado por Kunioka e Doi [50], o PHB possui boa estabilidade térmica a temperaturas abaixo de 160°C , mas acima de 170°C a degradação térmica ocorre rapidamente através do processo de cisão de cadeia aleatória (cis-eliminação) dos grupos éster para formar ácido crotônico (ácido 2-butenóico) e seus oligômeros. Janigová, Lacík e Chodák [51], verificaram que a degradação térmica do PHB ocorre rapidamente a temperaturas de 190°C e maiores.

Grassie et al. efetuaram trabalho pioneiro sobre a degradação térmica do PHB a várias temperaturas [52 apud 57], [53 apud 57], [54 apud 57]. Observaram que a principal reação que ocorre na temperatura de processamento, ou seja, entre 170°C e 200°C , é uma cisão de cadeia aleatória, enquanto que os compostos de baixa massa molar são principalmente gerados por degradação térmica além de 300°C . A cisão de cadeia aleatória ocorre no

grupo éster, induzindo a formação de grupos carboxílicos e vinil crotonatos [53 apud 57], [54 apud 57], o que foi provado por Kunioka e Doi através de medidas de RMN [55 apud 57]. Além disto, Kunioka e Doi também demonstraram que a energia de ativação aparente da degradação térmica é cerca de 212kJ/mol, a qual é independente da copolimerização com 3-hidroxicrotonato ou 4-hidroxiisobutirato.

Melik e Schechtman [56 apud 57] verificaram que a taxa de degradação durante o processamento é basicamente independente da taxa de cisalhamento aplicada, embora o aumento na temperatura devido a dissipação da energia viscosa influencie na decomposição. Yamaguchi e Arakawa [57] estudaram o efeito da degradação térmica sobre as propriedades do PHB. Verificaram que a história térmica afeta significativamente as propriedades reológicas até por um curto período de tempo, comparável com o tempo de residência em uma máquina de processamento convencional tal como uma extrusora de rosca única e uma injetora.

González et al. [58] estudaram o comportamento de degradação térmica do PHB por pirólise/Cromatografia gasosa/FTIR na faixa de temperatura de 200°C a 600°C. A temperaturas menores que 400°C, ácido 2-butenóico e seus oligômeros foram obtidos e a temperaturas maiores propeno e dióxido de carbono foram os principais produtos de degradação como uma consequência da decomposição do ácido crotonico. Billingham, Henman e Holmes [59] discutem a degradação e a estabilização de poliésteres de origem biológica e sintética em detalhes. Na Figura 2.4 tem-se um esquema ilustrando os produtos de degradação do PHB. Quantidades significativas de oligômeros de PHB e pequenas quantidades de ácido isocrotonico foram formados ao redor de 300°C. Posterior aquecimento a 500°C produziu dióxido de carbono, propileno, cetona e acetaldeído como produtos de degradação secundária com traços de β -butirolactona quando a pirólise foi feita sob vácuo. A β -butirolactona é por si só termicamente instável e se decompõe a propileno e dióxido de carbono por cisão O-álquil ou a acetaldeído e cetona por cisão O-acil, a menos que rapidamente removida [59].

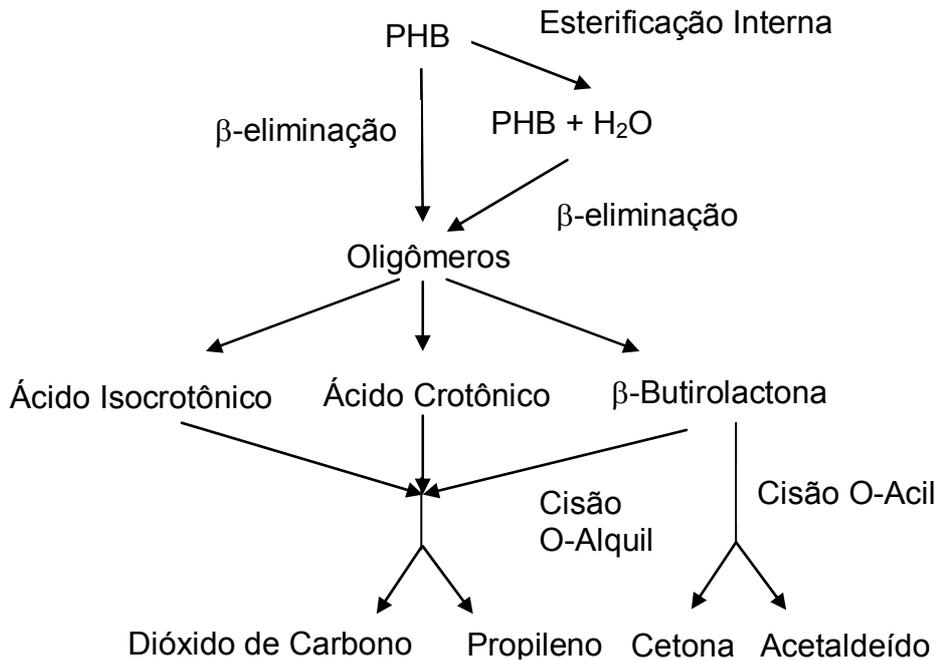


Figura 2.4 Produtos de Degradação do PHB ^[59].

Bahari e colaboradores mostraram que a estabilidade térmica do PHB e do seu copolímero (PHBV) foi melhorada por um baixo grau de graftização de poliestireno [60]. Chen et al. [61] verificaram que a graftização de anidrido maleico sobre a cadeia principal do PHB pode melhorar de forma significativa sua estabilidade térmica.

A sensibilidade à temperatura exibida pelo PHB implica em um material com uma janela de processabilidade estreita, fazendo com que vários estudiosos se dediquem ao entendimento do seu comportamento de degradação térmica, pois este será importante tanto durante o processamento do material assim como durante o uso do mesmo [23, 58, 62, 63].

Janigová, Lacík e Chodák [51] avaliaram a influência de 2 tipos de plastificantes sobre o comportamento de degradação térmica do PHB, pois os aditivos afetam a cinética de degradação térmica de maneira diferente. Utilizaram glicerol e triacetina (Triacetato de Glicerol). Constataram que o glicerol induziu a um significativo efeito pró-degradativo, acelerando substancialmente a degradação do PHB, enquanto que a triacetina comportou-se como um aditivo inerte. Kopinke, Remmler e Mackenzie [62] observaram

que impurezas presentes no PHB técnico apresentaram um efeito pró-degradativo em comparação ao PHB cuidadosamente purificado.

Em termos práticos o poli(hidroxibutirato) está no limite de processabilidade do fundido e requer grande cuidado para que os efeitos de degradação sejam minimizados. É difícil considerar qualquer método para prevenção ou até diminuição da reação de β -eliminação desde que esta reação ocorre via cisão de cadeia aleatória. Estabilizantes e antioxidantes convencionais têm pouco efeito benéfico sobre o PHB, ao passo que plastificantes externos ou internos para diminuir o ponto de fusão e, portanto, a temperatura de processamento mínima, estendem a janela de processamento a níveis mais aceitáveis [59].

É importante mencionar, que copolímeros como PHBV podem ser utilizados a fim de se evitar a degradação térmica, pois como já mencionado exibem menor ponto de fusão. Entretanto, é necessário que o comonomero seja inserido homoganeamente nas cadeias poliméricas. Por exemplo, para um teor de comonomero de 16% molar de HV inserido homoganeamente nas cadeias poliméricas, a T_m correspondente será de aproximadamente 140°C, e o copolímero apresentará um único pico de fusão em curvas térmicas de DSC. Entretanto, caso o comonomero não seja inserido uniformemente nas cadeias de PHB, aparecerão picos múltiplos de fusão, sendo que o pico de fusão mais alto entre os picos múltiplos, estará em uma temperatura superior à temperatura onde o material apresenta estabilidade térmica (abaixo de 160°C). Assim, não somente o teor de HV é importante para a redução da T_m do sistema, mas também a redução da heterogeneidade do teor de HV no copolímero [64]. Picos múltiplos de fusão podem estar associados à existência de morfologias cristalinas distintas (populações distintas de cristais) ou a um fenômeno de fusão e recristalização contínuo [65, 66].

2.2.3.2 Fragilidade do PHB

A fragilidade do PHB, que se mostra como um grande obstáculo à sua utilização, pode ser atribuída a várias razões: baixa densidade de nucleação (material de elevada pureza), exibindo desta forma esferulitos grandes com trincas inter-esferulíticas; cristalização secundária da fase amorfa a qual ocorre à temperatura ambiente levando a um aumento no tamanho ou perfeição dos esferulitos; existência de uma fase amorfa-rígida [23, 36, 45]. A cristalização secundária é resultado de uma cristalização mais lenta (produção de lamelas finas entre lamelas mais espessas e/ou aumento da perfeição cristalina) [30]. O comportamento frágil do PHB, estudado por alguns pesquisadores, mostra-se como um fenômeno complexo, relacionado a vários fatores e tem sido explicado por diferentes mecanismos como será discutido na seqüência.

Alguns pesquisadores atribuem a fragilidade deste polímero ao seu elevado grau de cristalinidade, na medida em que para copolímeros de PHBV, observaram uma diminuição acentuada na cristalinidade com a adição de HV [42, 67]. Entretanto, vários trabalhos [41, 45, 48, 65, 68, 69] mostram, utilizando-se de técnicas como Raio-X de Alto ângulo (WAXS), Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Espectroscopia no Infravermelho (FTIR), que com o aumento no teor molar de HV, há ocorrência de mudanças morfológicas, mas o grau de cristalinidade dos copolímeros permanece alto (60% a 70%), independente do teor de HV, indicando tal fato que os copolímeros são altamente cristalinos como o PHB. Segundo alguns pesquisadores, a elevada cristalinidade de copolímeros de PHBV mostra-se como um resultado do seu comportamento isodimórfico [48, 69].

Bloembergen e colaboradores [69] sugerem que a diminuição aparente no grau de cristalinidade com o aumento no teor de HV é decorrente do fato de que filmes de PHBV preparados por solução demoram mais para alcançar o mesmo alto grau de cristalinidade que o PHB. No respectivo estudo, através de WAXS e FTIR, demonstraram que o PHBV exibe uma baixa taxa de cristalização e que o grau de cristalinidade evolui lentamente com o tempo,

sendo esta tendência verificada tanto para as amostras preparadas por solução como para as amostras resfriadas rapidamente a partir do fundido. Perceberam que quanto maior o teor de HV, menor a taxa de cristalização e, portanto, maior o tempo para que valores de equilíbrio de cristalinidade fossem alcançados [69]. A cristalização dos copoliésteres no estado fundido mostrou-se mais rápida do que a das amostras preparadas por solução. Entretanto, ambos os processos são lentos quando comparados à taxa de cristalização de amostras de copoliésteres precipitadas a partir de uma solução [69].

Chen, Yang e Chen [45], verificaram que para copolímeros de PHBV a teores de HV menores que 20% o grau de cristalinidade permanece quase inalterado, entretanto, as propriedades das amostras mudam consideravelmente. Segundo os pesquisadores, tal fato torna-se um indício de que a fragilidade do PHB e a melhora nas propriedades do PHBV podem estar associadas com a região não cristalina das amostras. Estudaram as estruturas de empacotamento e a mobilidade da região não cristalina do PHB e PHBV através da Ressonância Magnética Nuclear de alta resolução do ^1H e ^{13}C , com o objetivo de revelar a estrutura de fase e as mudanças de mobilidade induzidas pela copolimerização e a sua relação com as propriedades do PHB e PHBV. Foram utilizados PHBV com 4,33%, 6,96% e 10,5% molar de HV. Através dos resultados obtidos foi concluído que a rigidez do PHB à temperatura ambiente pode ser parcialmente atribuída a uma porção da região não cristalina com um empacotamento relativamente elevado, conhecida como fase amorfa rígida (FAR), enquanto que a melhora das propriedades do PHBV sobre o PHB pode ser parcialmente atribuída ao fato de a região não cristalina ser mais flexível comparada com a do PHB. Com o aumento da temperatura a porção da fase amorfa com estruturas empacotadas do PHB diminui, pois as mesmas são parcialmente destruídas. O mesmo ocorre com o aumento no teor de HV, devido a diminuição na possibilidade de se formar estruturas com maior empacotamento na região amorfa, na medida em que as unidades de HV são praticamente excluídas da região cristalina a teores inferiores a 20%. Isto explicaria o porque copoliésteres mesmo exibindo valores de cristalinidade elevados (tão elevados quanto os exibidos pelo PHB) apresentam

comportamento mecânico diferente do PHB homopolímero. Portanto, segundo os autores as propriedades do PHB podem ser melhoradas através de mudanças das estruturas de empacotamento da região não cristalina.

Dentro deste contexto vale mencionar o estudo efetuado por El-Taweel e colaboradores [23], sobre a fração amorfa rígida de blendas PHB com oligômeros R,S-PHB-diols atático de baixa massa molar. Observaram para o respectivo sistema, que a FAR contém principalmente PHB, mas, contudo há significativa quantidade de oligômeros de baixa massa molar nesta interface, sendo este resultado importante, pois tal fato irá afetar as propriedades do material. Ressaltaram neste trabalho, a importância de se investigar esta fase em blendas. Segundo os autores a adição de aditivos de baixa massa molar pode, por exemplo, diminuir a temperatura de devitrificação da FAR ou até torná-la móvel induzindo a uma estrutura bifásica ao invés de uma estrutura com 3 fases.

Koning e colaboradores [70], também explicam a fragilidade do PHB através da existência da fase amorfa rígida. Para a ocorrência de deformação plástica é necessário que as regiões amorfas entre os cristais adjacentes permitam uma certa mobilidade para acomodar a rotação dos cristais. Segundo os pesquisadores isto não será possível para o PHB moldado, onde a interface amorfo/cristalina (FAR) é grande. Mediante recozimento, através da reorganização estrutural, observa-se um comportamento mais dúctil, pois a restrição sobre o movimento das cadeias amorfas será menor na medida em que o recozimento reduzirá a área interfacial amorfo/cristalino (a área interfacial pode diminuir por um fator de 2). Portanto, nesta situação, o PHB recozido mostra-se tenaz devido sua capacidade de se deformar plasticamente [70]. A possibilidade do tratamento térmico de recozimento prevenir a fragilidade do PHB em grande extensão foi também evidenciada em outros estudos [30, 71, 72].

Mediante o exposto pode-se perceber que a fragilidade exibida pelo PHB mostra-se complexa e pode estar relacionada a vários fatores.

2.3 Biodegradação

Os polímeros biodegradáveis precisam inicialmente ser quebrados em fragmentos de baixa massa molar (simples e não tóxicos) através de reações químicas, para posteriormente serem absorvidos pelos microrganismos, pois em sua forma original são inertes ao ataque dos mesmos [73, 74]. Essas reações podem ser:

- Induzidas por enzimas oxidativas, as quais irão gerar uma erosão superficial.
- Induzidas por mecanismos abióticos (sem a presença de seres vivos) através de reações de hidrólise ou reações de oxidação.

A hidrólise de poliésteres microbianos ocorre em 2 etapas. Na primeira etapa há uma cisão de cadeia aleatória tanto nas regiões amorfas como cristalina da matriz polimérica, acompanhada com uma diminuição na massa molar com uma distribuição unimodal e de polidispersividade relativamente estreita (as cadeias maiores sofrem cisão primeiro). A perda de massa inicia-se abaixo de uma massa molar ponderal média (\overline{M}_w) de cerca de 13.000 Da como uma segunda etapa [13]. As propriedades mecânicas de filmes de poliésteres semi-cristalinos são catastroficamente perdidas durante o estágio de degradação inicial, ou seja, 66% de perda de resistência para 1,7% de perda de massa. Portanto, o desenvolvimento de materiais poliméricos com certa estabilidade inicial em relação à degradação é exigido para produtos descartáveis tais como materiais para embalagem e filmes para emprego na agricultura. Assim, como resultado dos estudos intensivos da hidrólise de poliésteres por enzima e álcali, tem se tornado evidente que a taxa inicial da degradação é dominada pela acessibilidade física da estrutura do polímero ao ataque abiótico. Logo, a cristalinidade de poliésteres influencia de forma significativa a taxa de hidrólise devido a difícil permeabilidade das regiões cristalinas ao meio de degradação. A hidrólise é inicialmente restrita a fase amorfa e as franjas dos cristalitos. Desde que as cadeias amorfas mantêm os

crystalitos juntos, a hidrólise inicial induz a falha mecânica catastrófica mesmo antes da perda de massa [75].

Na degradação enzimática do PHB, uma colonização de bactérias ou fungos, presentes na superfície do material, irá liberar uma enzima de degradação extracelular (PHB despolimerase), a qual irá quebrar o polímero em unidades menores (monômeros ou oligômeros solúveis em água), as quais serão então absorvidas pelas paredes celulares dos microrganismos e metabolizadas como fonte de nutriente (a dióxido de carbono e água). Foi proposto que esse mecanismo primeiramente hidrolisa as cadeias da fase amorfa do PHB, e posteriormente ataca as cadeias no estado cristalino [24, 46, 76]. Este mecanismo de degradação por despolimerase de PHB foi reportado ocorrer sobre a superfície do filme polimérico acompanhado por uma diminuição na espessura e massa com o tempo, mas com uma massa molar quase inalterada até uma perda de massa de cerca de 70%. Apenas no último estágio da degradação o mecanismo de erosão muda da superfície para a degradação do interior da amostra com a hidrólise química de maneira mais dominante suportada por porosidade melhorada e, portanto, penetração de água [13, 77]. Entretanto, no estudo efetuado por Mergaert et al. foi reportado uma perda de massa e de massa molar simultânea em amostras de PHB em ambientes microbianos [78].

A degradabilidade do PHB ocorre praticamente devido ao ataque de microrganismos, sendo que, a hidrólise deste material em ambientes aquosos torna-se lenta na ausência dos mesmos, devido a sua hidrofobicidade. Assim, o tempo de vida de um produto de PHB armazenado é em princípio ilimitado, mas após o descarte o PHB torna-se claramente biodegradável em sistemas de tratamento de efluentes domésticos [79]. Embora o PHB possa ser degradado hidroliticamente e enzimaticamente, a decomposição hidrolítica pura do PHB (material hidrofóbico), em um ensaio efetuado sob as mesmas condições, mostra-se de 2 a 3 vezes mais lenta que a decomposição enzimática, embora possa ser acelerada com um aumento no pH e temperatura [77].

Os polímeros biodegradáveis serão completamente biodegradados em ambientes aeróbios e anaeróbios produzindo dióxido de carbono/água/biomassa e dióxido de carbono/metano/biomassa, respectivamente, através da mineralização biológica natural [80, 81].

O fenômeno de biodegradação é bastante complexo, pois vários fatores o afetam e algumas vezes os mesmos estão inter-relacionados. A taxa de biodegradação dos materiais pode variar com o tempo e irá depender de fatores materiais e ambientais como: tipo de unidade repetitiva (natureza do grupo funcional e grau de complexidade), morfologia (grau de cristalinidade, tamanho dos esferulitos), hidrofobicidade, área superficial, presença de aditivos, ambiente (nível de umidade, temperatura, pH, etc) [6, 46]. Vale ressaltar que a taxa de biodegradação diminui com o aumento na cristalinidade, entretanto, tal fato aplica-se apenas quando está se comparando um mesmo material com cristalinidades distintas [82]. Para que a biodegradação ocorra, é necessário que o material a ser degradado esteja em um ambiente apropriado (em termos de umidade, temperatura, disponibilidade de oxigênio), pois caso contrário a degradação do material poderá levar anos [74].

Em alguns estudos mencionados resumidamente ao longo deste item pode-se perceber a complexidade envolvida na biodegradação. Yoshie et al. [76] estudaram o efeito de aditivos de baixa massa molar (dodecanol, ácido láurico, tributirina e trilaurina) sobre a degradação enzimática do PHB. Estes aditivos são miscíveis com PHB e atuam como plastificantes. Verificaram que esses aditivos em baixa proporção, em torno de 1%, aceleraram a degradação enzimática do PHB, enquanto que em grandes quantidades, em torno de 9% atuaram como retardantes. Este efeito retardante é atribuído à segregação do aditivo na superfície do filme, o que irá prevenir o ataque das enzimas sobre as moléculas de PHB. Os pesquisadores mostraram que a taxa de degradação enzimática pode ser controlada mediante a adição de certos tipos de compostos de baixa massa molar [76]. Mediante estes fatos percebe-se claramente que a biodegradação constitui-se em um fenômeno complexo e o entendimento da mesma é de grande importância. Gatenholm e Mathiasson [83] ressaltaram esta importância estudando compostos de PHB com fibras de

celulose. Observaram que o subproduto gerado da degradação do PHB, o ácido crotônico, propiciou a hidrólise das fibras de celulose, sendo que isto possibilitou uma diminuição no tamanho das fibras após a mistura com o PHB e melhor dispersão com o tempo de mistura. Assim concluíram que com o completo entendimento do processo degradativo será possível otimizar as propriedades dos materiais obtidos.

Bactérias e fungos capazes de degradar o PHB mediante condições aeróbias e anaeróbias têm sido isolados a partir de vários ambientes como: solo, lodo ativado, água do mar, água de lago e lodo anaeróbico [84]. A análise da estrutura base de despolimerase de PHB mostrou que enzimas de 393 a 488 amino ácidos são compostas de 2 domínios funcionais e uma região de ligação entre os domínios. Trata-se de um domínio catalítico e de um domínio de ligação ao substrato, o qual adsorve sobre a superfície do PHB parcialmente cristalino e orienta o domínio catalítico em direção ao substrato [84, 85].

Há vários trabalhos relacionados à biodegradação por microrganismos, sendo que alguns dão ênfase às propriedades de despolimerases de PHB extracelular, enquanto outros se dedicam à avaliação da cinética e mecanismo de hidrólise da superfície do filme de PHB [84-87]. Há também estudos relacionados à degradação do PHB em diversos ambientes [13, 88-93]. Tsuji e Suzuyoshi [88, 89] estudaram o comportamento de degradação ambiental de filmes de PCL, PHB e PLA em água do mar estática controlada e água do mar dinâmica natural. Observaram que as tensões e deformações dinâmicas da água do mar dinâmica natural aparentemente aceleraram a biodegradação em relação ao ensaio efetuado em água do mar estática controlada. Em ambos os casos, a biodegradação do PHB ocorreu via mecanismos de erosão de superfície, e desta forma, não houve mudança significativa em $\overline{M_w}$ apesar da perda de massa ter sido notável. Para o experimento em água do mar dinâmica natural poros penetrantes no centro dos esferulitos e entre os esferulitos foram observados após 5 semanas de biodegradação, o que não foi observado para os filmes de PHB em água do mar estática controlada, mesmo após 10 semanas de biodegradação, indicando que a biodegradação foi predominante em água do mar dinâmica natural [88, 89].

Kim et al. [92] estudaram a degradação de filmes de PHB e outros 2 materiais em vários tipos de solo e também examinaram as características dos fungos que degradam o PHB. Perceberam que a composição química e a estrutura do polímero irão ter um papel importante na determinação do tipo de fungo, assim como a hidrofobicidade da superfície da amostra afeta a morfologia do fungo. O teor de Nitrogênio no polímero também irá afetar o mecanismo de degradação do fungo [92].

Freier e colaboradores [13] efetuaram estudos de biodegradação que dão ênfase à área médica, na medida em que o entendimento e controle deste fenômeno é de grande importância para a medicina.

Timmins e Lenz propuseram um novo modelo heterogêneo cinético para a degradação enzimática do PHB e PHBV, sendo que este novo modelo prediz a degradação enzimática do PHB e do PHBV sobre uma ampla faixa de concentração da enzima e do polímero [94]. É ilustrado neste trabalho, através de modelos que descrevem a cinética de degradação, que acima de uma certa concentração da enzima tida como ótima, a taxa de reação é predita diminuir com o aumento na concentração da mesma.

Lee, Ryou e Ha [75] efetuaram um trabalho bastante interessante associado à avaliação da incorporação de polímeros não degradáveis sobre a taxa de erosão enzimática do PHBV (6% molar de HV). Poliestireno - PS e poli(metacrilato de metila) - PMMA foram selecionados para a mistura com o PHBV no teor de 5% em virtude de não apresentarem atividade enzimática. Os filmes foram submetidos a uma solução aquosa de uma despolimerase de PHB extracelular a partir de "Alcaligenes faecalis" a 37°C e pH de 7,4. A retardação da biodegradação em filmes da blenda PHBV/PS foi detectada através da observação morfológica e medidas de perda de massa para ambos (PHBV e blenda), enquanto houve pouca diferença na biodegradação entre a blenda PHBV/PMMA e PHBV puro. Visto que a degradação enzimática do PHBV inicialmente ocorre por um processo de erosão de superfície, estes comportamentos de degradação foram explicados pela estrutura da superfície do filme da blenda medida por XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X). A superfície do filme da blenda PHBV/PS revelou um excesso de

PS, enquanto que a superfície da blenda PHBV/PMMA mostrou-se coberta quase que exclusivamente por PHBV. Conseqüentemente, os pesquisadores concluíram que o PS presente na superfície atua de forma a retardar o ataque enzimático na superfície do filme da blenda. Segundo os pesquisadores, o PS é segregado na superfície em maior extensão devido sua menor energia livre de superfície e imiscibilidade. Então, a composição na superfície em PS é muito maior que a composição no interior. Já o oposto foi observado quando o PMMA foi adicionado ao poliéster, pois, a energia livre do PHBV e do PMMA é similar. Portanto, segundo os pesquisadores, a mistura de um polímero não degradável adequado, com menor energia livre de superfície, permitirá controlar o tempo de vida de poliésteres biodegradáveis em um ambiente específico de forma que mantenham a integridade mecânica durante o uso. Assim, a taxa de biodegradação dos polímeros biodegradáveis poderá ser controlada para aplicações comerciais futuras. Este estudo mostrou-se muito interessante visto que no presente trabalho também foi avaliada a influência de um polímero não biodegradável (EVA) sobre o comportamento de degradação do PHB.

Na seqüência encontra-se de forma resumida, alguns métodos e ensaios utilizados para se avaliar a biodegradação.

2.3.1 Ensaios de Biodegradação

A ASTM tem proposto vários métodos de análise e acompanhamento da biodegradação de polímeros através do Comitê para Plásticos Degradáveis Ambientalmente. Entre os métodos propostos pode-se citar [95]:

- 1 – Exposição de plásticos a ambientes compostos simuladamente;
- 2 – Degradação in situ dos plásticos;
- 3 – Degradação dos plásticos em um ambiente simulado de “aterro”;
- 4 – Degradação dos plásticos em um ambiente marítimo simulado;

- 5 – Determinação da biodegradação aeróbia dos plásticos;
- 6 – Determinação da biodegradação anaeróbia dos plásticos;
- 7 – Exposição dos plásticos a um ambiente simulado de solo;
- 8 – Determinação da degradação dos plásticos por microrganismos;

Através destes métodos, diferentes parâmetros de medição podem ser utilizados para estimar a biodegradação: consumo de oxigênio por bactérias aeróbias (respirometria), produção de dióxido de carbono, análise superficial, ataque enzimático, perda de massa, alteração em propriedades, agressividade da biodegradação e participação de microrganismos na biodegradação [74, 95]. Rosa, et al. avaliaram a possibilidade de se utilizar a medida de rugosidade, para estimar a biodegradação do PHB e PHBV, concluindo que esta medida pode constituir-se em um novo método para estimar a biodegradação de materiais poliméricos [74]. Os métodos de biodegradação aeróbia propostos pela ASTM são baseados no Teste de Sturm [87].

A ASTM D-5338 descreve um método de teste para estabelecer o grau e a taxa de biodegradação aeróbia de materiais plásticos, utilizando-se de um ambiente de compostagem controlado (condições de laboratório). Este método de teste foi desenvolvido a fim de produzir resultados reprodutíveis mediante condições controladas e que se assemelhem às condições de compostagem. Através deste método, os materiais a serem testados são expostos a uma substância inoculante, que é derivada de produtos de compostagem do lixo sólido municipal. A compostagem aeróbia irá ocorrer em um ambiente onde a temperatura, a aeração e a umidade são rigorosamente controladas e monitoradas. Mede-se o dióxido de carbono desprendido como função do tempo [96]. A duração do teste é de 45 dias. Se ao final deste período ainda for observada uma biodegradação significativa na amostra testada, o tempo de incubação pode ser estendido.

A porcentagem de biodegradabilidade é obtida através da determinação da porcentagem de carbono na substância teste que é convertida a carbono gasoso, ou seja, CO₂ durante a duração do teste. Vale mencionar que esta porcentagem de biodegradabilidade não irá incluir a quantidade de carbono da

substância teste que é convertida a biomassa celular e não metabolizada a CO_2 . Ao final do ensaio deve-se verificar as características da amostra (estrutura, coloração, desenvolvimento fúngico, desintegração da amostra, odor exaurido) assim como pode-se determinar a perda de massa do material teste [96].

A ASTM D-5209 ilustra um outro teste para avaliar a biodegradabilidade aeróbia: o teste de Sturm. Este teste é tido como o mais confiável para a avaliação da biodegradabilidade em um meio microbiano ativo [2, 97].

Neste ensaio uma substância orgânica é submetida à metabolização por uma cultura mista de microrganismos provenientes do meio ambiente (solo, água, etc). Este método de teste aquoso utiliza uma amostra recém-preparada de lodo ativado que tem sido aerada, homogeneizada e decantada. O sobrenadante é utilizado como inóculo e contém uma população bacteriana mista que promove rápida biodegradação sob condições mesofílicas. A substância será a única fonte de carbono e energia para os microrganismos, em uma solução nutriente mineral definida. Assim, através da ação metabólica dos microrganismos a amostra poderá ser totalmente consumida transformando-se em gás carbônico e água. Neste teste como no anterior também irá se monitorar a produção de CO_2 , o qual é armazenado em uma solução alcali e quantificado por titulação. A duração deste teste é de 30 dias, podendo ser estendida se o meio for reinoculado. Se mais de 60% do valor teórico de CO_2 for produzido durante o período, indica que o material também se biodegradará em um ambiente de compostagem. Pode-se visualizar um esquema deste ensaio na Figura 2.5 [33, 97]. Caso se obtenha um resultado negativo, ou seja, caso o material não se mostre biodegradável, deve-se utilizar o teste de compostagem termofílico em laboratório descrito pela norma ASTM D-5338.

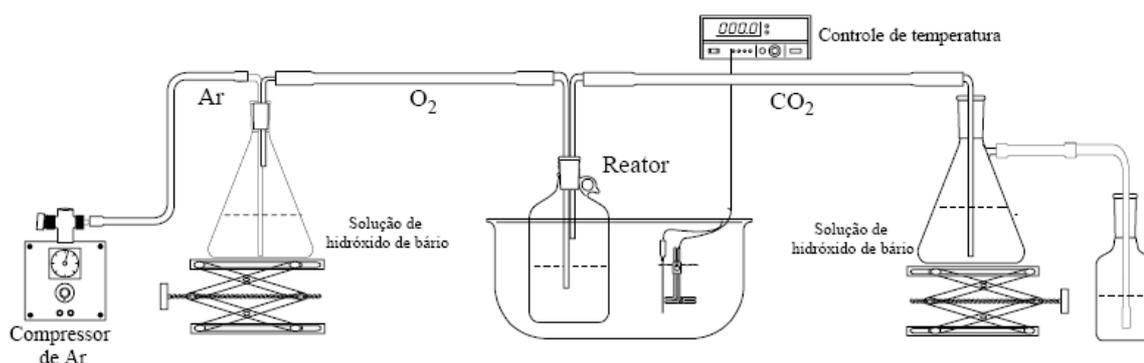


Figura 2.5 Esquema de ensaio para o Teste de Sturm.

Há também o teste de contato com o solo, descrito pela ASTM D-5988 [98]. Este teste constitui-se em um teste estático e utiliza uma matriz de composto de areia/solo/esterco para dar um conjunto de bactérias e fungos mesofílicos e termofílicos. De forma similar ao teste de Sturm a biodegradação baseia-se na quantidade de carbono convertido a carbono gasoso (CO_2). Materiais prontamente biodegradáveis podem ser testados num período de 30 a 60 dias. Caso se obtenha um resultado negativo, ou seja, caso o material não se mostre biodegradável, deve-se como no ensaio anterior utilizar o teste de compostagem termofílico descrito pela norma ASTM D-5338 [33, 98].

Segundo a ASTM pode ser feita uma comparação da biodegradação do material analisado com a biodegradação de um material conhecido como biodegradável (por exemplo: celulose) e com a biodegradação de um material tido como não biodegradável (polietileno). Desta forma será possível conhecer a biodegradação relativa do polímero.

Tanto o teste de Sturm como o teste de contato com o solo são tidos como testes rápidos, podendo-se utilizar de outros testes para se obter informação adicional em relação à biodegradabilidade ou degradabilidade inerente dos materiais.

Nesta Tese de Doutorado, as amostras foram enterradas em um composto e a biodegradação foi estimada a partir da perda de massa, variação nas propriedades mecânicas e massa molar como será detalhado no item 3.0 (Materiais e Métodos).

2.4 Copolímero (etileno-co-acetato de vinila) – EVA

O EVA é um copolímero aleatório de grande importância industrial. É um típico polímero anfótero contendo segmentos hidrofóbicos e hidrofílicos e suas propriedades são esperadas variar amplamente com a composição do copolímero (os copolímeros tornam-se totalmente amorfos quando o teor de VA excede 50%) [99]. O processo de obtenção do EVA também irá influenciar as propriedades dos copolímeros obtidos. Quando a porcentagem de acetato de vinila está na faixa de 0 a 45%, o processo de polimerização é em geral em massa, as massas molares são baixas e a cristalinidade é maior do que aquela obtida através da polimerização por solução [100].

A baixos teores de VA, os copolímeros de EVA são termoplásticos e aqueles contendo maiores quantidades de VA são elastoméricos. Produtos feitos de EVA usualmente têm propriedades semelhantes às das borrachas, as quais prevalecem até em baixas temperaturas. O teor de acetato de vinila no EVA comercial encontra-se geralmente na faixa de 5m/m% a 40m/m%. O copolímero é produzido pela polimerização de monômeros via radicais livres [101]. As propriedades dos copolímeros de EVA são determinadas pelo teor de VA. A massa molar é determinada pelas condições de polimerização e o teor de VA pela razão dos monômeros. Portanto, em termos de aplicação, o copolímero é caracterizado primeiramente pelo seu teor de VA e posteriormente por sua massa molar [101].

O consumidor mais importante de EVA é a indústria de embalagens [101]. Entretanto, copolímeros de EVA apresentam uma ampla faixa de aplicações industriais: filmes protetores de riscos, mangueiras, revestimentos, adesivos, cabos de telecomunicações, isolamento de cabos elétricos, proteção contra a corrosão, isolante elétrico, entre outras [101-104]. O EVA com teores de VA entre 18% e 28% em massa possui grande aplicação na indústria de calçados [105]. Copolímeros contendo menos que 5 m/m% de acetato de vinila são usados para a produção de filmes finos com comportamento borrachoso limitado. Com o aumento do teor de VA (6-12 m/m%) filmes de resistência ao

intemperismo melhorada podem ser obtidos. EVA com 15 a 18 m/m% de VA é freqüentemente usado para a preparação de filmes de PP e PE coextrudados com boa resistência ao calor.

Tem-se um polímero formado pelo encadeamento de seqüências aleatórias de polietileno - PE e poli(acetato de vinila) - PVAc, apresentando propriedades intermediárias à dos componentes puros, devido à sua complexa morfologia. É composto de uma fase cristalina, contendo unidades metilênicas, uma região interfacial com segmentos metilênicos e segmentos de acetato de vinila (VA), e uma fase amorfa, com segmentos metilênicos e unidades de VA [106]. Como consequência da complexa morfologia, o EVA apresenta um processo de relaxação complexo onde a relação entre este processo e o teor de VA ainda não se mostra bem entendida [106]. A T_g do EVA irá variar -12 (EVA com 9% de VA) a -17°C (EVA com 40% de VA) de acordo com o teor de VA [106]. Para os copolímeros de EVA transições sub T_g podem ser encontradas a uma temperatura ao redor de -100°C e o pico correspondente é levemente pronunciado [107, 108]. A relaxação β é atribuída à movimentação interna do grupo acetato e a relaxação γ pode ser atribuída ao deslocamento angular do grupo lateral induzido por movimento da cadeia principal [108].

Para composições que apresentam cristalinidade, a T_m do EVA apresenta a mesma tendência da transição vítrea e irá variar de $\sim 73^\circ\text{C}$ (EVA com 28% de VA) a $\sim 101^\circ\text{C}$ (EVA com 9% de VA) de acordo com o teor de VA. Na Figura 2.6 pode-se visualizar a estrutura química do EVA.

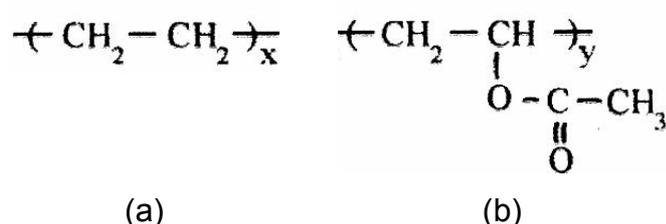


Figura 2.6 Estrutura química dos meros que formam o EVA: (a) etileno e (b) acetato de vinila [109].

Em virtude deste polímero ser produzido por um processo de polimerização via radicais livres em alta pressão, exibe um padrão de

ramificação alquil similar ao apresentado pelo Polietileno de Baixa Densidade (LDPE) [110]. Há dois tipos de ramificações alquil nos copolímeros de EVA (n-hexil para o EVA com 28% e 40% de VA e n-butil para o EVA com 9%, 14% e 18% de VA), sendo que o comprimento destas diminui com o aumento do teor dos segmentos de etileno [99].

O polimorfismo é um fenômeno conhecido para copolímeros de etileno orientados, raramente ocorrendo para copolímeros de etileno não orientados. Entretanto, foi mostrado por Su e colaboradores [111], utilizando-se da técnica de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) de alta resolução e Ressonância Magnética Nuclear (RMN), que o polimorfismo existe em copolímeros de etileno não orientados, com grupos laterais longos e alto teor do grupo lateral. Os copolímeros de EVA são exemplo deste comportamento. Além da ocorrência de uma fase cristalina ortorrômbica, uma fase cristalina monoclinica foi também observada para copolímeros com maior teor de comonômero (>14%) [99, 111]. A fase cristalina monoclinica constitui-se em uma estrutura cristalina metaestável, que pode ser transformada em uma fase cristalina ortorrômbica gradualmente quando a temperatura ambiente é próxima à temperatura de cristalização. Esta fase é formada, pois os grupos laterais longos do EVA (grupos acetato de vinila) bloqueiam o movimento dos segmentos de etileno no processo de cristalização afetando o empacotamento ordenado destes segmentos. Nesta situação a estrutura cristalina monoclinica pode tornar-se termodinamicamente estável ou dinamicamente favorecida. Outra possível explicação é que o comprimento da seqüência média dos segmentos de etileno cristalizados é diminuído com o aumento dos grupos acetato, o que induz a uma diminuição na capacidade de cristalização dos segmentos de etileno. Portanto, aumentando-se o teor de comonômero irá se favorecer a formação da fase amorfa e da fase cristalina monoclinica, sendo que esta não aumenta linearmente com o teor do mesmo [99, 111].

Além do teor de comonômero a temperatura de recozimento também influenciará na transformação da fase cristalina monoclinica para a fase cristalina ortorrômbica [111]. Com o aumento da temperatura de recozimento, o teor da fase cristalina monoclinica diminui gradualmente, e o teor da fase

cristalina ortorrômbica aumenta, pois a mobilidade aumentada das cadeias poliméricas a alta temperatura, induz a um rearranjo dos segmentos de etileno cristalino e conseqüentemente causa uma gradual transformação a partir da fase cristalina monoclinica para fase cristalina ortorrômbica. Os pesquisadores também mostraram que os grupos laterais do EVA existem predominantemente na fase amorfa [111].

Su et al. [99] também estudaram aspectos configuracionais de copolímeros de EVA com diversos teores de VA (9%, 14%, 18%, 28%, 40%). Na cadeia molecular de copolímeros de EVA com menores teores de VA (9% e 14%) as estruturas de seqüência são todas isoladas. Entretanto, para os copolímeros de EVA com maior teor de VA (18%, 28% e 40%) as estruturas de seqüência não são completamente isoladas. Para o EVA com 18% de VA, 2 tipos de estruturas de seqüências podem ser encontradas: VA-VA cabeça-cauda, VA-E-VA cabeça-cauda. Para os copolímeros EVA com 28% e 40% de VA três tipos de distribuição de seqüência podem ser encontrados: VA-VA cabeça-cauda, VA-E-VA cabeça-cauda e VA-E-E-VA cabeça-cauda.

Em relação ao comportamento térmico, no estudo efetuado por Riva e colaboradores [104], utilizando-se da Termogravimetria, foi verificado que o EVA apresenta degradação em 2 etapas. A primeira etapa de decomposição está relacionada à perda de ácido acético e outros produtos, com diferenças observadas se a degradação ocorre em nitrogênio ou ar. Estas reações envolvem principalmente as unidades acetato de vinila das cadeias poliméricas. A segunda etapa de degradação envolve a cadeia polimérica e induz à completa volatilização do polímero, sem a formação de resíduos estáveis acima de 600°C. Allen et al. [103] também realizaram um estudo relacionado a aspectos da oxidação térmica do EVA. Também observaram que a etapa inicial da oxidação do EVA envolve a formação de ácido acético, sendo seguida por uma segunda etapa de oxidação e quebra da cadeia principal. A primeira etapa inicia-se a uma temperatura ao redor de 300°C e a segunda etapa ao redor de 400°C. A técnica de FTIR evidenciou (para o EVA oxidado) desacetilação seguida pela formação de lactonas, cetonas, vários tipos de vinil substituídos (padrões substitucionais mono, di e tri-álquil), dienos conjugados,

grupos carbonilas α,β -insaturados, hidroxilas, hidroperóxidos. Mediante degradação severa foi evidenciada a formação de grupos anidrido.

Observou-se através da revisão bibliográfica que vários estudos estão sendo efetuados com o EVA, onde muitos deles enfocam a questão ambiental. Alguns estudos foram realizados utilizando-se a cana-de-açúcar (fibra e bagaço) em compósitos com EVA [112-114]. Segundo os pesquisadores, a utilização da fibra de cana-de-açúcar está associada ao fato de que esta é encontrada em grande quantidade no Brasil e apresenta forte resistência a mudanças climáticas e à ação biológica. Além disto, é utilizada como combustível na indústria de açúcar e apresenta boas propriedades em relação a outras fibras naturais. Assim, visando obter um maior emprego deste material de resíduo, estudos para preparar compósitos com polímeros termoplásticos estão em desenvolvimento.

