

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

INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE ADITIVOS NAS PROPRIEDADES DO
POLI(HIDROXIBUTIRATO-CO-HIDROXIVALERATO) – PHBV

Daiane Gomes Brunel

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

INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE ADITIVOS NAS PROPRIEDADES DO
POLI(HIDROXIBUTIRATO-CO-HIDROXIVALERATO) – PHBV

Daiane Gomes Brunel

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

Orientador: Dr. José Augusto Marcondes Agnelli

Co-orientador: Dr. Wagner Maurício Pachekoski

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos
2008

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

B894ii Brunel, Daiane Gomes.
Influência da incorporação de aditivos nas propriedades do Poli (Hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) - PHBV / Daiane Gomes Brunel. -- São Carlos : UFSCar, 2008.
153 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Poli (Hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) - PHBV. 2. Polímeros biodegradáveis. 3. Aditivos. I. Título.

CDD: 620.192 (20ª)

DEDICATÓRIA

*Aos meus amados pais, Agenor e Fátima,
A minha amada irmã Daniela.*

VITAE DO CANDIDATO

Engenheira de Materiais pela Universidade do Extremo Sul Catarinense (2005)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE
MESTRADO DE

DAIANE GOMES BRUNEL

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 05 DE AGOSTO DE 2008.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli
Orientador
PPGCEM/ DEMa/ UFSCar

Prof. Dr. Elias Hage Jr.
PPGCEM/ DEMa/ UFSCar

Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa
Universidade de São Francisco

AGRADECIMENTOS

A Deus, fonte de ânimo e coragem.

Ao Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli pela orientação e confiança neste trabalho.

Ao Dr. Wagner Maurício Pachekoski pela co-orientação, compreensão e amizade.

À Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), especialmente ao PPG-CEM, pela possibilidade de realização desta dissertação.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

À PHB Industrial S.A. pela doação dos PHBVs, a Logos Química, Clariant, Ciba e Scandiflex, pela disponibilização dos aditivos empregados no trabalho.

Aos técnicos e colegas do DEMa pela assistência concedida, principalmente os colegas do Grupo de Polímeros Biodegradáveis pelo convívio e auxílio nas dificuldades.

Aos colegas da pós-graduação do DEMa, pela ajuda, amizade e companhia em agradáveis momentos, em especial a Amanda, Fábio, Juliano, Patrícia, Dani, Marília e Michelle.

A todos os familiares e amigos do coração que mesmo distantes me apoiaram e acreditaram nesta realização, sobretudo a tia Inez e ao Eduardo.

A minha “grande” e mais que amiga Camila, pelo incentivo, carinho e nossos momentos de cumplicidade.

Ao Alexandre pelo amor, amizade e tolerância, e a sua família pela paciência, atenção e afeto.

RESUMO

Atualmente, quando o conceito de ambientalmente correto vem sendo amplamente discutido, o uso de polímeros biodegradáveis aparece como uma alternativa viável para o problema do descarte inadequado de produtos plásticos. O poli(hidroxitirato) – PHB e o copolímero poli(hidroxitirato-co-hidroxitirato) estão entre os principais membros da classe dos polímeros biodegradáveis: são polímeros termoplásticos produzidos a partir de fonte renovável e 100% biodegradáveis. No entanto, o PHB e o PHBV ainda apresentam algumas limitações como rigidez e fragilidade, baixa estabilidade térmica e estreita janela de processamento. Uma melhora no desempenho térmico e mecânico do PHB e do PHBV podem ser obtidos por meio da utilização de aditivos. Diante disto, o presente trabalho buscou a obtenção de materiais com propriedades otimizadas através da incorporação de plastificante, nucleante e estabilizante térmico ao copolímero PHBV. As formulações foram submetidas a ensaios de tração e de impacto Izod com entalhe, índice de fluidez, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG). A aditivação dos copolímeros mostrou-se eficiente resultando, em geral, em uma processabilidade adequada devido à presença de nucleante e em melhores propriedades físico-mecânicas proporcionada pela ação do plastificante. O estabilizante térmico utilizado não tornou o PHBV mais estável, revelando-se dispensável. Foi possível também a comparação dos resultados obtidos em algumas propriedades para os dois copolímeros com diferentes teores de hidroxitirato. O copolímero com maior quantidade de HV mostrou-se superior ao outro, apresentando até mesmo maior compatibilidade com os aditivos selecionados como mais eficientes. Uma avaliação da biodegradabilidade foi realizada através da perda de massa, alterações nas propriedades mecânicas de tração e observação em MEV após 180 dias em solo orgânico. As formulações aditivadas apresentaram perdas de massa superior ao copolímero puro. Assim, verificou-se a possibilidade de obter um copolímero com características físico-mecânicas apropriadas mantendo a desejável biodegradabilidade.

INFLUENCE OF ADDITIVES INCORPORATION ON THE PROPERTIES OF POLY(HYDROXYBUTYRATE-CO-HYDROXYVALERATE) – PHBV

ABSTRACT

The concept of environmentally correct products has been exhaustively discussed and, today, the use of biodegradable polymers appears as a feasible alternative for the problem of inadequate disposal of plastic waste products. Poly(hydroxybutyrate) – PHB and the copolymer poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) – PHBV are among the main members of the class of biodegradable polymers, which are thermoplastic polymers produced from a renewable source and 100% biodegradable. However, PHB and PHBV still present several limitations, such as stiffness and brittleness, low thermal stability, and a narrow process window. However, the thermal and mechanical performance of PHB and PHBV can be improved through the use of additives. In view of this fact, the objective of this study was to produce materials with properties optimized through the incorporation of a plasticizer, nucleant and thermal stabilizer to the PHBV copolymer. The formulations were subjected to the following tests: tensile and notched Izod impact tests, melt flow index, differential exploratory calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG). Additivation of the copolymers proved effective, usually resulting in adequate processability due to the presence of the nucleant and the improved physicomechanical properties provided by the plasticizer. The thermal stabilizer proved dispensable since the stability of the PHBV was not improved. A comparison was made of the results obtained in some properties for the two copolymers with different hydroxyvalerate contents. The copolymer containing more HV proved better than the other, even displaying greater compatibility with the most efficient additives. The biodegradability was evaluated based on mass loss, alterations in the mechanical tensile properties, and SEM analysis after 180 days in organic soil. The additivated formulations presented higher mass loss than the pure copolymer, indicating the feasibility of producing a copolymer

with adequate physical and mechanical properties combined with the desired biodegradability.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xxi
1 INTRODUÇÃO	1
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Polímeros Biodegradáveis	5
2.2 Poli(hidroxi-butirato) PHB e Poli(hidroxi-butirato-co-hidroxi-valerato) PHBV ...	7
2.2.1 Produção.....	8
2.2.2 Propriedades Gerais	9
2.2.3 Degradação.....	14
2.2.3.1 Degradação Térmica.....	14
2.2.3.2 Degradação por Hidrólise.....	16
2.2.3.1 Degradação Microbiológica.....	17
2.2.4 Processabilidade	18
2.2.4.1 Extrusão	19
2.2.4.2 Injeção	19
2.3 Aditivos.....	21
2.3.1 Plastificantes	22
2.3.1.1 Influência de plastificante nas propriedades	22
2.3.1.2 Plastificantes incorporados ao PHB e PHBV	23
2.3.2 Estabilizantes Térmicos	26
2.3.3 Agentes Nucleantes	28
2.3.3.1 Cristalização de Polímeros	28
2.3.3.2 Influência dos nucleantes nas propriedades e processamento.....	29
2.3.3.3 Agentes nucleantes incorporados ao PHB e PHBV	30

2.4 Planejamento Experimental e Análise de Resultados	32
2.4.1 Etapas do planejamento experimental e análise de resultados.....	33
2.4.2 Planejamento Fatorial 2^k	34
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1 Materiais	37
3.1.1 PHBV – Poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato).....	37
3.1.2 Aditivos	37
3.1.3 Composto Orgânico.....	39
3.2 Métodos.....	39
3.2.1 Preparação das misturas.....	43
3.2.2 Processamento em extrusora.....	44
3.2.3 Processamento em injetora	46
3.2.4 Índice de fluidez (MFI)	47
3.2.5 Ensaio Mecânicos.....	48
3.2.5.1 Resistência à tração	48
3.2.5.2 Resistência ao impacto Izod, com entalhe	48
3.2.6 Análise Térmica.....	49
3.2.6.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	49
3.2.6.2 Termogravimetria (TG)	50
3.2.7 Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	50
3.2.8 Microscopia	51
3.2.8.1 Microscopia ótica com luz polarizada (MOLP).....	51
3.2.8.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	52
3.2.9 Análise de Biodegradação.....	52
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
4.1 Etapa 1: Teste prévio de aditivação	55
4.1.1 Processamento.....	55
4.1.2 Análise Térmica via DSC (Calorimetria exploratória diferencial)	56
4.1.3 Índice de Fluidez	60
4.1.4 Ensaio Mecânicos.....	63
4.1.4.1 Resistência à Tração	63
4.1.4.2 Resistência ao Impacto Izod, com entalhe	64