Stael, Tavares e d'Almeida [114] estudaram o comportamento de impacto de compósitos de EVA com fibras de bagaço de cana-de-açúcar utilizando várias razões EVA/bagaço: 80/20, 60/40, 40/60 e 30/70 e pedaços de fibra com os seguintes comprimentos: $l < 3\text{mm}$, $3 < l < 5\text{mm}$ e $20 < l < 30\text{mm}$. Os resultados obtidos foram comparados com PP e PE carregados com bagaço e materiais comuns baseados em madeira. Os compósitos EVA/bagaço apresentaram menor desempenho que os compósitos PP ou PE/bagaço, entretanto, podem ser ajustados sob medida para ter o mesmo desempenho de chapas de madeira compensadas e aglomeradas. O compósito EVA/bagaço 60/40 w/w apresentou resistência ao impacto comparável à do HDPE. Assim, os pesquisadores concluíram que os problemas ambientais colocados hoje pelos resíduos de bagaço poderiam ser parcialmente reduzidos se novas aplicações de baixo custo pudessem ser consideradas para estes resíduos, como na substituição de produtos de madeira, por exemplo.

Também, em meio à questão ambiental discutida na introdução, vale ressaltar que estudos associados a rejeitos industriais poliméricos, em especial rejeitos de EVA, têm sido abordados, visando obter um novo uso para estes materiais e desta forma diminuir a quantidade de lixo sólido nas cidades [115, 116]. Entretanto, é necessário que a caracterização estrutural destes materiais

seja efetuada, pois os mesmos têm em sua composição aditivos, outros polímeros, etc, os quais são responsáveis por mudanças nas propriedades mecânicas e processamento. Tal fato foi ressaltado por Tavares e Mothé [115] que estudaram alguns rejeitos principalmente constituídos de EVA por RMN de ^1H e ^{13}C , alegando que uma grande quantidade de EVA é consumida em nosso país.

No presente trabalho, optou-se por utilizar um EVA com 28% de VA como se encontra detalhado no item 3.0. Este será utilizado no teor de 10% com o intuito de modificar as características mecânicas do PHB, especialmente as características de impacto, sem que este perca sua biodegradabilidade inerente.

2.5 Agentes nucleantes

Os polímeros cristalizam a partir do fundido se houver regularidade da estrutura molecular, se a temperatura de cristalização estiver entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão cristalina, se núcleos estiverem presentes para iniciar o processo e se a taxa de cristalização for suficientemente alta [117]. A cristalização de polímeros envolve basicamente duas etapas: nucleação e crescimento, sendo que o número e o tamanho dos esferulitos formados irão depender da velocidade de nucleação [118]. A fase de nucleação influencia de forma significativa o processo de cristalização, e conseqüentemente as propriedades dos polímeros obtidos [117, 118].

A nucleação pode ser homogênea ou heterogênea, sendo que estes processos irão influenciar no número e tamanho dos esferulitos formados. Na nucleação homogênea, o núcleo será formado a partir de uma agregação e orientação das moléculas no estado fundido havendo a formação e o desaparecimento desses aglomerados como conseqüência de flutuações na temperatura. Portanto, este é um processo termodinamicamente desfavorável

onde se necessita de grandes diminuições na temperatura para se atingir a energia de ativação necessária à formação do núcleo. Isto já não ocorre na nucleação heterogênea onde a presença de impurezas (resíduos catalíticos), cargas, pigmentos, o próprio molde, servirão como núcleos de cristalização, e desta forma irão reduzir a energia livre necessária à consolidação do núcleo e acelerar o processo de cristalização [118]. Portanto, os agentes nucleantes terão como função atuar como núcleos heterogêneos.

Os agentes nucleantes irão atuar de forma a aumentar o número de núcleos, aumentar a velocidade de cristalização, aumentar a temperatura de cristalização quando do resfriamento a partir do fundido, diminuir o tamanho médio dos cristais (esferulitos), e desta forma irão contribuir para alterar as propriedades dos materiais obtidos. Adicionando-se um agente nucleante, a densidade de nucleação aumenta, o tamanho do esferulito diminui e, portanto a taxa de cristalização será maior. Apesar da importância notória destes agentes, o mecanismo de atuação dos mesmos ainda não é totalmente entendido. Estes devem apresentar algumas características que o tornarão capazes de nucleação: devem ser molhados ou absorvidos pelos polímeros, ser insolúveis no polímero, ter ponto de fusão maior que o do polímero e ser dispersos de forma homogênea em partículas (que podem ser nanométricas) no fundido polimérico [117, 118].

Os nucleantes irão diminuir a energia livre de superfície dos núcleos e por isso diminuir a entalpia livre de formação de um núcleo com um tamanho crítico, induzindo a um aumento na taxa de nucleação. Estes agentes irão reduzir a energia de barreira em direção à nucleação. Portanto, do ponto de vista científico, o grande interesse no uso de nucleantes está nas propriedades que estes irão conferir aos polímeros. Entretanto, vale mencionar que além disto, também contribuem para a diminuição dos ciclos de injeção (maior temperatura de cristalização) e como uma consequência da solidificação mais rápida das peças injetadas, a orientação molecular obtida é em geral menor do que em produtos não nucleados, o que irá afetar o comportamento mecânico dos polímeros (de forma positiva ou negativa) [117, 118].

São utilizados em concentrações de até 0,5%, pois concentrações maiores do que isto, em geral, não provocam maiores efeitos na velocidade de nucleação. Podem ser classificados como [117, 118]:

- Aditivos inorgânicos: talco, sílica, caulim, entre outros;
- Compostos orgânicos: sais de ácidos mono e policarboxílicos e certos pigmentos;
- Polímeros: copolímeros etileno-éster acrílico, PET, nylon 6.6.

Em relação às características mecânicas, advindas da mudança de morfologia cristalina com o uso de nucleantes, irá se observar um material com maior dureza, módulo elástico, resistência à tração, tensão no escoamento em comparação com o material não nucleado. O tamanho médio menor dos esferulitos, resultante do uso de agentes nucleantes, induzirá a propriedades ópticas melhoradas (transparência ou translucidez). Para materiais com o mesmo grau de cristalinidade, esta diminuição no tamanho dos esferulitos resultará em um material com maior alongação, maior resistência ao impacto e maior resistência tênsil, resultado de uma distribuição de tensão mais uniforme na peça mediante tensão mecânica [117, 118]. Os agentes nucleantes são incorporados como pó ou misturas de pós, como suspensões ou soluções ou na forma de masterbatch [117].

O PHB é um material produzido por fermentação bacteriana, estereorregular, com ausência de heterogeneidades que atuam como eficientes agentes nucleantes para este polímero, exibindo, portanto, uma baixa densidade de nucleação. Em decorrência desta situação, a cristalização mediante o resfriamento rápido em um molde produz um material com esferulitos grandes, e com o tempo de armazenamento um processo de cristalização secundária ocorrerá induzindo à fragilização do polímero. Assim, a adição de um agente nucleante mostra-se de fundamental importância permitindo que o material se cristalize em uma temperatura maior, com uma estrutura cristalina mais refinada (maior número de esferulitos e esferulitos menores), apresentando assim propriedades mecânicas melhoradas [32]. Os agentes nucleantes também irão ajudar a manter a forma e o tamanho de

produtos de PHB e PHBV, pois estes reduzem grandemente a cristalização secundária destes polímeros, conforme enfatizado por Kai, He e Inoue [30].

Neste trabalho os nucleantes foram incorporados ao PHB como masterbatches, e para tal foi também utilizado um agente dispersante (cera microcristalina). Os agentes dispersantes devem apresentar como requisitos: partículas de menor tamanho possível, pouca ou nenhuma influência sobre as propriedades mecânicas do produto final, ausência de migração, boa compatibilidade com o polímero, boas propriedades de umectação, elevada estabilidade térmica e de coloração, estabilização durável da dispersão, propriedades reológicas estáveis e adequadas [119].

Foi utilizado como nucleante o Nitreto de Boro (BN) e um novo nucleante desenvolvido pela Milliken, o HPN (Hyperform HPN-68L). O HPN é um nucleante desenvolvido para o polipropileno e apresenta estrutura ortorrômbica, como o PHB e o EVA. O Nitreto de Boro, agente nucleante comercial, foi selecionado para este trabalho, pois mostra-se como um agente nucleante eficiente para os polímeros biodegradáveis, em especial para o PHB, como será ilustrado no item 2.6.3. O Nitreto de Boro foi utilizado no teor de 1%, pois este é teor utilizado na maioria dos trabalhos científicos e também é o teor sugerido em uma patente da Monsanto (1phr – 1 parte por 100 partes de resina) [120]. O HPN foi utilizado no teor de 0,35%. Para este nucleante, ainda não há estudos científicos. Entretanto, pode-se perceber a partir de dados da Milliken que a faixa estabelecida para nucleantes já conhecidos é de 1800 a 3500 ppm [121]. No presente trabalho optou-se por utilizar o maior valor. Em relação ao teor de cera (dispersante) no artigo de Hess e Herrmann [119] o teor de cera indicado para os masterbatches poliolefínicos encontra-se na faixa de 10% a 40%. Entretanto, neste trabalho, os masters foram feitos a 10% e, portanto, optou-se por utilizar 2,5% de cera.

2.6 Composições poliméricas

2.6.1 PHB/tenacificadores

Como já mencionado, apesar do grande número de pesquisas na área de polímeros biodegradáveis, as pesquisas associadas à mistura de outros polímeros com PHB para melhorar sua fragilidade inerente são muito limitadas. Entretanto, alguns estudos visando melhorar a fragilidade deste polímero foram encontrados na literatura e serão ilustrados na seqüência, de maneira breve.

Cimmino et al. [24, 122] estudaram blendas P(3HB)/PMMA atático e verificaram que de uma maneira geral a adição de um segundo componente polimérico ao PHB aumenta a sua ductilidade. Avella et al. [24, 123] também tentaram melhorar as propriedades do PHB através da mistura reativa do P(3HB) com PMMA via polimerização em suspensão aquosa do monômero acrílico sobre o P(3HB). Ceccorulli, Scandola e Adamus [124] avaliaram o efeito compatibilizante de um copolímero grafitizado em blendas de PHB bacteriano/PMMA. Blendas de PHB isotático e PMMA são parcialmente miscíveis. Copolímeros contendo cadeias de PHB atático grafitizadas sobre a cadeia principal de PMMA foram utilizados para compatibilizar as blendas PHB/PMMA. Os pesquisadores utilizaram copolímeros P(MMA-g-HB) com diferentes densidades de graftização e mesmo comprimento da cadeia grafitizada. Dois tipos de copolímeros foram analisados: P(MMA-g-48% HB) e P(MMA-g-67% HB). O copolímero com maior densidade de graftização, contendo 67% de unidades de hidroxibutirato atático, apresentou um efeito benéfico nas propriedades mecânicas das blendas PHB/PMMA. As blendas que exibiram melhora nas propriedades de tração mediante a adição de 5% de P(MMA-g-67% HB) foram aquelas com faixa de composição intermediária ($30\% \leq \text{PHB} \leq 50\%$). Estas exibiram um notável aumento na ductilidade (de 3% para a blenda PHB/PMMA 50/50 para $\approx 72\%$ para a blenda 50/50/5; de $\approx 16\%$ para a blenda PHB/PMMA 30/70 para $\approx 34\%$ para a blenda 30/70/5. Segundo os estudiosos, o principal efeito da adição do copolímero é a inibição da

cristalização do PHB. Nenhum efeito compatibilizante foi observado em blendas PHB/PMMA com teores de PHB maiores que 50% com várias quantidades do copolímero P(MMA-g-HB). Nestas blendas, o copolímero graftizado não foi capaz de evitar a cristalização do PHB, e as blendas ternárias PHB/PMMA/P(MMA-g-HB) permaneceram cristalinas e frágeis.

Este trabalho mostrou-se muito interessante, visto que não se trata de uma compatibilização clássica, pois: os componentes da blenda não são totalmente imiscíveis, exibindo uma miscibilidade limitada do PHB no PMMA para um teor de PHB de até 20%; os constituintes dos copolímeros graftizados são miscíveis; o copolímero interage com os componentes da blenda de um modo que induz à inibição da cristalização do PHB.

Em um outro trabalho [125], Saad e Seliger observaram que filmes de poli(éster-uretanos) baseadas em PHB apresentaram boas propriedades mecânicas e térmicas. Neste estudo foram avaliadas 2 séries de copolímeros em bloco de poli(éster-uretano). PHB-diol foi utilizado como segmento rígido e PBA-diol (poli(butileno glicol adipato) – diol) ou PDEGA-diol (poli(dietileno glicol adipato) – diol) como segmentos flexíveis. As propriedades mecânicas em tração, no ensaio efetuado com filmes a 10mm/min, indicaram que a resistência à tração e alongação na ruptura dos poli(éster uretanos) derivados de PHB e PBA são maiores que aquelas preparadas a partir de PHB e PDEGA. O sistema PBA/PHB com 50% de PHB exibiu um valor de deformação na ruptura correspondente a 490% e o sistema com 10% de PHB mostrou um valor de deformação na ruptura correspondente a 822%. Em relação à biodegradação em um meio de cultura, os pesquisadores verificaram que as taxas de biodegradação dos copolímeros aumentaram com o aumento no teor de PHB. Amostras de poli(éster uretanos) contendo aproximadamente 50% de PHB apresentaram comportamento de biodegradação similar ao exibido pelo PHB bacteriano para um tempo de incubação comparável.

O trabalho realizado por Abbate e colaboradores [14, 24] mostra-se muito interessante, pois um dos modificadores utilizados foi o EVA com 30% de VA, similar ao que será utilizado neste trabalho (EVA com 28% de VA). Investigaram a morfologia, o comportamento de tração (velocidade do ensaio:

2mm/min) e de fratura (ensaios de alta velocidade) de blendas baseadas em PHB utilizando como segundo componente diferentes tipos de borrachas: EPR (borracha de etileno-propileno), EPR graftizado com anidrido succínico (EPR-g-SA), EPR graftizado com dibutilmaleato (EPR-g-DBM), EVA e copolímero (etileno álcool vinílico) (EVAL). As blendas foram preparadas por fusão em um Reômetro de Torque Brabender com um teor de 20% em massa do modificador. Na Tabela 2.1 pode-se visualizar alguns resultados obtidos.

Tabela 2.1 Módulo (E), tensão na ruptura (σ_R) e deformação na ruptura (ε_R) para o P(3HB) homopolímero e para blendas P(3HB)/borracha.

Amostra	$E \times 10^{-3}$ (kg cm ⁻²)	σ_R (kg cm ⁻²)	ε_R (%)
P(3HB)	2.1	290	1.3
P(3HB)/EPR	1.5	170	2.0
P(3HB)/EVA	1.6	175	2.0
P(3HB)/EVAL	1.7	185	3.0
P(3HB)/EPR-g-DBM	1.6	175	4.0
P(3HB)/EPR-g-SA	1.6	180	6.5

A adição da borracha melhorou a tenacidade a fratura do P(3HB), sendo que uma melhora na tenacidade mais significativa foi obtida quando uma borracha modificada trocou o EPR e o EVA. Para as blendas com EPR e EVA modificados, a melhora nas propriedades de tração, tais como alongação na ruptura e tenacidade à fratura das respectivas blendas, pôde ser atribuída a uma diminuição no tamanho de partícula da fase dispersa e uma adesão melhorada à matriz polimérica. A blenda P(3HB)/EPR-g-SA se destacou. Isto, pois durante o processo de mistura parte do EPR-g-SA envolveu-se na formação de uma certa quantia de copolímero graftizado do tipo (EPR-g-SA)-g-PHB através de uma reação na qual os grupos funcionais anidrido do EPR-g-SA reagiram com os grupos funcionais éster do PHB. Entretanto, os pesquisadores concluíram que para a obtenção de uma blenda de P(3HB) modificada com borracha com propriedades de impacto muito altas, formulações mais complexas e novos métodos precisam ser investigados, pois

mesmo a deformação na ruptura da blenda P(3HB)/EPR-g-SA sendo a mais alta, esta não se mostra tão alta de forma a fornecer uma blenda como um material tecnológico de alto impacto.

Em um outro trabalho, Kumagai e Doi [24, 126] investigaram a influência do uso de um compatibilizante sobre as propriedades físicas, miscibilidade e biodegradabilidade de blendas PHB/PEG. Sintetizaram um copolímero em bloco de P[(R,S)-3-HB] atático e PEG através de polimerização por abertura de anel de β -BL na presença de um macroiniciador (PEG/ZnEt₂/H₂O). O filme de PHB tornou-se flexível e tenaz por meio da mistura com o copolímero em bloco. Os dados das propriedades mecânicas encontram-se na Tabela 2.2, onde se pode visualizar que a deformação na ruptura aumentou notavelmente conforme a fração do copolímero em bloco aumentou de 0 a 50%.

Tabela 2.2 Propriedades mecânicas de filmes da blenda P(3HB)/ P[(R,S)-3HB-b-EG].

Amostra	Composição da blenda	Módulo de Young (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Elongação na ruptura (%)
P(3HB)/cop	100/0	1560	38	5
	76/24	360	26	20
	50/50	100	11	90
	25/75	20	2	30

Cop: P[(R,S)-3HB-b-EG]

Em um outro estudo, visando tenacificar o PHB, foi utilizado o poli(cis-1,4-isopreno) - PIP. Yoon e colaboradores [127] estudaram o comportamento térmico, químico e mecânico de blendas PHB/PIP preparadas por solução. Visando melhorar a compatibilidade destas blendas incompatíveis, o poli(acetato de vinila) que é compatível com PHB foi grafitizado no PIP. O teor de acetato de vinila grafitizado foi de 18,4% como evidenciado por RMN.

As blendas PHB/PIP mostraram-se imiscíveis apresentando dois valores de T_g distintos (5°C e -60°C para o PHB e PIP, respectivamente). Para as blendas PHB/PIP-g-PVAc conforme o teor do copolímero foi aumentado a T_g

da fase rica em PHB aproximou-se da T_g do PVA_c (cerca de 20°C), variando de $5,3$ a $9,5^\circ\text{C}$ de acordo com a composição da blenda enquanto a T_g da fase rica em PIP permaneceu constante ($\sim -60^\circ\text{C}$). Portanto, tem-se que para as blendas PHB/PIP-g-PVAc o PVA_c do copolímero graftizado foi misturado dentro dos domínios de PHB. Em relação às propriedades mecânicas de tração (velocidade do ensaio: 5 mm/min) e impacto, as blendas PHB/PIP-g-PVAc mostraram características superiores às apresentadas pelas respectivas blendas sem o copolímero como consequência da compatibilidade melhorada. Para a blenda PHB/PIP com 10% de PIP a deformação na ruptura foi correspondente a 4,4% enquanto que para a mesma blenda, mas com o copolímero, este valor aumentou para 12,5%. É válido ressaltar que a blenda com 20% de PIP apresentou um valor de deformação na ruptura inferior à blenda com 10% de PIP (1,4%) e mediante a adição do copolímero este valor passou para 12,7%.

Um outro estudo foi feito para blendas P(3HB)/PBLG (poli(γ -benzil glutamato) [24, 128], onde as propriedades mecânicas variaram consideravelmente com a composição. A blenda P(3HB)/PBLG (20/80), onde o PHB foi o componente minoritário, mostrou uma certa melhora nas propriedades mecânicas em relação aos componentes puros. O propionato de celulose foi um outro material utilizado a fim de se melhorar a ductilidade do PHB [24, 129].

Hiki, Miyamoto e Kimura [130], em seu trabalho, utilizando-se da copolimerização obtiveram um material totalmente biodegradável, o qual foi estimado como um potencial elastômero termoplástico biodegradável: o copolímero em bloco de poli(l-lactato)-poli(3-[R,S]-hidroxibutirato)-poli(l-lactato). Através da copolimerização, as propriedades físicas do [R,S]-PHB elastomérico puderam ser melhoradas pela introdução de PLLA como segmento cristalino duro.

Kunze et al. [131] estudaram blendas de PHB isotático semi-cristalino com PHB atático amorfo preparadas por "solution-casting" usando 30%, 50% e 70% de PHB atático. Estas blendas foram estudadas para aplicação médica. As propriedades mecânicas das blendas incluindo o módulo elástico e a

elongação na ruptura foram fortemente afetadas pela composição das mesmas. O módulo elástico diminuiu com o aumento da fração de PHB atático na blenda: de 3350MPa no caso do PHB para 170MPa na blenda PHB/PHB atático (30/70). Em contraste, a elongação na ruptura aumentou de 2% no PHB puro para 50% no caso da blenda com 70% de PHB atático. A degradação *in-vitro* também foi alterada em função da composição. A massa molar de PHB/PHB atático (30/70) foi reduzida 5% após 2 anos de armazenagem em solução com fosfato comparado a 35% para o PHB puro armazenado em condições idênticas.

Em um outro estudo [132], a compatibilidade de blendas PHB/PVAL (poli(álcool vinílico)) foi estudada por RMN C-13. Através das medidas efetuadas foi demonstrado que tanto a compatibilidade, como o tamanho do domínio, dependem da composição da blenda. A blenda PVAL/PHB é compatível somente quando contém uma grande quantidade de PVAL. Os tamanhos de domínio da blenda compatível são menores que 200Å. A compatibilidade nestas blendas foi atribuída às interações (ligações de hidrogênio) na fase amorfa.

Todos estes estudos em conjunto refletem a dificuldade em melhorar as características mecânicas do PHB e, além disto, evidenciam que a obtenção de blendas baseadas em PHB com características mecânicas melhoradas é possível mediante a formulação de sistemas mais complexos. Assim, o grande desafio para os cientistas, encontra-se em viabilizar o uso deste e outros polímeros biodegradáveis de forma a otimizar suas propriedades e diminuir o seu custo.

2.6.2 Blendas PHB/EVA

Além da blenda PHB/EVA estudada por Abbate e colaboradores [14], alguns outros estudos foram encontrados na literatura. Entretanto, todos os que

serão mencionados a seguir utilizaram EVAs com altos teores de VA (EVA elastomérico), diferente do que foi efetuado no presente estudo. É válido ressaltar, que nos trabalhos referentes às blendas PHB/EVA, os pesquisadores deram ênfase ao comportamento de miscibilidade e biodegradação das blendas e não ao comportamento mecânico das mesmas.

Yoon, Oh e Kim [133], estudando blendas PHB/EVA mostraram que a miscibilidade destas, depende do teor de VA (acetato de vinila). Estudaram 2 blendas PHB/EVA obtidas por solução, para diversas composições, sendo que em uma delas foi utilizado um EVA com 70% de VA e na outra um EVA com 85% de VA. Através das técnicas utilizadas para o estudo, observaram que a blenda PHB/EVA70 mostrou-se imiscível a temperatura ambiente assim como no estado fundido por toda a faixa de composição estudada (T_g , T_m e a taxa de crescimento dos esferulitos mostraram-se independentes da composição). Já a blenda PHB/EVA85 mostrou-se miscível.

Em um estudo complementar [134], Kim et al. dedicaram-se ao estudo da biodegradabilidade de blendas PHB/EVA e PHB/PEO, ambas obtidas por solução. Como no estudo anterior utilizaram EVAs com 70% e 85% de VA. O comportamento de biodegradação foi avaliado através do teste de Sturm modificado. Perceberam que a biodegradabilidade da blenda PHB/EVA85 diminuiu rapidamente com o aumento no teor de EVA85, ao passo que a biodegradabilidade das blendas PHB/EVA70 diminuiu lentamente com o aumento no teor de EVA70. Esta diferença no comportamento de degradação destas blendas foi atribuído à diferença na miscibilidade das mesmas. Já a blenda PHB/PEO miscível apresentou uma mudança na biodegradação lenta com o aumento no teor de PEO em relação à blenda PHB/EVA85. Tal fato foi atribuído ao aumento da área de superfície da blenda PHB/PEO devido a dissolução das moléculas de PEO e também ao aumento da hidrofiliicidade gerada pela presença do PEO. Este fato também ilustra a complexidade do fenômeno de biodegradação.

Yoon et al. [109] também utilizaram EVAs com 70% e 85% VA, mas para estudar as propriedades térmicas e mecânicas de blendas (Poli(ácido láctico))/(etileno-co-acetato de vinila) - PLLA/EVA. Estas blendas exibiram um

comportamento de miscibilidade similar ao encontrado para as blendas PHB/EVA no estudo realizado por Yoon, Oh e Kim [133]. Ressaltaram que o fato de o EVA85 ser miscível tanto com o PHB como com o PLLA cujas hidrofiliidades são totalmente diferentes pode ser resultado do alto teor de VA no EVA85. Isto, pois em geral a janela de miscibilidade de pares de polímeros miscíveis é estreita [109].

Gassner e Owen [135] estudaram blendas de PHBV (15% de HV) e EVA (28% de VA) a várias composições. Adicionaram às composições 1% de Nitreto de Boro como agente nucleante e triacetato de glicerina como plastificante. Este estudo, apesar de efetuado com o PHBV, mostra-se como uma referência importante, pois foi realizado utilizando-se de condições semelhantes às que foram empregadas no presente trabalho (EVA com 28% de VA, agente nucleante BN presente em 1%). Observaram que as blendas mostraram-se imiscíveis através dos dados de DSC e DMTA. Em termos de degradação, somente o BIOPOL (PHBV) degradou. Assim, segundo os pesquisadores as blendas PHBV/EVA devem ser consideradas como biodesintegráveis e não biodegradáveis. Características como módulo dinâmico e resistência à tração foram fortemente afetadas pela composição da blenda. Segundo este estudo, amostras contendo mais que ~70% de BIOPOL foram duras e relativamente frágeis, este comportamento sendo dominado pelo BIOPOL. Entretanto, abaixo de ~70% de BIOPOL, o comportamento foi dominado pelo componente EVA flexível, o qual parece formar uma matriz contínua onde os domínios de BIOPOL encontram-se embebidos [135].

Os trabalhos encontrados na literatura para blendas PHB/EVA foram bastante superficiais, enfatizando apenas aspectos de miscibilidade e biodegradação das respectivas blendas. No presente trabalho, efetuou-se um estudo mais profundo associado às blendas PHB/EVA sem e com compatibilizante. Isto, pois acredita-se que mediante condições otimizadas a blenda PHB/EVA possa apresentar características de desempenho mecânico superiores ao PHB homopolímero. Foi utilizado um EVA com 28% de VA, em um teor de 10% e através da utilização de um perfil de rosca adequado buscou-se obter uma dispersão ótima do EVA na matriz de PHB, melhorando

as características de impacto do mesmo. Isto foi efetuado na tentativa de viabilizar a utilização do PHB, de forma a melhorar suas características mecânicas e térmicas (de processamento) e também reduzir o seu custo, mesmo já sabendo que não serão obtidas blendas que poderão atuar como um material tecnológico de alto impacto. Além disto, o efeito da incorporação de EVA sobre a biodegradação do PHB também foi avaliado para as blendas PHB/EVA e PHB/EVA/nucleantes.

2.6.3 PHB/Nucleante

No item 2.5 ressaltou-se a importância da utilização de agentes nucleantes para o PHB. A cristalização deste polímero utilizando-se de agentes nucleantes tem sido estudada por vários pesquisadores [30-32, 136-138]. Estes diversos estudos foram feitos utilizando-se de Nitreto de Boro [30-32], talco [30], lignina [136], α -ciclodextrina [137] (produto natural ambientalmente amigável), sacarina e ftalamida [31, 32], compostos contendo nitrogênio [138], entre outros.

Kai, He e Inoue [30], estudaram o comportamento de nucleação do PHB e PHBV utilizando-se de dois agentes nucleantes: o talco e o nitreto de boro. O BN foi utilizado no teor de 1% em massa. Constataram que o nitreto de boro atuou como um substrato heterogêneo, iniciando a nucleação na cristalização do PHB e PHBV. O talco por sua vez, não atuou como um substrato heterogêneo. Este irá se dissolver no PHB ou PHBV fundido e reagir com as cadeias do PHB e PHBV fundidas. Esta reação pode ocorrer com o PHB como um processo de transesterificação, devido a existência de interações mais fortes entre os grupos hidroxilas do talco e os grupos carbonilas das moléculas de PHB e PHBV através de ligações de hidrogênio. O produto desta reação (entre o PHB e o talco) pode ser capaz de atuar como um agente nucleante. Além da diferença no mecanismo de atuação entre o talco e o BN, foi também

ressaltado no trabalho que o BN apresenta uma atividade nucleante maior que a do talco para o PHB.

No estudo efetuado por Withey e Hay [32] verificou-se a influência da adição de agentes nucleantes como sacarina e ftalamida em PHB comparando os resultados obtidos com a utilização do agente nucleante comercial Nitreto de Boro. Verificaram que a sacarina e ftalamida mostraram-se menos efetivos como agentes nucleantes. Enquanto o PHB com 1% de nitreto de boro apresentou um grande número de núcleos e foram produzidos esferulitos muito pequenos, o PHB com sacarina e ftalamida apresentou esferulitos com um tamanho similar ao apresentado pelo PHB na ausência de agentes nucleantes.

Dada a importância do BN como nucleante, este foi utilizado no presente trabalho no teor de 1% em massa, para o PHB homopolímero e nas blendas PHB/EVA, a fim de verificar a influência do nucleante para o homopolímero e a influência conjunta do EVA e do nucleante sobre as características do PHB. Mediante os vários nucleantes utilizados com PHB o BN mostra-se mais efetivo. Além disto, foi utilizado o HPN, nucleante de “alto desempenho” que apresenta estrutura ortorrômbica (mesma estrutura apresentada pelo PHB e pelo EVA). Este nucleante mostra-se como uma inovação e nenhum estudo utilizando o mesmo com polímeros biodegradáveis foi ainda relatado na literatura.

3.0 EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

Para este trabalho foram utilizados: o Poli(hidroxibutirato) - PHB, o Copolímero (etileno-co-acetato de vinila) - EVA, o agente nucleante Nitreto de Boro – BN, o agente nucleante de alto desempenho – HPN (Hyperform HPN-68 L) e a cera microcristalina de Polietileno (PE – AC6A Honey Well), para auxiliar na dispersão do nucleante, visto que estes foram incorporados ao homopolímero e à blenda como masterbatches. Além destes materiais, o copolímero Elvaloy PTW também foi utilizado como compatibilizante para a blenda PHB/EVA em estudo complementar.

O PHB, Lote 100 (FE-100), foi fabricado pela PHB Industrial S.A., à partir da fermentação da sacarose (obtida a partir da cana-de-açúcar), por bactérias do tipo “Alcaligenes Eutrophus”. Na Tabela 3.1 são mostradas algumas propriedades do PHB.

Tabela 3.1 Propriedades gerais referentes ao PHB.

Propriedades	PHB	Norma ASTM
Densidade	1,23	D792
Índice de Fluidez (g/10min), (190°C/2,16Kg)	15,0	D1238
Resistência à Tração no Escoamento (MPa)	28,0	D638
Deformação na Ruptura (%)	2,0	D638
Módulo de Elasticidade (GPa)	2,8	D638
Resistência ao Impacto Izod com entalhe (J/m)	24,0	D256

O EVA foi fornecido pela Polietilenos União. Efetuou-se um estudo prévio de blends PHB/EVA, baseado em processabilidade e características

mecânicas, utilizando-se de 2 tipos de EVA: EVA UE 2015/32 e EVA UE 2824/32. As especificações destes EVAs, obtidas através do fornecedor, encontram-se na Tabela 3.2. A idéia inicial na utilização do EVA 2015 estava relacionada ao fato de que este, por apresentar um índice de fluidez elevado, poderia atuar como um auxiliar de processamento, aumentando a janela de processabilidade do PHB. Como será discutido ao longo de trabalho, optou-se por utilizar o EVA com 28% de VA.

Tabela 3.2 Características do EVA UE 2015/32 e EVA UE 2824/32.

Propriedades	UE 2015/32	UE 2824/32
Índice de Fluidez (g/10min), (190°C/2,16Kg)	150,0	24,0
Densidade (g/cm ³)	0,937	0,947
Teor de acetato de vinila (%)	20,0	28,0
Temperatura de fusão (°C)	84	71
Temperatura de amolecimento Vicat (°C)	46	37
Resistência à Tração na Ruptura (MPa)**	5	10
Alongamento na Ruptura (%)**	780	830

** Valores obtidos para corpos de prova (placas) moldados por compressão de acordo com a norma ASTM D-4703.

O BN CC6058 foi adquirido através da Lipo do Brasil. Apresenta uma estrutura cristalina gráfica hexagonal plana. Na Tabela 3.3 pode-se visualizar as principais características deste material.

Tabela 3.3 Características do Nitreto de Boro (BN).

Cristal	Hexagonal
Cor	Branco
Odor	Nenhum
Tamanho de partícula média (μm)	11
B + N (%)	>99
O ₂ (%)	0.3
Ca (%)	<0.04
C (%)	0.02
Si (%)	<0.005
As (ppm)	<1
Pb (ppm)	<1
Hg (ppm)	<1
Boratos Solúveis (%)	<0.03
Área Superficial (m^2/g)	2-8
Densidade Aparente (g/cm^3)	0.5

O HPN foi fornecido pela Milliken Company e as suas características encontram-se na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Características do HPN.

Forma Física	Pó
Cor	Branco
Odor	Inodoro
Solubilidade na água	Leve
Densidade aparente	0,278

A cera foi cedida pela Daicolor do Brasil, sendo um produto utilizado na fabricação industrial de masterbatches.

O copolímero Elvaloy PTW foi fornecido pela DuPont. Este material contém grupos epóxi funcionalizados que são bons tenacificadores para poliésteres. Constitui-se em um terpolímero de etileno, butilacrilato e

glicidilmetacrilato. Na Figura 3.1 tem-se a estrutura química do Elvaloy PTW e na Tabela 3.5 encontram-se as propriedades típicas deste material de acordo com os dados obtidos a partir do fabricante. A intenção foi utilizar o Elvaloy PTW como compatibilizante entre o PHB e o EVA.

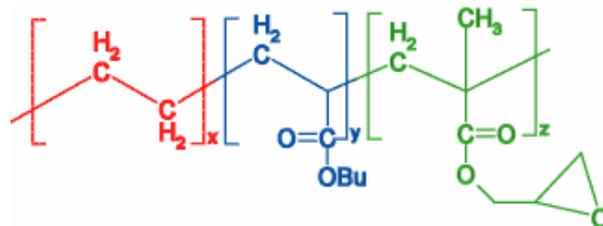


Figura 3.1 Estrutura química do copolímero (Elvaloy PTW) utilizado como compatibilizante.

Tabela 3.5 Propriedades físicas do Elvaloy PTW.

Propriedades	Valores
Índice de Fluidez (g/10min)	12
Resistência à Tração (MPa)	5,2
Alongamento (%)	950
Ponto de Fusão (°C)	72
Ponto de congelamento (°C)	50
Temperatura de transição vítrea (°C) (Tg, 1Hz, Tan δ)	-55
Temperatura de transição vítrea (°C) (Tg, 1Hz, Módulo de perda)	-64

Também foi utilizado um composto orgânico umidificado para o estudo da biodegradação dos sistemas desenvolvidos. Este composto à base de esterco de aves e materiais orgânicos de origem vegetal foi fornecido pela Provaso, sendo rico em ácidos úmicos e microrganismos ativos. Na Tabela 3.6 pode-se visualizar as características do mesmo. Os corpos de prova foram enterrados neste composto, como será explicado mais detalhadamente no item 3.2.

Tabela 3.6 Características do composto orgânico humidificado.

Matéria Orgânica Mínima	40%
Relação C/N máxima	18/1
Nitrogênio mínimo	1,0%
Umidade máxima	40%
pH mínimo	6

3.2 Métodos

3.2.1 Processamento do PHB, dos materbatches e das blendas do estudo preliminar

O PHB foi fornecido em pó sendo posteriormente peletizado na extrusora dupla rosca co-rotacional, Imacom (modelo DRC 30:40 IF) com diâmetro (D) de 30mm e razão L/D correspondente a 40. Previamente ao processo de extrusão, o material foi adequadamente seco em estufa com circulação de ar. As condições utilizadas para a peletização do PHB encontram-se na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 Condições de processo para a peletização do PHB.

Temperatura 1 (°C)	110 118 140 150 165 144 145 141 140 140 162 50
Temperatura 2 (°C)	108 119 117 150 165 145 145 146 142 137 162 57
RPM (Extrusora)	181
RPM (Dosador)	10,27
Torque (%)	35

Temperatura 1: temperatura estabelecida; Temperatura 2: temperatura real.

O processamento das blendas PHB/EVA (90/10) do estudo preliminar (associado à definição do tipo de EVA a ser utilizado), foi efetuado na mesma

extrusora utilizada para a peletização do PHB (Imacom). Na Tabela 3.8 tem-se as condições de processamento das blendas PHB/EVA (estudo preliminar).

Tabela 3.8 Condições de processamento (extrusora Imacom) das blendas PHB/EVA 90/10 - estudo preliminar.

Temperatura 1 (°C)	108 148 160 180 179 172 175 160 165 166 171 49 ^(a) 110 150 180 180 180 170 170 160 163 164 170 50 ^(b)
Temperatura 2 (°C)	110 150 180 180 180 170 175 163 165 165 170 50 ^(a) 107 147 152 177 178 167 169 160 164 164 170 50 ^(b)
RPM (Extrusora)	173 ^(a) - 172 ^(b)
RPM (Dosador)	3,13 ^(a) - 3,08 ^(b)
Torque (%)	24 ^(a) - 25 ^(b)

Temperatura 1: temperatura estabelecida; Temperatura 2: temperatura real; ^(a) blenda PHB/EVA com EVA UE 2015/32; ^(b) blenda PHB/EVA com EVA UE 2824/32.

Para a obtenção dos masterbatches utilizou-se da extrusora de bancada dupla rosca da B&P Process Equipment and Systems do tipo MP-19TC 25:1. Os masterbatches foram preparados visando uma melhor incorporação dos agentes nucleantes no PHB e nas blendas PHB/EVA. Como já mencionado, o teor de Nitreto de Boro utilizado foi de 1% conforme referência 120 (Patente da Monsanto) e o teor de HPN de 0,35% de acordo com alguns dados da Milliken para nucleantes já conhecidos [121]. Os masterbatches foram preparados a 10% e com 2,5% de cera. As condições utilizadas para o processamento dos mesmos encontram-se na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 Condições utilizadas para o processamento dos masterbatches: ^(a) com BN e ^(b) HPN.

Condições	Valores
Perfil de temperatura estabelecido (°C)	125, 142, 148, 152, 155 ^(a,b)
Perfil de temperatura real (°C)	125, 142, 148, 152, 156 ^(a,b)
Vazão no funil de alimentação (kg/h)	3,0 ^(a) - 1,7 ^(b)
Velocidade da rosca (rpm)	150 ^(a) - 140 ^(b)
Temperatura do fundido (°C)	171 ^(a,b)
Torque (%)	75 a 80 ^(a,b)

3.2.2 Processamento dos sistemas desenvolvidos (PHB/EVA, PHB/BN, PHB/HPN, PHB/EVA/BN e PHB/EVA/HPN).

Visto que na extrusora Imacon, a alteração do perfil de rosca não é possível, o processamento dos vários sistemas foi efetuado na extrusora dupla rosca modular, interpenetrante, co-rotacional Werner-Pfleiderer ZSK30 (D: 30mm e L/D: 35). Utilizou-se um perfil de rosca de alta dispersão e média distribuição (médio cisalhamento) visando maximizar a dispersão do EVA, e dos agentes nucleantes no PHB e na blenda. Este perfil de rosca pode ser visualizado no Apêndice A. Na blenda, o EVA foi incorporado no teor de 10%. Nas Tabelas 3.10 a 3.14 pode-se visualizar as condições de extrusão para estes sistemas.

Tabela 3.10 Condições de extrusão da blenda PHB/EVA (90/10).

Temperatura estabelecida (°C)	154, 169, 157, 155, 155, 154
Temperatura real (°C)	154, 169, 157, 155, 155, 153
Torque (%)	43 – 49
Velocidade da rosca (rpm)	150
Temperatura do fundido (°C)	153
Vazão (kg/h)	5

Tabela 3.11 Condições de extrusão do sistema PHB/BN.

Temperatura estabelecida (°C)	144, 157, 146, 142, 142, 140
Temperatura real (°C)	143, 156, 143, 142, 140, 139
Torque (%)	53 – 60
Velocidade da rosca (rpm)	150
Temperatura do fundido (°C)	138
Vazão (kg/h)	5

O processamento do sistema PHB/BN mostrou-se muito ruim. O material não cristalizou mediante o resfriamento com água ao longo do comprimento da banheira e conseqüentemente não era cortado pelo picotador. Portanto, o processo não apresentou uma produtividade muito satisfatória.

Tabela 3.12 Condições de extrusão do sistema PHB/HPN.

Temperatura estabelecida (°C)	143, 156, 145, 143, 143, 140
Temperatura real (°C)	142, 155, 144, 143, 143, 140
Torque (%)	49 – 56
Velocidade da rosca (rpm)	152
Temperatura do fundido (°C)	141
Vazão (kg/h)	5

Para o sistema PHB/HPN, o processamento mostrou-se bem melhor que o anterior. Pensou-se inicialmente que tal fato estivesse associado à maior eficiência do HPN como um agente nucleante para o PHB. O material chegava

ao picotador já adequadamente enrijecido de forma a ser cortado instantaneamente. Entretanto, como será demonstrado no item 4.2, pôde-se perceber que o HPN não atuou como nucleante para o PHB. Assim, a melhor processabilidade deste sistema pode ser atribuída à atuação do HPN como auxiliar de processamento.

Tabela 3.13 Condições de extrusão do sistema PHB/EVA/BN.

Temperatura estabelecida (°C)	154, 168, 156, 154, 154, 154
Temperatura real (°C)	154, 168, 151, 154, 154, 154
Torque (%)	42 – 47
Velocidade da rosca (rpm)	152
Temperatura do fundido (°C)	152
Vazão (kg/h)	5

O sistema PHB/EVA/BN exibiu melhor processabilidade em relação ao sistema PHB/BN visto que o material cristalizou ao longo da banheira. Este fato pode estar relacionado à presença do EVA. Entretanto, é válido mencionar que a processabilidade da blenda com HPN foi ainda melhor.

Tabela 3.14 Condições de extrusão do sistema PHB/EVA/HPN.

Temperatura estabelecida (°C)	154, 168, 156, 154, 154, 154
Temperatura real (°C)	154, 169, 154, 156, 155, 155
Torque (%)	41 – 49
Velocidade da rosca (rpm)	152
Temperatura do fundido (°C)	153
Vazão (kg/h)	5

Este sistema, como já comentado, apresentou processabilidade muito boa.

Mediante os resultados de propriedades mecânicas obtidos para a blenda PHB/EVA, optou-se por efetuar um estudo de caráter complementar utilizando-se de um agente compatibilizante (Elvaloy PTW) no teor de 5%, e

mantendo a relação PHB/EVA em 90/10. As condições de extrusão para este sistema podem ser visualizadas na Tabela 3.15.

Tabela 3.15 Condições de extrusão da blenda PHB/EVA/Elvaloy PTW.

Temperatura estabelecida (°C)	145, 164, 152, 148, 148, 145
Temperatura real (°C)	146, 166, 153, 152, 149, 145
Torque (%)	53 – 61
Velocidade da rosca (rpm)	150
Temperatura do fundido (°C)	147
Vazão (kg/h)	5

3.2.3 Injeção dos sistemas em estudo

A injeção dos materiais extrudados foi realizada após a secagem dos mesmos em estufa com circulação de ar a 60°C. Utilizou-se a injetora Arburg All Rounder, modelo 270V 300-120, com um molde para a injeção de corpos de prova de tração e impacto Izod segundo as normas ASTM D-638 [139] e D-256 [140].

Nas Tabelas 3.16 e 3.17 pode-se observar as condições de injeção dos sistemas em estudo.

Tabela 3.16 Condições de injeção do PHB (a), PHB/BN (a) e PHB/HPN (b).

Perfil médio de temperatura (°C)	164, 168, 174, 174, 174 ^(a, b)
Vazão de injeção (cm ³ /seg)	10 ^(a, b)
Pressão de injeção (bar)	600 ^(a, b)
Pressão de recalque (bar)	500 ^(a) ; 400 ^(b)
Tempo de recalque (s)	10 ^(a, b)
Tempo de resfriamento (s)	30 ^(a, b)
Temperatura do molde (°C)	40 ^(a, b)
Dosagem	
Velocidade (m/min)	10 ^(a, b)
Back pressure (bar)	80 ^(a, b)

Tabela 3.17 Condições de injeção dos sistemas PHB/EVA, PHB/EVA/BN e PHB/EVA/HPN.

Perfil médio de temperatura (°C)	164, 168, 174, 174, 174
Vazão de injeção (cm ³ /seg)	12
Pressão de injeção (bar)	550
Pressão de recalque (bar)	300
Tempo de recalque (s)	10
Tempo de resfriamento (s)	34
Temperatura do molde (°C)	30
Dosagem	
Velocidade (m/min)	12
Back pressure (bar)	80

Na Tabela 3.18 pode-se visualizar as condições de injeção da blenda com compatibilizante, as quais foram idênticas às da blenda PHB/EVA. Entretanto, este processo foi efetuado a várias vazões de injeção a fim de verificar a influência deste parâmetro nas propriedades obtidas.

Tabela 3.18 Condições de injeção da blenda PHB/EVA/Elvaloy PTW.

Perfil médio de temperatura (°C)	164, 168, 174, 174, 174
Vazão de injeção (cm ³ /seg)	6, 12, 40, 60 e 80
Pressão de injeção (bar)	550
Pressão de recalque (bar)	300
Tempo de recalque (s)	10
Tempo de resfriamento (s)	34
Temperatura do molde (°C)	30
Dosagem	
Velocidade (m/min)	12
Back pressure (bar)	90

3.2.4 Estudo dos comportamentos físico, mecânico, térmico e estrutural dos sistemas poliméricos desenvolvidos.

3.2.4.1 Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC)

Esta técnica inicialmente foi utilizada para a determinação da massa molar e polidispersividade do PHB e do EVA (pellets). Foi utilizado o cromatógrafo Waters (modelo 150 C). Para o PHB, o ensaio foi efetuado a 40°C e clorofórmio foi utilizado como solvente enquanto que para o EVA a temperatura de ensaio foi de 140°C e o correspondente solvente foi o 1,2,4 triclorobenzeno (TBC). A curva de calibração foi obtida utilizando-se 16 padrões de Poliestireno.

Além disto, esta técnica também foi empregada para a caracterização do PHB, PHB/EVA e PHB/EVA/BN em termos de massa molar e polidispersividade, antes e após o ensaio de biodegradação (de corpos de prova injetados) por 120 e 180 dias. Para a obtenção de amostras para a análise de SEC, material da superfície dos corpos de prova foi obtido através

da raspagem dos mesmos com um bisturi, sendo posteriormente dissolvido em clorofórmio mediante aplicação de temperatura ($\approx 70^{\circ}\text{C}$). Nos sistemas com EVA nem sempre o material foi totalmente dissolvido, e assim, a solução foi filtrada. Os filmes formados em decorrência deste procedimento foram utilizados para análise.

3.2.4.2 Índice de Fluidez (MFI)

As medidas de índice de fluidez foram efetuadas em um aparelho da DSM, modelo MI-1, nas condições sugeridas pela norma ASTM D-1238 [141] para os polietilenos (190°C ; 2,16Kg). O resultado de cada corrida foi obtido a partir da média do índice de fluidez de 4 cortes.

3.2.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Através desta técnica as características térmicas das matérias-primas (PHB e EVA) e dos sistemas desenvolvidos foram observadas. Foram determinados sempre que possível: Temperatura de Transição Vítrea (T_g), Temperatura de Fusão Cristalina (T_m), Temperatura de Cristalização (T_c), Entalpia de Fusão (ΔH_m), Entalpia de Cristalização (ΔH_c) e Grau de Cristalinidade (%Cr).

Estas análises foram efetuadas utilizando-se o aparelho da METTLER (DSC822) e da TA Instruments (QS100), permitindo que fosse efetuada uma avaliação preliminar do efeito da incorporação do EVA e dos agentes nucleantes sobre o PHB, assim como, uma avaliação do comportamento de miscibilidade das blendas. Estes ensaios foram efetuados a uma taxa de

10°C/min e foram efetuadas 3 corridas para todas as amostras (aquecimento → isoterma (3 minutos) → resfriamento → aquecimento). Para o PHB e demais sistemas, a faixa de temperatura utilizada foi de -40°C a 200°C e para o EVA foi de -40°C à 130°C.

Esta análise também foi efetuada com filmes finos obtidos a partir de corpos de prova injetados, para posterior comparação. Estes filmes foram obtidos utilizando-se o micrótomo.

3.2.4.4 Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas (TG) e termogravimétricas derivativas (DTG) foram obtidas em um módulo termogravimétrico Hi-Res TGA 2950 (TA Instruments) acoplado a um analisador térmico TA2000 (TA Instruments). As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até 600°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera inerte.

Esta técnica permitiu avaliar tanto o padrão de decomposição dos componentes puros como das blendas. Através da comparação destes resultados foi efetuada uma análise quantitativa para as blendas, comparando os valores obtidos com os valores nominais.

3.2.4.5 Ressonância Magnética Nuclear do ^1H e do ^{13}C em solução (RMN)

Esta análise empregada na caracterização do PHB permitiu verificar se este era homopolímero ou se havia um pouco de hidroxivalerato advindo da síntese. Além disto, impurezas que eventualmente estivessem presentes em

um teor superior ao limite de detecção da técnica, também poderiam ser registradas.

Para este ensaio, o PHB em pellets foi dissolvido em clorofórmio com auxílio de temperatura e posteriormente filtrado, visando a obtenção de um filme. Posteriormente, após a evaporação do solvente à temperatura ambiente, este filme foi utilizado para a análise de RMN onde Clorofórmio Deuterado foi utilizado como solvente. Esta análise foi efetuada no equipamento NMR de 400MHz da Bruker (modelo: Avance – 9,4 Tesla).

3.2.4.6 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

Em sistemas multifásicos esta técnica mostra-se de fundamental importância, pois em virtude de sua alta sensibilidade mostra-se apropriada para a detecção de movimentações moleculares muito fracas como aquelas de segmentos muito pequenos ou partes de cadeias macromoleculares [142].

Neste estudo, a caracterização por DMTA foi efetuada no equipamento PL da Thermal Sciences no modo flexão, segundo a norma ASTM D-5023 [143], permitindo avaliar o comportamento dinâmico-mecânico dos materiais em estudo para posterior comparação entre os resultados. A análise foi efetuada na faixa de temperatura de -50°C a aproximadamente 140°C, utilizando-se uma frequência de 1 Hz e taxa de aquecimento de 2°C/min.

3.2.4.7 Ensaio tensão/deformação por tração

Para esta caracterização utilizou-se a Máquina Universal de ensaios Instron, modelo 5569, segundo a norma ASTM D-638 [139]. Foi utilizada uma

distância entre garras (l_0) correspondente a 115 mm, velocidade de ensaio de 5 mm/min e célula de carga de 50kN. Para cada composição, foram ensaiados 5 corpos de prova. Além disto, também se utilizou do mesmo para caracterizar amostras submetidas ao envelhecimento e à biodegradação.

3.2.4.8 Resistência ao impacto Izod, com entalhe

O ensaio de impacto Izod foi efetuado em uma Máquina de impacto Ceast code 6545/000, modelo RESIL, com um martelo de 2J, seguindo a norma ASTM D-256 [140]. Para cada composição, foram ensaiados 8 corpos de prova, sendo, que o valor de resistência ao impacto foi tomado pela média da resistência do total de amostras ensaiadas.

3.2.4.9 Difração de Raios-X de Alto Ângulo (WAXS)

Esta técnica foi empregada para caracterizar o PHB (matéria-prima: pó) e sistemas PHB, PHB/BN, PHB/HPN e PHB/EVA (amostras injetadas), permitindo avaliar a estrutura cristalina, o grau de cristalinidade e impurezas. Também utilizou-se desta ferramenta na análise das amostras (PHB e PHB/EVA) biodegradadas por 180 dias para posterior comparação. Foi utilizado o difratômetro da Siemens (modelo D5005) nas seguintes condições: radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0,154\text{nm}$, 40KV e 40mA); $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$; velocidade de varredura: $2^\circ/\text{min}$ ($0,033^\circ/\text{s}$).

Dados sobre a cristalinidade dos sistemas em estudo foram obtidos por esta técnica de análise, através da deconvolução com o Software Origin. Foi possível avaliar a influência da incorporação de EVA e/ou agentes nucleantes

sobre o PHB, assim como, eventuais mudanças no padrão de difração decorrentes do processo de biodegradação.

3.2.4.10 Microscopia ótica com luz polarizada e placa quente (MOLP)

Com esta ferramenta, efetuou-se um estudo relacionado à cristalização do PHB homopolímero e do PHB presente nas blendas, utilizando-se o Microscópio Ótico Leica. Foi possível obter a taxa de crescimento dos esferulitos de PHB nos diversos sistemas à temperaturas de cristalização isotérmicas pré-determinadas, utilizando-se o software Image-Pro Plus. Assim, para os sistemas com nucleantes, em conjunto com os demais dados foi possível verificar qual nucleante mostrou-se mais efetivo.

Portanto, efetuou-se o seguinte tratamento: as amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até 190°C a uma taxa de 100°C/min onde permaneceram por 3 minutos. Posteriormente foram resfriadas a uma taxa de 100°C/min para a temperatura de cristalização isotérmica onde permaneceram por um dado tempo até que fosse possível coletar os dados. Para o PHB homopolímero a temperatura de cristalização isotérmica variou de 77°C a 131°C, sendo as medidas efetuadas a cada 6°C. Para os demais sistemas, este ensaio foi efetuado a 119°C, 122°C e 125°C.

3.2.4.11 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

Inicialmente, esta análise foi empregada para a matéria-prima (PHB em pó), a fim de verificar a presença de diatomita, Ferro e Óxido de Ferro. Isto, pois a diatomita atua como um nucleante para o PHB, o Óxido de Ferro dá cor

ao mesmo e o Fe irá atuar como catalisador de reações de degradação. Utilizou-se o Microscópio Leica (modelo Stereoscan 40). A diatomita pode estar presente no PHB em decorrência do processo de filtração do mesmo durante a fase final de sua obtenção. Dependendo da quantidade em que estiver presente, a diatomita poderá atuar como nucleante.

A morfologia da blenda PHB/EVA também foi investigada através desta técnica. Assim, fraturou-se criogenicamente um corpo de prova da blenda, o qual foi posteriormente imerso em Tetracloreto de Carbono CCl_4 por 48 horas, para remoção do EVA presente como segunda fase [144]. Visando obter um melhor entendimento do mecanismo de biodegradação, esta técnica foi também empregada para a caracterização morfológica da superfície das amostras de PHB, PHB/EVA e PHB/EVA/BN biodegradadas por 180 dias.

3.2.4.12 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A Microscopia de Força Atômica foi utilizada como uma técnica complementar em termos de caracterizações morfológicas. Utilizou-se o equipamento SPM *MultiMolde* da Digital Instruments (NanoScope IIIa) para a análise de filmes microtomados obtidos a partir da seção transversal de corpos de prova injetados de PHB e PHB/EVA. Esta técnica foi empregada para a caracterização topográfica das amostras, assim como para visualizar o comportamento de fase nas blendas PHB/EVA através da Microscopia de Força Lateral. As imagens topográficas e de força lateral foram obtidas com o Microscópio de Força Atômica operando em Tapping MODE com uma sonda retangular com ponta de Silício cujos dados são: frequência: 320 kHz; constante de mola (k): 42N/m; comprimento: 125 micrômetros.

Além disto, a Microscopia de Força Atômica também foi empregada na caracterização da superfície das amostras de PHB, PHB/EVA e PHB/EVA/BN antes e após a biodegradação por 120 dias. Esta análise foi efetuada operando

em modo contato com “set point” correspondente a 1Volt e velocidade de varredura de 1Hz. Foi utilizada uma sonda de Nitreto de Silício presa a um cantilever que fez a varredura da superfície da amostra enquanto era monitorada a variação na deflexão do cantilever com um diodo fotodetector. Através das micrografias obtidas e utilizando-se do software WsXM 4.0, foi possível estimar a rugosidade destas amostras. Infelizmente não foi possível efetuar esta análise para as amostras biodegradadas por 180 dias, pois o limite de varredura do equipamento corresponde a $5,85\mu\text{m}$ e as amostras biodegradadas por 180 dias não permitiram esta análise.

3.2.4.13 Envelhecimento

Os sistemas desenvolvidos foram também submetidos ao ensaio de envelhecimento utilizando o equipamento Atlas Weather-Ometer 65XW-WR1. As amostras foram mantidas na máquina de envelhecimento por 900 horas e após este período efetuou-se uma análise visual nestas amostras que foram também submetidas ao ensaio mecânico de tração. É interessante mencionar que 1200 horas na Máquina de Envelhecimento correspondem a aproximadamente 1 ano de exposição às intempéries naturais.

3.2.4.14 Ensaio de Biodegradabilidade

Para a avaliação da biodegradabilidade, as amostras foram enterradas em um composto por 60, 120 e 180 dias, conforme pode ser visualizado nos esquemas ilustrados nas Figuras 3.2 e 3.3. Utilizou-se de um sistema com um kitassato, conector, canos de borracha e uma bombinha de aquário como pode

ser visualizado no respectivo esquema. Através da potência fornecida pela bombinha, a umidade gerada no kitassato com água destilada era transferida para o aquário, através dos canos de borracha. O conector permitiu ajustar a vazão de umidade que era transferida. Periodicamente colocava-se um pouco de água destilada sobre o mesmo.

Após o tempo determinado (60, 120 e 180 dias), estas amostras foram retiradas do aquário, lavadas e posteriormente secas em estufa a vácuo.



Figura 3.2 Corpos de prova que foram submetidos ao ensaio de biodegradação.



Figura 3.3 Esquema ilustrativo do ensaio de Biodegradação.

3.2.4.15 Análise Estatística dos Resultados

Para auxiliar no entendimento e correlação dos resultados, utilizou-se o Software Minitab 14.

A utilização de todas estas técnicas, teve como objetivo entender melhor o comportamento frágil do PHB, verificando de que forma o EVA e os nucleantes atuaram na modificação do seu comportamento mecânico. É importante mencionar que para as caracterizações mecânicas, térmicas e reológicas dos materiais extrudados/injetados aguardou-se um tempo mínimo de 72 horas após o processo de extrusão/injeção para a estabilização do PHB, pois o mesmo exibe um processo de cristalização secundária, espontâneo à temperatura ambiente.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo Preliminar

4.1.1 Ressonância Magnética Nuclear

Através dos espectros de próton e de ^{13}C , não foi possível detectar a presença do hidroxivalerato (HV). Estes espectros podem ser visualizados nas Figuras 4.1 e 4.2. No espectro RMN ^1H , os picos à 1,3 ppm foram atribuídos ao CH_3 , os picos situados entre 2,6 e 2,4 ppm foram atribuídos ao grupamento CH_2 e na faixa de 5,3 a 5,2 ppm os sinais observados correspondem ao próton CH da estrutura química do PHB. O pico a 7,3ppm foi atribuído ao clorofórmio (CHCl_3).

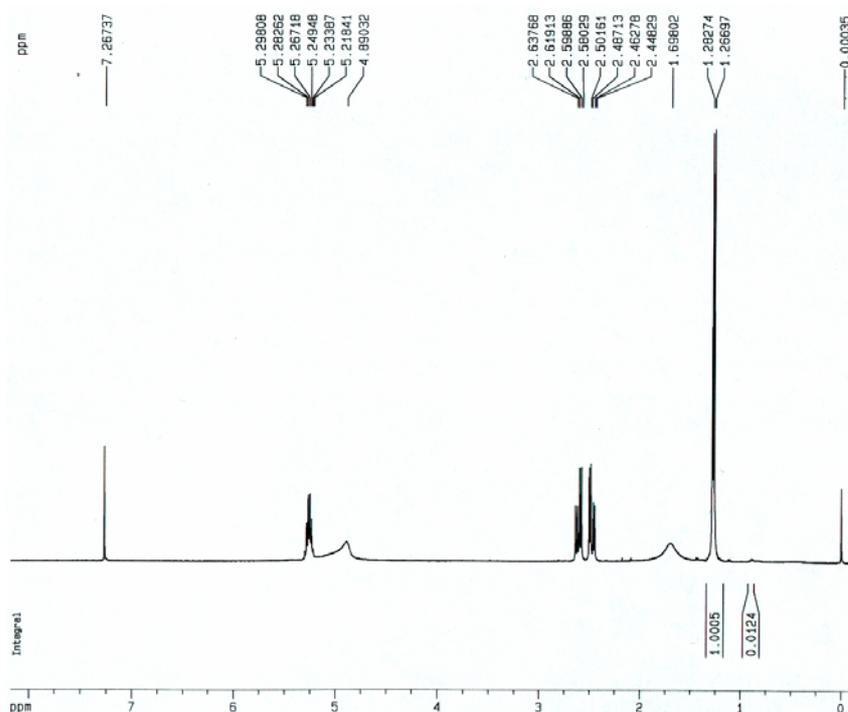


Figura 4.1 Espectro de RMN ^1H de uma solução de PHB.

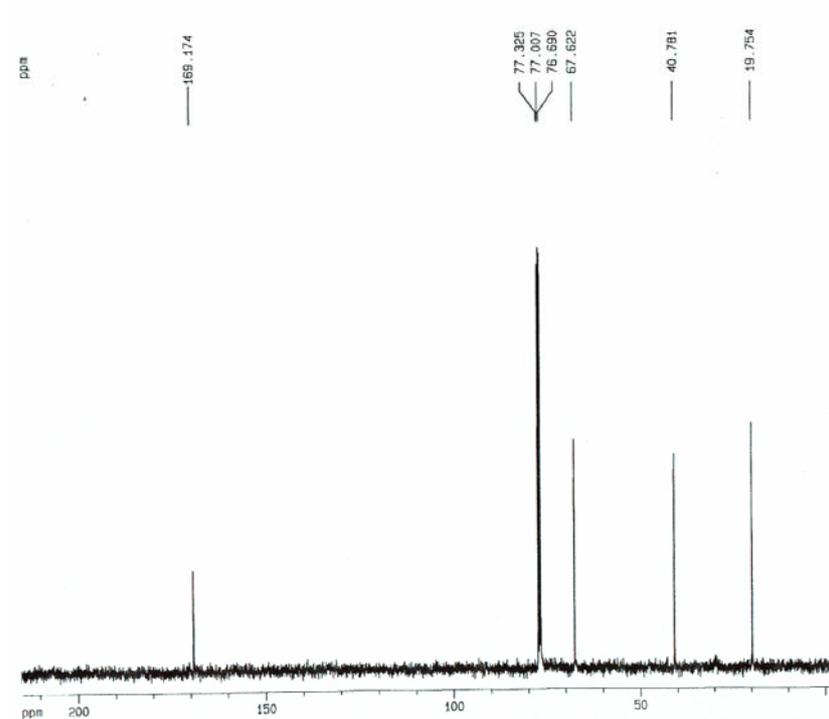


Figura 4.2 Espectro de RMN ^{13}C de uma solução de PHB.

Em relação à análise por RMN do ^{13}C é importante mencionar que esta, também foi efetuada em uma solução altamente concentrada (Figura 4.3) em que o pico a 19,8 ppm corresponde ao carbono do grupo CH_3 , a 40,8 ppm obteve-se o sinal correspondente ao CH_2 , em 67,6 ppm o pico visualizado foi atribuído ao CH , o pico triplo a 77 ppm corresponde ao clorofórmio e o pico de 169,2 ppm foi atribuído ao agrupamento $\text{C}=\text{O}$. Portanto, neste espectro não foi possível observar a presença de HV, comprovada pela ausência de sinal a 10,6 ppm correspondente ao carbono do grupo CH_3 do valerato [47]. Assim, de acordo com a capacidade de detecção desta técnica não existe HV no PHB utilizado neste trabalho. Esta técnica pode ser indicada para a caracterização do PHB e de copolímeros HB-HV.

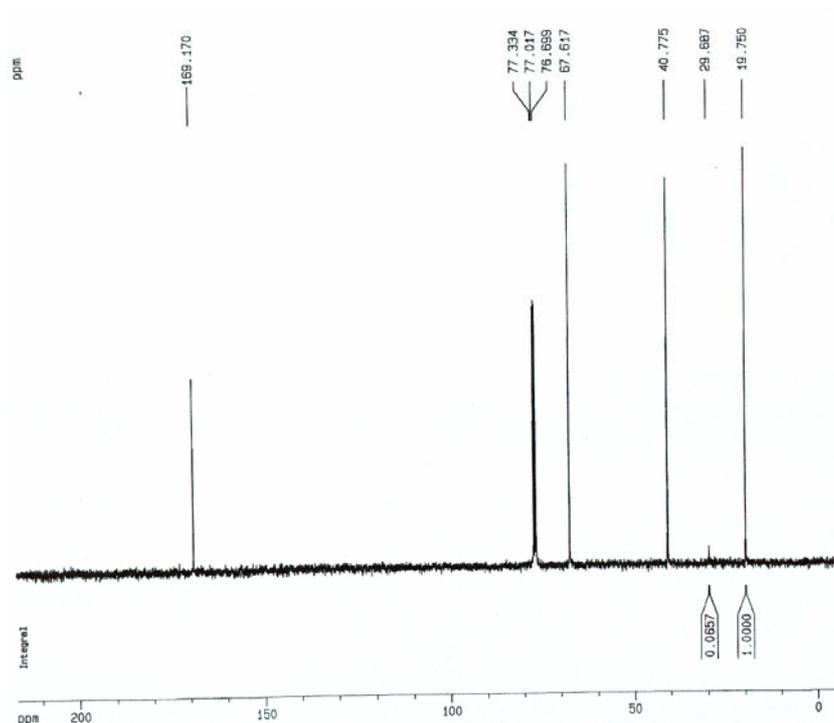


Figura 4.3 Espectro de RMN ^{13}C de uma solução altamente concentrada.

4.1.2 Raio-X de Alto Ângulo (WAXS)

Na Figura 4.4 os difratogramas de WAXS do PHB em pó e da amostra injetada são ilustrados de forma comparativa. O difratograma do PHB ilustra a presença de picos bem definidos sobrepostos por um halo amorfo e as reflexões cristalinas mostram-se similares às obtidas por Skrbic e Divjakovic [44], sendo características de uma célula unitária ortorrômbica com os parâmetros celulares: $a = 5,76 \text{ \AA}$, $b = 13,20 \text{ \AA}$ e $c = 5,96 \text{ \AA}$.

Através da deconvolução utilizando-se do software Origin, a cristalinidade do PHB foi obtida. Para o PHB em pó obteve-se um valor correspondente a 79,4% e para a amostra injetada um valor correspondente a 76,0%.

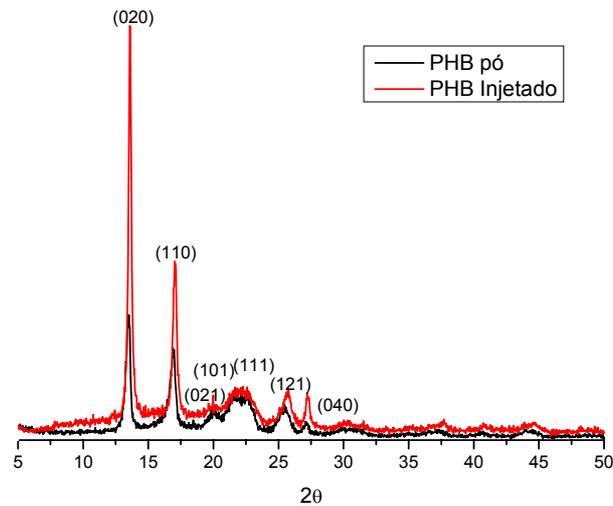


Figura 4.4 Difratograma de WAXS do PHB em pó e amostra injetada.

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Um dos objetivos da utilização desta técnica para a caracterização da matéria-prima foi verificar a presença de diatomita no PHB. Nas imagens de MEV obtidas para o PHB em pó e que podem ser visualizadas no Apêndice B, não foi possível observar a presença de diatomita (alumino-silicato). Entretanto, na microanálise por Espectrometria por Dispersão de Energia - EDS (Apêndice B) observou-se a presença de um pouco de Silício. Um outro objetivo desta análise foi verificar se Ferro e Óxido de Ferro estavam presentes no homopolímero visto que o Fe constitui-se em um catalisador de reações de degradação e o FeO dá cor ao PHB. Entretanto, estes não foram detectados por EDS. É importante mencionar que o limite de detecção do equipamento é de 0,1% e o Fe mesmo que presente em pequenas quantidades (inferior a 0,1%) poderá conferir cor a este polímero.

4.1.4 Medidas de Índice de Fluidez

Na Tabela 4.1 pode-se visualizar os valores de índice de fluidez (IF) do PHB, EVA e das blendas PHB/EVA do estudo preliminar.

Tabela 4.1 Resultados de Índice de Fluidez (IF) para o PHB (pó e pellet), EVA 2015, EVA 2824, e blendas PHB/EVA do estudo preliminar. (Condição: 190°C/2,16Kg)

Sistemas	Índice de Fluidez (g/10min)
PHB (pó)	6,3 ± 0,8
PHB (pellet)	7,6 ± 0,8
EVA 2824	19,5 ± 0,7
EVA 2015 ^a	121,4
PHB/EVA 2824	8,7 ± 1,1
PHB/EVA 2015	11,2 ± 1,5

(a) Foi possível coletar uma única medida, pois este material apresentou fluidez muito elevada.

Através da Tabela 4.1 pode-se observar o elevado índice de fluidez apresentado pelo EVA com 20% de VA. Em virtude desta característica, imaginou-se inicialmente que este EVA pudesse atuar como um auxiliar de processamento para o PHB, aumentando sua janela de processabilidade. Entretanto, tal fato não foi observado. É também importante observar que a variação no valor do Índice de Fluidez observada para o PHB em pó e pellet foi pequena, indicando que as condições de processamento foram adequadas.

4.1.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 4.5 ilustra as curvas obtidas por DSC referente às matérias-primas empregadas e as respectivas características térmicas do PHB e do EVA, podem ser visualizadas nas Tabelas 4.2 e 4.3.

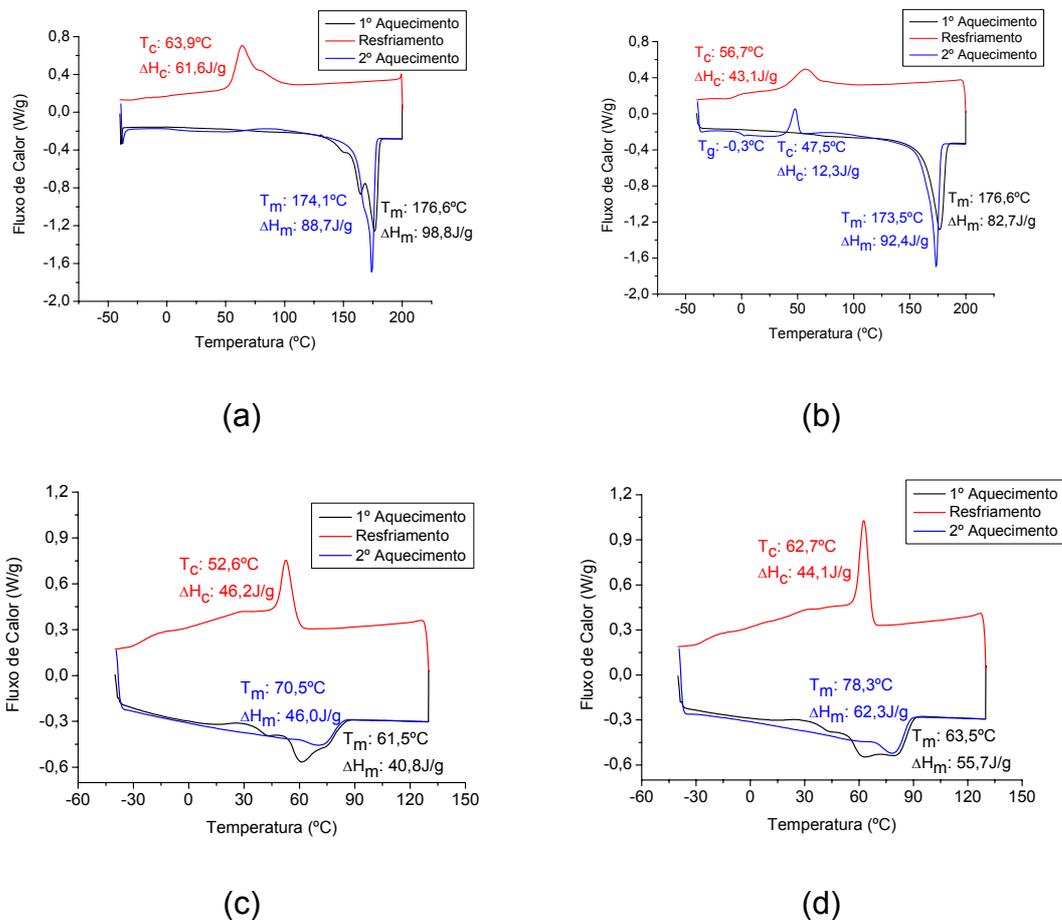


Figura 4.5 Curvas DSC (aquecimento/resfriamento/aquecimento): (a) PHB em pó, (b) PHB peletizado, (c) EVA2824, (d) EVA2015; taxas de aquecimento/resfriamento: 10°C/min.

Tabela 4.2 Características térmicas referentes ao primeiro aquecimento e resfriamento.

Sistemas	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	Cr_1 (%) [*]	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
PHB pó	176,6	98,8	67,7	63,9	61,9
PHB	176,6	82,7	56,6	56,7	43,1
EVA2824	61,5	40,8	14,6**	52,6	46,2
EVA2015	63,5	55,7	19,9**	62,7	44,1

T_m : temperatura de fusão cristalina, ΔH_m : entalpia de fusão cristalina, Cr_1 : cristalinidade do PHB, T_c : temperatura de cristalização, ΔH_c : entalpia de cristalização.

Tabela 4.3 Características térmicas referentes ao segundo aquecimento.

Sistemas	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	Cr_2 (%) [*]
PHB pó	8,0	—	—	174,1	88,7	60,8
PHB	-0,3	47,5	12,3	173,5	92,4	63,3
EVA2824	—	—	—	70,5	46,0	16,4**
EVA2015	—	—	—	78,3	62,3	22,2**

T_g : temperatura de transição vítrea, Cr_2 : cristalinidade do PHB.

Para os cálculos de Cr_1 e Cr_2 o valor de 146J/g foi adotado como a entalpia de fusão do PHB hipoteticamente 100% cristalino [145].

** A cristalinidade do EVA foi calculada utilizando a entalpia de fusão do polietileno puro correspondente a 280J/g, considerando-se que somente as seqüências de polietileno cristalizam [107].

Através das curvas da Figura 4.5 observa-se que o PHB em pó exibiu a presença de picos múltiplos de fusão durante o primeiro aquecimento. Picos de fusão duplos ou múltiplos podem ser decorrentes de: fusão parcial, recristalização e refusão durante o aquecimento; polimorfismo; existência de morfologias cristalinas diferentes (espessura, distribuição, perfeição ou estabilidade lamelar); envelhecimento físico e/ou relaxação da fase amorfa rígida; espécies com massa molar diferentes, etc [146]. Para o PHB, este fato já é conhecido e estudado, sendo atribuído ao fenômeno de fusão,

recristalização e refusão (frr) [66, 146]. O primeiro pico de fusão deve ser atribuído à fusão dos cristais primários formados durante o processo de resfriamento e o segundo pico de fusão ao processo de frr [66]. Durante o segundo aquecimento notou-se apenas a presença de um ombro sem alteração significativa no valor de T_m ou mesmo alargamento do pico de fusão, evidenciando tal fato que o fenômeno de frr tornou-se menos acentuado durante o 2º aquecimento.

Para o PHB peletizado, durante o aquecimento, não foram observados picos múltiplos de fusão. Assim, é provável que a extrusão do PHB em pó tenha induzido a um processo de cristalização mais homogêneo. Pode-se também observar que o PHB peletizado apresentou um pico de cristalização durante o 2º aquecimento o que não ocorreu com o polímero em pó.

Para o PHB em pó e peletizado pode-se observar que houve uma leve variação no valor da temperatura de fusão ao comparar o primeiro e o segundo aquecimento. Em relação à porcentagem de cristalinidade do PHB peletizado, esta mostrou-se maior no segundo aquecimento, provavelmente em virtude da seqüência de processos de degradação térmica que provocaram a cisão de suas macromoléculas gerando maior facilidade na sua cristalização.

Em relação ao EVA as curvas mostraram-se similares e o processo de cristalização ocorreu somente durante o resfriamento. É importante notar que o EVA exibiu picos de fusão sobrepostos durante o primeiro aquecimento e um pico de fusão bastante largo no segundo aquecimento, sendo que isto pode estar associado a vários fatores, como já mencionado [146]. Os picos múltiplos exibidos durante o primeiro aquecimento podem ser decorrentes do polimorfismo exibido pelo EVA.

Para ambos os tipos de EVA pôde-se observar um aumento significativo no valor da temperatura de fusão no segundo aquecimento o que pode estar associado à formação de cristais mais perfeitos. Pôde-se verificar ainda um leve aumento no valor de cristalinidade durante o segundo aquecimento.

4.1.6 Propriedades de Cristalização do PHB

Na Figura 4.6 pode-se visualizar a curva correspondente à taxa de crescimento dos esferulitos de PHB. A temperatura onde o crescimento mostrou-se máximo foi de aproximadamente 86°C.

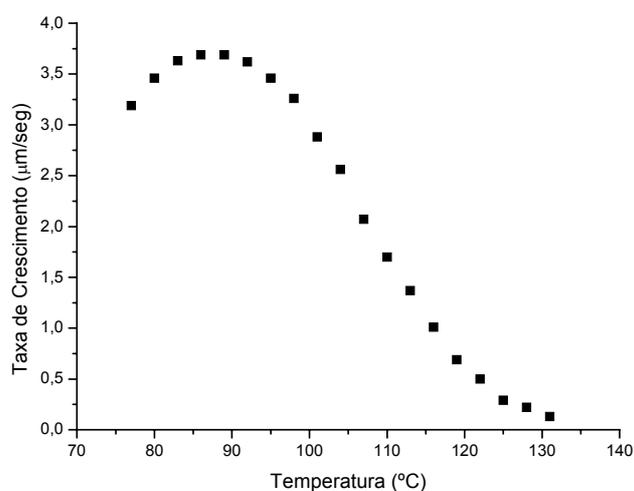


Figura 4.6 Taxa de crescimento dos esferulitos de PHB.

Na Faixa de temperatura de 77°C a 125°C no MOLP os esferulitos exibiram o padrão característico da cruz de Malta. A partir de 128°C, onde a taxa de crescimento mostrou-se muito baixa, os esferulitos não exibiram mais a Cruz de Malta e perderam o formato perfeitamente circular. A taxa de crescimento passou por um máximo e diminuiu com o aumento da temperatura.

Na Figura 4.7 pode-se visualizar algumas imagens obtidas com o MOLP e as respectivas condições.

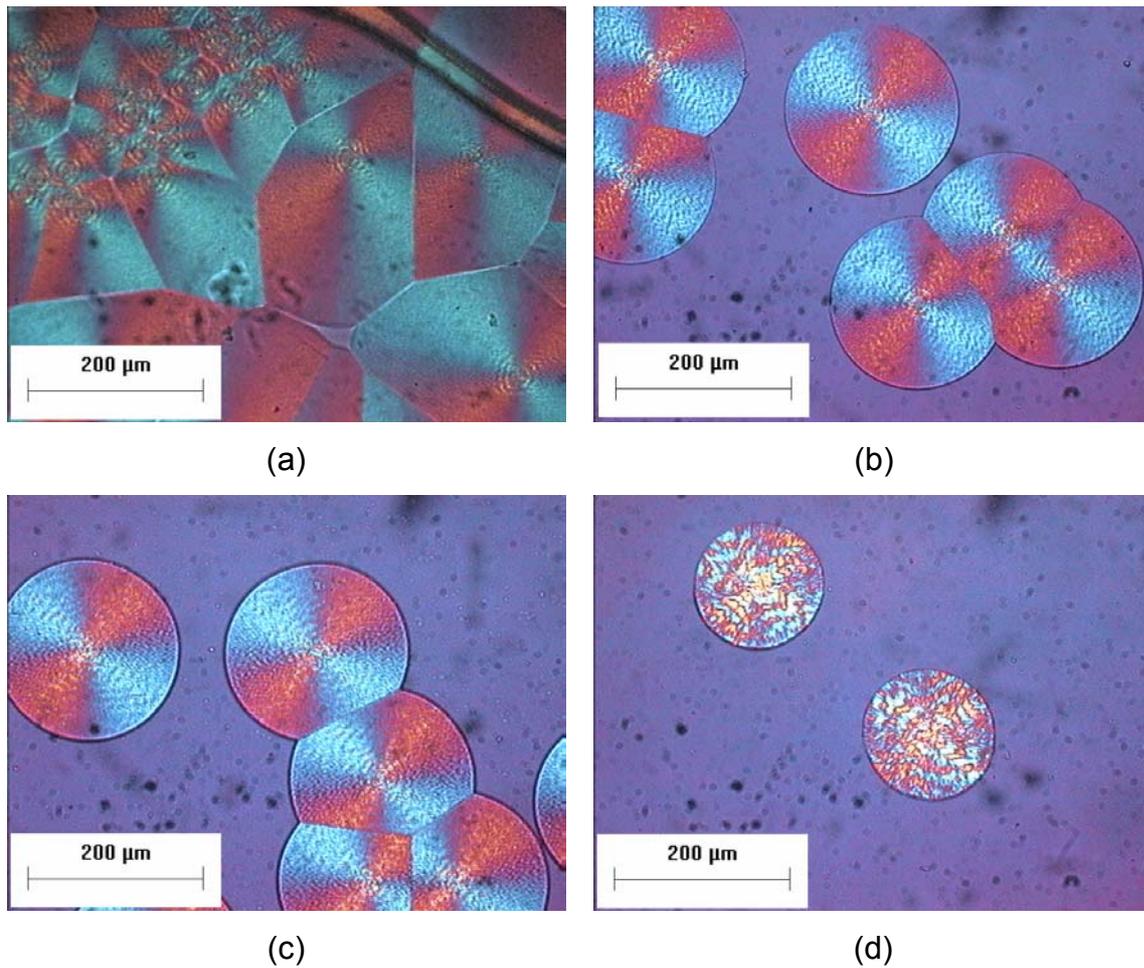


Figura 4.7 Imagens obtidas por MOPL, a um aumento nominal de 200x para o PHB: (a) 83°C - 30seg; (b) 107°C – 30seg; (c) 113°C – 60 seg; (d) 131°C – 8min.

No Apêndice C pode-se visualizar comparativamente as imagens obtidas por MOLP para os sistemas PHB, PHB/BN e PHB/HPN para as temperaturas de 119°C, 122°C e 125°C.

4.1.7 Propriedades Mecânicas – Estudo preliminar das blendas PHB/EVA

As propriedades mecânicas obtidas para as blendas PHB/EVA são apresentadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 Propriedades mecânicas em tração das blendas PHB/EVA (90/10) do estudo preliminar.

Propriedades	Estudo Preliminar	
	PHB/EVA2824	PHB/EVA2015
Resistência à Tração no Escoamento (MPa)	26,8 ± 0,8	24,9 ± 0,6
Tensão na Ruptura (MPa)	24,8 ± 1,2	23,6 ± 0,5
Deformação no Escoamento (%)	2,3 ± 0,1	2,5 ± 0,2
Deformação na Ruptura (%)	2,8 ± 0,2	2,8 ± 0,2
Módulo (GPa)	2,76 ± 0,24	2,66 ± 0,11

A análise dos resultados mostrados na Tabela 4.4 ilustra que não houve influência do tipo de EVA sobre as propriedades mecânicas da blenda PHB/EVA. Desta forma, optou-se por utilizar o EVA com 28% de Acetato de Vinila (VA) em virtude do maior teor de VA, menor cristalinidade e menor custo.

4.2 Influência da incorporação do EVA e dos agentes nucleantes Nitreto de Boro e HPN sobre o comportamento térmico do PHB.

4.2.1 Medidas de Índice de Fluidez

As medidas de índice de fluidez foram obtidas a partir da média referente a 4 determinações e podem ser visualizadas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 Resultados de Índice de Fluidez (IF) para os sistemas desenvolvidos. (Condição: 190°C/2,16Kg).

Sistemas	Índice de Fluidez (g/10min)
PHB	7,6 ± 0,8
EVA	19,5 ± 0,7
PHB/BN	10,9 ± 0,7
PHB/HPN	**
PHB/EVA	11,1 ± 1,7
PHB/EVA/Eivaloy PTW	15,1 ± 2,4
PHB/EVA/BN	13,2 ± 1,8
PHB/EVA/HPN	**

** Não foi possível retirar amostra pois o material fluiu rapidamente.

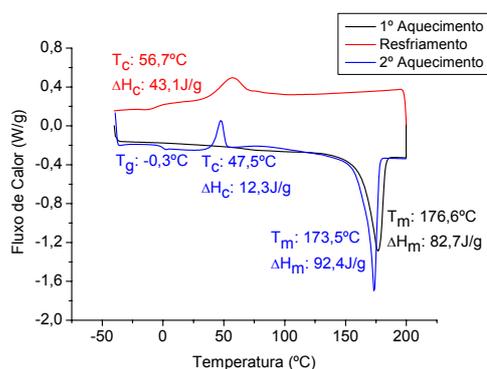
Mediante a adição do agente nucleante BN ao PHB, observou-se um leve aumento no valor do Índice de Fluidez (IF). Com a adição do HPN o material fluiu rapidamente, não sendo possível determinar o IF. É provável que o HPN com o aumento da temperatura, de alguma forma induza a degradação do PHB, fazendo com que este sistema apresente um índice de fluidez bastante elevado, não sendo possível determiná-lo.

A adição de EVA ao PHB induziu a um aumento no valor do IF que pode ser considerado normal considerando-se que o teor de EVA utilizado foi correspondente a 10%. Com a adição do agente compatibilizante o aumento no valor do Índice de Fluidez foi ainda maior.