4.1.5 Avaliação geral dos resultados	66
4.2 Etapa 2: Seleção do conjunto de aditivos	67
4.2.1 Processamento	68
4.2.2 Análise Térmica via DSC (Calorimetria exploratória diferencial).....	70
4.2.3 Índice de Fluidez	72
4.2.4 Ensaio Mecânicos	75
4.2.4.1 Resistência à Tração.....	75
4.2.4.2 Resistência ao Impacto Izod, com entalhe.....	80
4.2.5 Avaliação geral dos resultados	82
4.3 Etapa 3: Otimização da formulação	84
4.3.1 Processamento	85
4.3.2 Ensaio Mecânicos	86
4.3.2.1 Resistência à Tração.....	86
4.3.2.2 Resistência ao Impacto Izod, com entalhe.....	89
4.3.3 Análise Térmica	91
4.3.3.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	91
4.3.3.2 Termogravimetria (TG).....	95
4.3.4 Microscopia ótica com luz polarizada (MOLP)	99
4.3.5 Avaliação geral dos resultados	104
4.4 Estudo dos efeitos da concentração de Hidroxivalerato (HV).....	106
4.4.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	106
4.4.2 Propriedades mecânicas.....	107
4.4.3 Propriedades térmicas	109
4.4.4 Avaliação geral dos resultados	111
4.5 Etapa 4: Avaliação de Biodegradação	112
4.5.1 Perda de massa	113
4.5.2 Alterações nas propriedades de tração.....	118
4.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	120
5 CONCLUSÕES	125
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	127
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	129
APÊNDICE A	137

APÊNDICE B	139
APÊNDICE C	143
APÊNCICE D	145
APÊNCICE E	147
ANEXO A	149

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Propriedades do PHB e PHBV comparadas ao polipropileno	12
Tabela 2.2 - Propriedades do PHBV em função da quantidade de HV.....	13
Tabela 3.1 - Características dos copolímeros utilizados no trabalho.....	37
Tabela 3.2 – Aditivos incorporados ao PHBV.....	38
Tabela 3.3 - Formulações para o teste de aditivção individual do PHBV1.....	40
Tabela 3.4 - Matriz de planejamento e nomenclatura das formulações.....	41
Tabela 3.5 - Formulações com diferentes teores de aditivos.....	42
Tabela 3.6 - Perfis de temperatura utilizados nas Etapas1 e 2	44
Tabela 3.7 - Condições de extrusão das formulações das Etapas 1 e 2....	45
Tabela 3.8 - Perfis de temperatura utilizados na Etapa 3.....	45
Tabela 3.9 - Condições de extrusão das formulações da Etapa 3.....	45
Tabela 3.10 - Condições de injeção dos corpos de prova de tração e impacto das formulações da Etapa 1 e 2 (diferentes aditivos com mesmos teores).....	46
Tabela 3.11 - Condições de injeção dos corpos de prova de tração e impacto das formulações da Etapa 3 (diferentes teores de aditivos).....	47
Tabela 4.1 - Formulações para o teste de aditivção do copolímero PHBV1.....	55
Tabela 4.2 - Avaliação do aspecto visual após extrusão.....	56
Tabela 4.3 - Propriedades térmicas no segundo aquecimento em DSC das formulações da Etapa 1.....	58
Tabela 4.4 - Comparação das propriedades térmicas obtidas por DSC do PHBV1 e formulações com nucleantes.....	59
Tabela 4.5 - Testes de temperatura para Índice de Fluidez.....	61
Tabela 4.6 - Resultados de Índice de Fluidez para amostras da Etapa 1...	62

Tabela 4.7 - Resultados dos ensaios de tração da Etapa 1.....	63
Tabela 4.8 - Resultados de resistência ao impacto Izod, com entalhe (Etapa 1).....	65
Tabela 4.9 – Comparação entre o PHBV1 com as formulações aditivadas	66
Tabela 4.10 - Valores atribuídos para o planejamento fatorial 2^3	67
Tabela 4.11 - Matriz de planejamento fatorial para seleção de conjunto de aditivos.....	67
Tabela 4.12 - Propriedades térmicas obtidas no resfriamento e no segundo aquecimento em DSC das formulações da Etapa 2.....	71
Tabela 4.13 - Resultados de Índice de Fluidez para amostras da Etapa 2.	72
Tabela 4.14 - Matriz de planejamento com resultados de índice de fluidez.....	74
Tabela 4.15 – Efeitos dos aditivos no fatorial de índice de fluidez.	74
Tabela 4.16 - Resultados do ensaio de tração para as formulações da Etapa 2.....	77
Tabela 4.17 - Efeito dos aditivos no fatorial de deformação na ruptura.....	78
Tabela 4.18 – Efeitos dos aditivos no fatorial de módulo elástico.....	79
Tabela 4.19 - Resultados de resistência ao impacto Izod, com entalhe (Etapa 2).....	80
Tabela 4.20 – Efeitos dos aditivos no fatorial de resistência ao impacto....	81
Tabela 4.21 - Comparação das propriedades do PHBV1 com formulações contendo plastificante e nucleante.....	83
Tabela 4.22 - Formulações com diferentes teores de aditivos.....	84
Tabela 4.23 - Resultados do ensaio de tração para as formulações da Etapa 3.....	87
Tabela 4.24 - Resultados de resistência ao impacto Izod, com entalhe (Etapa 3).....	89
Tabela 4.25 - Propriedades térmicas obtidas por DSC.....	94
Tabela 4.26 - Eventos térmicos observados durante a termogravimetria...	97

Tabela 4.27 - Comparação das propriedades do PHBV1 com formulações contendo plastificante e nucleante.....	105
Tabela 4.28 - Nomenclatura utilizada no estudo de plastificação interna e plastificação externa.....	107
Tabela 4.29 - Propriedades térmicas: PHB3HV(a) x PHB8HV(a).....	110
Tabela 4.30 - Índice de fluidez: PHB3HV(a) x PHB8HV(a).....	110
Tabela 4.31 - Comparação dos valores médios diferentes propriedades dos copolímeros puros e aditivados.	111
Tabela 4.32 - Perda de massa após 60, 120 e 180 dias de biodegradação.....	114
Tabela 4.33 - Taxa de biodegradação: PHBV1 x P2N2.....	118
Tabela 4.34 - Tensão na ruptura (MPa) dos corpos de prova biodegradados.	119

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Estrutura química do (a) PHB e do (b) PHBV.....	7
Figura 2.2 - Microorganismo com inclusões de PHB.....	8
Figura 2.3 - Estrutura esferulítica do PHB.....	10
Figura 2.4 - Micrografias obtidas por microscopia ótica de luz polarizada após cristalização isotérmica para o PHB (a) 100°C e (b) 90°C.....	10
Figura 2.5 - Efeito da incorporação de HV na temperatura de fusão cristalina (T_m).....	13
Figura 2.6 - Mecanismo de degradação térmica dos poliésteres.....	15
Figura 2.7 - Evolução da degradação microbiológica e decomposição em 45 dias de um polímero biodegradável.....	17
Figura 2.8 - Variação do módulo de Young para amostras de PHB em função do teor de ATBC.....	25
Figura 3.1 - Etapas realizadas no desenvolvimento do trabalho.....	39
Figura 3.2 - Metodologia utilizada no desenvolvimento do trabalho.....	43
Figura 3.3 - Fotografias da instalação dos sistemas de biodegradação.....	53
Figura 4.1 - Curva de DSC para o PHBV1.....	57
Figura 4.2 - Curvas de DSC das formulações da Etapa 1 (2º aquecimento).....	58
Figura 4.3 - Figura 4.3 Curvas de DSC das formulações com nucleante...	59
Figura 4.4 - Curva Tensão-Deformação em tração das formulações da Etapa 1.....	64
Figura 4.5 - Gráfico comparativo de resistência ao impacto das formulações da Etapa 1.....	65
Figura 4.6 - Formulações após extrusão: PHBV1(a), P1N1(b) e P2N1(c).....	69
Figura 4.7 - Formulações após injeção: PHBV1(a), P1N2 (b) e P2N2(c)...	69
Figura 4.8 - Resultado de índice de fluidez das formulações da Etapa 2...	73

Figura 4.9 - Curvas de tensão-deformação das formulações com ATBC..	76
Figura 4.10 - Curvas de tensão-deformação das formulações com P-902 (P2)	76
Figura 4.11 - Representação gráfica dos valores de módulo elástico para as formulações da Etapa 2.....	78
Figura 4.12 - Representação gráfica dos resultados de resistência ao impacto Izod das formulações da Etapa 2.....	82
Figura 4.13 - Comparação entre PHBV1, P2N1 e P2N2.....	83
Figura 4.14 - Formulações após extrusão: PHBV2 puro (a) e PHBV2 aditivado (b).....	85
Figura 4.15 - Curvas tensão-deformação com variação do teor de plastificante e teor de nucleante igual a 0,1%.....	86
Figura 4.16 - Curvas tensão-deformação com variação do teor de plastificante e teor de nucleante igual a 0,3%.....	86
Figura 4.17 - Curvas tensão-deformação com variação do teor de plastificante e teor de nucleante igual a 0,5%.....	87
Figura 4.18 - Deformação na ruptura em função de diferentes teores de plastificante e nucleante.....	88
Figura 4.19 – Resistência ao impacto das formulações da Etapa 3.....	90
Figura 4.20 - Resistência ao impacto em função de diferentes teores de plastificante e nucleante.....	90
Figura 4.21 - Curva DSC para o PHBV2.....	91
Figura 4.22 - Curvas do segundo aquecimento em DSC com variação do teor de plastificante e teor de nucleante igual a 0,1%.....	92
Figura 4.23 - Curvas do segundo aquecimento em DSC com variação do teor de plastificante e teor de nucleante igual a 0,3%.....	92
Figura 4.24 - Curvas do segundo aquecimento em DSC com variação do teor de plastificante e teor de nucleante igual a 0,5%.....	93
Figura 4.25 - Grau de cristalinidade em função de diferentes teores de plastificante e nucleante.....	95
Figura 4.26 - Curvas de termogravimetria obtidas para: (a) PHBV2, (b) 5P01N, (c) 7P01N, (d) 10P01N.....	96