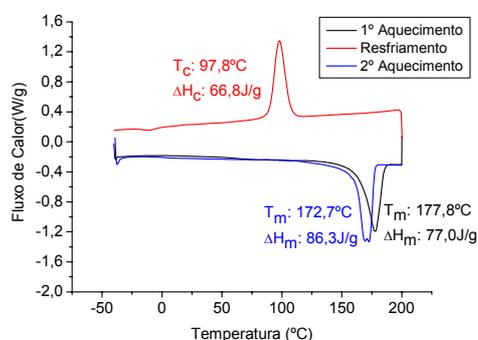
A adição de BN à blenda também levou a um aumento no valor deste parâmetro. Em relação à blenda com HPN da mesma forma que para o sistema PHB/HPN não foi possível determinar o valor do IF.

4.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) – pellets

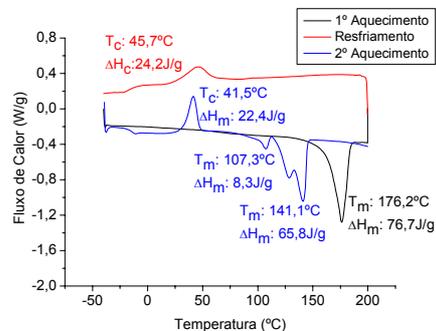
As curvas de DSC obtidas na taxa de 10°C/min, para os sistemas em estudo, podem ser visualizadas na Figura 4.8. As respectivas características térmicas encontram-se nas Tabelas 4.6 e 4.7.



(a)

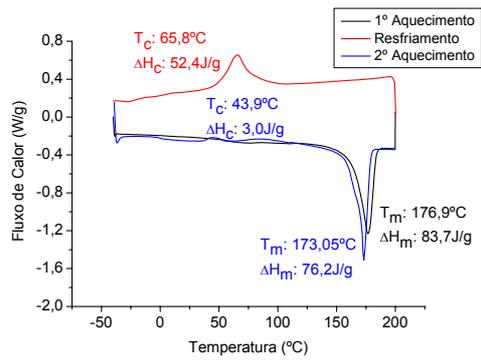


(b)

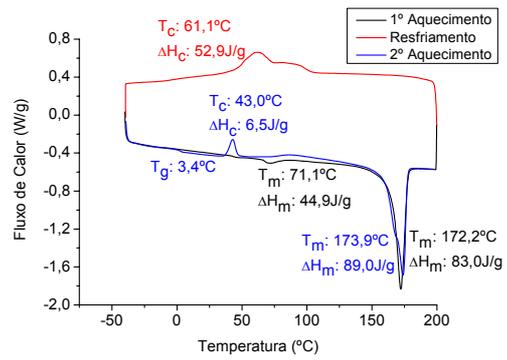


(c)

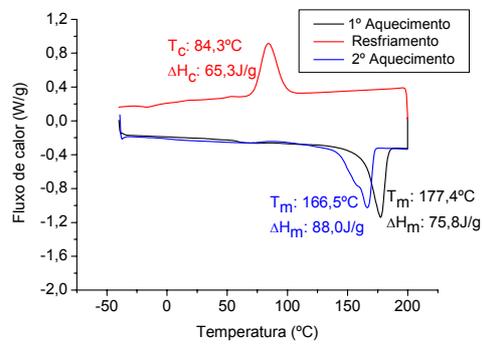
Figura 4.8 Curvas DSC para: (a) PHB, (b) PHB/BN, (c) PHB/HPN, (d) PHB/EVA, (e) PHB/EVA/Elvaloy PTW, (f) PHB/EVA/BN e (g) PHB/EVA/HPN; taxa aquecimento/resfriamento: 10°C/min.



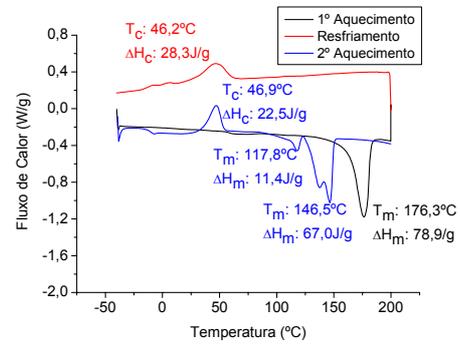
(d)



(e)



(f)



(g)

Figura 4.8 (cont.) Curvas DSC para: (a) PHB, (b) PHB/BN, (c) PHB/HPN, (d) PHB/EVA, (e) PHB/EVA/Elvaloy PTW, (f) PHB/EVA/BN e (g) PHB/EVA/HPN; taxa aquecimento/resfriamento: 10°C/min.

Tabela 4.6 Características térmicas referentes ao primeiro aquecimento e resfriamento.

Sistemas	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	Cr_1 (%) [*]	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
PHB	176,6	82,7	56,6	56,7	43,1
PHB/BN	177,8	77,0	52,7	97,8	66,8
PHB/HPN	176,2	76,7	52,5	45,7	24,2
PHB/EVA	176,9	83,7	57,3	65,8	52,4
PHB/EVA/C [*]	172,2	83,0	56,9	61,1	52,9
PHB/EVA/BN	177,4	75,8	51,9	84,3	65,3
PHB/EVA/HPN	176,3	78,9	54,0	46,2	28,3

T_m : temperatura de fusão cristalina, ΔH_m : entalpia de fusão cristalina, Cr_1 : cristalinidade do PHB, T_c : temperatura de cristalização, ΔH_c : entalpia de cristalização.

* Para este sistema também foi visualizado:

T_m (EVA): 71°C

ΔH_m (EVA): 44,9J/g \rightarrow Cr (EVA): 16,0%

Tabela 4.7 Características térmicas referentes ao segundo aquecimento.

Sistemas	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	Cr_2 (%) [*]
PHB	-0,3	47,5	12,3	173,5	92,4	63,3
PHB/BN	—	—	—	172,7	86,3	59,1
PHB/HPN	-16,6	41,5	22,4	141,1	74,1	50,8
PHB/EVA	—	43,9	3,0	173,0	76,2	52,2
PHB/EVA/C	3,4	43,0	6,5	173,9	89,0	61,0
PHB/EVA/BN	—	—	—	166,5	88,0	60,3
PHB/EVA/HPN	-11,8	46,8	22,5	146,5	78,4	53,7

T_g : temperatura de transição vítrea, Cr_2 : cristalinidade do PHB.

Para os cálculos de Cr_1 e Cr_2 o valor de 146J/g foi adotado como a entalpia de fusão do PHB hipoteticamente 100% cristalino [145].

Os valores de ΔH_m e ΔH_c encontram-se normalizados.

O índice C corresponde ao compatibilizante Elvaloy PTW.

Comparando-se as Figuras 4.8(a) e 4.8(b) pode-se observar a atuação do BN como agente nucleante, pois a temperatura de cristalização do PHB no resfriamento aumentou significativamente e o respectivo pico tornou-se mais acentuado. Tal fato, torna-se um indicativo de uma cristalização mais rápida e com uma diversidade de morfologias cristalinas (tamanho e perfeição dos esferulitos e espessura lamelar). Isto não ocorreu com a adição de HPN, ou seja, o HPN não atuou como um agente nucleante para o PHB (Figura 4.8 (c)).

Para o homopolímero durante o segundo aquecimento observou-se um pico de cristalização e a T_g do PHB. Entretanto, no sistema PHB/BN o PHB não exibiu qualquer pico de cristalização ou temperatura de transição vítrea durante esta etapa. Isto está associado à adição do agente nucleante, que acelerou a cristalização do PHB fazendo com que este se cristalizasse totalmente durante o resfriamento. Estas características do sistema PHB/BN foram também observadas no estudo efetuado por Kai, He e Inoue [30].

Como indicado pelas medidas de IF, o sistema PHB/HPN foi muito degradado no 1º aquecimento. Em função disto mostrou algumas particularidades durante o 2º aquecimento. A transição a aproximadamente -17°C , foi atribuída à transição vítrea, pois houve uma pequena cristalização do PHB no resfriamento. Além disto, exibiu também um pico de cristalização acentuado e picos de fusão múltiplos, sendo importante observar a ocorrência de uma queda significativa no valor da temperatura de fusão durante esta etapa com a existência de um “pico de fusão” correspondente a 107°C , valor este que não seria encontrado para um PHB não degradado. Estes resultados em conjunto com os resultados de MFI reforçam o fato de que o HPN deve induzir a degradação do PHB no aquecimento.

Mediante a adição de BN e HPN não observou-se variação no valor da temperatura de fusão durante o primeiro aquecimento. Durante o segundo aquecimento os valores de T_m para o sistema PHB/BN e para o PHB mostraram-se praticamente iguais. Isto, já não ocorreu para o sistema PHB/HPN, que como já explicado anteriormente exibiu picos de fusão múltiplos e com valores bastante baixos. Em relação à cristalinidade, durante o primeiro

aquecimento observou-se um leve decréscimo neste valor, indicando que o agente nucleante apenas alterou a morfologia cristalina do PHB induzindo à formação de cristais menores. Durante o segundo aquecimento observou-se um aumento no valor de cristalinidade do homopolímero e do sistema PHB/BN, o que não ocorreu para o sistema com HPN onde observou-se uma ligeira queda.

Mediante a adição do EVA ao homopolímero PHB observou-se um pico de cristalização mais acentuado e um maior valor de T_c durante o resfriamento. Além disto, a blenda não cristalizou durante o segundo aquecimento, contrário ao comportamento do homopolímero. Portanto, o EVA de alguma forma também auxiliou na cristalização do PHB como evidenciado através das Figuras 4.8 (a) e (d). As características térmicas T_m e %Cr durante o primeiro aquecimento foram praticamente iguais às do homopolímero (PHB), ou seja, o PHB e o EVA mostraram-se completamente imiscíveis. O mesmo ocorreu durante o segundo aquecimento para o valor da temperatura de fusão cristalina, enquanto o grau de cristalinidade do PHB na blenda mostrou-se significativamente menor que o valor exibido pelo homopolímero.

As curvas de DSC da blenda PHB/EVA e da respectiva blenda com compatibilizante mostraram similaridades. Durante o primeiro aquecimento foi possível visualizar para o sistema com o compatibilizante a presença de um pico a aproximadamente 71°C, o qual deve ser atribuído à fusão do EVA. Entretanto, este valor mostrou-se superior ao valor exibido pelo EVA puro ($\approx 61^\circ\text{C}$). Durante o resfriamento, a blenda com o compatibilizante exibiu um pico de cristalização mais largo em relação à blenda PHB/EVA, mas um mesmo valor para a entalpia de cristalização. Ainda assim, durante o segundo aquecimento a blenda com compatibilizante apresentou um pico de cristalização mais acentuado e também foi possível detectar a temperatura de transição vítrea do PHB. Tal fato já não ocorreu para a blenda PHB/EVA. Portanto, o compatibilizante, interferiu na cinética de cristalização da blenda.

Além disto, mediante a adição do agente compatibilizante, pôde-se visualizar durante o primeiro aquecimento, uma leve queda na temperatura de

fusão do PHB em relação à respectiva blenda sem o compatibilizante, enquanto que o grau de cristalinidade permaneceu constante.

Em relação ao sistema PHB/EVA/BN, as curvas térmicas mostraram-se similares às curvas obtidas para o sistema PHB/BN. Assim, mediante a adição do agente nucleante BN à blenda PHB/EVA o pico de cristalização do PHB durante o resfriamento tornou-se muito mais acentuado e a temperatura de cristalização aumentou significativamente em relação à respectiva blenda sem o nucleante. Isto indica que a cristalização tornou-se muito mais rápida. Isto, já não ocorreu para a blenda com HPN. A blenda com HPN exibiu características térmicas bastante similares ao sistema PHB/HPN.

Mediante a adição dos aditivos BN e HPN à blenda PHB/EVA verificou-se que durante o primeiro aquecimento a temperatura de fusão manteve-se constante enquanto que o grau de cristalinidade diminuiu, especialmente para a blenda com BN. É válido ressaltar que durante o segundo aquecimento o PHB na blenda com BN exibiu um valor de temperatura de fusão menor em relação ao valor do primeiro aquecimento e também um pico mais largo, com a existência de um ombro. Tal fato pode estar associado ao processo de frr (fusão/recristalização/refusão) ou à existência de diferentes populações cristalinas. A blenda com HPN exibiu comportamento similar ao sistema PHB/HPN (pico de cristalização acentuado durante o 2º aquecimento e picos de fusão múltiplos com valores de temperatura de fusão baixos).

4.2.3 Caracterização por DSC de amostras injetadas

Na Tabela 4.8 pode-se visualizar as características térmicas de filmes microtomados obtidos a partir de corpos de prova injetados. Os respectivos gráficos encontram-se no Apêndice D.

Tabela 4.8 Características Térmicas de filmes obtidos a partir de corpos de prova injetados para os vários sistemas desenvolvidos.

Sistemas	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	Cr_1 (%) [*]
PHB	171,5	93,8	64,2
PHB/BN	171,7	97,6	66,8
PHB/HPN	170,9	101,0	69,2
PHB/EVA	171,6	100,8	69,0
PHB/EVA/BN	171,6	95,2	65,2
PHB/EVA/HPN	170,3	98,7	67,6

Pode-se perceber que a adição de BN e HPN ao PHB e à blenda PHB/EVA não alterou os valores da temperatura de fusão cristalina. Entretanto, mediante a adição de BN, HPN e EVA ao PHB observou-se um leve aumento no valor de cristalinidade para estes filmes obtidos a partir de corpos de prova injetados. Como o HPN não atuou como agente nucleante, tem-se novamente um indício de que o HPN induziu à degradação das cadeias poliméricas do PHB, facilitando desta forma o processo de cristalização. Por outro lado, mediante a adição de BN à blenda PHB/EVA o valor de cristalinidade manteve-se praticamente igual ao do homopolímero. Já com a adição de HPN à blenda PHB/EVA observou-se um leve aumento no valor de cristalinidade.

4.2.4 Termogravimetria (TG)

O padrão de decomposição dos sistemas desenvolvidos pode ser visualizado de forma comparativa na Figura 4.9.

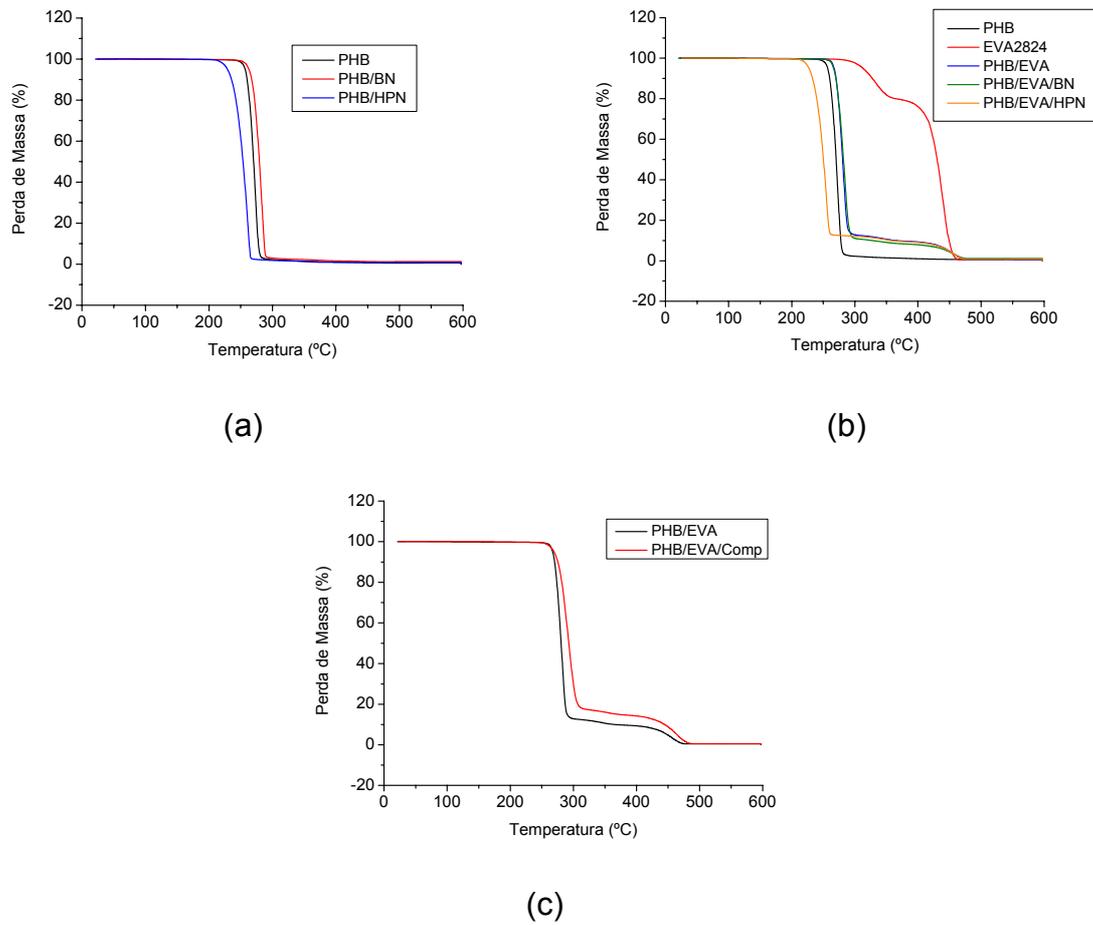


Figura 4.9 Curvas de Termogravimetria para: (a) PHB, PHB/BN, PHB/HPN, (b) PHB/EVA, PHB/EVA/BN e PHB/EVA/HPN e (c) PHB/EVA e PHB/EVA/EIvaloy PTW.

Na Tabela 4.9 pode-se visualizar a faixa de temperatura de decomposição, os valores de perda de massa e resíduo para os sistemas desenvolvidos.

Tabela 4.9 Resultados dos ensaios de Termogravimetria.

Sistema	Faixa de Temperatura	$\Delta m1$ (%)	$\Delta m2$ (%)	$\Delta m3$ (%)	Resíduo (%)
PHB	(240°C – 290°C)	99,4	—	—	0,6
PHB/BN	(245°C – 295°C)	98,7	—	—	1,3
PHB/HPN	(209°C – 270°C)	99,2	—	—	0,8
EVA 2824	(257°C – 370°C) (370°C – 468°C)	—	20,2	79,2	0,6
PHB/EVA	(246°C – 317°C) ^a (317°C – 474°C) ^b	87,8	4,1	7,6	0,5
PHB/EVA/Comp	(246°C – 335°C) ^a (335°C – 483°C) ^b	83,2	3,7	12,3	0,6
PHB/EVA/BN	(253°C – 321°C) ^a (321°C – 474°C) ^b	89,7	3,3	5,7	1,1
PHB/EVA/HPN	(208°C – 328°C) ^a (328°C – 472°C) ^b	88,6	3,4	7,1	0,7

$\Delta m1$: perda de massa na primeira etapa do processo de decomposição, atribuída ao PHB.

$\Delta m2$: perda de massa na segunda etapa do processo de decomposição, atribuída ao EVA (1ª etapa).

$\Delta m3$: perda de massa na terceira etapa do processo de decomposição, atribuída ao EVA (2ª etapa).

a: faixa de temperatura de decomposição do PHB.

b: faixa de temperatura de decomposição do EVA.

Para os sistemas PHB, PHB/BN e PHB/HPN observou-se um único evento de perda de massa. O PHB não apresentou perda de massa até aproximadamente 240°C, sendo que a partir de então teve início sua decomposição que se estendeu até 290°C. A adição de BN praticamente não influenciou no padrão de decomposição do PHB. O início da decomposição para este sistema ocorreu a aproximadamente 245°C estendendo-se até 295°C. Por outro lado, o sistema com HPN começou a se decompor em uma temperatura menor, sendo que a faixa de decomposição do PHB estendeu-se de 209°C a 270°C. Este comportamento evidencia junto aos resultados de MFI

e DSC, que o HPN mediante aumento na temperatura irá induzir à degradação do PHB. Na verdade, mediante os resultados já visualizados, é provável que o HPN interaja com o PHB, e que o produto desta reação induza à degradação deste polímero em temperatura elevada.

Através da Figura 4.9 (b) pode-se observar o padrão de decomposição dos sistemas contendo EVA. O copolímero EVA apresentou um processo de decomposição em 2 etapas. O início da decomposição do EVA ocorreu a aproximadamente 257°C. De 257°C a 370°C houve uma perda de massa da ordem de 20,2%. De 370°C a 468°C verificou-se nova perda de massa, da ordem de 79,2%. De acordo com Allen e colaboradores e Riva e colaboradores [103, 104], a primeira etapa da decomposição do EVA envolve a perda de ácido acético e outros produtos, enquanto que o segundo estágio engloba a cadeia polimérica, induzindo a total volatilização do polímero sem a formação de resíduos estáveis acima de 600°C.

Em relação à blenda PHB/EVA, observou-se que o padrão de decomposição foi similar ao padrão de decomposição dos polímeros puros evidenciando tal fato a imiscibilidade entre o PHB e o EVA. Assim, a decomposição da blenda ocorreu em 3 etapas. A primeira delas iniciou-se em aproximadamente 246°C até 317°C sendo atribuída à decomposição de PHB. A partir de então, até aproximadamente 474°C ocorreu a decomposição do EVA, em 2 etapas como já mencionado (1ª etapa: 317°C a 424°C e 2ª etapa: 424°C a 474°C). Mediante a adição do agente compatibilizante à blenda PHB/EVA pode-se verificar que as temperaturas de decomposição foram similares, havendo entretanto, diferenças na porcentagem de massa residual. Para este sistema, a decomposição do PHB teve início a 246°C estendendo-se até 335°C. A partir de então, teve início a decomposição do EVA, sendo que esta até 420°C foi atribuída à perda de ácido acético e de 420°C até 487°C à decomposição da cadeia polimérica do EVA como um todo.

É importante notar que a adição de Nitreto de Boro não influenciou no padrão de decomposição da blenda PHB/EVA. O processo de decomposição teve início a aproximadamente 253°C, e até 321°C esta etapa da decomposição pôde ser atribuída ao PHB. De 321°C a 474°C teve início a

decomposição do EVA (1ª etapa: 321°C a 424°C e 2ª etapa: 424°C a 474°C). A blenda com HPN teve o seu processo de decomposição iniciado em uma temperatura inferior à apresentada pela respectiva blenda sem o HPN. O processo de decomposição deste sistema iniciou-se em aproximadamente 208°C, e até 328°C esta decomposição pôde ser atribuída ao PHB. De 328°C a aproximadamente 472°C ocorreu o processo de decomposição do EVA (1ª etapa: 328°C a 424°C e 2ª etapa: 424°C a 472°C). É válido observar que o HPN comprometeu ligeiramente o processo de decomposição do EVA.

4.2.5 Análise Térmica Dinâmico Mecânica (DMTA)

As curvas de módulo de armazenamento (E') e de amortecimento ou tangente de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura para os sistemas desenvolvidos podem ser visualizadas na Figura 4.10.

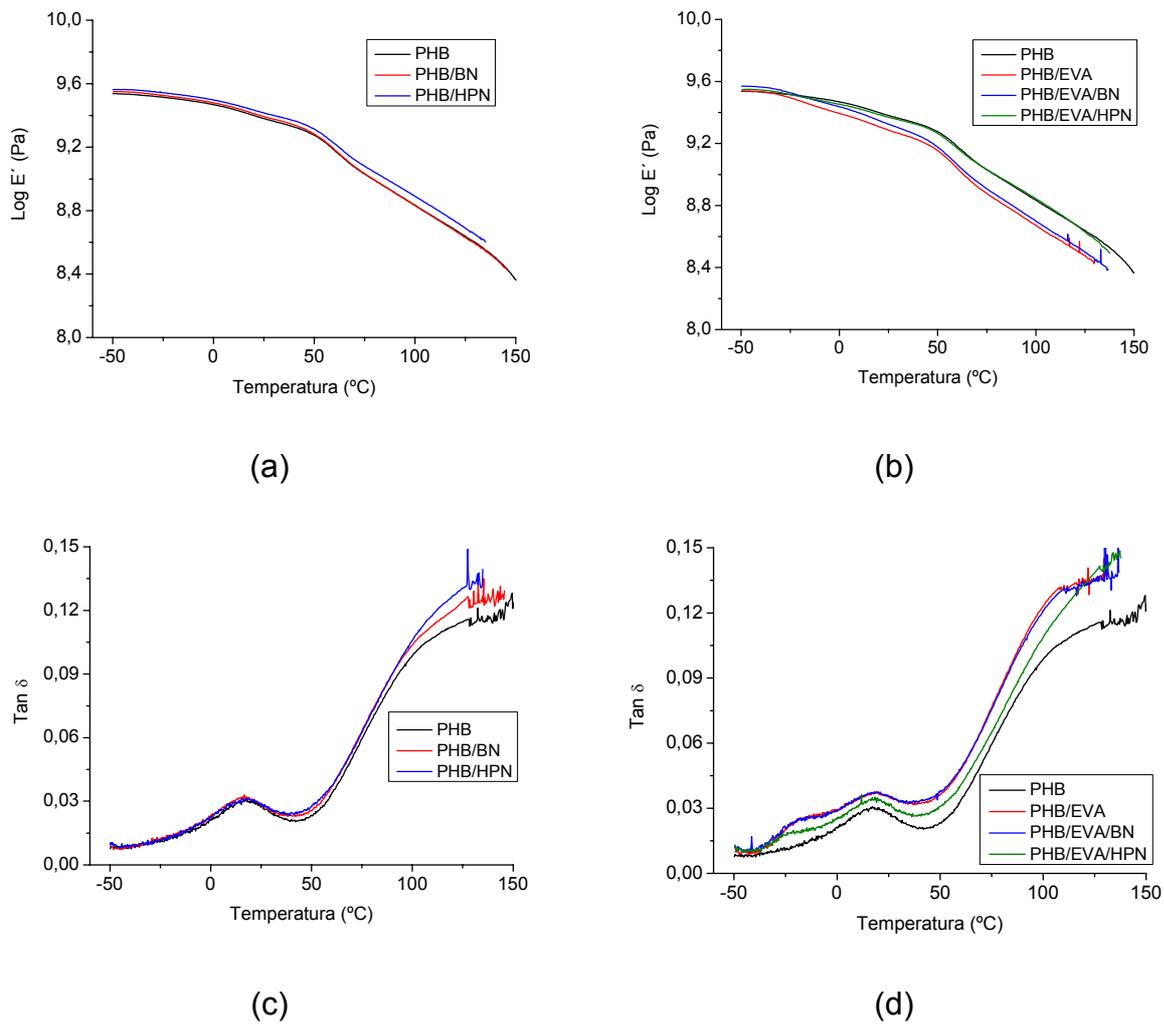


Figura 4.10 Comportamento de E' em (a) e (b) e de $\tan \delta$ em (c) e (d) em função da temperatura para: PHB, PHB/BN, PHB/HPN, PHB/EVA, PHB/EVA/BN e PHB/EVA/HPN.

Através dos picos de amortecimento ($\tan \delta$), que podem ser visualizados na Figura 4.10 (c) e (d), os valores de temperatura de transição vítrea foram determinados e encontram-se na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 Valores correspondentes aos picos de amortecimento dos sistemas estudados.

Sistemas	T _g (°C) – PHB	T _g (°C) – EVA*
PHB	17,5	—
PHB/BN	17,0	—
PHB/HPN	17,9	—
PHB/EVA	18,9	-18,1
PHB/EVA/BN	18,9	-18,1
PHB/EVA/HPN	18,1	-21,4

* Valor estimado em virtude do pico correspondente ao EVA não ser claramente observado.

Para todos os sistemas desenvolvidos, pôde-se perceber que o módulo de armazenamento apresentou uma queda suave até aproximadamente 45°C, sendo que a partir de então esta queda tornou-se mais acentuada. Através da Figura 4.10 (a) pode-se observar que a adição de BN ao PHB praticamente não influenciou no comportamento do módulo de armazenamento na faixa de temperatura estudada. Entretanto, o sistema com HPN apresentou um comportamento típico de um material mais rígido, e que se tornou mais acentuado conforme a temperatura aumentou.

Mediante a adição de EVA, pôde-se observar que a blenda PHB/EVA exibiu um comportamento de um material mais flexível em relação ao homopolímero ao longo da faixa de temperatura estudada. A respectiva blenda com o Nitreto de Boro apresentou um comportamento de um material com rigidez ligeiramente superior em relação à blenda sem o nucleante, e que se manteve ao longo da faixa de temperatura estudada. Entretanto, a blenda com HPN apresentou maior rigidez e um comportamento similar ao PHB homopolímero.

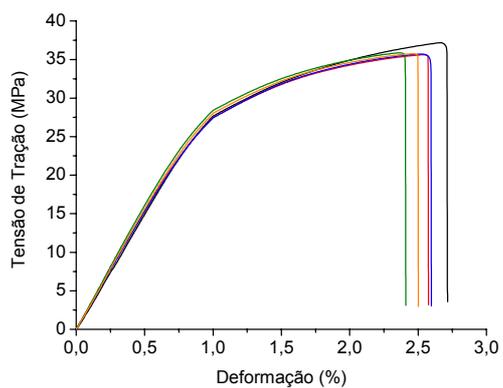
Através dos dados da Tabela 4.10 pôde-se verificar que para o homopolímero e sistemas PHB/BN e PHB/HPN, o valor corresponde à T_g do PHB manteve-se constante. Mediante a adição de EVA, o valor correspondente à T_g do PHB aumentou levemente. As blendas PHB/EVA sem e com o Nitreto

de Boro apresentaram temperaturas de transição vítrea do PHB e do EVA praticamente iguais. Por outro lado, para a blenda contendo HPN, constatou-se que o valor da T_g do EVA diminuiu. Não foi possível uma explicação adequada para este comportamento.

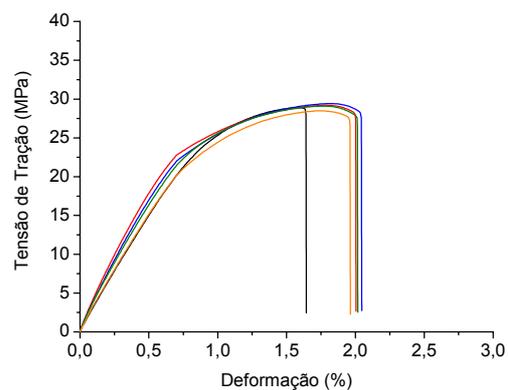
4.3 Influência da incorporação do EVA e dos aditivos Nitreto de Boro e HPN sobre o comportamento mecânico do PHB.

4.3.1 Propriedades Mecânicas em tração

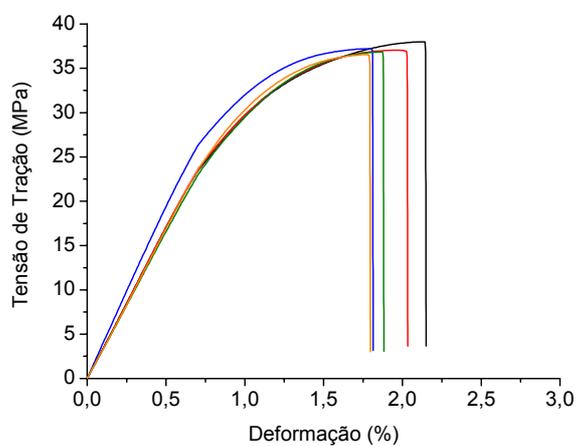
Os gráficos de propriedades mecânicas obtidos para os sistemas em estudo podem ser visualizados na Figura 4.11.



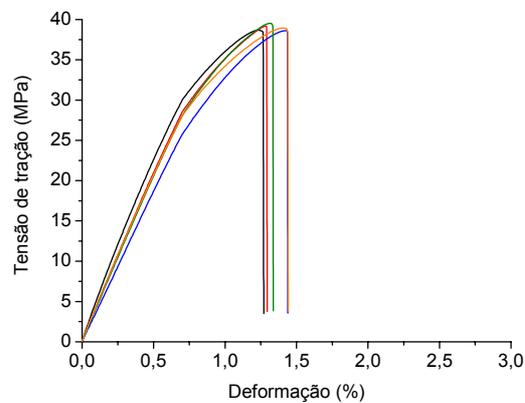
(a)



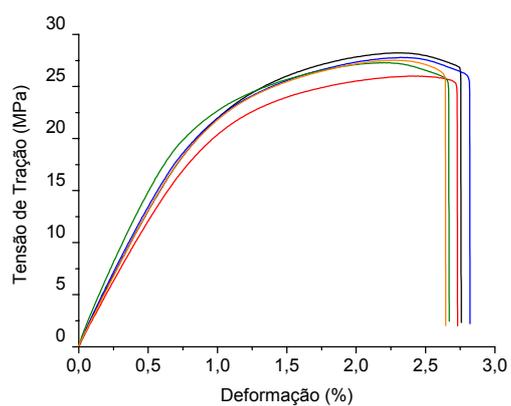
(b)



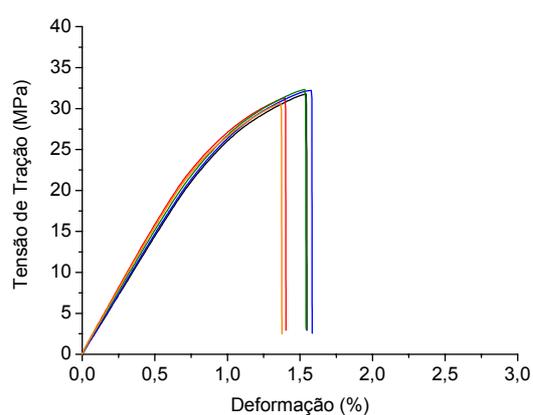
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4.11 Curvas tensão x deformação para: (a) PHB, (b) PHB/EVA, (c) PHB/BN, (d) PHB/HPN, (e) PHB/EVA/BN e (f) PHB/EVA/HPN.

As curvas de propriedades mecânicas obtidas mostraram-se similares. Dentre todas elas, a curva PHB/EVA/BN foi a que apresentou o formato de um material mais tenaz. Na Tabelas 4.11 e 4.12 são apresentadas as propriedades mecânicas dos sistemas estudados.

Tabela 4.11 Propriedades mecânicas em tração do PHB e PHB com os aditivos BN e HPN.

Propriedades	Sistemas		
	PHB	PHB/BN	PHB/HPN
Resistência à Tração no Escoamento (MPa)	36,0 ± 0,6	36,9 ± 0,3	39,1 ± 0,4
Tensão na Ruptura (MPa)	35,3 ± 0,6	36,9 ± 0,9	38,8 ± 0,4
Deformação no Escoamento (%)	2,5 ± 0,1	1,8 ± 0,1	1,4 ± 0,1
Deformação na Ruptura (%)	2,6 ± 0,1	1,9 ± 0,2	1,4 ± 0,1
Módulo (GPa)	3,15 ± 0,08	*	*

Observação: em virtude do elevado erro experimental não foi possível calcular com precisão o módulo de elasticidade (E) para os sistemas desenvolvidos.

Os resultados mostrados na Tabela 4.11 evidenciam que a adição de agentes nucleantes modificou muito pouco as propriedades mecânicas em tração do PHB. Embora tenha se observado um leve aumento na resistência à tração e na tensão na ruptura, características como deformação no escoamento e deformação na ruptura mostraram-se ligeiramente inferiores aos valores apresentados pelo homopolímero. Ou seja, mesmo o nucleante BN alterando a morfologia cristalina do PHB, não propiciou melhora nas características mecânicas, evidenciando que a fragilidade deste polímero é um fenômeno bastante complexo. Ainda assim, a adição destes agentes mostra-se de fundamental importância, pois conforme demonstrado por Kai, He e Inoue [30] a introdução de agentes nucleantes reduz significativamente a cristalização secundária do PHB, ajudando a manter a forma e o tamanho de produtos de PHB ao longo do seu tempo de utilização. É válido mencionar novamente que o HPN não atuou como agente nucleante, e embora tenha sido observado

através de MFI e TG que os sistemas contendo HPN mediante aquecimento sofrem degradação, as propriedades mecânicas em tração não foram comprometidas e mostraram-se similares às do homopolímero.

Tabela 4.12 Propriedades mecânicas em tração das blendas PHB/EVA, PHB/EVA/BN e PHB/EVA/HPN.

Propriedades	Sistemas		
	PHB/EVA	PHB/EVA/BN	PHB/EVA/HPN
Resistência à Tração no Escoamento (MPa)	29,0 ± 0,4	27,4 ± 0,8	31,7 ± 0,7
Tensão na Ruptura (MPa)	27,5 ± 0,3	25,6 ± 0,5	31,0 ± 1,1
Deformação no Escoamento (%)	1,7 ± 0,1	2,3 ± 0,1	1,5 ± 0,1
Deformação na Ruptura (%)	1,9 ± 0,2	2,7 ± 0,1	1,5 ± 0,1

Na Tabela 4.12, mediante a adição de EVA ao PHB não foram observadas mudanças significativas nas propriedades mecânicas, tornando-se portanto evidente que não houve compatibilidade entre o PHB e o EVA, nas condições utilizadas. Analisando este resultado em conjunto com a caracterização efetuada por DMTA, torna-se evidente que caso seja encontrado um compatibilizante para a blenda PHB/EVA este sistema irá apresentar características mecânicas (flexibilidade e resistência ao impacto) melhoradas. Com a adição de BN à blenda PHB/EVA, observou-se uma leve redução nos valores de resistência à tração e um aumento no valores das deformações no escoamento e na ruptura. Mediante a adição de HPN à blenda PHB/EVA as propriedades mecânicas foram similares às apresentadas pela blenda não modificada.

Na Figura 4.12 as curvas tensão x deformação da blenda PHB/EVA sem e com compatibilizante Elvaloy PTW são mostradas de forma comparativa.

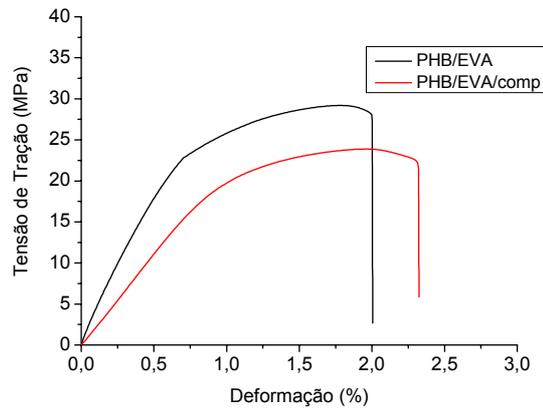


Figura 4.12 Curvas tensão x deformação para a blenda PHB/EVA com e sem o compatibilizante Elvaloy PTW (vazão de injeção: $40\text{cm}^3/\text{s}$).

As respectivas propriedades mecânicas das curvas exibidas na Figura 4.12 podem ser visualizadas na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 Propriedades mecânicas em tração das blendas PHB/EVA e PHB/EVA/Elvaloy PTW.

Propriedades	Sistemas	
	PHB/EVA	PHB/EVA/Elvaloy PTW
Resistência à Tração no Escoamento (MPa)	$29,0 \pm 0,4$	$24,1 \pm 0,2$
Tensão na Ruptura (MPa)	$27,5 \pm 0,3$	$21,8 \pm 0,4$
Deformação no Escoamento (%)	$1,7 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$
Deformação na Ruptura (%)	$1,9 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,1$

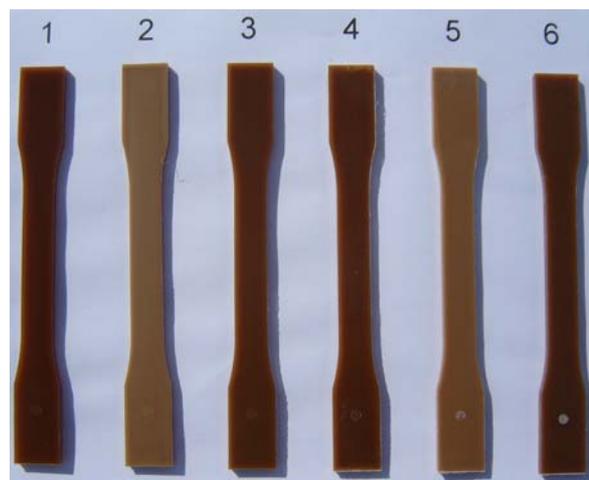
Observou-se que a blenda PHB/EVA não mostrou-se compatível. Entretanto, com a adição do agente compatibilizante Elvaloy PTW imaginou-se que este comportamento poderia ser modificado. Entretanto, tal fato não ocorreu. Mediante a adição deste agente pôde-se visualizar uma queda no valor de resistência à tração.

É importante enfatizar que a pesquisa bibliográfica efetuada tornou evidente a dificuldade em se obter materiais baseados em PHB com

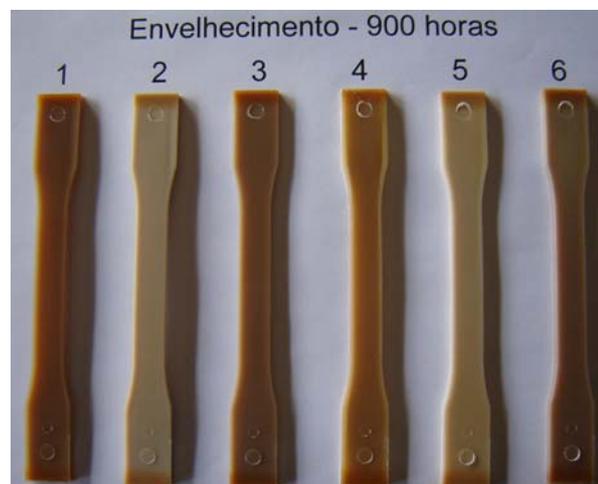
propriedades mecânicas melhores. Ceccorulli, Scandola e Adamus [124], conseguiram melhorar as propriedades mecânicas do PHB, através de uma compatibilização não convencional e para o teor máximo de PHB correspondente a 50% conforme já descrito no item 2.6.1. Saad e Seliger [125] obtiveram êxito na melhora das propriedades mecânicas do PHB modificando ou reagindo com poliuretanos. No trabalho realizado por Abbate e colaboradores [14, 24], também foi obtida uma ligeira melhora nas propriedades mecânicas deste polímero com a adição de compatibilizantes e utilizando-se um teor de modificador muito maior (20%) e inviável em termos práticos. A mesma observação é válida para o trabalho efetuado por Kumagai e Doi [24, 126]. Yoon e colaboradores [127] também utilizaram um copolímero para melhorar as características de blendas baseadas em PHB. Em outros estudos [128, 132], incremento nas propriedades mecânicas foram alcançados com base em formulação de blendas, onde o PHB constituiu-se no componente minoritário. No trabalho efetuado por Gassner e Owen, blendas PHBV/EVA (28% de VA) foram estudadas e os pesquisadores observaram que para blendas com teor de PHBV BIOPOL superior a 70% o comportamento mecânico era dominado pelo PHBV BIOPOL. Todos estes dados ilustram a complexidade envolvida na obtenção de sistemas baseados em PHB que sejam viáveis, e com propriedades mecânicas melhoradas. Além disto, evidenciam que a obtenção de blendas baseadas em PHB com características mecânicas melhoradas é possível, para formulações de sistemas mais complexos e com pequena viabilidade em termos de aplicações industriais. Assim, deve-se considerar que o grande desafio para os cientistas, encontra-se em viabilizar o uso deste e outros polímeros biodegradáveis de forma a obter um satisfatório equilíbrio custo-desempenho.

4.3.2 Propriedades Mecânicas em tração - após o envelhecimento por 900 horas

Após o envelhecimento por 900 horas, em termos visuais as amostras exibiram mudança na cor como pode ser visualizado na Figura 4.13.



(a)



(b)

Figura 4.13 Imagem dos corpos de prova: (a) antes de serem submetidos ao envelhecimento e (b) após o envelhecimento por 900 horas. (1: PHB, 2: PHB/BN, 3: PHB/HPN, 4: PHB/EVA, 5: PHB/EVA/BN e 6: PHB/EVA/HPN).

Na Tabela 4.14 e 4.15 são apresentadas as propriedades mecânicas das amostras em estudo após o envelhecimento por 900 horas. Em virtude da similaridade entre as curvas obtidas antes e após o envelhecimento, estas não foram mostradas neste trabalho.

Tabela 4.14 Propriedades mecânicas em tração do PHB, PHB/BN e PHB/HPN após o envelhecimento por 900 horas.

Propriedades	Sistemas		
	PHB	PHB/BN	PHB/HPN
Resistência à Tração no Escoamento (MPa)	35,6 ± 0,4	34,9 ± 0,6	38,4 ± 0,4
Tensão na Ruptura (MPa)	32,0 ± 0,4	31,2 ± 0,7	35,4 ± 1,3
Deformação no Escoamento (%)	2,0 ± 0,1	1,9 ± 0,1	1,3 ± 0,1
Deformação na Ruptura (%)	2,0 ± 0,1	2,0 ± 0,1	1,4 ± 0,1

Comparando-se os resultados da Tabela 4.14 com os resultados da Tabela 4.11, pôde-se verificar que não houve diferença significativa nas propriedades mecânicas do PHB e PHB com aditivos antes e após o envelhecimento por 900 horas. Isto é muito importante, evidenciando que o PHB é resistente à fotodegradação para este tempo de exposição.

Tabela 4.15 Propriedades mecânicas da blenda PHB/EVA, PHB/EVA/BN e PHB/EVA/HPN após o envelhecimento por 900 horas.

Propriedades	Sistemas		
	PHB/EVA	PHB/EVA/BN	PHB/EVA/HPN
Resistência à Tração no Escoamento (MPa)	28,8 ± 0,4	30,2 ± 0,7	34,5 ± 1,2
Tensão na Ruptura (MPa)	25,5 ± 1,2	26,3 ± 0,6	30,6 ± 1,1
Deformação no Escoamento (%)	2,3 ± 0,1	2,2 ± 0,1	1,4 ± 0,2
Deformação na Ruptura (%)	2,4 ± 0,1	2,3 ± 0,1	1,4 ± 0,2

Comparando-se os resultados da Tabela 4.15 com os resultados de propriedades mecânicas iniciais, observou-se que em todos os sistemas o PHB mostrou-se resistente à fotodegradação, para este tempo de exposição.

4.3.3 Propriedades Mecânicas sob Impacto

Os resultados de resistência ao impacto Izod com entalhe encontram-se na Tabela 4.16 e na Figura 4.14 pode-se visualizar de forma comparativa o comportamento desta propriedade para os sistemas desenvolvidos.

Tabela 4.16 Resistência ao Impacto Izod com entalhe do PHB, PHB/BN e PHB/HPN.

Sistema	Resistência ao Impacto (J/m)
PHB	25,5 ± 1,3
PHB/BN	21,1 ± 1,2
PHB/HPN	18,5 ± 2,8
PHB/EVA	27,8 ± 1,8
PHB/EVA/Elvaloy PTW	22,2 ± 0,7
PHB/EVA/BN	28,9 ± 2,1
PHB/EVA/HPN	13,1 ± 3,3

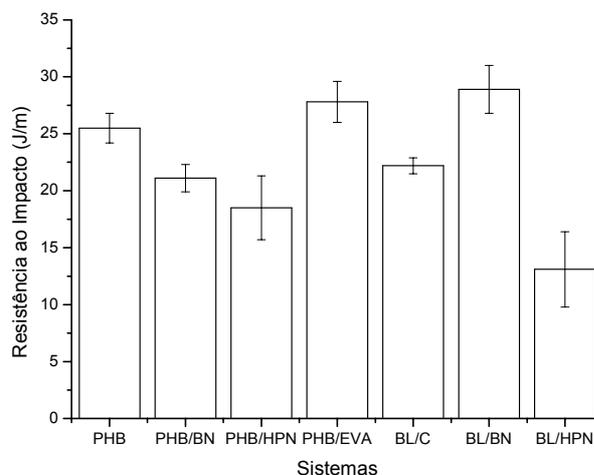


Figura 4.14 Valores de resistência ao impacto Izod com entalhe para os sistemas desenvolvidos: PHB, PHB/BN, PHB/HPN, PHB/EVA, PHB/EVA/EIvaloy PTW (BL/C), PHB/EVA/BN (BL/BN), PHB/EVA/HPN (BL/HPN).

Com base na Tabela 4.15, pôde-se notar que com a adição de Nitreto de Boro houve uma leve redução no valor de Resistência ao Impacto do PHB, a qual mostrou-se ainda mais significativa mediante a adição do HPN. Entretanto, o HPN não atuou como um nucleante para o PHB, como já discutido, e além disto, à temperatura ambiente, os sistemas com HPN mostraram-se ligeiramente mais rígidos. Esta queda acentuada no valor de RI do sistema PHB/HPN e a alta dispersão dos valores podem ser atribuídos à interação antagonica deste aditivo. Estes resultados evidenciam a complexidade morfológica do PHB, pois o Nitreto de Boro atuou como agente nucleante, modificando a morfologia cristalina do mesmo (esferulitos menores), conforme evidenciado por DSC. Entretanto, não se observou em decorrência disto melhora nas características de impacto do PHB.

A introdução do EVA induziu a um pequeno incremento no valor de resistência ao impacto. É possível que se utilizado em maior quantidade, propicie um aumento mais significativo nesta propriedade. Entretanto, é válido ressaltar que com a adição do compatibilizante à blenda, observou-se uma queda no valor de RI, ilustrando tal fato a dificuldade na obtenção de materiais

baseados em PHB com propriedades mecânicas melhoradas. Assim, como já mencionado, o Elvaloy PTW não atuou como compatibilizante para a blenda PHB/EVA.

Com a adição de BN à blenda PHB/EVA pôde-se verificar que o valor de RI praticamente não se alterou. Entretanto, mediante a adição de HPN (não nucleante para o PHB) à blenda PHB/EVA observou-se uma redução muito significativa deste valor e alta dispersão dos resultados, como também fora observado para o sistema PHB/HPN.

4.4 Influência da incorporação do EVA e dos aditivos Nitreto de Boro e HPN sobre os comportamentos em Difração de Raio-X de Alto Ângulo e Morfológico do PHB.

4.4.1 Difração de Raio-X de Alto Ângulo (WAXS)

Os difratogramas obtidos para os sistemas em estudo podem ser visualizados de forma comparativa na Figura 4.15.

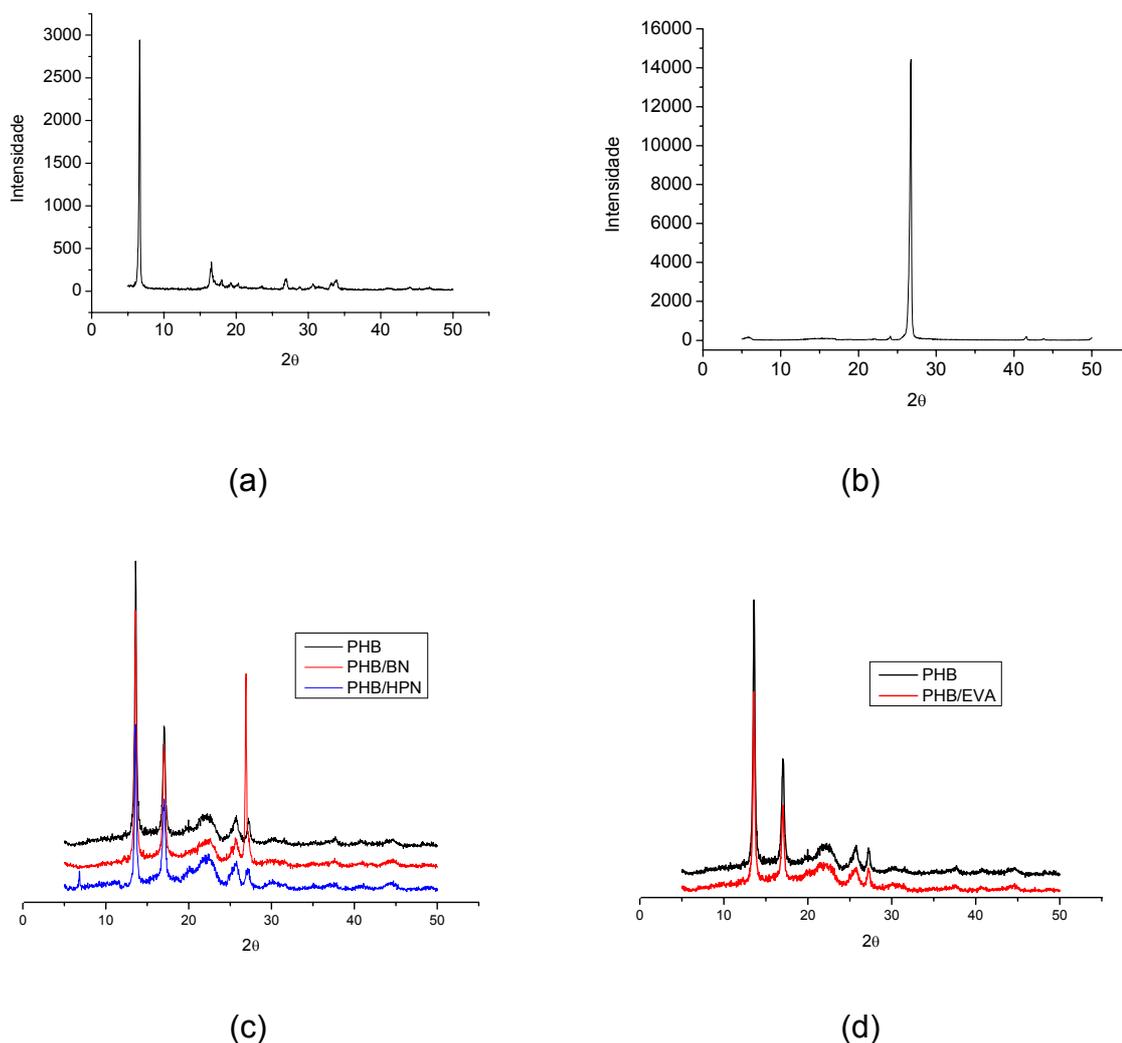


Figura 4.15 Difratomogramas: (a) Nitroto de Boro, (b) HPN, (c) PHB, PHB/BN e PHB/HPN e (d) PHB e PHB/EVA.

Analisando-se a Figura 4.15, pôde-se perceber que as adições de BN ou HPN ou EVA não afetaram o padrão de difração de raio-X do PHB, observando-se, apenas, a presença de um pico mais acentuado para o sistema PHB/BN a aproximadamente $26,6^\circ$, o qual é característico do Nitroto de Boro, e um pico a aproximadamente $6,7^\circ$ para o sistema PHB/HPN, característico do HPN. Efetuando-se a deconvolução através do Origin pôde-se obter o grau de cristalinidade destes sistemas como ilustra a Tabela 4.17.

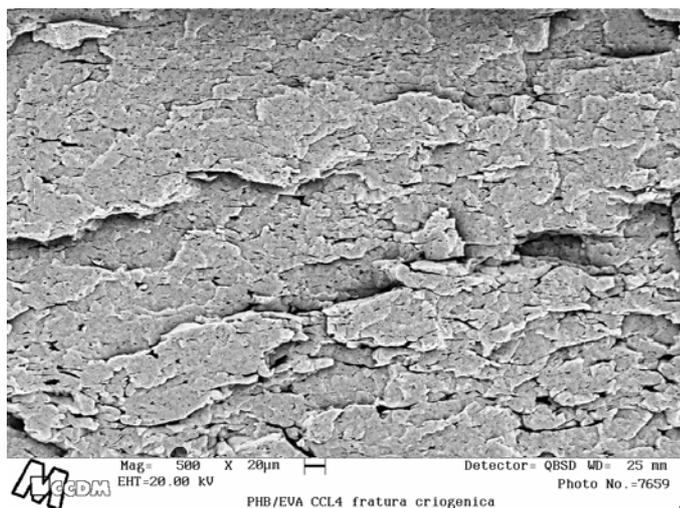
Tabela 4.17 Grau de cristalinidade do PHB nos sistemas em estudo - deconvolução com o software Origin.

Sistema	Cristalinidade do PHB (%)
PHB	79,4
PHB/BN	78,6
PHB/HPN	77,3
PHB/EVA	76,2

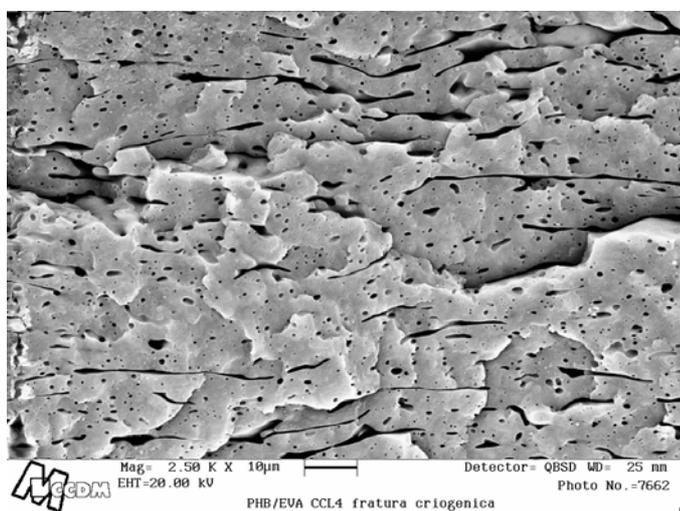
Pode-se notar que a adição de BN ou HPN não alterou de forma significativa a cristalinidade do PHB como também demonstrado por DSC. Mediante a incorporação de EVA ao PHB, observou-se um leve decréscimo na porcentagem de cristalinidade do PHB.

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

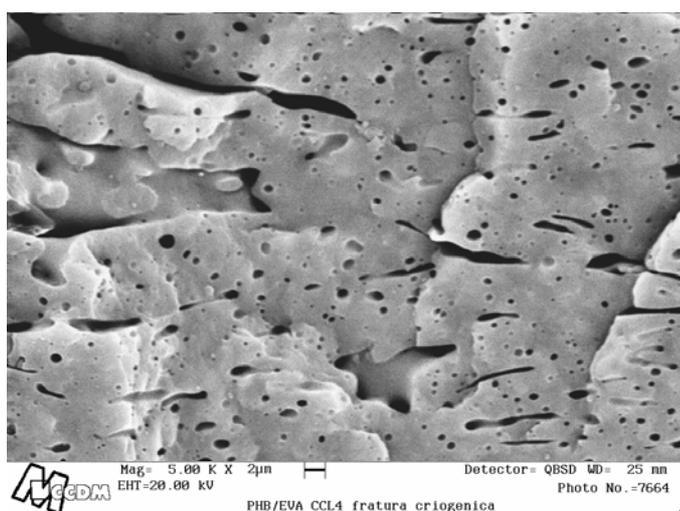
As imagens morfológicas obtidas para a blenda PHB/EVA, com a Microscopia Eletrônica de Varredura podem ser visualizadas na Figura 4.16. Estas imagens correspondem a uma seção transversal do corpo de prova do ensaio de impacto o qual foi criogenicamente fraturado, e posteriormente imerso em tetracloreto de carbono (CCl_4) por 48 horas, visando a remoção do EVA presente como segunda fase.



(a)



(b)



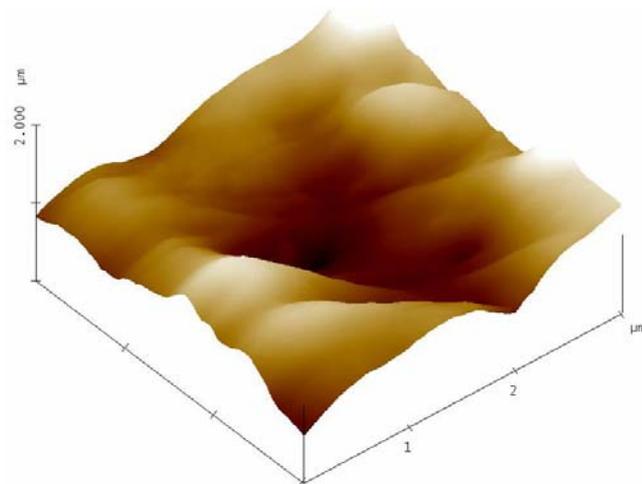
(c)

Figura 4.16 Micrografia da seção transversal da blenda PHB/EVA, após a remoção do EVA: (a) 500X, (b) 2500X e (c) 5000X.

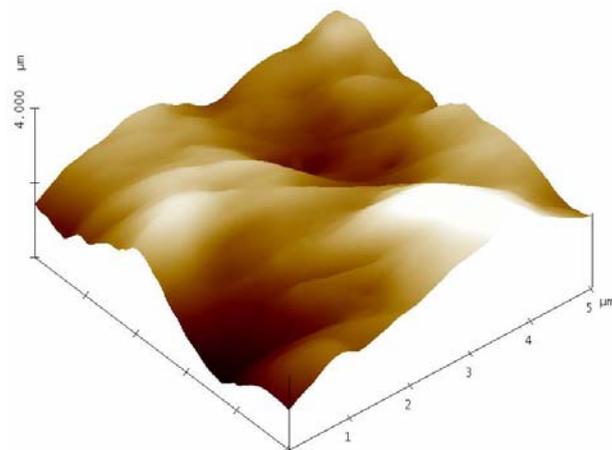
Estas micrografias evidenciam que não houve uma boa dispersão e adequada distribuição do EVA na matriz de PHB. Tal fato, certamente influenciou negativamente nas propriedades mecânicas desta blenda. A má distribuição e dispersão do EVA podem estar associadas a 2 fatores. É possível que o cisalhamento aplicado tenha sido insuficiente para quebrar as partículas de EVA. Entretanto, deve-se notar que o PHB apresenta uma janela de processabilidade estreita, e que se um perfil de rosca mais cisalhante fosse aplicado, induziria à degradação do mesmo. Uma segunda possibilidade, é que as partículas de EVA (gotas) formadas durante o processamento (extrusão), tenham coalescido, em virtude da menor viscosidade deste polímero. Isto explicaria a formação das estruturas alongadas que podem ser claramente visualizadas na Figura 4.16 (c).

4.4.3 Microscopia de Força Atômica

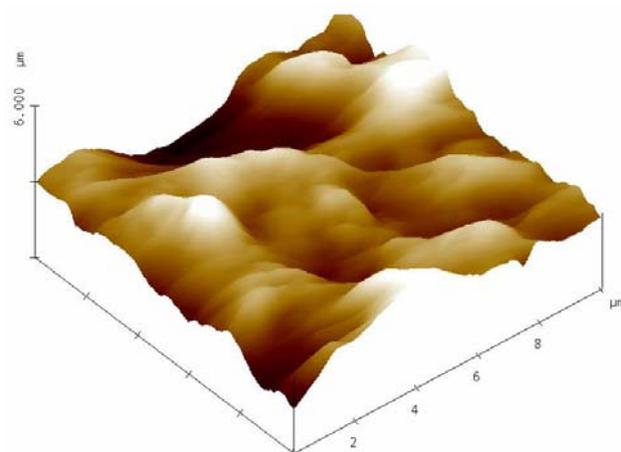
Na Figura 4.17, pode-se visualizar as imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM) de um filme microtomado obtido a partir da seção transversal de um corpo de prova injetado.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.17 Imagens de AFM do PHB obtidas para um filme da região transversal de um corpo de prova injetado (a): $3\mu\text{m}$, (b): $5\mu\text{m}$ e (c): $10\mu\text{m}$.

Nas imagens de AFM obtidas para o PHB, pôde-se perceber que este apresenta uma superfície com certa irregularidade e eventualmente a presença de poros, especialmente nas Figuras 4.17 (a) e (b). Isto ocorre, pois materiais voláteis decorrentes do processo de obtenção deste polímero ficam presos em sua estrutura. Mediante o processamento, estes voláteis irão atuar como agentes de expansão, levando à formação destes poros. Estes, por sua vez, irão fazer com que este polímero apresente características mecânicas (como deformação na ruptura e resistência ao impacto) baixas. E, além disto, estes poros irão dificultar a modificação do homopolímero. Mediante a adição de um plastificante ou de um tenacificante, o ganho no desempenho mecânico poderá não ser tão significativo, pois os poros presentes atuarão como defeitos na estrutura do homopolímero. Além disto, deve-se lembrar que o PHB exibe alta cristalinidade e uma fase amorfa rígida na temperatura ambiente, fatores estes, também responsáveis pela fragilidade exibida por este polímero.

Na Figura 4.18 pode-se visualizar comparativamente imagens de Topografia e de Microscopia de Força Lateral (LFM), para um filme obtido a partir da região transversal de um corpo de prova injetado da blenda PHB/EVA.

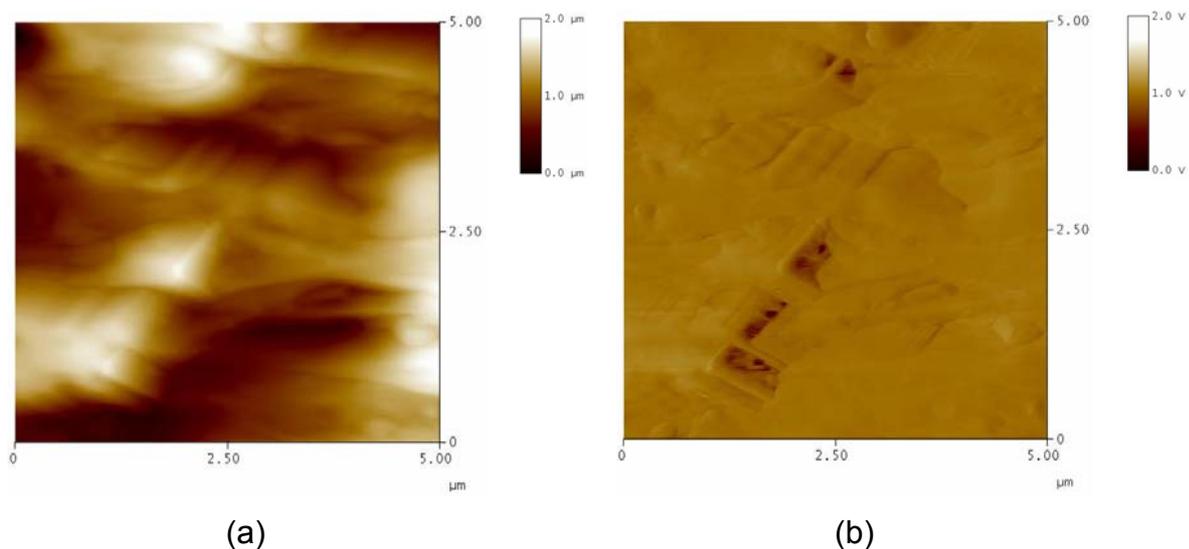


Figura 4.18 Imagens comparativas de AFM (a, c, e, g) e LFM (b, d, f, h) para a blenda PHB/EVA de um filme da região central de um corpo de prova injetado.

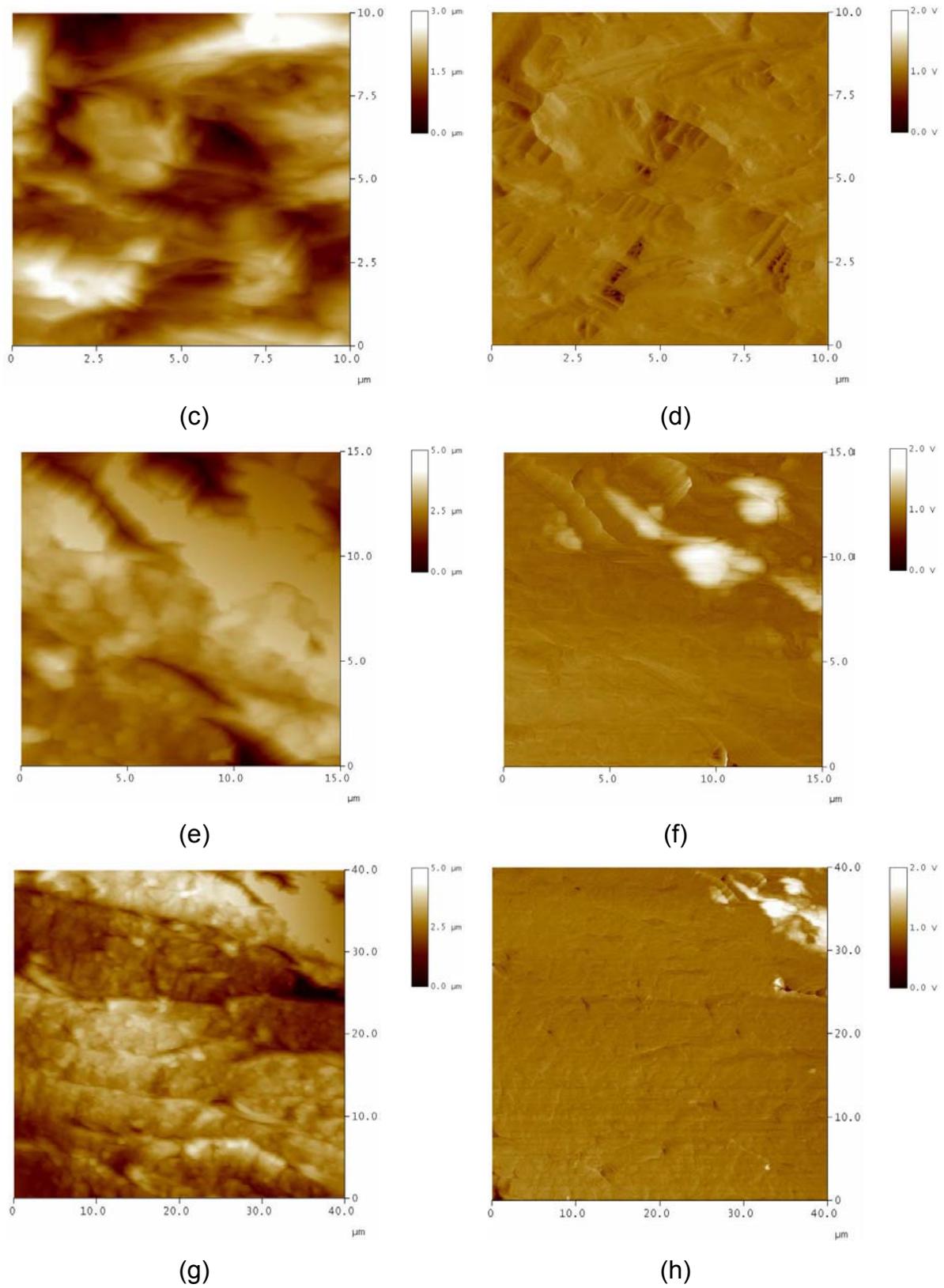


Figura 4.18 (cont.) Imagens comparativas de AFM (a, c, e, g) e LFM (b, d, f, h) para a blenda PHB/EVA de um filme da região central de um corpo de prova injetado.

As imagens da Figura 4.18 (g) e (h) foram obtidas varrendo-se uma área relativamente grande (40 μ m). Como foi utilizado o perfil de retraço, tem-se que os pontos mais claros nas imagens de LFM (h) estão associados a regiões de menor fricção. Portanto, estas regiões mais claras constituem a segunda fase, e correspondem ao EVA. Torna-se evidente analisando-se a Figura 4.18 (h) (força lateral) que não houve uma distribuição homogênea do EVA na matriz de PHB e também, não houve boa dispersão como já visualizado através do MEV. Comparando-se as imagens de topografia e de força lateral (Figura 4.18 (g) e (h)), tem-se um indício de que as regiões mais planas da amostra são compostas de EVA. Através da imagem de topografia, pode-se verificar a existência de algumas cavidades na superfície do PHB (regiões mais escuras), o que tem implicação direta sobre as características mecânicas desta blenda. É importante notar que estas depressões estão situadas próximas à segunda fase (EVA). As constatações experimentais das imagens de AFM comprovam porque a adição do EVA não melhorou o desempenho mecânico do PHB.

As Figuras 4.18 (e) e (f) reforçam tudo o que já foi discutido: a presença do EVA nas regiões mais planas da superfície do PHB e também a presença de depressões nas proximidades do EVA. Vale ainda mencionar que nas imagens de força lateral pôde-se perceber certa rugosidade na superfície, sendo isto decorrente de outras imperfeições da microestrutura cristalina.

Nas Figuras 4.18 (c) e (d) são ilustradas varreduras efetuadas em áreas menores, mas que também exibem as características já discutidas.

4.5 Influência da incorporação do EVA e dos aditivos Nitreto de Boro e HPN sobre o comportamento de biodegradação do PHB.

4.5.1 Aspecto visual dos corpos de prova

A aparência dos corpos de prova antes e após o ensaio de biodegradação pode ser visualizada na Figura 4.19.

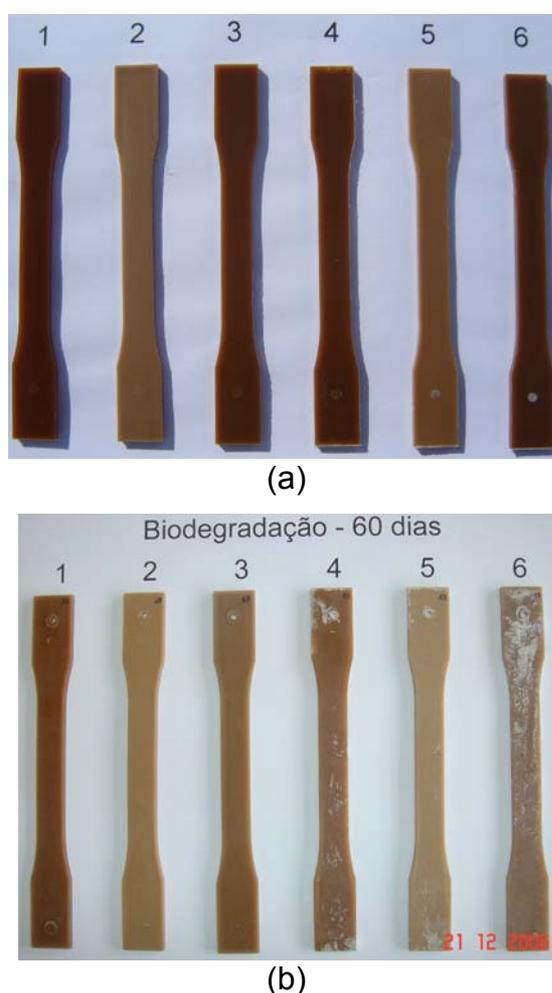


Figura 4.19 Fotos de corpos de prova de tração: (a) antes de serem submetidos à biodegradação, (b) após a biodegradação por 60 dias, (c) após a biodegradação por 120 dias e (d) após a biodegradação por 180 dias (1: PHB, 2: PHB/BN, 3: PHB/HPN, 4: PHB/EVA, 5: PHB/EVA/BN e 6: PHB/EVA/HPN).



(c)



(d)

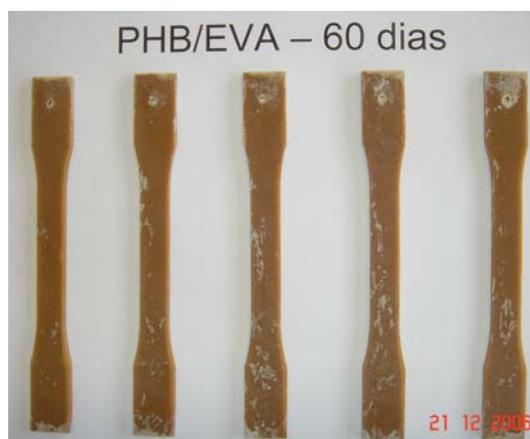
Figura 4.19 (cont.) Fotos de corpos de prova de tração: (a) antes de serem submetidos à biodegradação, (b) após a biodegradação por 60 dias, (c) após a biodegradação por 120 dias e (d) após a biodegradação por 180 dias (1: PHB, 2: PHB/BN, 3: PHB/HPN, 4: PHB/EVA, 5: PHB/EVA/BN e 6: PHB/EVA/HPN).

Após cada período da biodegradação, as amostras apresentaram mudança na coloração, como pode ser visualizado nitidamente na Figura 4.19, e também mudança na textura superficial (maior rugosidade). A maior agressividade na biodegradação das amostras contendo EVA torna-se muito evidente através destas imagens.

Os corpos de prova não exalaram qualquer odor forte após os períodos de tempo estudados, exceto as blendas PHB/EVA, que após 180 dias de biodegradação, começaram a exibir certo odor. Em virtude do ataque mais agressivo aos sistemas contendo EVA, na Figura 4.20 é possível observar de forma comparativa os corpos de prova da blenda PHB/EVA ao longo de todo o processo de biodegradação.

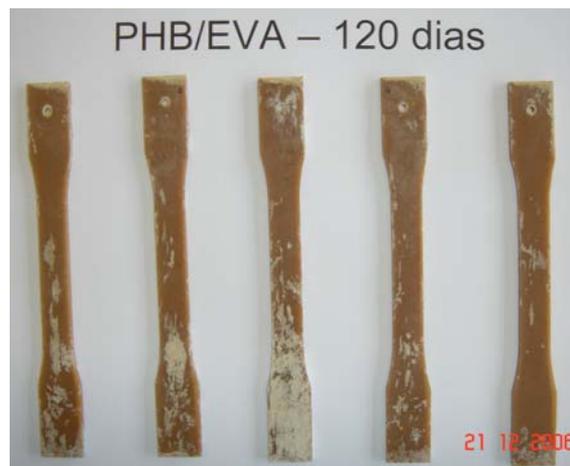


(a)

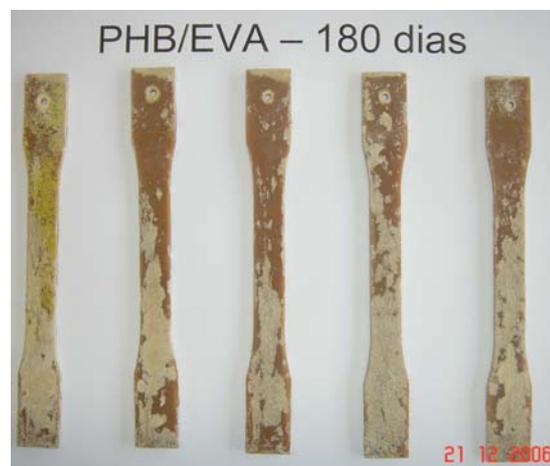


(b)

Figura 4.20 Fotos de corpos de prova de tração da blenda PHB/EVA: (a) antes de serem submetidos à biodegradação, (b) após a biodegradação por 60 dias, (c) após a biodegradação por 120 dias e (d) após a biodegradação por 180 dias.



(c)



(d)

Figura 4.20 (cont.) Fotos de corpos de prova de tração da blenda PHB/EVA: (a) antes de serem submetidos à biodegradação, (b) após a biodegradação por 60 dias, (c) após a biodegradação por 120 dias e (d) após a biodegradação por 180 dias.

As imagens mostradas na Figura 4.20 ilustram a agressividade do ataque à blenda PHB/EVA, sendo importante perceber que este não se mostrou homogêneo no corpo de prova. As regiões inferiores foram preferencialmente atacadas. Tal fato, provavelmente está associado à posição dos corpos no prova durante o teste de biodegradação. A parte inferior dos corpos de prova, situada na parte inferior do aquário, provavelmente estava exposta a condições mais severas, favorecendo o processo de biodegradação.

4.5.2 Medidas de Perda de Massa

Os valores de perda de massa em função do tempo de biodegradação para os vários sistemas podem ser visualizados na Tabela 4.18.

Tabela 4.18 Valores de perda de massa (%) em função do tempo de biodegradação para os sistemas em estudo.

Sistema	60dias	120dias	180dias
PHB	2,18 ± 0,49	3,57 ± 0,24	4,71 ± 1,47
PHB/BN	1,84 ± 0,42	3,59 ± 0,83	5,87 ± 0,91
PHB/HPN	1,92 ± 0,22	3,23 ± 0,42	4,90 ± 1,69
PHB/EVA	3,70 ± 0,83	5,75 ± 1,12	10,80 ± 0,46
PHB/EVA/BN	4,22 ± 0,61	6,25 ± 0,80	10,8 ± 1,45
PHB/EVA/HPN	3,50 ± 0,22	5,70 ± 0,41	10,75 ± 1,33

Os resultados obtidos evidenciam que temos 2 grupos de amostras biodegradadas: PHB e suas modificações com os aditivos BN e HPN, e blendas PHB/EVA. Tal fato foi comprovado através da análise estatística utilizando o Minitab.

Portanto, a adição de BN ou HPN ao PHB não influenciou na taxa de biodegradação. Entretanto, a adição de EVA propiciou um aumento significativo na velocidade de biodegradação. Como já evidenciado através das medidas efetuadas por DSC, não houve variação significativa no índice de cristalinidade do PHB mediante a adição de EVA. Assim, não se pode atribuir a maior biodegradação da blenda PHB/EVA à menor cristalinidade do PHB. Desta forma, é provável que o PHB nas proximidades do EVA tenha apresentado diferentes empacotamentos de suas cadeias poliméricas, facilitando o processo de biodegradação por microrganismos, pois como já mencionado, estes irão atacar preferencialmente as regiões amorfas dos corpos de prova. Tal fato, deve ter feito com que com que nas condições analisadas e para o período de tempo analisado esta blenda mostrasse uma taxa de biodegradação muito

maior. Esta afirmação é reforçada pela literatura, pois Kumagai e Doi [17] demonstraram que a degradação enzimática de blendas baseadas em PHB mostra-se dependente da morfologia e composição das mesmas.

Além disto, como já mencionado, a degradação do PHB ocorre inicialmente nas regiões amorfas e subsequentemente nas regiões cristalinas. Portanto, conforme mencionado por Fujita e colaboradores [147] as regiões cristalinas irão desempenhar um papel importante no controle da biodegradabilidade, ou seja, a taxa de degradação de um dado material será fortemente dependente da cristalinidade e da morfologia cristalina.

No trabalho efetuado por Gassner e Owen [135] foi observado que para o PHBV analisado, a taxa de biodegradação do PHBV diminuiu com a adição de EVA. O mesmo ocorreu no estudo efetuado por Kim et al. [134]. Portanto, nosso resultado mostra-se de grande importância. No trabalho efetuado por Gassner e Owen [135] foi observada uma alta taxa de biodegradação para o PHBV analisado (significativamente maior do que a obtida neste trabalho para o PHB). Gassner e Owen observaram após um período de 28 dias, uma perda de massa de aproximadamente 8,9%. Entretanto, além de possíveis interferências do tipo de solo, estes pesquisadores utilizaram filmes (cerca de 0,7mm de espessura) para o respectivo ensaio, enquanto no nosso estudo foram utilizados corpos de prova com espessura de 3,2mm. Assim, como a biodegradação constitui-se em um fenômeno complexo, tem-se que o respectivo ensaio mostra alta sensibilidade a vários fatores: características estruturais do polímero, espessura do corpo de prova, tipo de unidade repetitiva, tipo de solo, umidade, temperatura, pH entre outros.

Gassner e Owen [135] enterraram as amostras em solo contendo 50% de "potting compost", 25% de estrume de cavalo e 25% "leaf mould". O solo era umidificado e mantido em uma câmara a 37°C e umidade relativa correspondente a 90%. Assim, além de termos trabalhado com corpos de prova mais espessos, é bastante provável que também não tenhamos trabalhado em condições controladas, especialmente com relação à temperatura e umidade.

4.5.3 Propriedades mecânicas

As características mecânicas dos sistemas PHB, PHB/BN e PHB/HPN após a biodegradação podem ser visualizadas nas Tabelas 4.19.

Tabela 4.19 Propriedades Mecânicas das amostras baseadas em PHB (originais e biodegradadas).

Sistemas	RTE (MPa)	TR (MPa)	ε_e (%)	ε_r (%)
PHB início	36,0 ± 0,6	35,3 ± 0,6	2,5 ± 0,1	2,6 ± 0,1
PHB – 60 dias	32,9 ± 0,9	32,7 ± 0,9	2,1 ± 0,4	2,1 ± 0,4
PHB – 120 dias	32,8 ± 0,9	32,4 ± 0,8	2,4 ± 0,2	2,6 ± 0,2
PHB – 180 dias	31,6 ± 0,4	31,0 ± 0,8	2,4 ± 0,1	2,5 ± 0,1
PHB/BN – início	36,9 ± 0,3	36,9 ± 0,9	1,8 ± 0,1	1,9 ± 0,2
PHB/BN – 60 dias	34,2 ± 0,4	33,2 ± 1,2	2,0 ± 0,1	2,0 ± 0,2
PHB/BN – 120 dias	33,6 ± 0,3	33,2 ± 0,6	2,3 ± 0,2	2,3 ± 0,2
PHB/BN – 180 dias	31,0 ± 0,4	30,6 ± 1,0	1,9 ± 0,03	2,0 ± 0,1
PHB/HPN – início	39,1 ± 0,4	38,8 ± 0,4	1,4 ± 0,1	1,4 ± 0,1
PHB/HPN – 60 dias	35,4 ± 0,9	34,9 ± 1,0	1,5 ± 0,1	1,5 ± 0,1
PHB/HPN – 120 dias	34,8 ± 0,4	34,3 ± 0,9	1,5 ± 0,02	1,5 ± 0,02
PHB/HPN – 180 dias	31,9 ± 0,7	31,7 ± 0,7	1,3 ± 0,1	1,3 ± 0,1

RTE: Resistência à Tração no escoamento; TR: Tensão de Tração na Ruptura; ε_e : Deformação no escoamento; ε_r : Deformação na Ruptura.

A partir dos dados apresentados, é difícil perceber dentro de cada sistema desenvolvido, a partir de que momento o tempo de biodegradação começou a alterar de fato as propriedades mecânicas dos sistemas em estudo. Assim, para entender a influência do tempo de biodegradação sobre as características mecânicas dos sistemas em estudo, optou-se por realizar uma análise estatística com o software Minitab, usando como parâmetros de análise a média e o desvio-padrão. Foram analisadas 2 propriedades: tensão no escoamento e deformação na ruptura.