Figura 4.27 - Curvas comparativas de termogravimetria da massa em função da temperatura: (a) Perda de massa entre 50°C e 600°C, (b) Perda de massa dos aditivos.....	97
Figura 4.28 - Curvas comparativas de termogravimetria da derivada da massa em função da temperatura.....	98
Figura 4.29 Imagens de MOLP (100x) no tempo inicial e final para cada formulação na temperatura de cristalização isotérmica de 60°C.....	100
Figura 4.30 - Taxa de crescimento esferulítico radial em função da temperatura de cristalização.....	102
Figura 4.31 - Imagens de MOLP (100x) no tempo inicial e final para cada formulação na temperatura de cristalização isotérmica de 80°C.....	102
Figura 4.32 - Imagens de MOLP (100x) no tempo inicial e final para cada formulação na temperatura de cristalização isotérmica de 90°C.....	103
Figura 4.33 - Curvas tensão deformação: PHB3HV(a) x PHB8HV(a).....	108
Figura 4.34 - Resistência ao impacto: PHB3HV(a) x PHB8HV(a).....	108
Figura 4.35 - Curvas de DSC: PHB3HV(a) x PHB8HV(a).....	109
Figura 4.36 - Corpos de prova após biodegradação.....	112
Figura 4.37 - Perda de massa das formulações após 60, 120 e 180 dias em compostagem.....	113
Figura 4.38 - Corpos de prova das formulações submetidas à biodegradação em composto orgânico durante: (a) 60 dias, (b) 120 dias e (c) 180 dias.	115
Figura 4.39 - Corpos de prova biodegradados durante 120 dias: (a) formulações com ATBC, (b) formulações com P-902.....	116
Figura 4.40 - Perda de massa: PHBV1 x P2N2.....	116
Figura 4.41 - Biodegradação: PHBV1 x P2N2.	117
Figura 4.42 - Tensão na ruptura: PHBV1 x P2N2.....	119
Figura 4.43 - Curvas Tensão-deformação antes e após 180 dias de biodegradação: PHBV1 x P2N2.....	120
Figura 4.44 - Micrografia de MEV do PHBV1, com resolução de 500X.....	121
Figura 4.45 - Micrografia de MEV da formulação PHBV1, após 180 dias de biodegradação, com resolução de 250X.....	121

Figura 4.46 - Micrografia de MEV da formulação PHBV1, após 180 dias de biodegradação, com resolução de 1000X.....	122
Figura 4.47 - Micrografia de MEV da formulação P2N2, com resolução de 500X	122
Figura 4.48 - Micrografia de MEV da formulação P2N2, após 180 dias de biodegradação, com resolução de 250X	123
Figura 4.49 - Micrografia de MEV da formulação P2N2, após 180 dias de biodegradação, com resolução de 1000X.....	123

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

- ΔH_m – Entalpia de fusão cristalina
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ASTM – *American Society for Testing and Materials*
- ATBC – Acetil tributil citrato
- BN – Nitreto de boro
- DBP – Di-butil ftalato
- DOP – Di-octil-ftalato
- DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial
- DTG – Termogravimetria derivativa
- GLT – Glicerol tripopionato
- GTA – Glicerol triacetato
- HB – Hidroxibutirato
- HV – Hidroxivalerato
- LTB – Glicerol tributirato
- MOLP – Microscópio Óptico de Luz Polarizada
- N₂ – Nitrogênio
- PCL – Poli(ϵ -caprolactona)
- PGA – Poli(ácido glicólico)
- PHA – Poli(hidroxialcanoatos)
- PHB – Poli(hidroxibutirato)
- PHBV – Poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato)
- PLA – Poli(ácido láctico)
- PVC – Poli(cloreto de vinila)
- SEC – Cromatografia de exclusão por tamanho
- SO – Óleo de soja
- ESO – Óleo de soja epoxidado
- T_c – Temperatura de cristalização
- T_{cc} – Temperatura de cristalização a frio
- T_d – Temperatura de pico de decomposição
- TEC – Trietil citrato

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_i – Temperatura inicial de decomposição

TG – Termogravimetria

T_m – Temperatura de fusão

T_{mc} – Temperatura de cristalização a partir do fundido

TMS – Tetrametil silano

T_{onset} – Temperatura *onset* de início de decomposição

1 INTRODUÇÃO

Desde os meados dos anos 50 produtos fabricados a partir de materiais poliméricos vêm sendo largamente utilizados em substituição de outros materiais como o vidro e aço. Algumas das características gerais que tornam os plásticos atrativos para a maioria dos usos comuns são a sua resistência mecânica, baixa densidade, excelente barreira contra água e gases, resistência à maioria dos agentes químicos, processabilidade relativamente fácil e baixo custo. Possuem ainda como características durabilidade e longa vida, que podem constituir um sério problema, pois ao final da vida útil desses produtos sua inércia inerente faz com que persistam no ambiente por um longo período de tempo [1].

No Brasil, o consumo anual de plásticos está em torno de 21 kg por habitante. E, como os plásticos se decompõem muito lentamente, esse material tem uma representatividade elevada em lixões e aterros: de 15% a 20% do volume desses locais. Além disso, produtos plásticos vêm sendo descartados de forma inadequada no meio ambiente gerando graves impactos ambientais [2]. Contra isso, se estimulam o uso de métodos alternativos de tratamento como reciclagem e incineração.

A incineração ou queima sem controle é uma alternativa pouco aceitável, pois pode provocar problemas atmosféricos e exige investimentos de grande porte para construção de incineradores. Com a reciclagem é possível reduzir o consumo de matérias-primas, o volume do lixo e a poluição. E, embora o Brasil ocupe o 4º lugar mundial na reciclagem mecânica do plástico, ainda assim são reciclados apenas 20% do total. Dessa forma, todo este “lixo plástico” tende a demorar de um a dois séculos para ser decomposto podendo provocar problemas ambientais desastrosos [3, 4].

Uma opção viável com os tempos modernos é a utilização de polímeros biodegradáveis, um material com durabilidade durante o uso e degradabilidade após o descarte, sendo esta degradação, causada pela ação de microorganismos. Tais polímeros abrem uma alternativa adicional no gerenciamento de resíduos, possibilitando substituir artigos de plásticos

convencionais nos segmentos onde reciclar é difícil, trabalhoso e/ou resulta em materiais de baixo desempenho [5].

Os principais polímeros biodegradáveis são os polissacarídeos e os poliésteres baseados nos ácidos hidróxi-carbônicos. Os polissacarídeos são atrativos devido ao baixo custo, enquanto os poliésteres são de interesse pelo fato de serem produzidos por fermentação ou rotas sintéticas acessíveis [6]. Entre os polímeros biodegradáveis conhecidos, pode-se citar: PHB – poli(hidroxibutirato), PLA – poli(ácido lático), PCL – poli(ϵ -caprolactona), Ecoflex®, Amido termoplástico e PGA – poli(ácido glicólico).

O poli(hidroxibutirato) ou PHB, é o principal membro da classe dos poliésteres biodegradáveis. Tem sua importância justificada pelo agrupamento de quatro significantes fatores: é de fonte renovável, resistente a água, é um polímero termoplástico possibilitando as mesmas aplicações de polímeros convencionais e é 100% biodegradável. Entretanto, o uso e a aceitação do PHB e seus copolímeros ainda apresentam algumas limitações impedindo que sua aplicação seja amplamente difundida. Suas propriedades mecânicas são em geral restritas para determinados usos devido sua fragilidade, além disso, o PHB possui estreita janela de processamento e instabilidade térmica próxima à temperatura de fusão, em torno de 180°C [7]. Para ser aceito em larga escala, é evidenciada a necessidade de melhora das suas propriedades e processabilidade, o que pode ser obtido por meio da produção de blends, copolímeros e uso de aditivos.

Desta maneira, o presente trabalho busca a obtenção de materiais com propriedades otimizadas tornando o PHBV mais competitivo através da utilização de aditivos.

Entre os aditivos de interesse para realização deste estudo, estão os modificadores de propriedades (plastificantes e nucleantes) e os estabilizantes térmicos. Agentes nucleantes são utilizados para iniciar, acelerar o processo de cristalização e refinar a morfologia cristalina; os plastificantes têm por objetivo tornar o polímero mais flexível e os estabilizantes térmicos tornam os plásticos mais resistentes à ação severa da temperatura e de outros fatores agressivos durante o processamento. A escolha adequada dos tipos e quantidades dos

aditivos utilizados é um aspecto tecnológico importante que requer muitos experimentos a fim de se conseguir as propriedades desejadas [8].

O objetivo principal deste trabalho foi, portanto, estudar o efeito da incorporação de plastificante, nucleante e estabilizante térmico ao copolímero PHBV, visando melhorar o seu processamento e a redução da sua rigidez. Para cumprir tal estudo, foram seguidas as etapas abaixo:

- Escolha dos aditivos, através da avaliação da processabilidade e das propriedades físico-mecânicas do PHB puro e de sistemas aditivados com plastificantes, nucleantes e estabilizante térmico, utilizando ferramentas estatísticas de planejamento experimental na preparação das formulações e análise de resultados;

- Estudo das propriedades físico-mecânicas do PHBV puro e dos sistemas incorporados com diferentes teores dos aditivos escolhidos na etapa anterior.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros Biodegradáveis

Os polímeros biodegradáveis foram desenvolvidos inicialmente para aplicações biomédicas, como biopolímeros em suturas, dispositivos de distribuição controlada de drogas, fixação de dispositivos ortopédicos, entre outros. São de grande interesse para esse tipo de aplicação, visto que não precisam ser removidos e não causam efeitos indesejáveis em longo prazo [9].

Além disso, os polímeros biodegradáveis surgem como uma alternativa para lidar com a questão da persistência de produtos plásticos descartados no ambiente, seja em aterros sanitários, locais de compostagem ou, de forma inapropriada, como por exemplo, nos oceanos e cursos d'água [1].

Como alguns termos costumam gerar dúvidas, torna-se essencial defini-los. Segundo a *American Society for Testing and Materials* (ASTM-D-883) são estabelecidas as seguintes definições [10]:

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

- *Plástico Biodegradável*: um plástico degradável no qual a degradação resulta da ação de microorganismos de ocorrência natural, tais como bactérias, fungos e algas.

- *Plástico Compostável*: um plástico que experimenta degradação por processos biológicos durante a compostagem, produzindo CO₂, água, componentes inorgânicos e biomassa a uma taxa consistente com outros materiais compostáveis conhecidos e que não deixa qualquer material visível, perceptível ou tóxico.

Com o crescente interesse na compostagem (principal tipo de revalorização biológica ou orgânica) torna-se necessário caracterizar e identificar corretamente as embalagens plásticas que devem desintegrar e

biodegradar satisfatoriamente sob condições de compostagem. Com esta preocupação, desde fevereiro de 2008 o Brasil conta com uma norma técnica capaz de estabelecer um padrão para o setor de embalagens plásticas. Intitulada "Embalagens Plásticas Degradáveis e/ou Renováveis", ela é uma iniciativa da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT em parceria com o Instituto Nacional do Plástico - INP e divide-se em duas partes: a primeira define a terminologia (NBR 15448-1) e a segunda (NBR 15448-2) determina os requisitos mínimos para a comprovação de que um produto plástico seja de fato biodegradável [11, 12].

Apesar de o fenômeno de biodegradação parecer simples, sabe-se que o mesmo 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), presença de grupos hidrofílicos na molécula polimérica (como NH_2 , COOH , OH , NCO), área superficial, presença de aditivos, ambiente (nível de umidade, temperatura, pH, etc.) [13].

Segundo KTSTI, os polímeros biodegradáveis devem atender a alguns requisitos [1]:

- Degradar ou desintegrar em fragmentos visualmente imperceptíveis em um período de tempo especificado;
- Biodegradar, em uma determinada taxa mínima, em CO_2 , água, material inorgânico e biomassa;
- Os produtos resultantes da biodegradação não devem ser ecotóxicos ou danosos ao meio ambiente, e, no caso da compostagem não devem impactar negativamente a qualidade do composto.

A maioria dos compostos de alta massa molar que apresentam biodegradabilidade são os polissacarídeos e os poliésteres. Os principais polissacarídeos de interesse comercial são celulose e amido, havendo uma atenção especial aos carboidratos mais complexos: quitosanas, quitinas e xantanas. Comparando-se as estruturas de alguns destes polímeros, verifica-

se que são formados por unidades básicas de glicose, ligadas como anéis de grupos acetais (aldeído e álcool) e, portanto, com grande quantidade de grupos hidroxilas (alta hidrofiliçidade) [14]. Os poliésteres são polímeros contendo grupos funcionais ésteres em suas estruturas, que são facilmente atacadas por microorganismos através de hidrólise. Além de sua usual biodegradabilidade, são de destacado interesse pela versatilidade em propriedades físicas, químicas e biológicas. Produzidos por uma grande variedade de microorganismos como fonte de energia e carbono, os poli(hidroxicanoatos) (PHAs) são sintetizados por fermentação bacteriana [15,16].

2.2 Poli(hidroxi-butirato) PHB e Poli(hidroxi-butirato-co-hidroxi-valerato) PHBV

A diversidade de polímeros da família de PHAs e de seu vasto potencial de aplicação depende da variação do comprimento e da composição das cadeias poliméricas. Sendo o poli(hidroxi-butirato) – PHB, o principal representante dessa família de PHAs e, juntamente com o poli(hidroxi-butirato-co-hidroxi-valerato) – PHBV, são os mais estudados. As estruturas químicas de ambos os polímeros estão representadas na Figura 2.1.

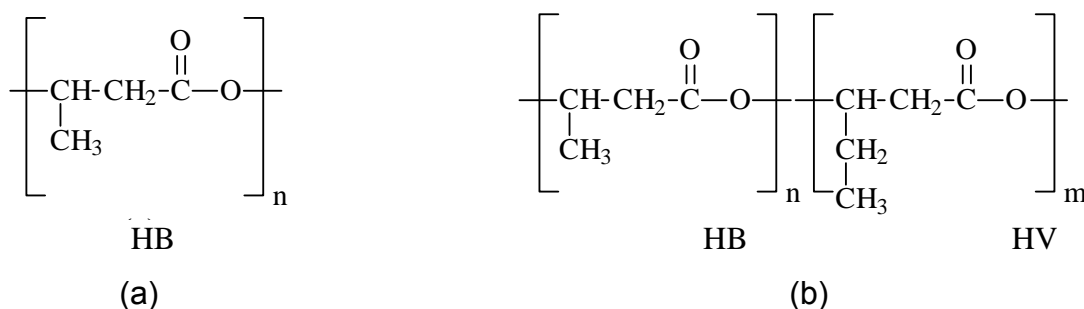


Figura 2.1 Estrutura química do (a) PHB e do (b) PHBV.

O PHB foi descoberto na década de vinte, quando Maurice Lemoigne, um pesquisador francês do Instituto Pasteur de Paris, observou a formação do polímero em grânulos, como fonte de energia e de estocagem de carbono, no

interior de microorganismos como na bactéria *Alcaligenis eutrophus*. A descoberta científica, inicialmente identificada erroneamente como material lipídico permaneceu arquivada como curiosidade científica sem valor prático até o redespertar da biotecnologia para alternativas na produção de plásticos biodegradáveis [15, 17].

A produção do polímero a partir de carboidratos básicos como a glicose e frutose, faz parte do mecanismo acumulador de reservas energéticas promovido pelos microorganismos para garantir a sobrevivência em condições adversas, como carência alimentar, assim como os animais armazenam gordura, estas bactérias armazenam o PHB [30]. Na Figura 2.2 é possível observar grânulos de PHB no interior da bactéria.

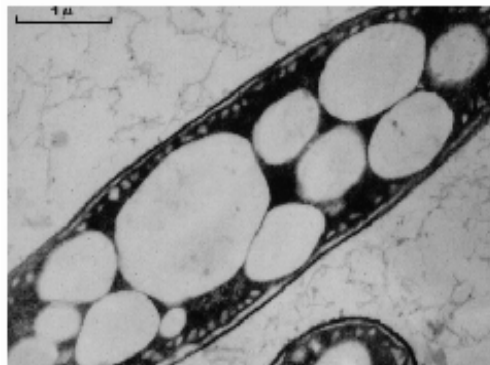


Figura 2.2 Microorganismo com inclusões de PHB [18].

2.2.1 Produção

Atualmente, a fermentação bacteriana é a principal fonte de produção do PHB. O processo constitui-se basicamente de duas etapas: uma etapa fermentativa na qual os microorganismos são alimentados em reatores com ácido butírico ou frutose, onde metabolizam o açúcar disponível e acumulam o PHB no interior da célula como fonte de reserva; e a etapa de extração, onde o polímero acumulado no interior da célula do microorganismo é removido e

purificado com solventes adequados até a obtenção do produto final sólido e seco [19, 20, 21].

O PHBV é um copolímero de hidroxibutirato com segmentos aleatórios de hidroxivalerato que é produzido em um processo fermentativo similar ao processo de produção do PHB do qual se difere pela utilização de ácido propiônico, juntamente com a glicose, como fonte de carbono. A quantidade de ácido propiônico na alimentação da bactéria é responsável pela concentração de hidroxivalerato (HV) no copolímero, possibilitando a variação do tempo de degradação e das propriedades térmicas e mecânicas [19].

A PHB Industrial S/A é a única empresa da América Latina que produz poli(hidroxialcanoatos), PHAs, de fonte renovável, sendo comercializados com o nome Biocycle[®]. Atualmente, a planta ainda trabalha em uma escala piloto, contudo existe um projeto de uma nova planta comercial com maior capacidade de produção [22].

O custo de capital no processo de fermentação e na tecnologia associada à extração, bem como em economia de escala, têm auxiliado na competitividade do PHB, uma vez que a fonte de carbono é verticalizada através da produção de açúcar e álcool. Os insumos energéticos (energia e vapor) são obtidos através da queima do bagaço da cana-de-açúcar em sistemas de caldeiras, permitindo um grande ganho em custos variáveis. O sistema de extração também utiliza um solvente fabricado pelo próprio produtor do PHB, gerando mais um ganho competitivo [22].

2.2.2 Propriedades Gerais

O PHB pode apresentar três configurações moleculares diferentes: isotática, sindiotática e atática. A configuração mais freqüente e utilizada comercialmente é a isotática, enquanto as demais configurações somente são possíveis em sínteses laboratoriais. O meio mais comum de produção do PHB isotático é a fermentação bacteriana estereosseletiva, onde se consegue 100%

do PHB produzido na configuração [R]. Esta configuração (isotático forma [R]) é a única que permite ao PHB ser totalmente biodegradável [19].

Por ser um material sintetizado por bactérias, o PHB possui uma estrutura regular tornando-se cristalino e quebradiço. Além disso, a temperatura de cristalização do PHB é relativamente baixa, fazendo com que o seu grau de cristalinidade aumente após o processamento [34]. No processo de cristalização, o PHB forma estruturas esferulíticas como mostra a Figura 2.3 [17].