Para o PHB, entre 0 e 60 dias de biodegradação observou-se uma queda no valor da tensão no escoamento, a qual permaneceu constante até 120 dias de ensaio. Entre 120 e 180 dias observou-se uma nova queda neste valor, não sendo possível precisar o momento exato da sua ocorrência. O sistema PHB/HPN exibiu comportamento similar. Já para o sistema PHB/BN sucessivos decréscimos foram observados de acordo com o tempo de biodegradação. No Apêndice E, na Figura E1, pode-se visualizar a variação desta característica em função do tempo.

Com relação à deformação na ruptura, para os 3 sistemas pode-se afirmar que, de acordo com a análise estatística efetuada, não houve mudança significativa destes valores em relação aos valores apresentados pela amostra original, mesmo após 180 dias de biodegradação, o que pode ser visualizado na Figura E2 (Apêndice E). É importante observar que para o sistema PHB/BN, nas amostras retiradas com 120 dias de biodegradação, observou-se um variação mais acentuada desta propriedade (houve um aumento da ordem de 21% em relação ao valor exibido pela amostra original). Tal fato pode ser atribuído a variações do equipamento, e também ao fato de estarmos analisando uma amostragem pequena. Assim, o valor de ϵ_r obtido após 120 dias foi considerado igual aos valores obtidos para a amostra inicial e biodegradada por 60 e 180 dias.

Em relação às blendas PHB/EVA, as propriedades mecânicas das amostras após os vários períodos de biodegradação podem ser visualizadas na Tabela 4.20. A Figura 4.21 ilustra a Resistência à Tração do PHB e da blenda PHB/EVA em função do tempo de biodegradação.

Tabela 4.20 Propriedades Mecânicas das blendas PHB/EVA originais e biodegradadas.

Sistemas	RTE (MPa)	TR (MPa)	ε_e (%)	ε_r (%)
PHB/EVA – início	29,0 ± 0,4	27,5 ± 0,3	1,7 ± 0,1	1,9 ± 0,2
PHB/EVA – 60 dias	26,4 ± 0,3	25,2 ± 0,6	2,1 ± 0,1	2,2 ± 0,1
PHB/EVA – 120 dias	26,0 ± 1,2	25,1 ± 1,2	2,0 ± 0,1	2,1 ± 0,1
PHB/EVA – 180 dias	22,2 ± 0,5	21,0 ± 0,3	1,9 ± 0,3	1,9 ± 0,3
PHB/EVA/BN – início	27,4 ± 0,8	25,6 ± 0,5	2,3 ± 0,1	2,7 ± 0,1
PHB/EVA/BN – 60 dias	26,6 ± 0,5	25,8 ± 0,5	2,0 ± 0,1	2,1 ± 0,3
PHB/EVA/BN – 120 dias	25,0 ± 1,0	24,2 ± 1,0	1,9 ± 0,2	2,0 ± 0,2
PHB/EVA/BN – 180 dias	23,0 ± 0,7	22,2 ± 0,6	1,9 ± 0,1	1,9 ± 0,1
PHB/EVA/HPN – início	31,7 ± 0,7	31,0 ± 1,1	1,5 ± 0,1	1,5 ± 0,1
PHB/EVA/HPN – 60 dias	29,8 ± 0,8	29,8 ± 0,8	1,2 ± 0,1	1,2 ± 0,1
PHB/EVA/HPN – 120 dias	28,9 ± 1,2	29,1 ± 1,0	1,5 ± 0,1	1,5 ± 0,05
PHB/EVA/HPN – 180 dias	26,6 ± 0,7	26,4 ± 0,8	1,4 ± 0,1	1,4 ± 0,1

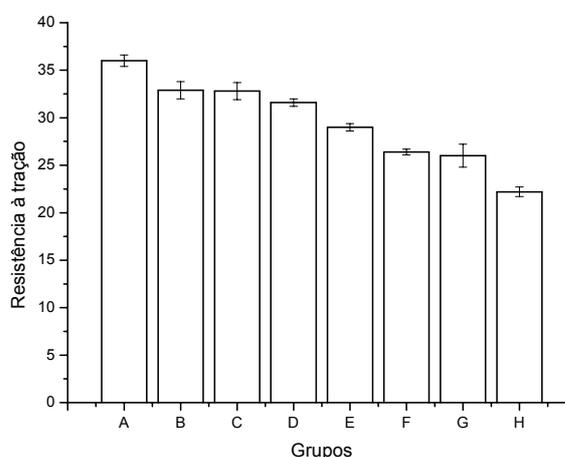


Figura 4.21 Resistência à tração do PHB e da blenda PHB/EVA em função do tempo de biodegradação - A: PHB original; B: PHB após 60 dias de biodegradação; C: PHB após 120 dias de biodegradação; D: PHB após 180 dias de biodegradação; E: blenda PHB/EVA original; F: blenda após 60 dias de biodegradação; G: blenda após 120 dias de biodegradação; H: blenda após 180 dias de biodegradação.

Para as blendas PHB/EVA, as mesmas características foram avaliadas e o comportamento para a tensão no escoamento foi idêntico para os sistemas PHB/EVA e PHB/EVA/HPN, observando-se uma redução neste valor após 60 dias de biodegradação, não sendo possível precisar o momento desta diminuição. Além disso, não foi observada variação significativa deste valor até 120 dias. Entre 120 e 180 dias de biodegradação um novo decréscimo foi visualizado. Para a blenda com BN a tensão no escoamento original e após 60 dias de biodegradação mostraram-se iguais observando-se um decréscimo desta característica após 60 dias de biodegradação e um novo decréscimo após 120 dias. Tais variações podem ser visualizadas na Figura E1.

A deformação na ruptura para a blenda PHB/EVA não exibiu variações significativas durante o período de ensaio (180 dias). Este mesmo comportamento foi visualizado para a blenda PHB/EVA/HPN. É válido ressaltar que para este sistema, a amostra retirada com 60 dias apresentou um decréscimo da ordem de 16% em relação à amostra original. Isto já não ocorreu após 120 e 180 dias de ensaio. Logo, em função de trabalhamos com uma amostragem pequena, tal fato pode estar associado a um defeito pontual em um dos corpos de prova e assim, podemos desprezar esta variação e dizer que a deformação na ruptura deste sistema não apresentou variações significativas. Já para a blenda com BN observamos decréscimos sucessivos nos valores de deformação na ruptura após 60, 120 e 180 dias.

Toda a discussão efetuada anteriormente pode ser visualizada esquematicamente nas Tabelas 4.21 e 4.22.

Tabela 4.21 Variação nas propriedades de tensão no escoamento, deformação na ruptura e módulo de elasticidade para o PHB e suas modificações.

Sistema	TE	DR
PHB início	*	*
PHB – 60 dias	↓	*
PHB – 120 dias	=	*
PHB – 180 dias	↓	*
PHB/BN – início	*	*
PHB/BN – 60 dias	↓	*
PHB/BN – 120 dias	↓	*
PHB/BN – 180 dias	↓	*
PHB/HPN – início	*	*
PHB/HPN – 60 dias	↓	*
PHB/HPN – 120 dias	=	*
PHB/HPN – 180 dias	↓	*

TE: tensão no escoamento e DR: deformação na ruptura.

* propriedade original

↓ diminuição em relação ao valor anterior

= valor manteve-se igual à etapa anterior

Tabela 4.22 Variação nas propriedades tensão no escoamento, deformação na ruptura e módulo de elasticidade para a blenda PHB/EVA e suas modificações.

Sistema	TE	DR
PHB/EVA início	*	*
PHB/EVA – 60 dias	↓	*
PHB/EVA – 120 dias	=	*
PHB/EVA – 180 dias	↓	*
PHB/EVA/BN – início	*	*
PHB/EVA/BN – 60 dias	*	↓
PHB/EVA/BN – 120 dias	↓	↓
PHB/EVA/BN – 180 dias	↓	↓
PHB/EVA/HPN – início	*	*
PHB/EVA/HPN – 60 dias	↓	*
PHB/EVA/HPN – 120 dias	=	*
PHB/EVA/HPN – 180 dias	↓	*

TE: tensão no escoamento e DR: deformação na ruptura.

* propriedade original

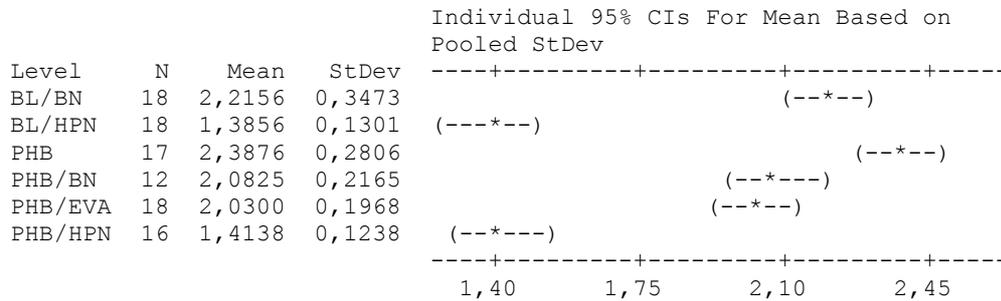
↓ diminuição em relação ao valor anterior

= valor manteve-se igual à etapa anterior

Toda essa discussão evidencia que resultados mais conclusivos poderiam ser obtidos caso tivéssemos utilizado condições mais agressivas durante o ensaio de biodegradação, ou se amostras com espessura menor tivessem sido submetidas a este ensaio.

Como dados complementares, pode-se visualizar, no apêndice F a variação das características Tensão no Escoamento e Deformação na Ruptura para os vários sistemas desenvolvidos em função dos diferentes tempos de ensaio.

Tabela 4.24 Variação da deformação na ruptura para os sistemas em estudo;
BL – PHB/EVA.



A blenda com HPN e o homopolímero modificado com HPN apresentaram os menores valores para a deformação na ruptura. Já a blenda PHB/EVA, PHB/EVA/BN e o PHB/BN, mostraram-se como equivalentes em termos de deformação na ruptura e apresentaram valores intermediários. No entanto, o PHB e a blenda com BN também mostraram-se estatisticamente similares, sendo que o homopolímero exibiu o valor mais elevado. Portanto, estes resultados evidenciam que o EVA pode constituir-se em um bom modificador de impacto para o PHB, mediante a adição de um agente compatibilizante adequado e do agente nucleante BN.

4.5.5 Medidas de massa molar

As medidas de massa molar obtidas por GPC para as amostras de PHB, PHB/EVA e PHB/EVA/BN, originais e biodegradadas por 120 e 180 dias, podem ser visualizadas na Tabela 4.25. A massa molar inicial do EVA puro foi também determinada para comparação.

Tabela 4.25 Massa molar do EVA, do PHB puro, do PHB na blenda PHB/EVA e do PHB no sistema PHB/EVA/BN antes e após a biodegradação.

Sistema	\overline{M}_n	\overline{M}_w	\overline{M}_z	P
EVA2824	40.752	147.553	493.324	3,62
PHB	134.578	259.239	432.516	1,93
PHB120	112.728	236.072	396.115	2,09
PHB180	124.955	237.068	382.459	1,90
PHB/EVA	111.003	241.659	424.190	2,18
PHB/EVA120	107.450	226.373	389.377	2,11
PHB/EVA180	96.996	227.806	395.870	2,35
PHB/EVA/BN	104.514	227.409	400.939	2,18
PHB/EVA/BN 120	96.600	224.628	391.272	2,32
PHB/EVA/BN 180	102.414	224.845	390.482	2,20

\overline{M}_n : Massa molar numérica média; \overline{M}_w : massa molar ponderal média; \overline{M}_z : massa molar Z; P: polidispersividade ($\overline{M}_w / \overline{M}_n$).

Através dos dados mostrados na Tabela 4.25, pôde-se observar que a polidispersividade dos sistemas em estudo, manteve-se praticamente constante em função do tempo de biodegradação. Portanto, pode-se dizer que o processo de cisão de cadeias é predominantemente aleatório. Durante o processo de biodegradação, colônias de bactérias ou fungos, presentes na superfície do material, irão liberar uma enzima de degradação extracelular, a qual irá quebrar o polímero em unidades menores (monômeros ou oligômeros solúveis em água). Estas serão então absorvidas pelas paredes celulares dos microrganismos e metabolizadas como fonte de nutriente a dióxido de carbono e água [24, 46, 76].

Para o PHB, observou-se um decréscimo significativo no valor da massa molar numérica média após 120 dias de biodegradação, sendo que após 180 dias, este valor voltou a aumentar. Tal fato evidencia a complexidade deste fenômeno. Corrêa [148] demonstrou em seu trabalho, através da análise por XPS, MEV e DSC, que a degradação do PHB ocorre em camadas, ou seja,

após um certo tempo de ensaio uma camada é totalmente biodegradada, iniciando-se a partir de então a degradação de uma nova camada. Tal fato, aliado aos resultados obtidos a partir da análise de \overline{M}_n , ilustra a ocorrência do processo de biodegradação em camadas para o PHB.

Já a massa molar ponderal média diminuiu após 120 dias de biodegradação, sendo que após 180 dias o valor de \overline{M}_w manteve-se praticamente constante, mas mostrando uma tendência a aumentar. O mesmo ocorreu em relação a \overline{M}_z , sendo que a única diferença é que ainda foi observado um leve decréscimo neste valor após 180 dias de biodegradação.

Diferentemente do que ocorreu para o homopolímero, para o PHB da blenda PHB/EVA, houve um decréscimo sucessivo no valor de \overline{M}_n em função do tempo de biodegradação. Isto, pois como foi observado a blenda apresentou uma taxa de biodegradação maior. Assim, após 180 dias de ensaio, uma outra camada estava sendo biodegradada. Em relação ao valor de \overline{M}_w , este diminuiu significativamente após 120 dias de biodegradação, mantendo-se constante após 180 dias. A massa molar Z (\overline{M}_z) diminuiu de forma significativa após 120 dias de biodegradação, apresentando um aumento sutil após 180 dias.

Em relação à blenda com BN, \overline{M}_n exibiu o mesmo comportamento apresentado pelo homopolímero. Em relação à massa molar ponderal média (\overline{M}_w), observou-se um leve decréscimo deste valor após 120 dias de biodegradação, o qual manteve-se constante após 180 dias. \overline{M}_z por sua vez diminuiu significativamente após 120 dias de biodegradação mantendo-se praticamente constante após 180 dias. Todos estes dados, evidenciam conforme já mencionado que o processo de biodegradação dos sistemas desenvolvidos ocorre em camadas.

4.5.6 Difração de Raio-X de Alto Ângulo (WAXS)

Na figura 4.22 pode-se visualizar de forma comparativa os difratogramas de raio-X do PHB e PHB/EVA antes e após a biodegradação por 180 dias.

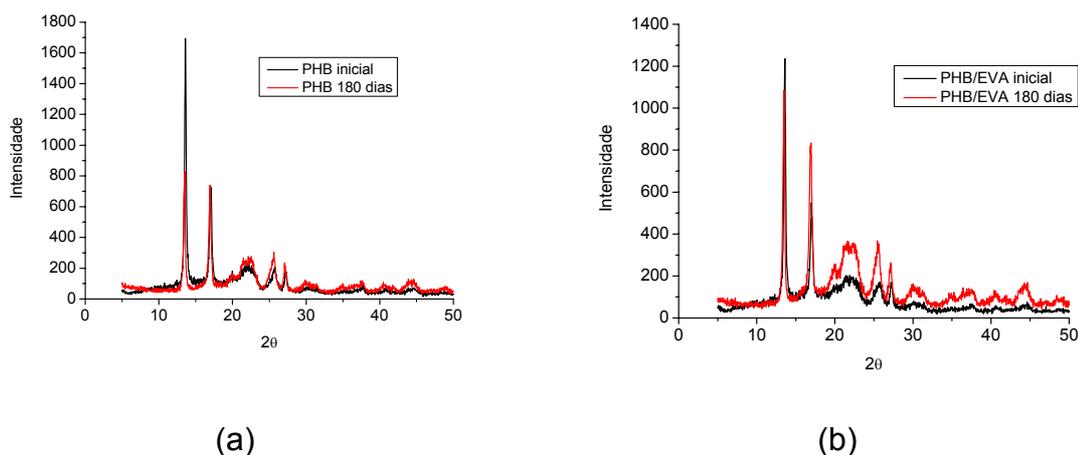


Figura 4.22 Difratogramas antes e após a biodegradação por 180 dias: (a) PHB e (b) PHB/EVA.

Visando facilitar a melhor compreensão dos difratogramas obtidos, efetuamos a deconvolução dos gráficos com o software Origin, e comparamos os valores de cristalinidade que foram obtidos antes e após a biodegradação. Estes dados para a blenda PHB/EVA encontram-se na Tabela 4.26.

Tabela 4.26 Grau de cristalinidade do PHB na blenda PHB/EVA antes e após a biodegradação por 180 dias - deconvolução com o software origin.

Sistema	$Cr_{inicial}$ (%)	$Cr_{180dias}$ (%)
PHB/EVA	76,2	76,9

Cr: grau de cristalinidade do PHB.

Para o sistema PHB/EVA verificou-se um aumento acentuado na intensidade de alguns picos (2θ correspondente a 20° , 25° e 27°), e além disto, outros pequenos picos começaram a aparecer (na faixa de 30° a 45°). Tal fato

indica que houve um aumento da cristalinidade com o tempo de biodegradação. Ou seja, a fase amorfa destes corpos de prova foi preferencialmente atacada, fazendo com que mediante a análise de raio-X a intensidade de alguns picos cristalinos aumentasse, caracterizando que houve um aumento na cristalinidade do PHB presente na blenda. Assim, para as blendas PHB/EVA esta variação dos difratogramas pode ser associada a uma diminuição significativa da fase amorfa com a biodegradação. Ou seja, a fase amorfa dos sistemas PHB/EVA estava mais acessível aos microrganismos do que a fase amorfa do homopolímero. Uma outra possível explicação para este comportamento, é que com o ataque preferencial da fase amorfa pelos microrganismos, tenha havido um rearranjo das cadeias poliméricas aumentando de fato o índice de cristalinidade do PHB. Esta análise comprovou que, mediante a adição de EVA, as camadas mais externas dos corpos de prova apresentaram uma estrutura “mais desordenada” e por isso mais propícia ao ataque dos microrganismos.

4.5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 4.23 são ilustradas as micrografias obtidas para a superfície do homopolímero após 180 dias de biodegradação. Para comparação é também mostrada uma imagem da superfície de um corpo de prova antes de ser submetido à biodegradação.

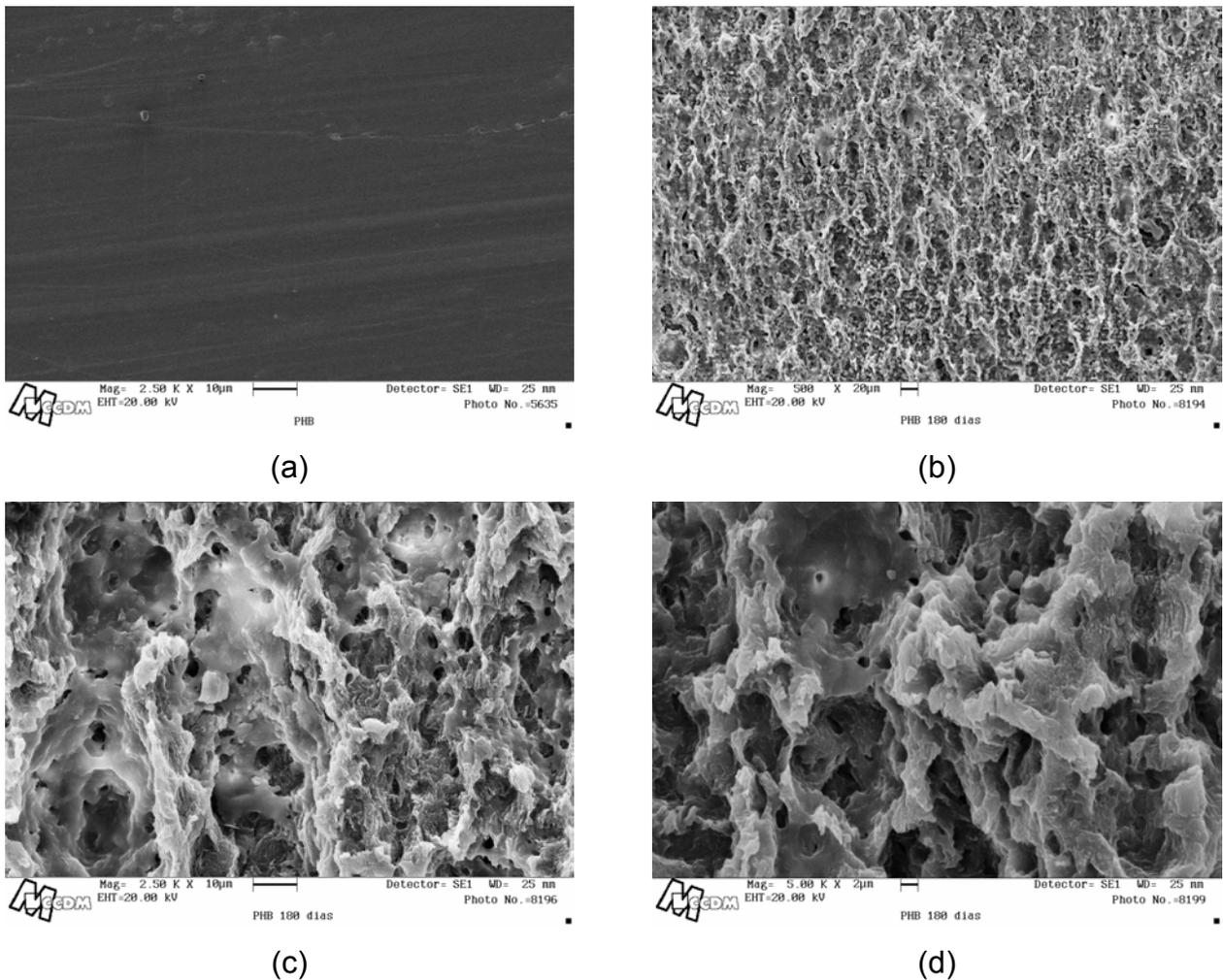


Figura 4.23 Micrografias da superfície do corpo de prova para: (a) PHB inicial (aumento nominal: 2500x); (b), (c) e (d) PHB após 180 dias de biodegradação a aumentos nominais de 500x, 2500x e 5000x respectivamente.

Comparando-se as Figuras 4.23 (a) e (b) pode-se visualizar que a superfície do PHB foi intensamente atacada. A Figura 4.23(b) mostra que o ataque ocorreu por toda a superfície do corpo de prova. Entretanto, torna-se claro a partir das Figuras 4.23 (c) e (d) que algumas regiões foram preferencialmente atacadas em detrimento de outras, havendo a formação de poros e cavidades.

Na Figura 4.24 são mostradas as micrografias obtidas para a blenda PHB/EVA. É válido observar que para as blendas houve regiões dos corpos de prova que foram visivelmente mais atacadas como pode ser visualizado nas

Figuras 4.19 e 4.20. Tentamos assim, ilustrar estas duas regiões com a microscopia eletrônica de varredura.

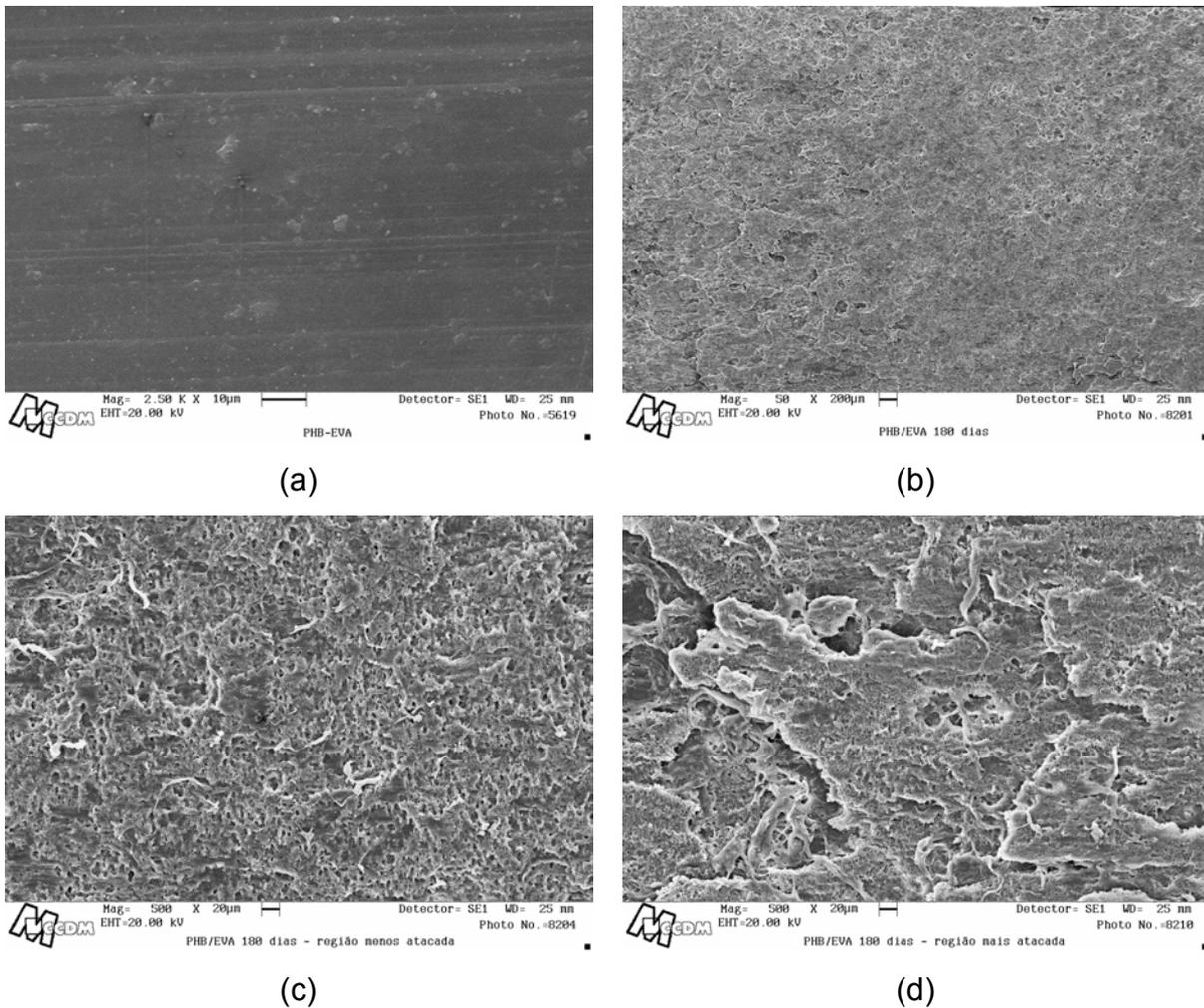
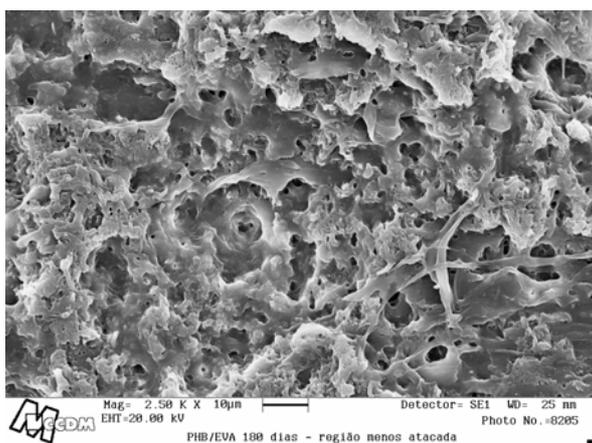
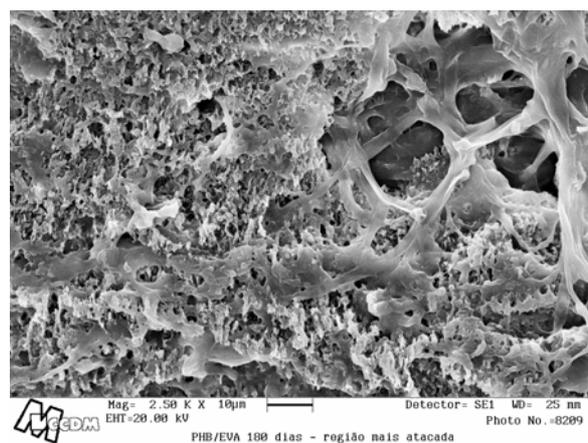


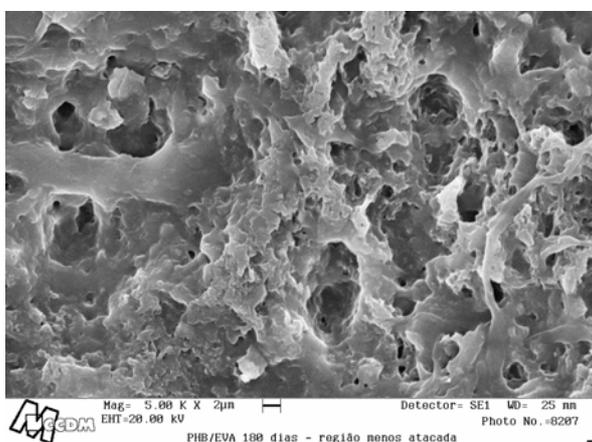
Figura 4.24 Micrografias de superfície do corpo de prova para: (a) PHB/EVA inicial (aumento nominal: 2500x); (b) PHB/EVA geral após a biodegradação por 180 dias (aumento nominal: 50x); (c), (e), (g) Região menos agredida da blenda PHB/EVA em aumentos nominais de 500x, 2500x e 5000x respectivamente; (d), (f), (h): Região mais agredida da blenda PHB/EVA em aumentos nominais de 500x, 2500x e 5000x respectivamente.



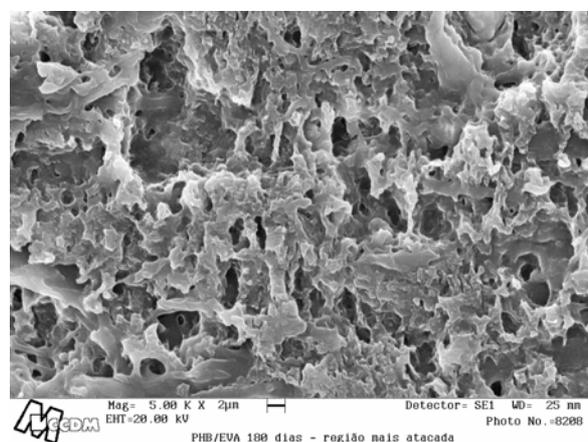
(e)



(f)



(g)



(h)

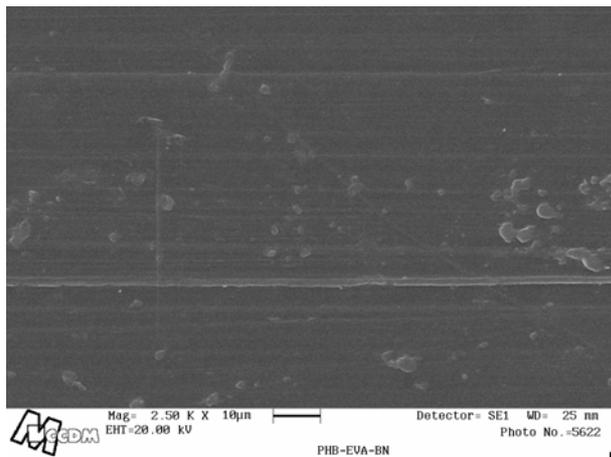
Figura 4.24 (cont.) Micrografias de superfície do corpo de prova para: (a) PHB/EVA inicial (aumento nominal: 2500x); (b) PHB/EVA geral após a biodegradação por 180 dias (aumento nominal: 50x); (c), (e), (g) Região menos agredida da blenda PHB/EVA em aumentos nominais de 500x, 2500x e 5000x respectivamente; (d), (f), (h): Região mais agredida da blenda PHB/EVA em aumentos nominais de 500x, 2500x e 5000x respectivamente.

A Figura 4.24 (b) ilustra as 2 regiões observadas nos corpos de prova, ou seja, uma região “mais degradada” com aspecto embranquiçado e maior rugosidade e uma região “menos atacada”. Através da Figura 4.24 (e) e (f) tem-se a impressão de que na região denominada como “menos atacada”, aparentemente o processo de biodegradação mostrou-se mais homogêneo,

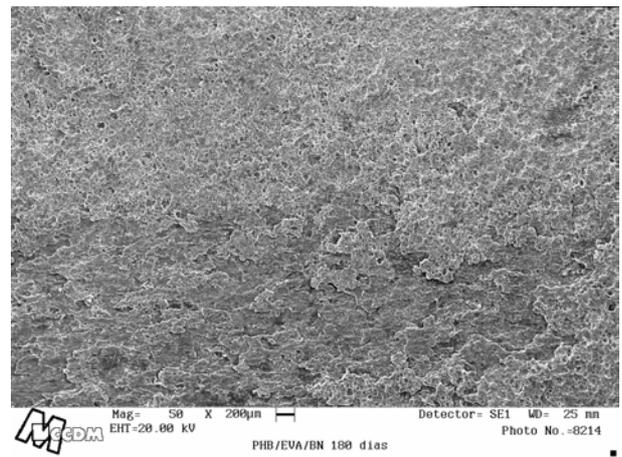
enquanto que na região tida como “mais atacada”, o processo degradativo embora intenso mostrou-se bastante heterogêneo.

É importante perceber que a Figura 4.24 (f) ilustra no canto superior direito uma morfologia similar a de uma esponja. Esta estrutura pode ser atribuída ao componente EVA, não biodegradado. Tal micrografia também foi observada por Gassner e Owen [135]. Assim, com esta análise (MEV), foi possível entender melhor o comportamento da blenda, que exibiu regiões com padrões de biodegradação diferentes e também maior taxa de biodegradação. Como já observado, não houve boa distribuição e satisfatória dispersão do EVA na matriz de PHB. É provável que o EVA nas proximidades do PHB tenha produzido uma certa desordem na superfície do homopolímero, facilitando desta forma a degradação destas regiões que nós chamamos de “mais atacadas”. Nestas regiões, o processo de biodegradação mostrou-se heterogêneo, em decorrência da heterogeneidade estrutural na superfície da blenda. Por outro lado, como não houve boa distribuição do EVA na matriz de PHB, algumas regiões apresentaram uma superfície com maior concentração de EVA dificultando o processo de biodegradação (“regiões menos atacadas”). Estas regiões apresentaram um padrão de biodegradação similar ao obtido para o homopolímero. É importante lembrar as regiões amorfas são as primeiras a serem atacadas durante a biodegradação.

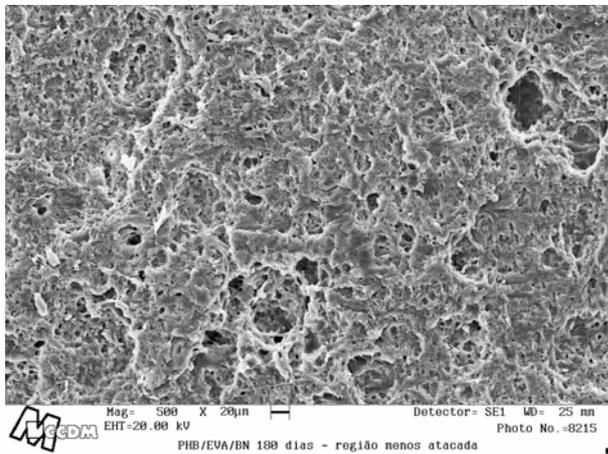
Na Figura 4.25 também são ilustradas comparativamente as imagens biodegradadas da blenda PHB/EVA/BN.



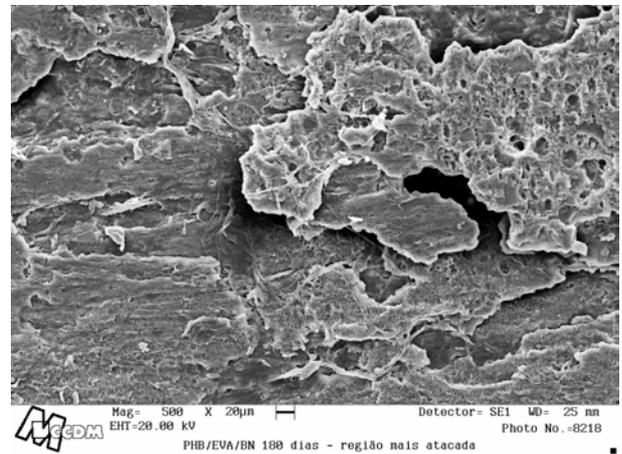
(a)



(b)

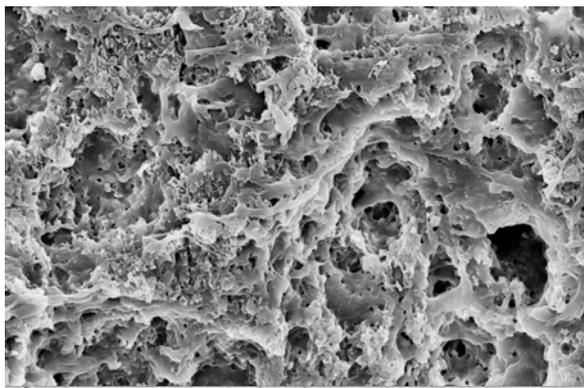


(c)

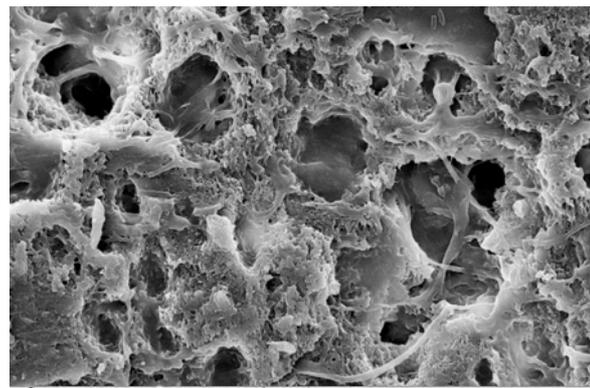


(d)

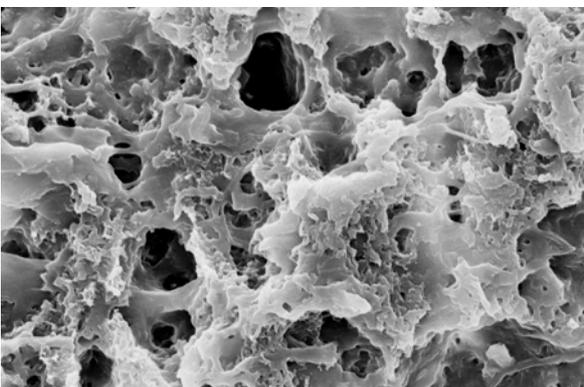
Figura 4.25 Micrografias de superfície do corpo de prova para: (a) PHB/EVA/BN inicial (aumento nominal: 2500x); (b) PHB/EVA/BN geral após a biodegradação por 180 dias (aumento nominal: 50x); (c), (e), (g) Região menos agredida da blenda PHB/EVA/BN em aumentos nominais de 500x, 2500x e 5000x respectivamente; (d), (f), (h): Região mais agredida da blenda PHB/EVA/BN em aumentos nominais de 500x, 2500x e 5000x respectivamente.



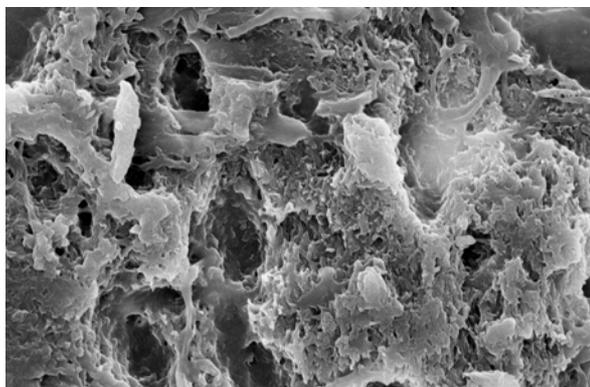
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 4.25 (cont.) Micrografias de superfície do corpo de prova para: (a) PHB/EVA/BN inicial (aumento nominal: 2500x); (b) PHB/EVA/BN geral após a biodegradação por 180 dias (aumento nominal: 50x); (c), (e), (g) Região menos agredida da blenda PHB/EVA/BN em aumentos nominais de 500x, 2500x e 5000x respectivamente; (d), (f), (h): Região mais agredida da blenda PHB/EVA/BN em aumentos nominais de 500x, 2500x e 5000x respectivamente.

As mesmas observações feitas para a blenda também são válidas para este sistema. Entretanto, na blenda com BN, a porosidade decorrente do processo de biodegradação mostrou-se mais acentuada.

É importante ressaltar que a estrutura de uma esponja exibida pelo EVA, que não se biodegradou, seria mais facilmente observada para este período de

tempo (180 dias) caso as condições de biodegradação tivessem sido mais severas (temperatura, umidade, etc), pois assim, o processo de biodegradação teria ocorrido de forma mais intensa fazendo com que esta visualização se tornasse mais clara.

Estes resultados evidenciam a complexidade e a sensibilidade do processo de biodegradação, e também a possibilidade de desenvolver materiais que se biodegradem mais ou menos rapidamente de acordo com a necessidade.

4.5.8 Medidas de rugosidade por AFM

As medidas de rugosidade foram estimadas a partir da técnica de AFM com o software VSxM 4.0 Developed 7.5. Estas imagens foram obtidas para corpos de prova biodegradados por 120 dias, visto que para 180 dias não conseguimos efetuar este ensaio, em virtude do limite de detecção do equipamento que é de $5,85\mu\text{m}$. Na Figura 4.26 são mostradas as imagens obtidas e os respectivos padrões topográficos.