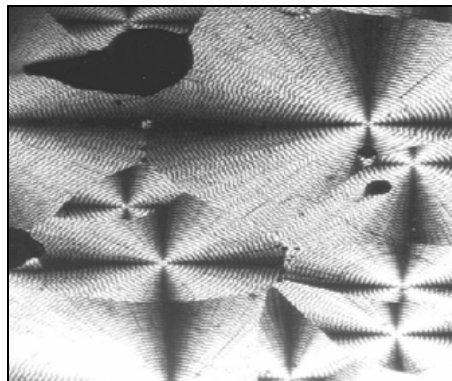


Figura 2.3 Estrutura esferulítica do PHB [17].

Quando um polímero tem uma textura esferulítica, suas propriedades variam com o tamanho e o número dos esferulitos e com sua distribuição de tamanhos. Isso significa que as propriedades dependem do resfriamento, uma vez que um resfriamento lento produz esferulitos maiores que um resfriamento rápido [23]. Quanto maiores os esferulitos, mais quebradiço é o polímero. As micrografias da Figura 2.4 (a) e (b) mostram o PHB com esferulitos grandes e com trincas em torno do centro, que são os responsáveis pelo comportamento mecânico não satisfatório [25].

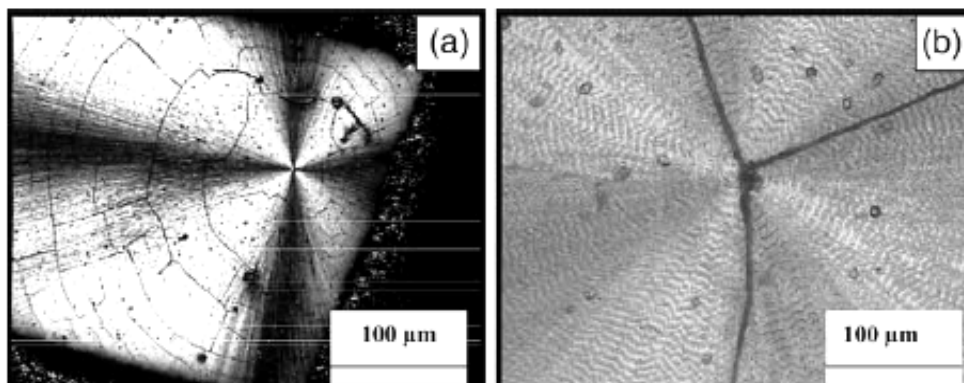


Figura 2.4 Micrografias obtidas por microscopia ótica de luz polarizada após cristalização isotérmica para o PHB (a) 100°C e (b) 90°C [25].

Estudos de Howel (1982) mostram um comportamento dúctil do PHB quando este é submetido aos ensaios mecânicos logo após injeção, porém após 15 dias de estocagem, os resultados dos testes, como por exemplo, alongação, diminuiu 75%. Este fenômeno, denominado envelhecimento, reflete a fragilidade do material com o passar do tempo [24].

Algumas razões que contribuem para esse envelhecimento são: cristalização secundária da fase amorfa na temperatura ambiente; temperatura de transição vítrea próxima a temperatura ambiente; ter baixa densidade de nucleação, o que promove o surgimento de esferulitos “grandes” entre as lamelas provocando rachaduras inter-esferulíticas, bem como confinamentos das regiões amorfas, com conseqüente deterioração das propriedades mecânicas [24, 25].

Os PHB homopolímeros têm propriedades semelhantes ao Polipropileno. Comparativamente a estes, são mais frágeis, e possuem baixa estabilidade térmica e estreita janela de processabilidade resultando na degradação do fundido durante o processamento [38]. Segundo Kunioka e Doi, o PHB possui boa estabilidade térmica a temperaturas abaixo de 160°C, mas acima de 170°C a degradação térmica do PHB ocorre rapidamente, através do processo de cisão de cadeia aleatória com conseqüente diminuição da massa molar [26, 27].

A produção de copolímeros visa diminuir o grau de cristalinidade do PHB através da introdução de meros diferentes ao longo das cadeias

poliméricas (HV), permitindo maior flexibilidade e dessa forma ocasionando um aumento na ductilidade e elasticidade comparado com o homopolímero.

A Tabela 2.1, mostra algumas propriedades do PHB e do PHBV, com faixa de HV entre 5 e 20% de HV, comparados ao polipropileno [17].

Tabela 2.1 Propriedades do PHB e PHBV comparadas ao polipropileno.

Propriedade	PP	PHB	PHBV (5% a 20% HV)
Temperatura de fusão (°C)	176	173-180	172-150
Temperatura de transição vítrea (°C)	-10	9	8
Massa molar ponderal média (10^5 g/mol)	2	5	3
Cristalinidade (%)	70	80	70-55
Densidade (g/cm ³)	0,905	1,25	1,2
Módulo Elástico (GPa)	1,7	4,0	2,5-1,5
Resistência à Tração (MPa)	38	40	35-25
Deformação na ruptura (%)	400	6	35-8
Resistência aos raios UV	Pobre	Boa	-

Os PHBV têm como características menor temperatura de fusão cristalina, menor dureza, menor resistência à tração, menor taxa de cristalização que o PHB puro [26]. Suas propriedades físicas e térmicas podem ser modificadas variando o teor de HV, por exemplo, com o aumento de HV a temperatura de fusão decresce conforme mostrado na Figura 2.5 [17].

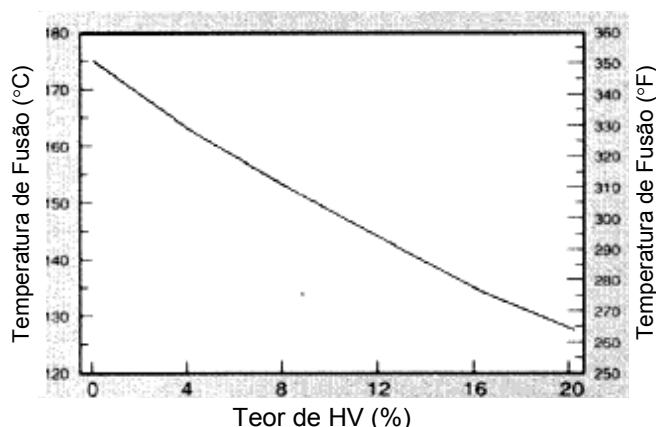


Figura 2.5 Efeito da incorporação de HV na temperatura de fusão cristalina (T_m) [17].

A concentração do valerato no copolímero pode ainda causar uma variação no tempo de degradação, de algumas semanas a vários anos. A composição do copolímero também influencia outras propriedades como tenacidade, caracterizada pelos valores de resistência ao impacto, que melhoram com a concentração de HV, conforme demonstrado na Tabela 2.2 [19].

Tabela 2.2 Propriedades do PHBV em função da quantidade de HV.

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

Por serem termoplásticos de fonte renovável, biodegradáveis, compostáveis e biocompatíveis, o PHB e PHBV são de grande interesse na utilização para produção de produtos de uso rápido, como descartáveis e outras aplicações como embalagens para cosméticos, alimentos e defensivos agrícolas; produtos de higiene pessoal, como escovas de dente e hastes para

cotonetes; materiais para escritório, artefatos médicos de uso humano e veterinário, produtos para indústria automobilística, etc. [28].

O PHBV é usado para encapsular fármacos e as características do copolímero variam de acordo a composição do mesmo. Um exemplo é o aumento progressivo nas velocidades de liberação de fármacos com o aumento da quantidade de HV na matriz. Devido a estas e a outras características, e o conhecimento que se tem destes copolímeros obtidos diretamente de bactérias, o PHBV mostra-se interessante para o estudo da obtenção de blendas poliméricas para as mais diversas aplicações [29].

2.2.3 Degradação

Degradação polimérica são reações químicas que podem ocorrer de forma destrutiva, causadas por agentes físicos e/ou agentes químicos. Nesse processo, em geral, pode ocorrer a cisão da cadeia polimérica e também a alteração estrutural causada por outros mecanismos. A degradação causa uma modificação irreversível nas propriedades dos materiais poliméricos, sendo evidenciada pela deterioração progressiva destas propriedades, inclusive o aspecto visual destes [30, 31, 32].

Alguns dos principais tipos de degradação polimérica são: degradação térmica, degradação mecânica, degradação química, fotodegradação, e degradação microbiológica. Destas, o PHB e seus copolímeros são facilmente suscetíveis a degradação térmica, degradação por hidrólise e biodegradação.

2.2.3.1 Degradação Térmica

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

relativamente altas, possibilitando a ocorrência de reações de degradação térmica.

A ruptura das ligações químicas devido puramente ao efeito da temperatura ocorre em ausência do oxigênio e sucede quando a temperatura excede aquela necessária para quebrar ligações interatômicas. Nos poliésteres essa degradação ocorre basicamente através de dois mecanismos principais: a transesterificação e a cis-eliminação [9, 19]. Estes mecanismos podem ser observados na Figura 2.6:

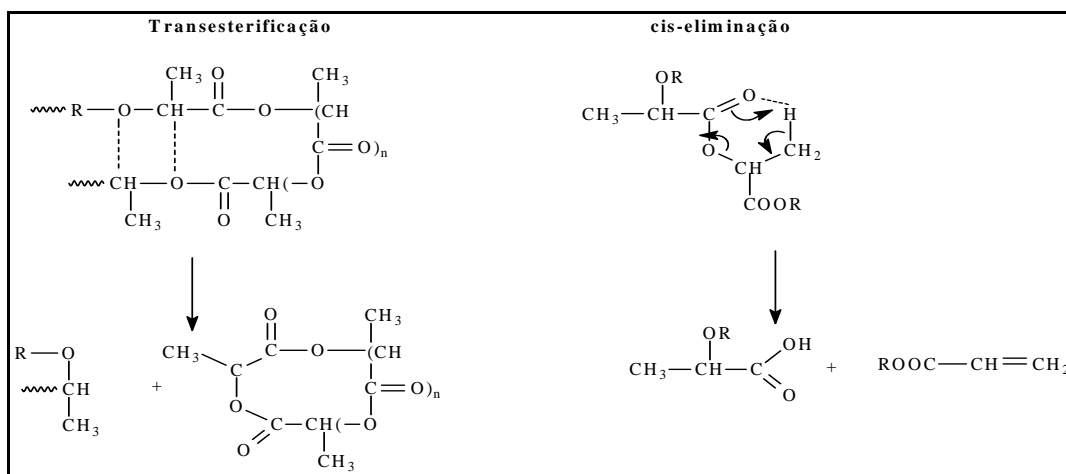


Figura 2.6 Mecanismo de degradação térmica dos poliésteres [19].

Morikawa sugeriu que a degradação térmica do P(3HB) ocorre quase que exclusivamente por uma reação de cisão randômica não-radicalar das cadeias (eliminação-cis), através de um estado de transição envolvendo um anel de seis membros para formar ácido crotônico, e seus oligômeros [33].

Segundo Quental, a grande desvantagem do PHB e de seus copolímeros reside na sua baixa estabilidade térmica a temperaturas acima de sua fusão, havendo uma redução gradual de sua massa molar proporcional à temperatura e ao tempo de processamento. A diminuição da massa molar altera significativamente a taxa de crescimento e o tamanho dos esferulitos do PHB. Quental e Felisberti concluíram através de resultados de Termogravimetria em atmosfera de argônio e ar sintético, que atmosfera não influencia no mecanismo de degradação, ou seja, a degradação ocorre sem

qualquer participação do oxigênio atmosférico e a perda de massa ocorre em um único processo [34, 35].

De acordo com Kunioka e Doi, a principal decomposição térmica do PHB ocorre em um intervalo de temperatura de 220-250°C. O PHB decomposto termicamente apresenta na Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC) uma série de picos, que caracterizam os diferentes produtos de degradação, como o ácido crotônico, ácido pentanóico e oligômeros desidratados de PHB [26].

2.2.3.2 Degradação por Hidrólise

A degradação por hidrólise ocorre de forma abiótica, ou seja, sem a presença de seres vivos. Em geral, o ataque biológico sobre os polímeros é precedido por processos abióticos.

Para polímeros semicristalinos a degradação hidrolítica ocorre em duas fases. Na primeira fase, a água penetra na superfície do dispositivo, atacando preferencialmente as cadeias poliméricas da fase amorfa, convertendo-as em cadeias menores, e finalmente em fragmentos solúveis. Devido a isso, ocorre inicialmente uma redução na massa molar da fase amorfa sem a perda das propriedades físicas. Na fase posterior, inicia-se a perda das propriedades físicas e a água passa a fragmentar a amostra [36].

O PHB pode tanto ser hidrolisado em condições ácidas quanto alcalinas como um éster comum. A hidrólise por uma base, também conhecida por saponificação, foi primeiramente citada por Lemognie, que usou tal reação para provar a estrutura da cadeia polimérica do poli(hidroxibutirato), pois o produto final resultante é o ácido β -hidroxibutírico [21].

A degradação hidrolítica *in-vitro* do PHBV se inicia com uma alteração superficial, acompanhada de uma difusão de água para o interior da matriz polimérica. Um progressivo aumento da porosidade facilita a difusão, através da remoção dos produtos de biodegradação [32].

2.2.3.1 Degradação Microbiológica

A degradação microbiológica – biodegradação – é o processo de degradação de um polímero que resulta da ação de microorganismos, tais como bactérias ou fungos, em ambientes aeróbicos ou anaeróbicos.

Na Figura 2.7 é mostrado um exemplo da evolução da degradação microbiológica até completa decomposição em 45 dias de um copo produzido com o polímero biodegradável Poli(ácido lático), PLA.

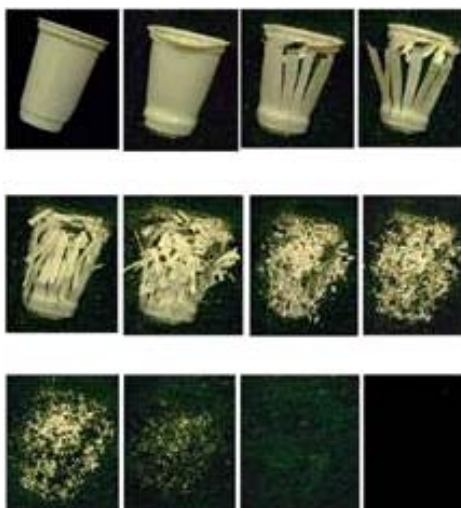


Figura 2.7 Evolução da degradação microbiológica e decomposição em 45 dias de um polímero biodegradável [37].

No caso do PHB e PHBV a biodegradação ocorre tanto em ambientes microbiologicamente ativos anaeróbicos quanto aeróbicos, resultando como produtos finais aeróbicos: dióxido de carbono (CO_2), água e resíduos orgânicos; enquanto a biodegradação anaeróbica tem como produtos finais: metano (CH_4), água e resíduo orgânicos. O processo é dependente da taxa de degradação enzimática, nível de mistura do material com o solo, umidade, fonte de alimento para os microorganismos, pH e temperatura [15].

A degradação biológica inicia-se com a colonização superficial de fungos e bactérias, ou seja, pelo crescimento dos microorganismos na

superfície do polímero. Estes secretam enzimas que degradam o polímero nas vizinhanças da célula em fragmentos individuais de moléculas de HB e HV. Os produtos solúveis da degradação são então absorvidos das paredes da célula e são utilizados como fonte de carbono para o crescimento dos microorganismos. Deste modo, a atividade enzimática resulta na erosão superficial e na gradual redução da espessura com o passar do tempo. A taxa de degradação enzimática do PHB é cerca de três ordens de magnitude mais rápida que a taxa de degradação hidrolítica [21, 38].

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

Na degradação de filmes de PHB pela bactéria *A. faecalis*, em condições controladas (pH 7 e temperatura 34°C), a taxa de biodegradação para enzimas depolimerases extracelulares diminui com um aumento da cristalinidade. Porém, esta não é influenciada pelo tamanho dos esferulitos do PHB. Primeiramente a depolimerase hidrolisa as cadeias de PHB na superfície do filme, que se encontram no estado amorfo, para então erodir as cadeias no estado cristalino. O acesso das enzimas degradativas às áreas cristalinas do polímero é mais difícil, justificando assim a redução na taxa de degradação com o aumento da cristalinidade [21].

2.2.4 Processabilidade

Para tornar o PHB e seus copolímeros materiais competitivos é imprescindível otimizar seu processamento limitado por sua degradação térmica. Embora o processamento com os parâmetros adequados seja apontado por muitos como um grande obstáculo, é perfeitamente viável processar o PHB e PHBV sem comprometer suas propriedades [27, 19, 20].

2.2.4.1 Extrusão

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

O PHB é ainda suscetível a ação cisalhante da rosca na extrusora. Trabalhos prévios [19, 20, 27, 39] demonstram a necessidade de um balanço entre a taxa de alimentação e a velocidade de rosca, de maneira que o produto não se acumule no funil de alimentação nem sofra degradação cisalhante, ocasionada pela alta velocidade da rosca.

A janela de processamento do PHBV em extrusora dependerá do percentual de HV. Utilizando o PHBV da PHB Industrial S/A, com HV entre 6-10%, o intervalo de temperatura média varia entre 130-155°C. Por ser mais flexível e apresentar uma taxa de cristalização mais lenta, o PHBV apresenta uma maior dificuldade de peletização comparado ao PHB. Isso pode ser melhorado com a adição de nucleantes, que aceleram a sua cristalização. Como citado anteriormente, o PHB e os copolímeros PHBV apresentam um mecanismo de degradação térmica ocorrendo em temperaturas superiores a 190°C. Como a extrusão do PHBV ocorre em temperaturas inferiores a este valor, este copolímero apresenta uma maior estabilidade térmica que o PHB.

2.2.4.2 Injeção [19,17]

O intervalo de temperatura utilizado na moldagem do PHB e PHBV é relativamente estreito, pois o polímero biodegradável deve ser processado a uma temperatura e tempo de residência tão baixo quanto possível antes que ocorra a degradação térmica. É importante que a temperatura seja correta para assegurar que a moldagem ocorra com um tempo de ciclo razoável. Geralmente pequenos ajustes na temperatura são suficientes para produzir um fundido com qualidade e viscosidade correta.

Segundo estudos [19, 27, 40], as temperaturas médias de injeção deverão estar dentro do intervalo de 160-175°C para o PHB e de 145-160°C para o PHBV com 6-10% de HV (lembrando que pode variar conforme a variação do percentual de HV). Em temperaturas inferiores a viscosidade será muito alta, dificultando o preenchimento do molde. Para altas temperaturas, haverá um exagerado aumento da fluidez do produto, ocasionando principalmente o vazamento do material pelas extremidades do molde (rebarbas).

Pressão e velocidade, de injeção, muito altas devem ser evitadas para minimizar a expansão do fundido no molde. O tempo de resfriamento dependerá da espessura da peça a ser moldada e do tipo de plástico biodegradável usado.