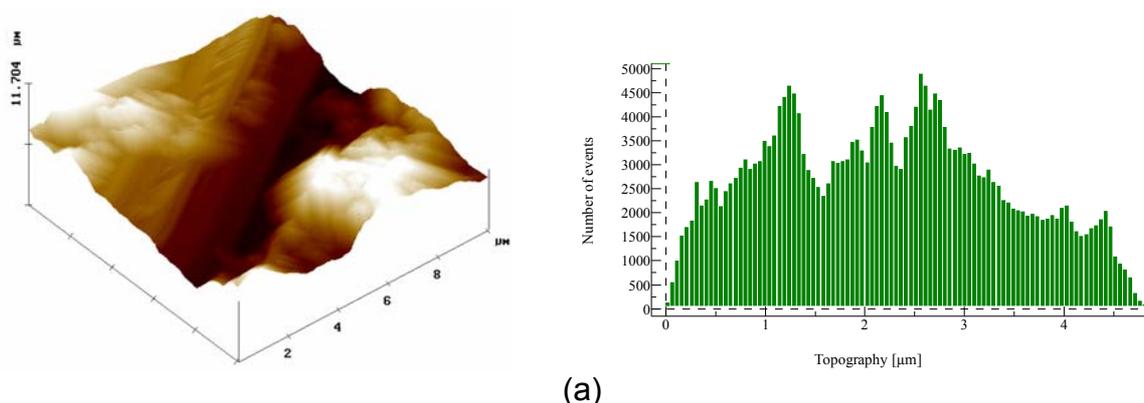
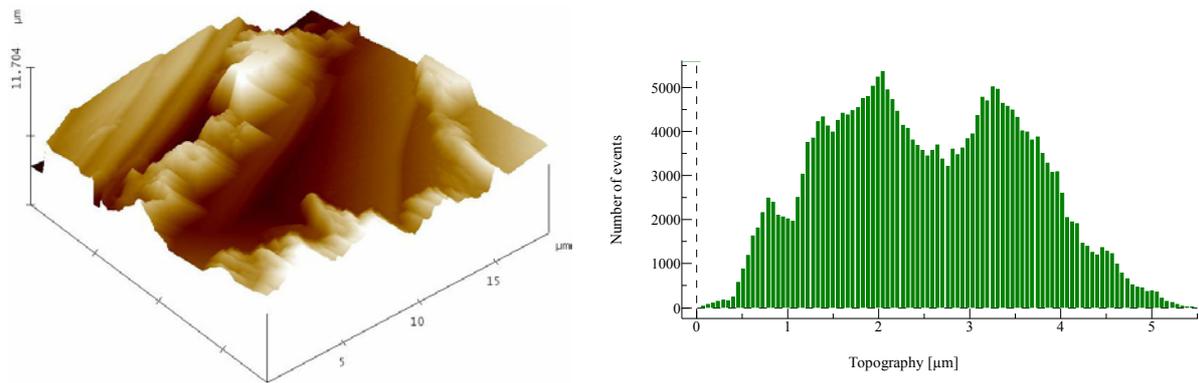
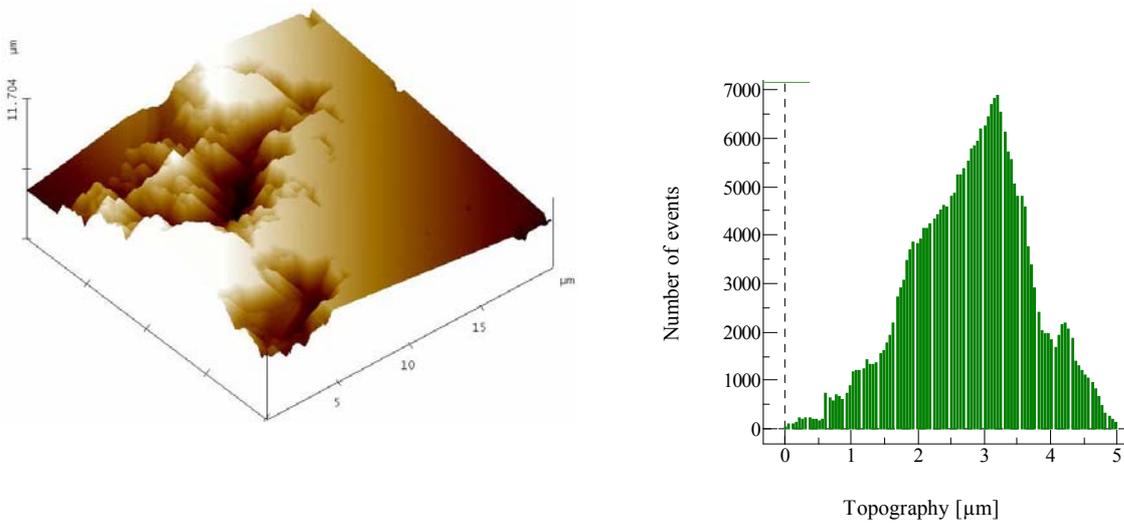


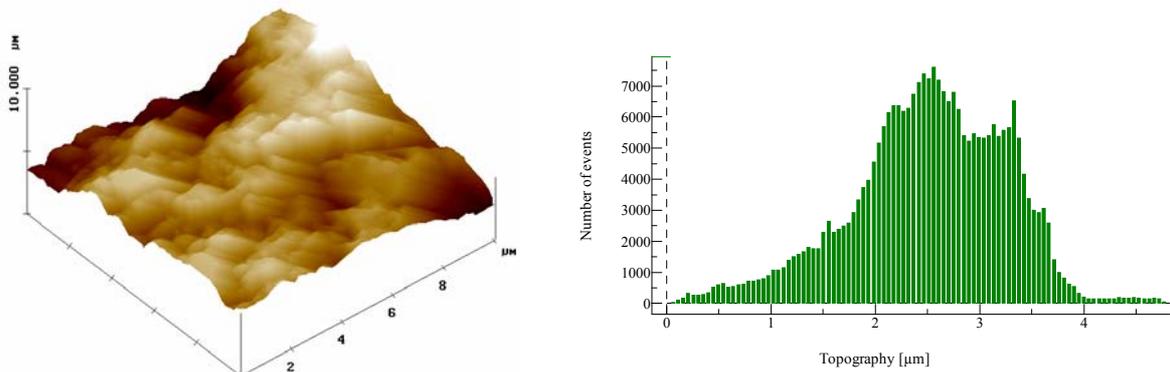
Figura 4.26 Imagens topográficas obtidas por AFM e os respectivos padrões topográficos para: (a): PHB $10\mu\text{m}$; (b): PHB $18\mu\text{m}$; (c): PHB $20\mu\text{m}$; (d) PHB/EVA $10\mu\text{m}$; (e) PHB/EVA $20\mu\text{m}$; (f): PHB/EVA/BN $10\mu\text{m}$; (g): PHB/EVA/BN $20\mu\text{m}$.



(b)

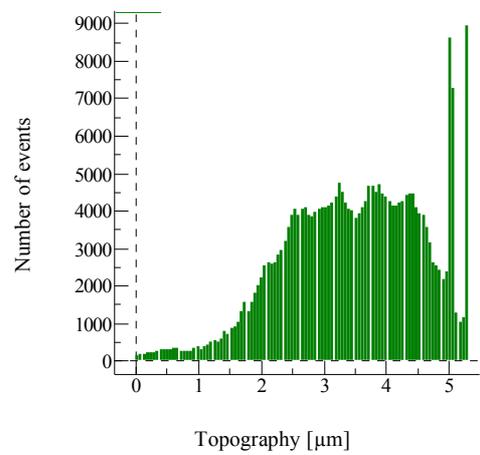
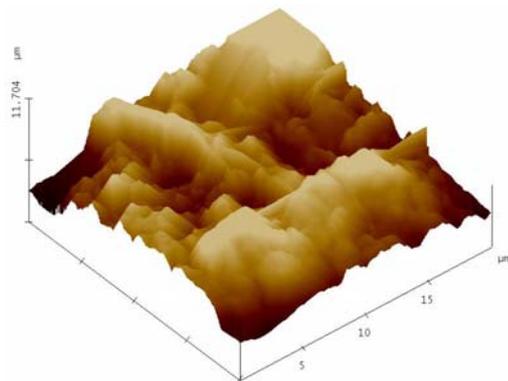


(c)

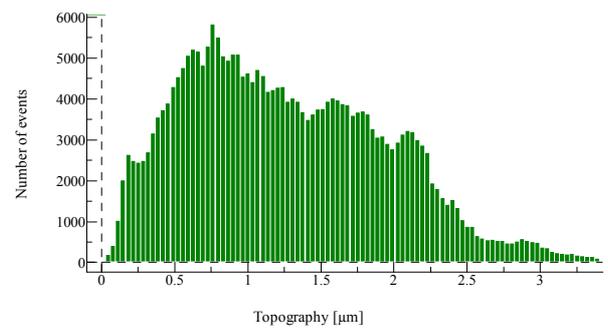
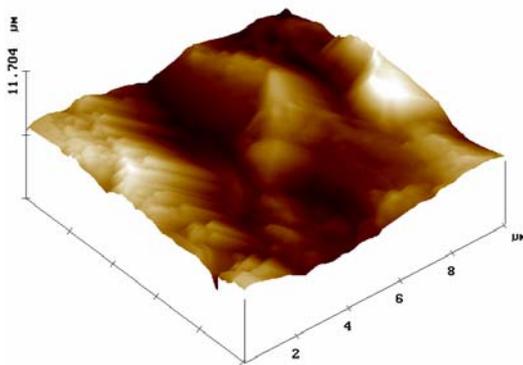


(d)

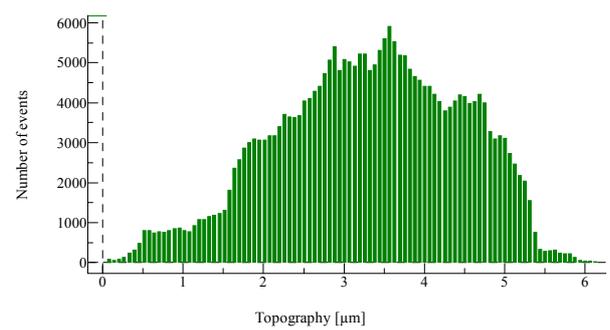
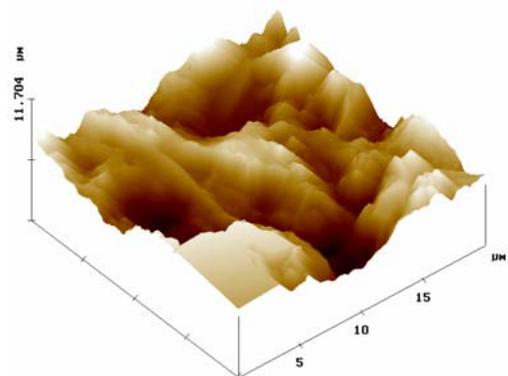
Figura 4.26 (cont.) Imagens topográficas obtidas por AFM e os respectivos padrões topográficos para: (a): PHB 10 μm ; (b): PHB 18 μm ; (c): PHB 20 μm ; (d) PHB/EVA 10 μm ; (e) PHB/EVA 20 μm ; (f): PHB/EVA/BN 10 μm ; (g): PHB/EVA/BN 20 μm .



(e)



(f)



(g)

Figura 4.26 (cont.) Imagens topográficas obtidas por AFM e os respectivos padrões topográficos para: (a): PHB 10 μm ; (b): PHB 18 μm ; (c): PHB 20 μm ; (d) PHB/EVA 10 μm ; (e) PHB/EVA 20 μm ; (f): PHB/EVA/BN 10 μm ; (g): PHB/EVA/BN 20 μm .

É importante enfatizar que para as blendas, estas imagens foram obtidas a partir das regiões mais agredidas. A análise das imagens em conjunto com os perfis de rugosidade evidenciam a heterogeneidade do processo de biodegradação, pois ao se mudar a área e o tamanho da varredura, as imagens e o perfil de rugosidade mudaram completamente. Isto, também torna-se um indicativo da ocorrência de um ataque preferencial, ou seja, algumas regiões da superfície das amostras são mais susceptíveis à biodegradação. Comparativamente, também é interessante observar como as micrografias obtidas para as blendas e para o homopolímero são diferentes, evidenciando que os processos de biodegradação foram diferentes.

Na Tabela 4.27 são apresentados os dados de rugosidade média, altura média e altura máxima dos respectivos perfis de rugosidade exibidos na Figura 4.26.

Tabela 4.27 Dados de rugosidade média, altura média e altura máxima das amostras biodegradadas.

Sistema	Tamanho (μm)	Rug. Média (μm)	Altura Média (μm)	Altura Máxima (μm)
PHB	10	1,16	2,20	4,90
PHB	18	1,06	2,52	5,48
PHB	20	0,88	2,84	5,06
PHB/EVA	10	0,74	2,50	4,80
PHB/EVA	20	1,09	3,54	5,36
PHB/EVA/BN	10	0,68	1,25	3,41
PHB/EVA/BN	20	1,14	3,29	6,23

Através dos dados mostrados na Tabela 4.27, não se pode afirmar que houve variação significativa da rugosidade média em função da composição das amostras. Entretanto, visto que para uma área de varredura maior (20 μm) os dados mostram-se mais significativos, pode-se dizer que as blendas apresentaram rugosidade média ligeiramente superior ao homopolímero. Para

o PHB, a altura média e máxima se apresentou constante em função das diferentes áreas varridas. Isto já não ocorreu para a blenda PHB/EVA e PHB/EVA/BN, onde a altura média e máxima variou significativamente em função da área. Tal fato comprova, conforme já discutido, que para as blendas algumas regiões mostraram-se mais facilmente acessíveis aos microrganismos. Ou seja, a presença do EVA induziu a mudanças na estrutura do PHB que estava em suas proximidades, e deste forma, algumas regiões do PHB foram mais atacadas em detrimento de outras.

De qualquer forma, analisando as imagens da Figura 4.26, podemos perceber que toda superfície da blenda PHB/EVA foi atacada. Entretanto, o oposto ocorreu para o PHB onde algumas regiões foram atacadas e outras não.

5.0 CONCLUSÕES

Este estudo evidenciou que o PHB é um material com estrutura complexa e de difícil modificação.

Enquanto o Nitreto de Boro mostrou-se como um agente nucleante efetivo para o PHB, o HPN não atuou como tal e além disto, conforme comprovado por MFI, DSC e TG, de alguma maneira induziu à degradação do PHB na presença de temperatura. É provável que o HPN tenha interagido com o PHB, e que o produto desta reação tenha induzido à degradação deste polímero na presença de temperatura. O EVA também auxiliou na cristalização do PHB na blenda PHB/EVA. A blenda com BN apresentou comportamento térmico similar ao sistema PHB/BN.

A fragilidade do PHB mostrou-se como um fenômeno bastante complexo visto que a adição do agente nucleante BN ou mesmo a adição de EVA ao PHB não propiciou melhora nas propriedades mecânicas do mesmo. Assim, a blenda PHB/EVA além de imiscível, mostrou-se incompatível. O Elvaloy PTW no teor de 5% não atuou como compatibilizante para a blenda. Entretanto, os dados de propriedade mecânicas em conjunto com a análise estatística e com os resultados de DMTA evidenciaram que se adequadamente compatibilizada, a blenda PHB/EVA apresentará propriedades mecânicas melhoradas. O HPN mostrou uma interação antagônica com o PHB, visto que embora tenha propiciado um aumento na rigidez deste polímero, o sistema apresentou valores de resistência ao impacto extremamente baixos e com grande dispersão dos resultados.

Uma característica muito importante, é que em todos os sistemas estudados, o PHB mostrou-se resistente à fotodegradação.

Não houve boa distribuição e satisfatória dispersão do EVA na matriz de PHB, conforme visualizado nas micrografias, o que certamente também influenciou negativamente nas propriedades mecânicas deste sistema. Tal fato, em conjunto com o levantamento bibliográfico efetuado, revela a necessidade da utilização de um agente compatibilizante adequado ou mesmo o

desenvolvimento de sistemas mais complexos a fim de se ter êxito na modificação do PHB.

A técnica de AFM mostrou-se uma ferramenta muito importante, revelando detalhes estruturais dos corpos de prova injetados, auxiliando na compreensão da dificuldade na modificação do PHB.

Durante o processo de biodegradação dos sistemas em estudo, o processo de cisão de cadeias mostrou-se predominantemente aleatório e a biodegradação do PHB mostrou-se fortemente dependente da composição. A adição do EVA induziu a um aumento significativo na velocidade de biodegradação do PHB na blenda PHB/EVA, que pode ser associado a um empacotamento de cadeia desordenado do PHB nas proximidades do EVA, facilitando o processo de biodegradação por microrganismos. Como conseqüência, o ataque aos sistemas PHB/EVA mostrou-se mais heterogêneo. O processo de biodegradação do PHB e demais sistemas em estudo ocorreu em camadas, ou seja após um certo tempo de ensaio uma camada foi totalmente biodegradada iniciando-se a partir de então a biodegradação de uma nova camada, conforme evidenciado por dados da literatura e medidas de massa molar.

Com este trabalho, tornou-se evidente a possibilidade de desenvolver materiais baseados em PHB que se biodegradem mais ou menos rapidamente de acordo com a necessidade. Entretanto, foi possível perceber que o mecanismo de biodegradação é bastante complexo sendo necessário uma compreensão mais ampla do mesmo.

6.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar blendas PHB/EVA variando o teor de EVA de 10% a 40%.
- Determinar um compatibilizante para as blendas PHB/EVA verificando as mudanças nas propriedades mecânicas e na biodegradação das mesmas.
- Efetuar o ensaio de biodegradação sob condições de temperatura e umidade mais homogêneas, a fim de se obter resultados mais reais e reprodutíveis.
- Efetuar o ensaio para determinar a biodegradação aeróbia de materiais plásticos segundo as Normas ASTM D 5209-92 e NBR15448-2, a fim de avaliar o fenômeno de biodegradação através da quantidade de CO₂ produzida.
- Utilizando-se da técnica de AFM em conjunto com o software WsXM 4.0 estimar a rugosidade de amostras biodegradadas, comparando estes resultados com a rugosidade das amostras que não foram submetidas ao ensaio de biodegradação.

7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - OKADA, M. Chemical Syntheses of Biodegradable Polymers. *Progress in Polymer Science*, Oxford, v. 27, n. 1, p. 88-133, fev. 2002.
- 2 - FILHO, R. P. et al. Avaliação da biodegradação de PHB, PHB-V e PCL em solo compostado. 6º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, Gramado – RGS, 2001, CD - Room.
- 3 - ZANIN, M.; MANCINI, S. D. Resíduos e Reciclagem: Contextualização. In: _____. *Resíduos Plásticos e Reciclagem: Aspectos Gerais e Tecnologia*. São Carlos: EdUFSCar, 2004. p. 15-47.
- 4 - Plástico biodegradável. Anuário Brasileiro do Plástico, ISSN 0102-1931, 23ª edição, p. 8-22, 2008.
- 5 - Plástico biodegradável de mandioca para embalar alimentos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. XVII, n. 2, p. E8, 2007.
- 6 - KARLSSON, S.; ALBERTSON, A.-C. Biodegradable polymers and environmental interaction. *Polymer Engineering and Science*, Stanford, v. 38, n. 8, p. 1251-1254, 1998.
- 7 - CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, Oxford, v. 23, n.7, p. 1273-1335, nov. 1998.
- 8 - FALCONE, D. M. B. *Influência da incorporação de Poli(ácido láctico) – PLA, de pó de madeira e de outros aditivos no comportamento físico mecânico do Poli(hidroxibutirato) – PHB*. 2004. 172p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2004.
- 9 - MIGUEL O.; EGIBURU, J. L.; IRUIN, J. J. Blends of bacterial poly(3-hydroxybutyrate) with synthetic poly(3-hydroxybutyrate) and poly(epichlorohydrin): transport properties of carbon dioxide and water vapour. *Polymer*, Inglaterra, v. 42, p. 953-962, 2001.

- 10 - HÄNGGI, U. J. Market opportunities for bioplastics in 1998 to 2002. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURAL POLYMERS AND COMPOSITES, 2., 1998, Atibaia. *Proceedings...*São Carlos: EMBRAPA, USP, UNESP, 1998, p. 309-310.
- 11 - NBR15448-1: Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis – Parte 1: Terminologia. Brasil, 2008.
- 12 - NBR15448-2: Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis – Parte 2: Biodegradação e compostagem – Requisitos e Métodos de Ensaio. Brasil, 2008.
- 13 - FREIER, T. et al. In vitro and in vivo degradation studies for development of a biodegradable patch based on poly(3-hydroxybutyrate). *Biomaterials*, v. 23, p. 2649-2657, 2002.
- 14 - ABBATE, M. et al. Tensile properties and impact behaviour of poly(D-(-)-3-hydroxybutyrate)/rubber blends. *Journal of Materials Science*, v. 26, p. 1119-1125, 1991.
- 15 - GRECO, P.; MARTUSCELLI, E. Crystallization and thermal behaviour of poly(D-(-)-3-hydroxybutyrate)-based blends. *Polymer*, Inglaterra, v. 30, p. 1475-1483, 1989.
- 16 - YOON, J. S. et al. Miscibility of Poly-D-(-)(3-hydroxybutyrate) in Poly(ethylene oxide) and poly(methyl methacrylate). *European Polymer Journal*, v. 29, n. 10, p. 1359-1364, 1993.
- 17 - KUMAGAI, Y.; DOI Y. Enzymatic Degradation and morphologies of binary blends of microbial poly(3-hydroxybutyrate) with poly(epsilon-caprolactone), poly(1,4-butylene adipate) and poly(vinyl acetate). *Polymer Degradation and Stability*, Essex, v. 36, n. 3, p. 241-248, 1992.
- 18 - PAGLIA, E. D. et al. Crystallization and thermal behaviour of poly(D-(-) 3-hydroxybutyrate)/poly(epichlorohydrin) blends. *Polymer*, Inglaterra, v. 34, p. 996-1001, 1993.
- 19 - MARAND, H.; COLLINS, M. Crystallization and morphology of poly(vinylidene fluoride) poly(3-hydroxybutyrate) blends. Abstracts of papers of the American Chemical Society 199: 285-Poly Part 2-abr. 22, 1990.

- 20 - AVELLA, M.; MARTUSCELLI, E. Poly-D-(-)(3-hydroxybutyrate)/poly(ethylene oxide) blends: phase diagram, thermal and crystallization behaviour. *Polymer*, Inglaterra, v. 29, p. 1731-1737, 1998.
- 21 - AZUMA, Y, et al. Thermal-behavior and miscibility of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(vinyl alcohol) blends. *Polymer*, Inglaterra, v. 33, n. 22, p. 4763-4767, 1992.
- 22 - SCANDOLA, M.; CECCORULLI, G.; PIZZOLI, M. Miscibility of bacterial poly(3-hydroxybutyrate) with cellulose esters. *Macromolecules*, Washington, v. 25, p. 6441-6446, 1992.
- 23 - EL-TAWEEL, A. H. et al. Glass transition and the rigid amorphous phase in semicrystalline blends of bacterial polyhydroxybutyrate PHB with low molecular mass atactic R,S-PHB-diol. *Polymer*, Inglaterra, v. 45, p. 983-992, 2004.
- 24 - HA, CS; CHO, WJ. Miscibility, properties, and biodegradability of microbial polyester containing blends. *Progress in Polymer Science*, Oxford, v. 27, p. 759-809, 2002.
- 25 - YOSHIE, N. et al. Crystallization and compatibility of poly(vinyl alcohol) poly(3-hydroxybutyrate) blends – influence of blend composition and tacticity of poly(vinyl alcohol). *Journal of Applied Polymer Science*, Nova York, v. 56, n. 1, p. 17-24, 1995.
- 26 - CAO, A. et al. Phase structure and biodegradation of the bacterial poly(3-hydroxybutyric acid)/chemosynthetic poly(3-hydroxypropionic acid) blend. *Polymer Journal*, v. 30, n. 9, p. 743-752, 1998.
- 27 - KOYAMA, N.; DOI, Y. Morphology and biodegradability of a binary blend of poly(R-3-hydroxybutyric acid) and poly((R, S)-lactic acid). *Canadian Journal of Microbiology*, v. 41, p. 316-322, Suppl. 1, 1995.
- 28 - ABE, H.; MATSUBARA, I.; DOI, Y. Physical properties and enzymic degradability of polymer blends of bacterial poly[R-3-hydroxybutyrate] and poly[(R, S)-3-hydroxybutyrate] stereoisomers. *Macromolecules*, Washington, v. 28, n. 4, p. 844-853, 1995.

- 29 - HE, Y. et al. Thermal, crystallization and biodegradation behavior of poly(3-hydroxybutyrate) blends with poly(butylenes succinate-co-butylene adipate) and poly(butylenes succinate-co-epsilon-caprolactone). *Polymer Journal*, v. 31, n. 2, p. 184-192, 1999.
- 30 - KAI W. H.; HE, Y.; INOUE, Y. Fast crystallization of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) with talc and boron nitride as nucleating agents. *Polymer International*, v. 54, n. 5, p. 780-789, 2005.
- 31 - WITHEY R. E.; HAY, J. N. Effect of seeding on the crystallization of poly(hydroxybutyrate), and co-poly(hydroxybutyrate-co-valerate). *Plastics Rubber and Composites Processing and Applications*, v. 27, n. 03, p. 154-159, 1998.
- 32 - WITHEY R. E.; HAY, J. N. The effect of seeding on the crystallization of poly(hydroxybutyrate), and co-poly(hydroxybutyrate-co-valerate). *Polymer*, Inglaterra, v. 40, n. 18, p. 5147-5152, 1999.
- 33 - ASTM D6002-96 (2002)e1: Standard Guide for Assessing the Compostability of Environmentally Degradable plastics. Filadélfia, 1996, vol. 08.03.
- 34 - QUENTAL, A. *Blendas de PHB e PETG: formação de um copoliéster alifático/aromático via processamento reativo*. 2004. Tese de Doutorado (Instituto de Química da Unicamp) – Unicamp, Campinas. 2004.
- 35 - DOI, Y. et al. Structural effects on biodegradation of microbial and synthetic poly(hydroxyalkanoates). In: INTERNATIONAL SCIENTIFIC WORKSHOP ON BIODEGRADABLE POLYMERS AND PLASTICS, 2., 1991, Montpellier. *Proceedings...* Montpellier: Royal Society of Chemistry, 1992. p. 139-148.
- 36 - 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*, Essex, v. 21, n. 6, p. 665-674, 2002.
- 37 - HRABAK, O. PHB – Part of a New Waste Management System. In: INTERNATIONAL SCIENTIFIC WORKSHOP ON BIODEGRADABLE POLYMERS AND PLASTICS, 2., 1991, Montpellier. *Proceedings...* Montpellier: Royal Society of Chemistry, 1992. p. 255-258.

- 38 - COX, M. C. Properties and applications of polyhydroxyalkanoates. In: INTERNATIONAL SCIENTIFIC WORKSHOP ON BIODEGRADABLE PLASTICS AND POLYMERS, 3., 1993, Osaka. *Proceedings...* Toquio: Elsevier, 1994. p. 120-135.
- 39 - SAAD, G. R.; MANSOUR, A. A.; HAMED, A. H. Dielectric investigation of cold crystallization of poly(3-hydroxybutyrate). *Polymer*, v. 38, p. 4091-4096, 1997.
- 40 - SUDESH, H.; ABE, H.; DOI, Y. Syntheses, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters. *Progress in Polymer Science*, Oxford, v. 25, n. 10, p. 1503-1555, dez. 2000.
- 41 - KUNIOKA, M.; TAMAKI, A.; DOI, Y. Crystalline and thermal properties of bacterial copolyesters: poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). *Macromolecules*, Washington, v. 22, p. 694-697, 1989.
- 42 - MITOMO, H.; BARHAM, P.; KELLER, A. Lamellar thickening behaviour of poly- β -hydroxybutyrate and its copolymer on annealing. *Transaction*, v. 42, n. 11, p. 589-596, 1986.
- 43 - YOKOUCHI, M. et al. Structural studies of polyesters: 5. Molecular and crystal structures of optically active and racemic poly(β -hydroxybutyrate). *Polymer*, Inglaterra, v. 14, p. 267-272, 1973.
- 44 - SKRBIC, Z.; DIVJAKOVIC, V. Temperature influence on changes of parameters of the unit cell of biopolymer PHB. *Polymer*, Inglaterra, v. 37, p. 505-507, 1996.
- 45 - CHEN, Y.; YANG, G.; CHEN, Q. Solid-state NMR study on the structure and mobility of the noncrystalline region of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate). *Polymer*, Inglaterra, v. 43, p. 2095-2099, 2002.
- 46 - COX, M. K. The effect of material parameters on the properties and biodegradation of "BIOPOL". In: INTERNATIONAL SCIENTIFIC WORKSHOP ON BIODEGRADABLE POLYMERS AND PLASTICS, 2., 1991, Montpellier. *Proceedings...* Montpellier: Royal Society of Chemistry, 1992. p. 95-100.

- 47 - KAMIYA, N. et al. Studies of cocrystallization of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) by Solid-State High-Resolution ^{13}C NMR Spectroscopy and Differential Scanning Calorimetry. *Macromolecules*, Washington, v. 24, p. 2178-2182, 1991.
- 48 - BLUHM, T.; HAMER, G.; MARCHESSAULT, R. Isodimorphism in bacterial poly(β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate). *Macromolecules*, Washington, v. 19, p. 2871-2878, 1986.
- 49 - YOON, S. C.; SONG, J. J.; KIM, T. U. Isolation and characterization of *Pseudomonas putida* BM01 accumulating high amount of PHAMCL. In: INTERNATIONAL SCIENTIFIC WORKSHOP ON BIODEGRADABLE PLASTICS AND POLYMERS, 3., 1993, Osaka. *Proceedings...* Toquio: Elsevier, 1994. p. 394-399.
- 50 - KUNIOKA, M.; DOI, Y. Thermal Degradation of Microbial Copolyesters: Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). *Macromolecules*, Washington, v. 23, p. 1933-1936, 1990.
- 51 - JANIGOVÁ, I.; LACÍK, I.; CHODÁK, I. Thermal degradation of plasticized poly(3-hydroxybutyrate) investigated by DSC. *Polymer Degradation and Stability*, Essex, v. 77, p. 35-41, 2002.
- 52 - GRASSIE, N.; MURRAY, E. J.; HOLMES, P. A. The thermal-degradation of poly-(D)-beta-hydroxybutyric acid) .1. Identification and quantitative-analysis of products. *Polymer Degradation and Stability*, v. 6, p. 47-61, 1984.
- 53 - GRASSIE, N.; MURRAY, E. J.; HOLMES, P. A. The thermal-degradation of poly-(D)-beta-hydroxybutyric acid) .2. Changes in molecular-weight. *Polymer Degradation and Stability*, v. 6, p. 95-103, 1984.
- 54 - GRASSIE, N.; MURRAY, E. J.; HOLMES, P. A. The thermal-degradation of poly-(D)-beta-hydroxybutyric acid) .3. The reaction-mechanism. *Polymer Degradation and Stability*, v. 6, p. 127-134, 1984.
- 55 - KUNIOKA, M.; DOI, Y. Thermal-degradation of microbial copolyesters – poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). *Macromolecules*, v. 23, p. 1933-1936, 1990.

- 56 - MELIK, D. H.; SCHECHTMAN, L. A. Biopolyester melt behavior by torque rheometry. *Polymer Engineering and Science*, v. 35, p. 1795-1806, 1995.
- 57 - YAMAGUCHI, M.; ARAKAWA, K. Effect of thermal degradation on rheological properties for poly(hydroxybutyrate). *European Polymer Journal*, v. 42, p. 1479-1486, 2006.
- 58 - GONZALEZ, A. et al. Application of pyrolysis/gas chromatography/Fourier transform infrared spectroscopy and TGA techniques in the study of thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate). *Polymer Degradation and Stability*, Essex, v. 87, n. 2, p. 347-354, 2005.
- 59 - BILLINGHAM, N. C.; HENMAN, T. J.; HOLMES, P. A. Degradation and Stabilisation of Polyesters of Biological and Synthetic Origin. In: BASSETT, D. C. *Development in Crystalline Polymers*. Londres-Nova York: Elsevier, 1988, p. 81-121.
- 60 - BAHARI, K. et al. Degradability of poly(3-hydroxybutyrate) and its copolymer grafted with styrene by radiation. *Polymer Degradation and Stability*, Essex, v. 61, p. 245-252, 1998.
- 61 - CHEN, C. et al. Study on the properties of poly(beta-hydroxybutyrate) grafted with maleic anhydride. *Acta Polymerica Sinica*, v. 4, p. 450-454, 2001.
- 62 - KOPINKE, F.-D.; REMMLER, M.; MACKENZIE, K. Thermal decomposition of biodegradable polyesters – I: Poly(β -hydroxybutyric acid). *Polymer Degradation and Stability*, Essex, v. 52, p.25-38, 1996.
- 63 - AOYAGI, Y.; YAMASHITA, K.; DOI, Y. Thermal degradation of poly[R-3-hydroxybutyrate], poly[ϵ -caprolactone], and poly[(S)-lactide]. *Polymer Degradation and Stability*, Essex, v. 76, p. 53-59, 2002.
- 64 - YAMAGUCHI, M. Characterization of PHB and P(HB-HV). Report prepared by Yokkaichi Research Laboratory, 2002 (cedido pela PHB Industrial S/A).
- 65 - RULE, R. J.; LIGGAT, J. J. Time-resolved synchrotron small angle X-ray scattering studies of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3hydroxyvalerate) polymers. *Polymer*, Inglaterra, v. 36, p. 3831-3840, 1995.

- 66 - GUNARATNE, L. M. W. K.; SHANKS, R. A.; AMARASINGHE, G. Thermal history effects on crystallization and melting of poly(3-hydroxybutyrate). *Thermochimica acta*, v. 423, p. 127-135, 2004.
- 67 - SAVENKOVA, L. et al. Effect of 3-hydroxy valerate content on some physical and mechanical properties of polyhydroxyalkanoates produced by *Azotobacter chroococcum*. *Process Biochemistry*, v. 36, p. 445-450, 2000.
- 68 - VANDERHART, D.; ORTS, W.; MARCHESSAULT, R. ¹³C NMR determination of the degree of cocrystallization in random copolymers of poly(β-hydroxybutyrate-co-β-hydroxyvalerate). *Macromolecules*, Washington, v. 28, p. 6394-6400, 1995.
- 69 - BLOEMBERGEN, S. et al. Studies of composition and crystallinity of bacterial poly(β-hydroxybutyrate-co-β-hydroxyvalerate). *Macromolecules*, Washington, v. 19, p. 2865-2871, 1986.
- 70 - KONING, G. et al. Crystallization phenomena in bacterial poly[l-3-hydroxybutyrate]: 3. toughening via texture changes. *Polymer*, Inglaterra, v. 35, n. 21, p. 4598-4605, 1994.
- 71 - KONING, G. J. M. Embrittlement of Bacterial Poly[l-3-hydroxybutyrate]. In: PROSPECTS OF BACTERIAL POLY[l-3-HYDROXYALKANOATES], 1993, p. 51-70 chapter 5.
- 72 - THEOBALD, S.; EL-HADI, A.; PECHHOLD, W. Mechanical properties of Poly(3-Hydroxybutyrate) in relation to its crystallization behaviour. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURAL POLYMERS AND COMPOSITES, 2., 1998, Atibaia, *Proceedings...*São Carlos: EMBRAPA, USP, UNESP. 1998. p. 311-314.
- 73 - PACHEKOSKI, W. M. *Desenvolvimento de Blendas Poliméricas do Polímero Biodegradável Poli-Hidroxibutirato (PHB) com Polipropileno (PP)*. 2001. 134p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2001.
- 74 - ROSA, D. S. et al. The use of roughness for evaluating the biodegradation of poly-β-(hydroxybutyrate) and poly-β-(hydroxybutyrate-co-β-valerate). *Polymer Testing*, Essex, v. 23, p. 3-8, 2004.

- 75 - LEE, W-K; RYOU, J-H; HÁ, C-S. Retardation of enzymatic degradation of microbial polyesters using surface chemistry: effect of addition of non-degradable polymers. *Surface Science*, v. 542, p. 235-243, 2003.
- 76 - YOSHIE, N. et al. Effect of low molecular weight additives on enzymatic degradation of poly(3-hydroxybutyrate). *Polymer*, Inglaterra, v. 41, p. 3227-3234, 2000.
- 77 - SCHMACK, G. et al. Effect of electron irradiation on the properties of poly(3-hydroxybutyric acid) fibres and their in vitro degradation. *Polymer Degradation and Stability*, Essex, v. 83, p.467-472, 2004.
- 78 - MERGAERT, J. et al. Microbial flora involved in the biodegradation of polyhydroxyalkanoates. In: INTERNATIONAL SCIENTIFIC WORKSHOP ON BIODEGRADABLE POLYMERS AND PLASTICS, 2., 1991, Montpellier. *Proceedings...* Montpellier: Royal Society of Chemistry, 1992. p. 267-270.
- 79 - KONING, G. J. M. Synthesis and Features of Bacterial Poly[α -3-hydroxyalkanoates]. In: PROSPECTS OF BACTERIAL POLY[α -3-HYDROXYALKANOATES], 1993, p. 5-26, chapter 2.
- 80 - SWIFT, G. Expectations for Biodegradation Testing Methods. INTERNATIONAL SCIENTIFIC WORKSHOP ON BIODEGRADABLE PLASTICS AND POLYMERS, 3., 1993, Osaka. *Proceedings...*Toquio: Elsevier, 1994. p. 228-236.
- 81 - Projeto de Pesquisa PHB/UFSCar, 2004. Desenvolvimento de novos produtos e novos mercados para o PHB.
- 82 - LOTTO, N. T. The effect of temperature on the biodegradation test. *Materials Science & Engineering C*, v. 24, p. 659-662, 2004.
- 83 - GATENHOLM, P.; MATHIASSEN, A. Biodegradable natural composites. II. Synergistic effects of Processing Cellulose with PHB. *Journal of Applied Polymer Science*, Nova York, v. 51, n. 7, p. 1231-1237, fev. 1994.
- 84 - KASUYA, K. Et al. Kinetics of surface hydrolysis of poly[α -3-hydroxybutyrate] film by PHB depolymerase from *Alcaligenes faecalis* T1. *Polymer Degradation and Stability*, Essex, v. 48, p.167-174, 1995.

- 85 - UEFUJI, M.; KASUYA, K.; DOI, Y. Enzymatic degradation of poly[R-3-hydroxybutyrate]: secretion and properties of PHB depolymerase from *Pseudomona stutzeri*. *Polymer Degradation and Stability*, Essex, v. 58, p.275-281, 1997.
- 86 - SCHERER, T. M. Hydrolase activity of an extracellular depolymerase from *Aspergillus fumigatus* with bacterial and synthetic polyesters. *Polymer Degradation and Stability*, Essex, v. 64, p. 267-275, 1999.
- 87 - OHURA, T. et al. Biodegradation of poly(3-hydroxyalkanoic acids) fibers and isolation of poly(3-hydroxybutyric acid)-degrading microorganisms under aquatic environments. *Polymer Degradation and Stability*, Essex, v. 63, p. 23-29, 1999.
- 88 - TSUJI, H.; SUZUYOSHI, K. Environmental degradation of biodegradable polyesters 1. Poly(ϵ -caprolactone), poly[R-3-hydroxybutyrate], and poly(L-lactide) films in controlled static water. *Polymer Degradation and Stability*, Essex, v. 75, p.347-355, 2002.
- 89 - TSUJI, H.; SUZUYOSHI, K. Environmental degradation of biodegradable polyesters 2. Poly(ϵ -caprolactone), poly[R-3-hydroxybutyrate], and poly(L-lactide) films in natural dynamic seawater. *Polymer Degradation and Stability*, Essex, v. 75, p.357-365, 2002.
- 90 - CANETTI, M.; URSO, M.; SADOCCO, P. Influence of the morphology and of the supermolecular structure on the enzymatic degradation of bacterial poly(3-hydroxybutyrate). *Polymer*, Inglaterra, v. 40, p. 2587-2594, 1999.
- 91 - TOMASI, G.; SCANDOLA, M. Enzymatic degradation of bacterial poly(3-hydroxybutyrate) by a depolymerase from *Pseudomas lemoignei*. *Macromolecules*, Washington, v. 29, p. 507-513, 1996.
- 92 - KIM, M-N. et al. Biodegradation of poly(3-hydroxybutyrate), Sky-Green^R and Mater-Bi^R by fungi isolated from soils. *European Polymer Journal*, Oxford, v. 36, p. 1677-1685, 2000.
- 93 - YAMANE, H. et al. Enzymatic degradation of bacterial homo-poly(3-hydroxybutyrate) melt spun fibers. *Polymer*, Inglaterra, v. 42, p. 7873-7878, 2001.

- 94 - TIMMINS, M. R.; LENZ, R. W. Heterogeneous kinetics of the enzymatic degradation of poly(β -hydroxyalkanoates). *Polymer*, Inglaterra, v. 38, p. 551-562, 1997.
- 95 - ROSA, D. S.; PANTANO FILHO, R. Avaliação da biodegradação. In: _____. *Biodegradação: um ensaio com polímeros*. Itatiba: Moara Editora, 2003. p. 61-68.
- 96 - ASTM D 5338-98 (2003): Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions. Filadélfia, 1998, v. 08.03.
- 97 - ASTM D5209-92: Test Method for Determining the Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in the Presence of Municipal Sewer Sludge.
- 98 - ASTM D5988-03: Test Method for Determining the Aerobic Biodegradation in Soil of Plastic Materials or Residual Plastic Materials after Composting. Filadélfia, v. 08.03.
- 99 - SU, Z. et al. Characterization of the sequence distribution and crystalline structure of poly(ethylene-co-vinyl acetate) copolymers with high-resolution NMR spectroscopy. *Polymer*, Inglaterra, v. 45, p. 3693-3700, 2004.
- 100 - STAEL, G. C.; TAVARES, M. I. B. NMR Carbon-13 high resolution study of poly(ethylene-co-vinyl acetate). *Polymer Testing*, Essex, v. 16, p. 193-198, 1997.
- 101 - MESZLÉNYI, G.; KÖRTVÉLYESSY, G. Direct determination of vinyl acetate content of ethylene-vinyl acetate copolymers in thick films by infrared spectroscopy. *Polymer Testing*, Essex, v. 18, p. 551-557, 1999.
- 102 - GIURGINCA, M.; POPA, L.; ZAHARESCU, T. Thermo-oxidative degradation and radio-processing of ethylene vinyl acetate elastomers. *Polymer Degradation and Stability*, Essex, v. 82, p. 463-466, 2003.
- 103 - ALLEN, N. S. et al. Aspects of the thermal oxidation of ethylene vinyl acetate copolymer. *Polymer Degradation and Stability*, Essex, v. 68, p. 363-371, 2000.

- 104 - RIVA A. et al. Thermal Degradation and rheological behaviour of EVA/montmorillonite nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, Essex, v. 77, p. 299-304, 2002.
- 105 - ZATTERA, A. J. et al. Caracterização de resíduos de copolímeros de Etileno-Acetato de Vinila – EVA. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Carlos, v. XV, p. 73-78, 2005.
- 106 - YAMAKI, S. B.; PRADO, E. A.; ATVARIS, T. D. Z. Phase transitions and relaxation processes in ethylene-vinyl acetate copolymers probed by fluorescence spectroscopy. *European Polymer Journal*, Nova York, v. 38, p. 1811-1826, 2002.
- 107 - BISTAC, S.; VALLAT, M. F.; SCHULTZ, J. Study of ethylene copolymers films by dielectric spectroscopy: influence of the polymer thickness on the glass-relaxation temperature. *Progress in Organic Coatings*, v. 37, p. 49-56, 1999.
- 108 - BUERGER, D. E.; BOYD, R. H. Subglass Relaxion Processes. Dielectric Relaxation in vinyl Acetate/Ethylene Copolymers. *Macromolecules*, Washington, v. 22, p. 2699-2705, 1989.
- 109 - YOON, J-S. et al. Thermal and mechanical properties of poly(L-lactic acid)-poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends. *Polymer*, Inglaterra, v. 40, p. 2303-2312, 1999.
- 110 - Disponível em: <http://www.Polietilenos.com.br>. Acesso em: 13 jul. de 2005.
- 111 - SU, Z. et al. Polymorphism and side group location of ethylene copolymers characterized by FTIR and NMR spectroscopy. *Polymer*, Inglaterra, v. 45, p. 3577-3581, 2004.
- 112 - STAEL, G. C.; D'ALMEIDA, J. R. M.; TAVARES, M. I. B. A solid state NMR carbon-13 high resolution study of natural fiber from sugar cane and their composites with EVA. *Polymer Testing*, Essex, v. 19, p. 251-259, 2000.
- 113 - STAEL, G. C. et al. Carbon-13 High Resolution Solid State NMR Study of Natural Fibres Obtained from Sugar Cane Without Treatment and Their Composites with EVA. *Polymer Testing*, Essex, v. 17, p. 147-152, 1998.