O grau de cristalinidade é dependente da temperatura e por isso é fundamental que a temperatura do molde ou da água de resfriamento usada para cristalizar o polímero atinja esta temperatura. Isto garante ciclos de moldagem mais curtos e melhores propriedades mecânicas do polímero. Portanto, é essencial que o molde seja aquecido a aproximadamente 30°C. Uma temperatura inferior reduzirá o grau de cristalização, podendo causar aderência da peça no molde e aumento de tempo do ciclo de produção.

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

2.3 Aditivos

Existem basicamente duas razões para a necessidade de se introduzir aditivos na massa polimérica. Primeiramente, os aditivos são algumas vezes imprescindíveis para alterar as propriedades do material, tornando-os mais rígidos, por exemplo, mais flexíveis, ou até mesmo economicamente mais viáveis. O segundo aspecto é a necessidade de conferir estabilidade ao material durante o serviço e/ou durante processamento. Além de cumprir a função principal a eles destinada, em geral os aditivos devem ser estáveis durante o processo de vida do produto, atóxicos, não alterar o gosto ou odor, não migrar durante a vida do produto, ser de fácil dispersão e distribuição, baixo custo e não alterar de forma indesejada as propriedades dos materiais [8, 36].

Os aditivos têm exercido uma função importante no desenvolvimento da ampliação da faixa de aplicação dos materiais poliméricos, desde a etapa de polimerização até a alteração de importantes propriedades finais dos polímeros originais. Através da escolha e composições adequadas dos componentes, é possível a obtenção de materiais poliméricos feitos sob medida para aplicações específicas [8].

Uma classificação possível para os aditivos trata de quatro categorias: auxiliares de polimerização (catalisadores, iniciadores, agentes de reticulação); auxiliares de processamento (lubrificantes, solventes, auxiliares de fluxo); estabilizantes (antioxidantes, desativadores de metais, estabilizantes térmicos, estabilizantes de luz ultravioleta) e aditivos modificadores de propriedades (antiestáticos, retardantes de chama, pigmentos, plastificantes, cargas, agentes de reticulação, agentes de expansão, nucleantes).

De forma global os aditivos representam cerca de 20% em peso do plástico colocado no mercado. Muitas classes de aditivos (lubrificantes, agentes de expansão, estabilizantes, antiestáticos) normalmente são inseridos nos polímeros em concentrações inferiores a 2% em massa. Exceções à regra são os plastificantes, as cargas e os reforços (modificadores de propriedades mecânicas), que podem ser utilizados em uma concentração usual de 20% até

40%, atingindo, em sistemas particulares, algumas vezes concentrações próximas a 70% [36].

2.3.1 Plastificantes

Os plastificantes são líquidos ou sólidos com baixa temperatura de fusão, adicionados aos termoplásticos com o objetivo de produzir plásticos com melhores características de processamento (redução das temperaturas) e/ou melhores propriedades físicas e mecânicas (aumento da flexibilidade). O princípio fundamental de ação de um plastificante é o de interagir com as cadeias do polímero em nível molecular, para acelerar a resposta viscoelástica do mesmo. Com isso, a mobilidade molecular das cadeias poliméricas aumenta, diminuindo sua temperatura de transição vítrea (T_g) e influenciando em sua processabilidade [41, 29].

Um polímero com uma T_g baixa pode ser considerado um plastificante de um polímero com uma T_g mais alta num sistema de mistura polimérica miscível. Se o polímero a ser plastificado é semicristalino, um plastificante polimérico pode diminuir a temperatura de fusão e também reduzir o grau de cristalinidade, onde o plastificante forma uma blenda miscível com o polímero na fase amorfa e uma pequena quantidade vai para a fase cristalina. A eficiência de um plastificante pode ser avaliada através de vários parâmetros semi-empíricos como razão de diluição, viscosidade da solução de diluição do polímero no plastificante, depressão na temperatura de transição vítrea, viscosidade de fusão do polímero no plastificante, propriedades elétricas ou mecânicas, o tamanho molecular e a forma do próprio plastificante polimérico [42].

2.3.1.1 Influência de plastificante nas propriedades

Os plastificantes adicionados aos polímeros atuam como solventes, provocando a separação entre as macromoléculas e, assim, a dissolução. O efeito final é a diminuição da energia necessária para os movimentos moleculares, caracterizando então a flexibilidade.

A aditivação com plastificantes altera substancialmente todas as propriedades mecânicas dos polímeros. Em geral verifica-se um aumento na alongação e diminuição na resistência à tração e módulo elástico. Quando se requer do material rigidez e resistência, é conveniente se manter o teor de plastificante o mais baixo possível, isto é, adicionar só o necessário para se ter flexibilidade e a processabilidade desejadas. É importante buscar valores de equilíbrio, pois uma propriedade é favorecida à custa da outra [8].

2.3.1.2 Plastificantes incorporados ao PHB e PHBV

A baixa resistência a degradação térmica é um dos problemas mais sérios associado ao processamento do PHB, pois sua temperatura de fusão encontra-se próxima a 180°C e a temperatura de processamento deve estar no mínimo a 190°C. A degradação térmica ocorre rapidamente nesta temperatura. Assim, o tempo de residência do polímero durante o processamento deve ser o mínimo possível. Uma diminuição na temperatura de processamento e uma janela de processamento mais conveniente podem ser obtidas pela adição de plastificantes [43].

Em geral, o plastificante aloja-se entre as cadeias do polímero, dificultando sua cristalização. No caso específico do PHB e seus copolímeros a menor cristalinidade contribui para uma maior flexibilidade das cadeias, tornando-os assim menos rígido e frágil [44].

Alguns trabalhos [45, 47, 48, 49] têm sido realizados com o objetivo de estudar misturas entre o PHB e vários plastificantes visando à melhora da ductilidade e/ou biodegradabilidade deste polímero. Dependendo do tipo de plastificante, a quantidade deste aditivo necessária para atingir as propriedades desejadas pode variar entre 1 e 35%.

N. Yoshie e colaboradores [45] estudaram o efeito de aditivos com baixa massa molar nas propriedades térmicas e degradação enzimática do PHB. Foram realizadas misturas de PHB com os plastificantes dodecanol, ácido láurico, tributirina e trilaurina, entre 1% e 9 %. Este conteúdo dos plastificantes afetou principalmente a taxa de degradação. Em solução aquosa, 1% de plastificante aumentou a taxa de degradabilidade enzimática enquanto que a mistura com 9% de plastificante diminuiu a taxa de degradação. O resultado dessa redução na taxa de biodegradação foi atribuído à segregação do plastificante na superfície do PHB impedindo a ação dos microorganismos. Portanto, o aditivo na superfície retardou a biodegradação. Por outro lado, baixos conteúdos de plastificantes permitiram elevada mobilidade molecular na fase amorfa. Adicionalmente, a criação de finas lamelas diminuiu a taxa de biodegradação. Verificou-se que todos os plastificantes utilizados demonstraram ser miscíveis com o PHB e aumentaram a mobilidade das cadeias poliméricas da fase amorfa, resultando na diminuição das temperaturas de transição vítrea e de cristalização quando comparadas ao PHB puro.

Um plastificante utilizado na modificação do PHB é o Acetil tributil citrato (ATBC). A escolha de um citrato é justificada por ser um plastificante natural derivado de ácido cítrico, que responde bem quanto à biodegradabilidade. Embora seu emprego seja mais restrito devido aos custos mais elevados de produção, os citratos, também conhecidos como ésteres do ácido cítrico, atuam como plastificantes de grande aceitação na área médica, pois são considerados produtos naturais sem riscos à saúde [46].

Erceg et al [47] estudaram a degradação térmica do PHB adicionando de 10-30% em massa do plastificante ATBC ao polímero. As degradações térmicas do PHB puro e plastificado foram investigadas por DSC e por TG. As medidas de DSC confirmaram que a degradação térmica do PHB procede rapidamente acima de 190°C. A adição de ATBC diminuiu a temperatura de fusão do polímero, mas um efeito na sua cristalização não foi significativo. As medidas de TG concluíram que a adição do plastificante não mudou a temperatura máxima de degradação nem a massa residual no final da

degradação (inferior a 0,5%), mas reduziu a taxa máxima de degradação térmica do PHB.

Belém et al [48] estudaram o efeito da adição de ATBC variando entre zero e 12,5% em massa nas propriedades térmicas e mecânicas do PHB. O efeito plastificante exercido pelo ATBC promove o enfraquecimento de atrações moleculares presentes entre as cadeias carbônicas propiciando o aumento do volume livre com reflexo no abaixamento da temperatura de fusão. A medida que a concentração relativa de plastificante é aumentada o módulo elástico (Figura 2.8) e a tensão na ruptura diminuem, ao passo que alongação na ruptura e a resistência ao impacto aumentam, demonstrando a consistência com as características desempenhadas pelo ATBC tornando o material mais dúctil.

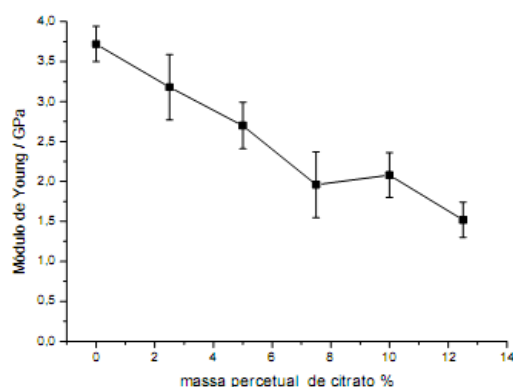


Figura 2.8 Variação do módulo de Young para amostras de PHB em função do teor de ATBC [48].