- 114 - STAEL, G. C.; TAVARES, M. I. B.; d'ALMEIDA, J. R. M. Impact behavior of sugarcane bagasse waste-EVA composites. *Polymer Testing*, Essex, v. 20, p. 869-872, 2001.
- 115 - TAVARES, M. I. B.; MOTHE C. G. Solid State Carbon-13 NMR study of structural polymeric industrial reject. *Polymer Testing*, Essex, v. 17, p. 289-295, 1998.
- 116 - MOTHE, C. G.; TAVARES, M. I. B. Study of recycling and biodegradability of ethylene-co-vinyl acetate reject by thermal analysis. *Polymer Degradation and Stability*, Essex, v. 57, p. 183-186, 1997.
- 117 - JANSEN I. J.; DSM; GELEEN. Nucleating Agents for Partly Crystalline Polymers. In: GÄCHTER, R; MÜLLER, H. *Plastics Additives Handbook. Stabilizers, Processing Aids, Fillers, Reinforcements, Colorants for Thermoplastics*. Nova York: Hanser Publishers, 1984. p. 671-683.
- 118 - RABELLO, M. Agentes Nucleantes. In: _____. *Aditivacão de Polímeros*. São Paulo: Artliber, 2000, p. 159-171.
- 119 - HESS, R.; HERRMANN, H. Ceras/polímeros feitos sob medida por catálise metalocênica. *Plástico Moderno*, n. 368, p. 30-36, 2005.
- 120 - ASRAR, J.; PIERRE, J. R. Plasticized polyhydroxyalkanoate compositions and methods for their use in the production of shaped polymeric articles. United states Patent, Monsanto Company, n. 6.127.512, 2000.
- 121 - Literatura da Milliken – Product use information. Formulating with Millad® 3988.
- 122 - CIMMINO, S.; IODICE, P.; KARASZ, FE. Atactic poly(methyl methacrylate) blended with poly(3-D(-)hydroxybutyrate): miscibility and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 75, p. 746-753, 2000.
- 123 - AVELLA, M. et al. Preparation of poly(β -hydroxybutyrate)/poly(methyl methacrylate) blends by reactive blending and their characterization. *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 199, p. 1901-1907, 1998.

- 124 - CECCORULLI, G.; SCANDOLA, M.; ADAMUS, G. Compatibilizing effect of a graft copolymer on bacterial poly(3-hydroxybutyrate)/poly(methyl methacrylate) blends. *Journal of Applied Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 40, p. 1390-1399. 2002.
- 125 - SAAD, G. R.; SELIGER, H. Biodegradable copolymers based on bacterial poly((R)-3-hydroxybutyrate): thermal and mechanical properties and biodegradation behavior. *Polymer Degradation and Stability*, v. 83, p. 101-110, 2004.
- 126 - KUMAGAI, Y.; DOI, Y. Synthesis of a block copolymer of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(ethylene glycol) and its application to biodegradable polymer blends. *Journal of Environmental Polymer Degradation, Nova York*, v. 1, n. 2, p. 81-87, 1993.
- 127 - YOON, J.S. et al. Toughening of poly(3-hydroxybutyrate) with poly(cis-1,4-isoprene). *European Polymer Journal, Nova York*, v. 35, p. 781-788, 1999.
- 128 - DENG, X. M. et al. Miscibility, thermal behavior, morphology and mechanical properties of binary blends of poly[α -3-hydroxybutyrate] with poly(γ -benzyl-L-glutamate). *Polymer International*, v. 50, n. 1, p. 37-44, 2001.
- 129 - MAEKAWA, M. et al. Miscibility and tensile properties of poly(β -hydroxybutyrate)/cellulose propionate blends. *Polymer, Inglaterra*, v. 40, n. 6, p. 1501-1505, 1999.
- 130 - HIKI, S.; MIYAMOTO, M.; KIMURA, Y. Synthesis and characterization of hydroxyl-terminated [RS]-poly(3-hydroxybutyrate) and its utilization to block copolymerization with L-lactide to obtain a biodegradable thermoplastic elastomer. *Polymer, Inglaterra*, v. 41, p. 7369-7379, 2000.
- 131 - KUNZE, C. et al. In vitro and in vivo studies on blends of isotactic and atactic poly(3-hydroxybutyrate) for development of a dura substitute material. *Biomaterials*, v. 27, p. 192-201, 2006.
- 132 - YOSHIE, N. et al. Crystallization and compatibility of poly(vinyl alcohol) poly(3-hydroxybutyrate) blends – influence of blend composition and tacticity of poly(vinyl alcohol). *Journal of Applied Polymer Science*, v. 56, p. 17-24, 1995.

- 133 - YOON, J-S; OH, S-H; KIM, M-N. Compatibility of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends. *Polymer*, Inglaterra, vol. 39, n. 12, p. 2479-2487, 1998.
- 134 - KIM, M-N et al. Biodegradability of poly(3-hydroxybutyrate) blended with poly(ethylene-co-vinyl acetate) or poly(ethylene oxide). *European Polymer Journal*, Nova York, v. 35, p. 1153-1158, 1999.
- 135 - GASSNER, F.; OWEN, A. J. On the physical properties of BIOPOL/ethylene-vinyl acetate blends. *Polymer*, Inglaterra v. 33, n. 12, p. 2508-2512, 1992.
- 136 - KAI W. H. et al. Effect of lignin particles as a nucleating agent on crystallization of poly(3-hydroxybutyrate). *Journal of Applied Polymer Science*, Nova York, v. 94, n. 6, p. 2466-2474, 2004.
- 137 - HE Y.; INOUE, Y. Effect of alpha-cyclodextrin on the crystallization of poly(3-hydroxybutyrate). *Journal of Polymer Science Part B – Polymer Physics*, v. 42, n. 18, p. 3461-3469, 2004.
- 138 - ORGAN, S. J.; BARHAM, P. J. Nucleation of poly(hydroxybutyrate) by epitaxy on nitrogen-containing compounds. *Journal of Materials Science*, v. 27, n. 12, p. 3239-3242, 1992.
- 139 - ASTM D638-03: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. Filadélfia, 2001, vol. 08.01.
- 140 - ASTM D256-05: Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact for Plastics. Filadélfia, 2001, vol. 08.01.
- 141 - ASTM D1238-04c: Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Plastometer. Filadélfia, 2001, vol. 08.01.
- 142 - BIKIARIS, D. et al. Blends of Polymers with Similar Glass Transition Temperatures: A DMTA and DSC Study. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 93, p. 726-735, 2004.
- 143 - ASTM D5023-01: Standard Test Method for Measuring the Dynamic Mechanical Properties Flexure (Three-Point Bending). Filadélfia, 2001, vol. 08.02.

- 144 - VARGHESE, H. et al. Morphology, Mechanical and Viscoelastic Behaviour of Blends of Nitrile Rubber and Ethylene-vinyl acetate copolymer. *European Polymer Journal*, v. 31, n. 10, p. 957-967, 1995.
- 145 - ROSA, D. S. et al. Caracterização das propriedades térmicas e morfológicas de polímeros biodegradáveis. *Projeções*, Bragança Paulista, v. 17, p. 85-90, 1999.
- 146 - GUNARATNE, L. M. W. K.; SHANKS, R. A. Multiple melting behaviour of poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) using step-scan DSC. *European Polymer Journal*, v. 41, p. 2980-2988, 2005.
- 147 - FUJITA, M.; IWATA, T.; DOI, Y. A. In situ observation of heterogeneous melting of poly[(R)-3-hydroxybutyrate] single crystals by temperature-controlled atomic force microscopy. *Polymer Degradation and Stability*, v. 81, p. 131-139, 2003.
- 148 - CORRÊA, M. C. S. *Caracterização da Superfície de Poli(3-Hidroxibutirato) – PHB Submetido à Biodegradação*. 2006. 84p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2006.

Apêndice A

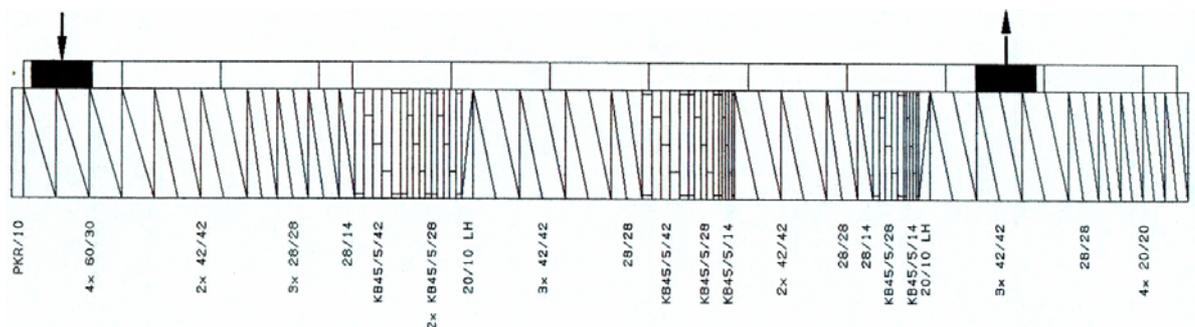


Figura A1 Perfil de rosca (alta dispersão e média distribuição) empregado na preparação dos vários sistemas em estudo.

Apêndice B

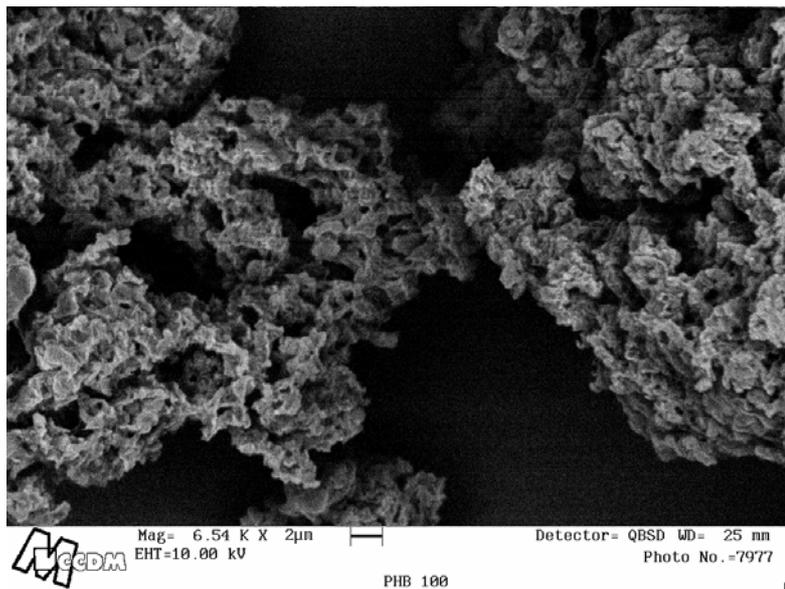
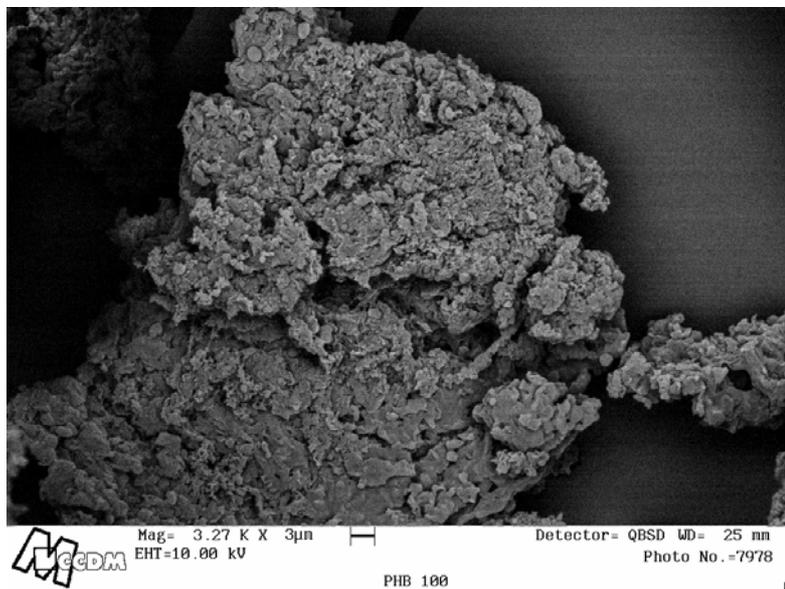


Figura B1 Imagens de MEV obtidas para o PHB em pó.

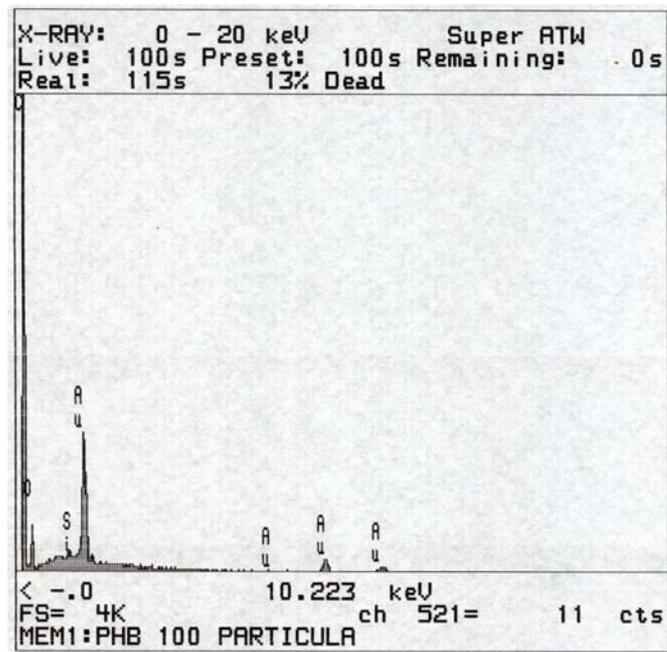
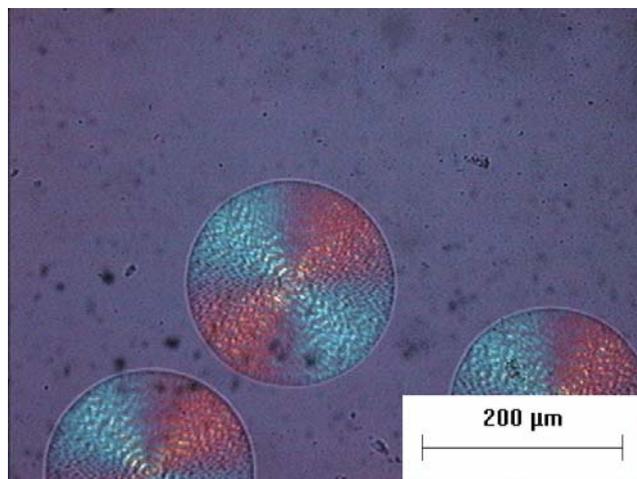
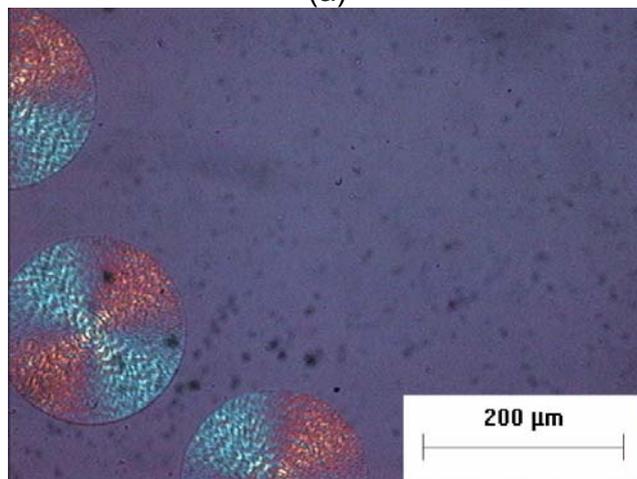


Figura B2 EDS obtido para o PHB (pó).

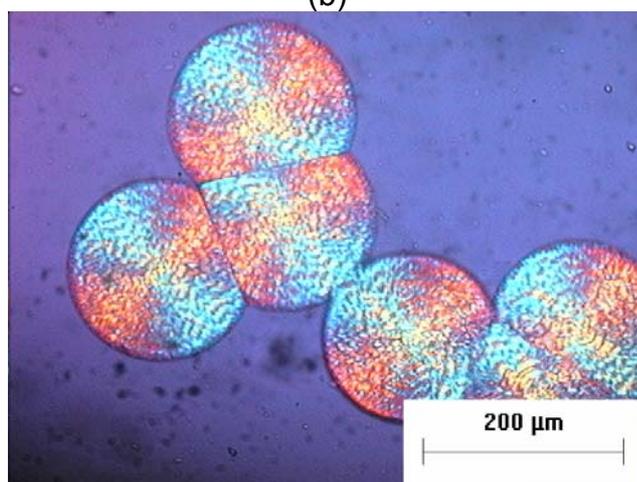
Apêndice C



(a)



(b)



(c)

Figura C1 Imagens obtidas por MOLP para o PHB nas seguintes condições: (a) 119°C – 200X – 2min; (b) 122°C – 200X – 2min; (c) 125°C – 200X – 2 min.

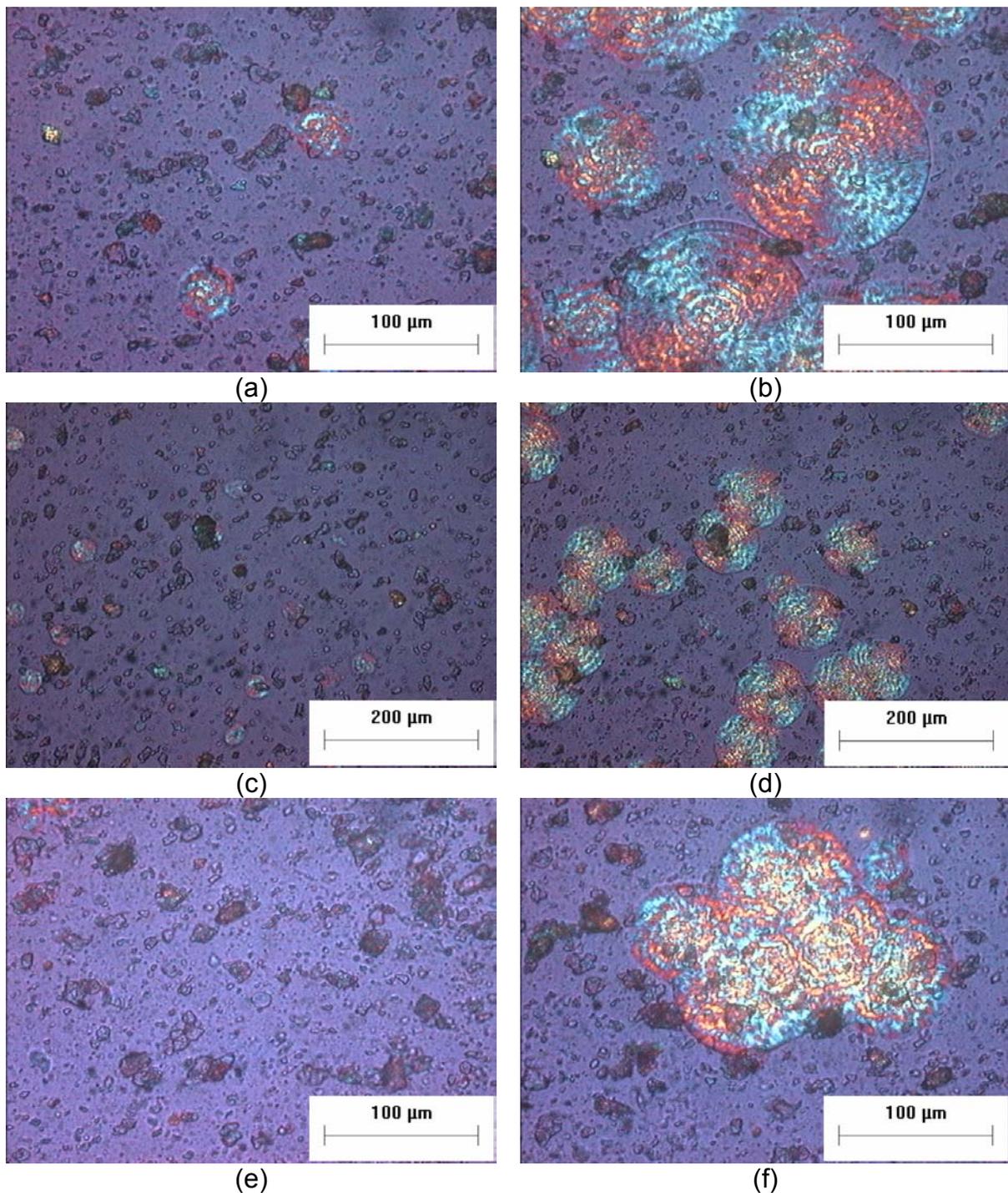


Figura C2 Imagens obtidas por MOLP para o PHB/BN nas seguintes condições: (a) 119°C – 400X – 0seg; (b) 119°C – 400X – 1min; (c) 122°C – 200X – 0seg; (d) 122°C – 200X – 1min; (e) 125°C – 400X – 0seg; (f) 125°C – 400X – 3min.

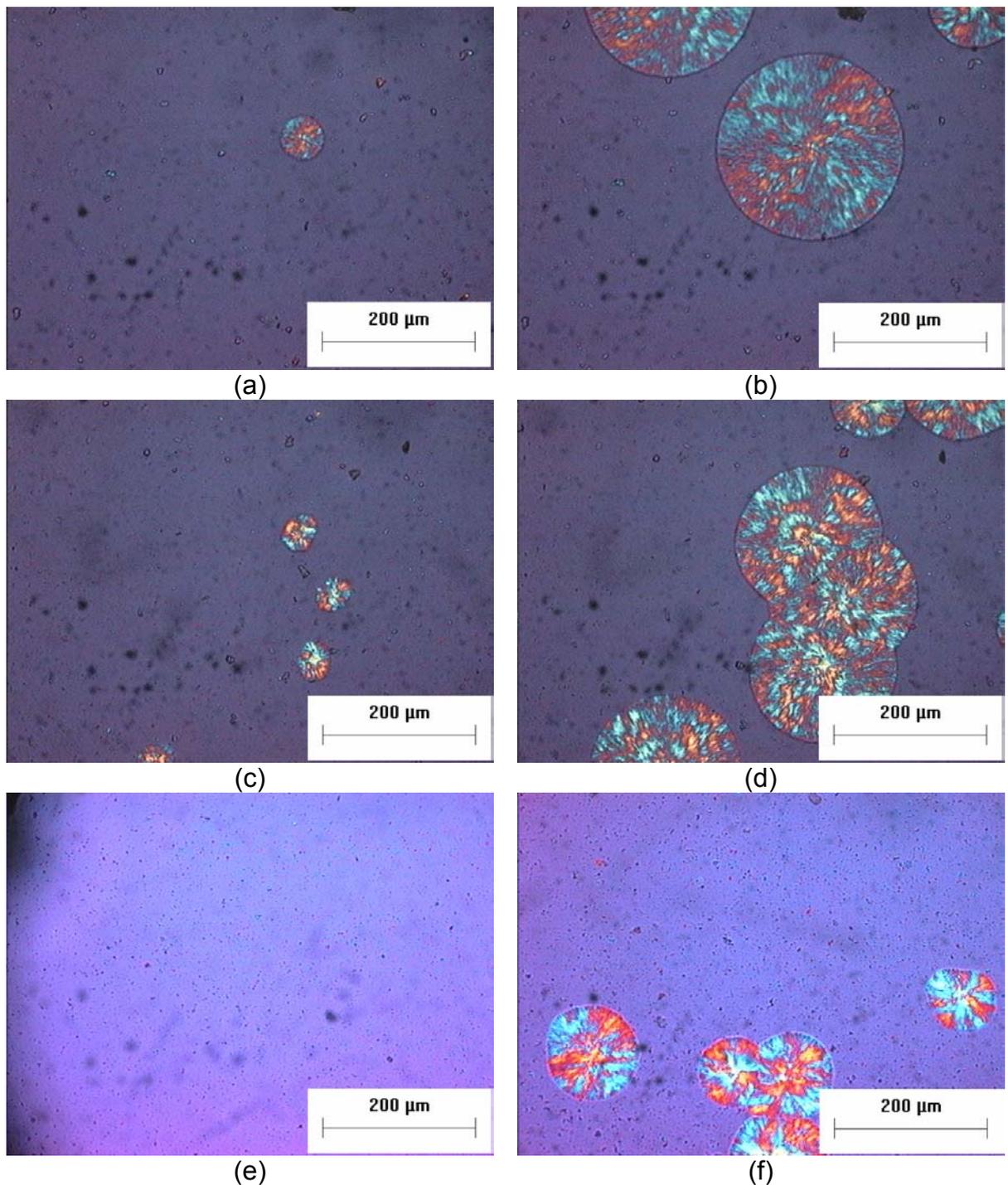


Figura C3 Imagens obtidas por MOLP para o PHB/HPN nas seguintes condições: (a) 119°C – 200X – 0seg; (b) 119°C – 200X – 2min; (c) 122°C – 200X – 0seg; (d) 122°C – 200X – 2min; (e) 125°C – 200X – 0seg; (f) 125°C – 200X – 2min.

Apêndice D

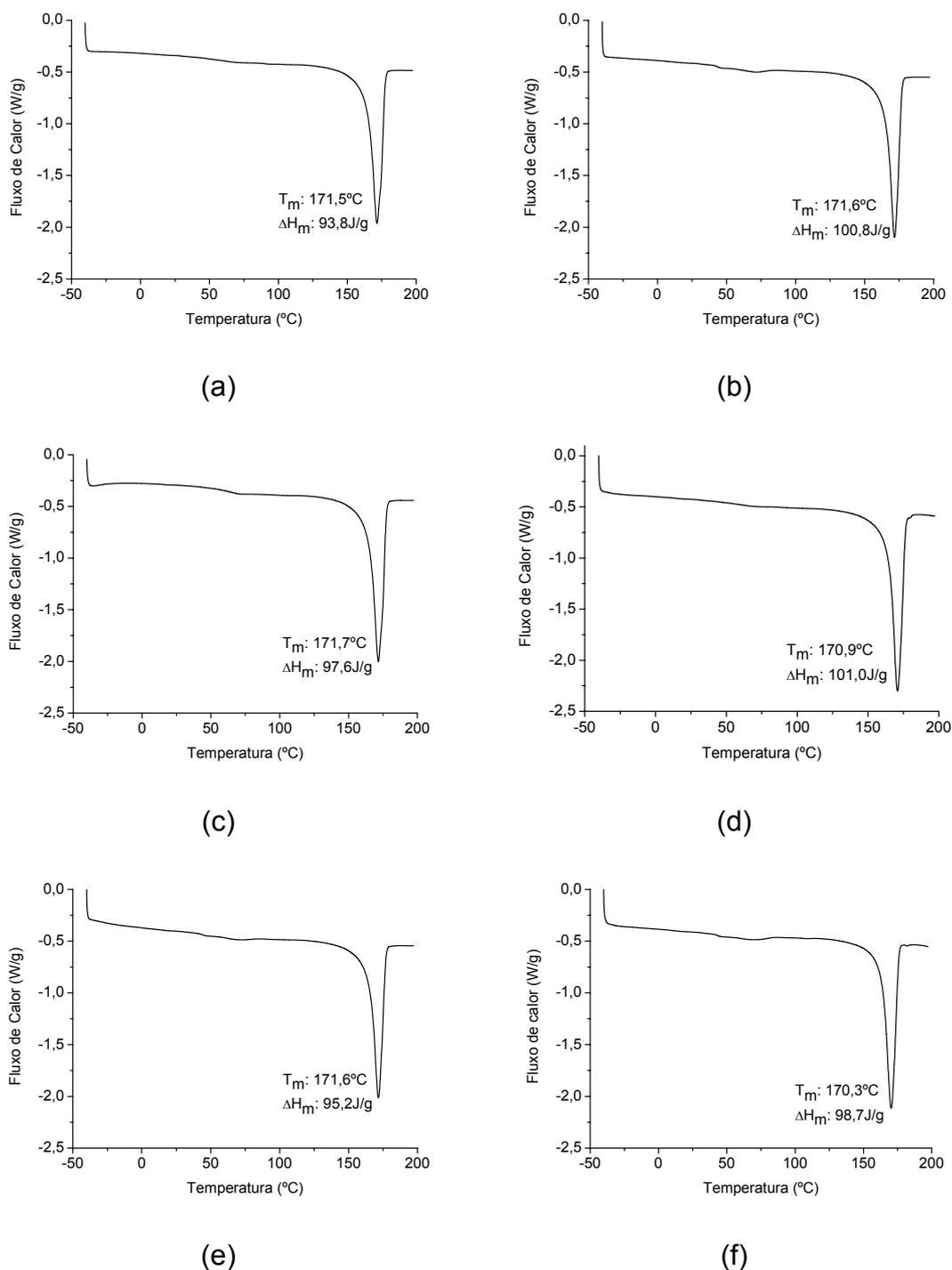


Figura D1 Curvas de DSC para filmes finos de corpos de prova injetados: (a) PHB, (b) PHB/EVA, (c) PHB/BN, (d) PHB/HPN, (e) PHB/EVA/BN, (f) PHB/EVA/HPN.

Apêndice E

Análise da Tensão no Escoamento

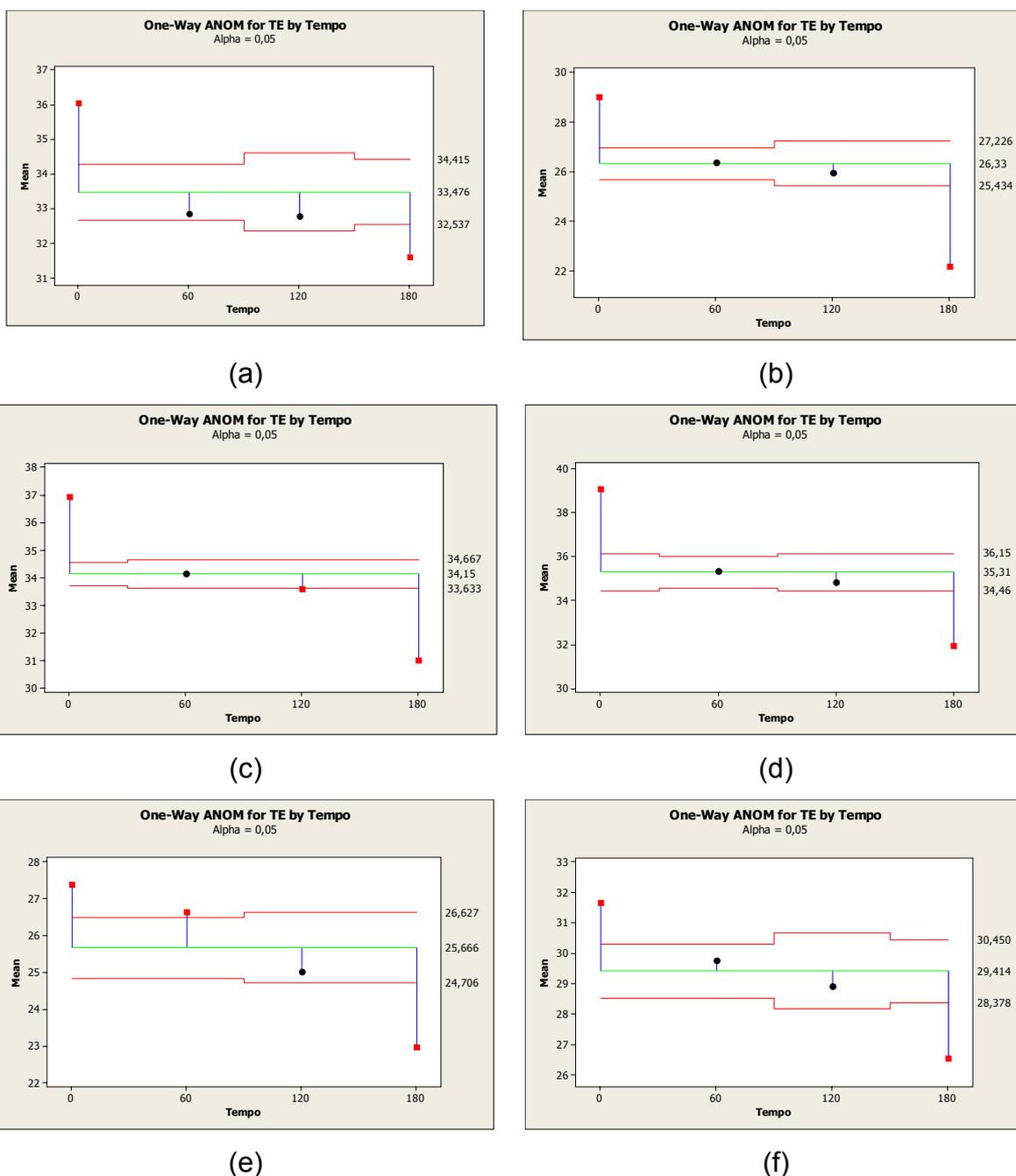


Figura E1 Variação na Característica Tensão no Escoamento em função do tempo de Biodegradação para os sistemas em estudo; (a) PHB, (b) PHB/EVA, (c) PHB/BN, (d) PHB/HPN, (e) PHB/EVA/BN, (f) PHB/EVA/HPN.

Análise da Deformação na Ruptura

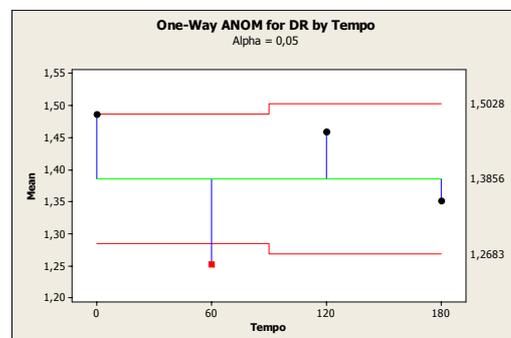
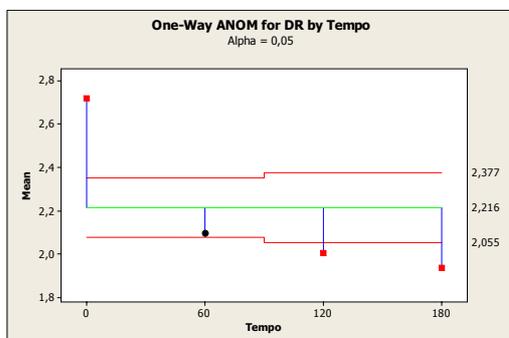
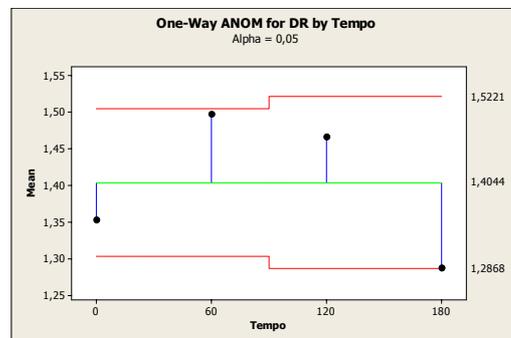
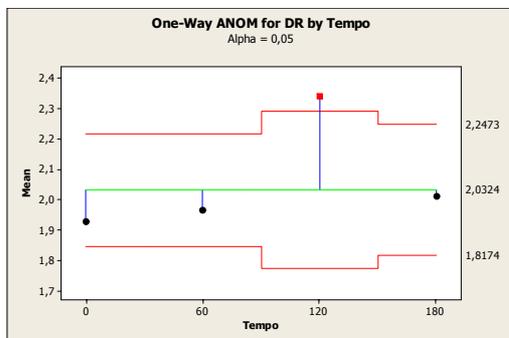
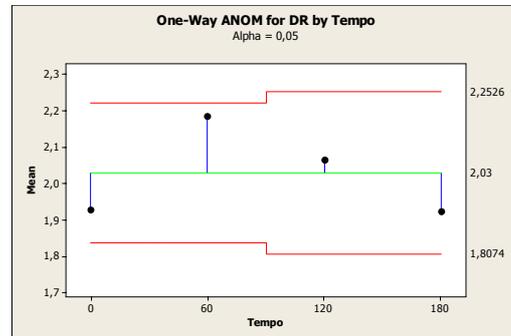
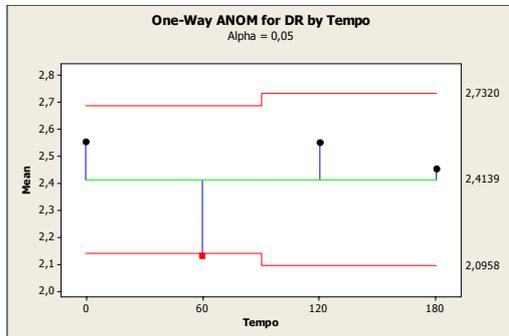


Figura E2 Variação na Característica Deformação na Ruptura em função do tempo de Biodegradação para os sistemas em estudo. (a) PHB, (b) PHB/EVA, (c) PHB/BN, (d) PHB/HPN, (e) PHB/EVA/BN, (f) PHB/EVA/HPN.

Apêndice F

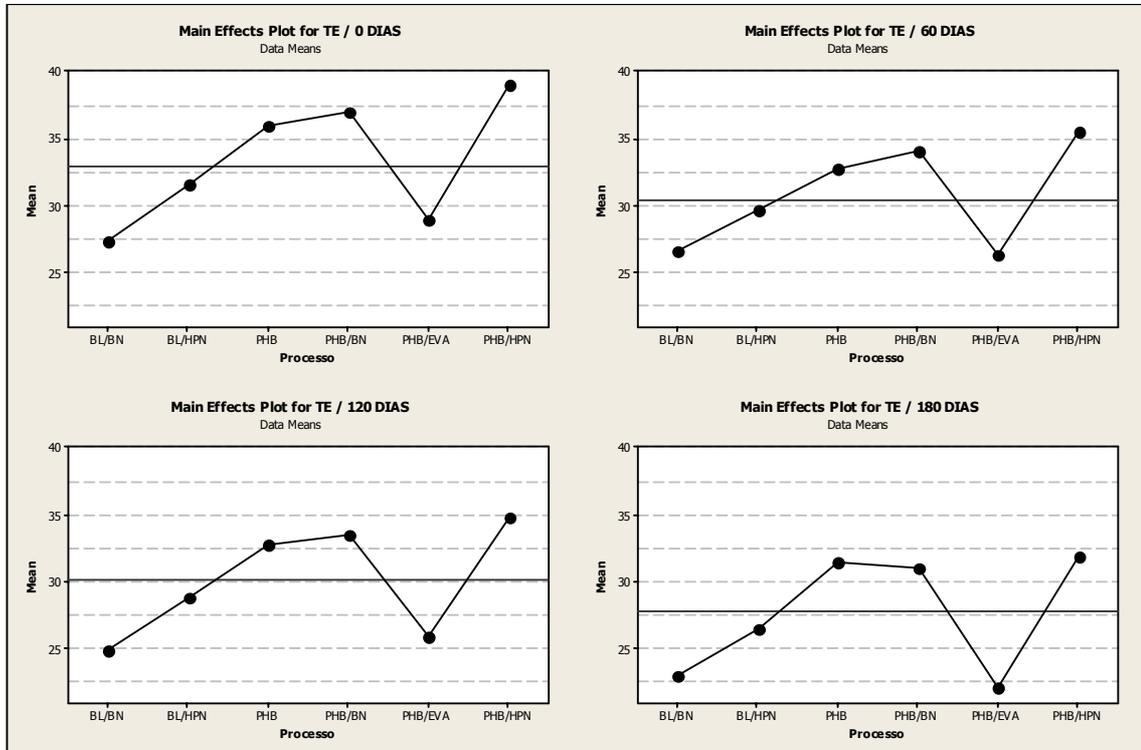


Figura F1 Análise da tensão no escoamento para cada período de ensaio; BL – PHB/EVA.

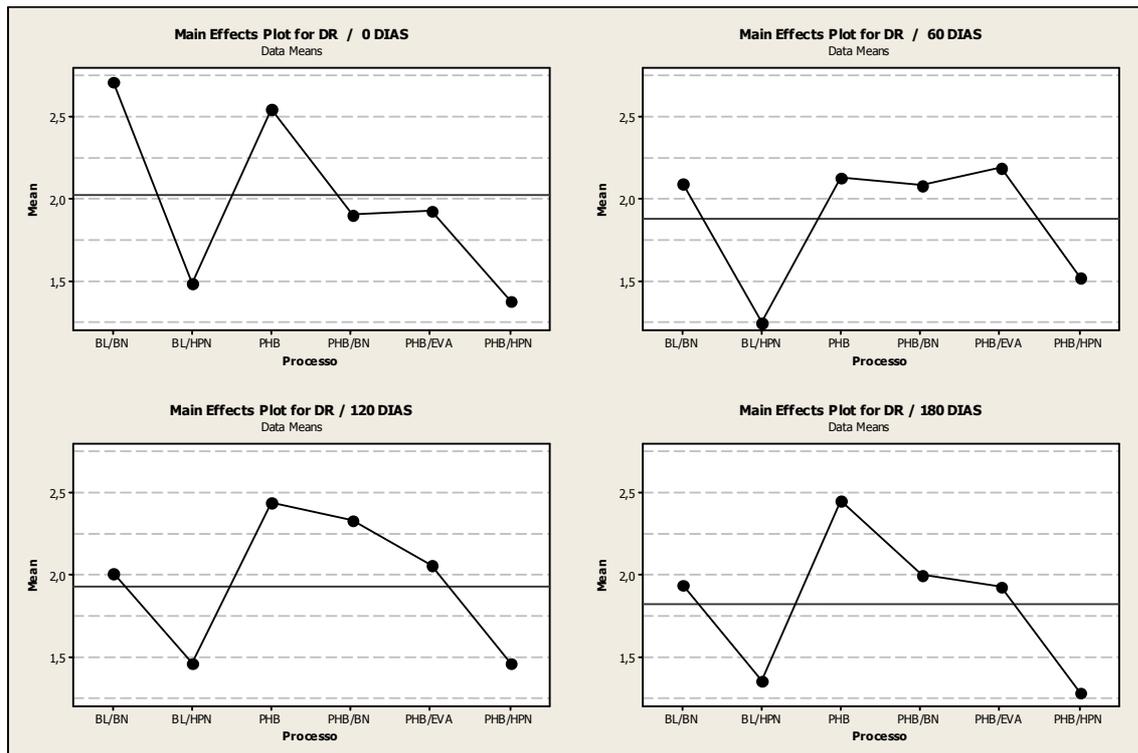


Figura F2 Análise geral da deformação na ruptura para cada período de ensaio;
BL – PHB/EVA.