Choi, JS e Won, HP [49], investigaram o efeito da adição de plastificantes biodegradáveis nas propriedades térmicas e mecânicas do PHBV. Visando melhorar as propriedades mecânicas, particularmente com relação à dureza do PHBV, foram utilizados 20% em massa dos seguintes plastificantes: óleo de soja (SO), óleo de soja epoxidado (ESO), dibutil ftalato (DBP) e trietil citrato (TEC). A plastificação efetiva induz a diminuição da temperatura de transição vítrea nos sistemas polímeros/plastificantes devido o aumento na mobilidade das cadeias da fase amorfa do PHB. A partir das propriedades térmicas a eficiência dos plastificantes foi maior conforme a seqüência TEC>DBP>ESO>SO. A alongação na ruptura e a resistência ao

impacto das misturas PHBV/TEC e PHBV/DBP foram também maiores do que as misturas PHBV/SO e PHBV/ESO [49].

Um estudo utilizando ácido esteárico e PVA (poli(álcool vinílico)) como plastificantes foi realizado por Barreira e Miranda. Conclui-se que a presença de plastificante provoca um decréscimo nas propriedades térmicas e mecânicas, sendo mais acentuado na presença do PVA. Os compostos contendo 10% de PVA e os compostos contendo 2% de ácido esteárico apresentaram graus semelhantes de degradação térmica durante o processamento (mesmo índice de fluidez). Assim, a utilização do ácido esteárico é mais adequada por provocar uma menor redução nas propriedades térmicas e mecânicas [50].

Ishikawa et al. estudaram a adição de vários gliceróis no PHB e reportaram que esta incorporação resultou em menor valor de módulo elástico. Os trigliceróis com curtas cadeias alcalinas (como o glicerol triacetato (GTA), glicerol tripropionato (GLT), e glicerol tributirato (LTB)) e os monogliceróis com longas cadeias alcalinas (como glicerol monoestearato) mostraram boa compatibilidade e funcionaram como plastificantes para o PHB. Entre os gliceróis, percebeu-se que a presença de GTA aumentou a mobilidade das cadeias na região amorfa do PHB e este apresentou o melhor desempenho. A adição de 30% de GTA no PHB promoveu a diminuição do módulo elástico do PHB de 1620 MPa para 280 MPa, enquanto a elongação na ruptura aumentou de 5% para 130% [51].

2.3.2 Estabilizantes Térmicos

Durante o processamento de um termoplástico, podem ocorrer degradações do tipo térmica, mecânica e oxidativa. Em todos os casos, formam-se, na quebra das cadeias macrorradicais de alta reatividade, que podem levar a formação de ramificações, reticulações, redução na massa molar ou até mesmo despolimerização. O conhecimento da degradação sofrida

pelo material torna-se essencial uma vez que as propriedades dos polímeros serão determinadas pelo arranjo físico e pelas massas molares resultantes [8].

Para a redução da degradação causada pela severidade dos agentes agressivos no processamento de composições poliméricas é promovida a adição de sistemas completos de estabilização térmica.

Os antioxidantes são estabilizantes usados para retardar ou suprimir especificamente as alterações químicas que ocorrem em polímeros por reações químicas de oxidação, na presença do oxigênio do ar. Foram empregados primeiramente na indústria de pneus há cerca de 50 anos atrás [52]. A utilização destes aditivos se faz necessária para que os artigos feitos com plástico ou borracha tenham um determinado período de vida útil, na qual não ocorram grandes alterações nas propriedades mecânicas ou aparência. Podem ser divididos em dois grupos principais, antioxidantes primários e secundários, ambos atuam retardando ou suprimindo as reações de degradação em geral, desde que iniciadas por processos térmicos ou mecânicos [53].

Os estabilizantes térmicos como os fenóis estericamente impedidos ou estericamente bloqueados (também conhecidos como antioxidantes primários doadores de hidrogênio) são os mais utilizados em vários sistemas poliméricos para a proteção durante o processamento do polímero devido à menor tendência a descoloração, embora percam eficiência em temperaturas mais elevadas [8, 30].

Os decompositores de hidroperóxidos ou antioxidantes secundários são responsáveis em decompor os hidroperóxidos, produtos instáveis já existentes ou formados pela ação dos antioxidantes primários, em produtos estáveis e não reativos.

Os compostos orgânicos contendo fósforo (fosfitos e fosfonitos) e os tioéteres (também chamados tioésteres) são antioxidantes secundários mais comumente utilizados, sendo os primeiros indicados para estabilização durante o processamento e os tioéteres recomendados para estabilização térmica em longo prazo [30].

Vários fatores são de muita importância na seleção dos aditivos estabilizantes. Em muitos casos deve ser encontrado um compromisso entre os critérios de desempenho e as restrições de aplicabilidade, que podem incluir diferentes aspectos, como por exemplo, estabilizantes atóxicos para o emprego em polímeros estabilizados em contato com alimentos, ou ainda, estabilizantes que não interfiram na biodegradabilidade de polímeros biodegradáveis [30].

2.3.3 Agentes Nucleantes

2.3.3.1 Cristalização de Polímeros [8, 23, 54]

A cristalização de polímeros envolve basicamente duas etapas: nucleação, ou formação do núcleo, e seu crescimento.

A velocidade de nucleação expressa o número de núcleos estáveis por unidade de tempo e depende da temperatura. Assim como a cristalização como um todo, a nucleação só ocorre entre as temperaturas de transição vítrea (T_g) e a de fusão (T_m), uma vez que acima de T_m não há nucleação, pois o movimento térmico é muito intenso, e abaixo da T_g não há mobilidade molecular para a nucleação e crescimento. A velocidade global de cristalização situa-se entre os dois máximos das velocidades de nucleação e crescimento, sendo a temperatura de cristalização (T_c) a temperatura correspondente a este máximo.

O processo de nucleação pode ser de uma nucleação homogênea, onde o alinhamento acidental de um número suficiente de cadeias de massa polimérica fundida é resultante de um processo totalmente aleatório, ou nucleação heterogênea, onde o alinhamento das cadeias é catalisado pela presença de heterogeneidades ou impurezas. Enquanto a nucleação homogênea é desfavorável termodinamicamente, pois precisa de grandes abaixamentos de temperatura (super-resfriamento) para se atingir a energia de ativação necessária, na nucleação heterogênea parte da energia necessária é fornecida pelo nucleante demandando menor nível de super-resfriamento,

resultando em um maior número de núcleos formados, maior velocidade de cristalização e maior temperatura de cristalização.

A morfologia dos polímeros semicristalinos a partir do estado fundido é caracterizada pela existência de esferulitos. Quando um polímero cristalizável fundido é resfriado, a cristalização se inicia em núcleos individuais e se desenvolve radialmente em todas as direções e são unidos entre si por moléculas atadoras (moléculas que participam de mais de um cristalito mantendo-os atados) formando os esferulitos. O crescimento deste é interrompido quando ele se encontra com a superfície de outro esferulito. A estrutura esferulítica possui diferentes graus de perfeição, sendo tão importantes quanto às estruturas de grãos em materiais policristalinos, pois sua morfologia interfere nas propriedades do material. O número e tamanho dos esferulitos formados dependem da velocidade de nucleação; quanto maior a velocidade de nucleação maior o número de núcleos e menor o tamanho médio dos esferulitos [54].

2.3.3.2 Influência dos nucleantes nas propriedades e processamento

Agentes nucleantes são utilizados para nuclear um processo de cristalização da massa polimérica e refinar a morfologia cristalina. Causam um aumento na densidade de nucleação e reduzem o tamanho dos cristalitos. Reduzem o tempo do ciclo de moldagem porque aumentam a velocidade de cristalização e podem também causar um aumento na rigidez do material [55].

O efeito dos nucleantes pode ser relacionado com dois aspectos: aumento do grau de cristalinidade e diminuição do tamanho dos esferulitos. Caso haja o efeito do aumento do grau de cristalinidade, isto faz com que os polímeros sejam mais duros e mais facilmente fraturáveis, resultando em maiores módulo de elasticidade, resistência à tração e tensão de escoamento em comparação com o material não nucleado. A textura dos esferulitos menores resulta em melhores propriedades ópticas como transparência e translucidez. Para um mesmo grau de cristalinidade a diminuição do tamanho

dos esferulitos implica em um maior número de moléculas atadoras, resultando em maior alongação e maior resistência ao impacto [8].

Além das propriedades conferidas aos polímeros aditivados com agente nucleante, essas composições apresentam maiores temperatura de cristalização o que implica em menores ciclos de produção. Isso significa que produtos moldados por injeção, por exemplo, podem ser retirados mais quentes dos moldes, sem problemas de empenamentos, pois solidificam em temperaturas maiores. As conseqüências são: diminuição da etapa de resfriamento, maior estabilidade dimensional do produto, melhor brilho e menor incidência de defeitos de chupagem [8].

2.3.3.3 Agentes nucleantes incorporados ao PHB e PHBV

Devido à sua baixa densidade de nucleação, o PHB apresenta uma baixa taxa de cristalização, o que leva os longos ciclos durante o processamento térmico em comparação aos polímeros convencionais e à formação de grandes esferulitos, reduzindo significativamente as propriedades físicas e mecânicas do polímero moldado.

Para o controle termodinâmico e cinético do processo de cristalização (nucleação e crescimento) do PHB e seus copolímeros são utilizados nucleantes que visam acelerar as taxas de cristalização, aumentar a densidade de nucleação e conseqüentemente formarem esferulitos de pequeno diâmetro, permitindo que o polímero seja processado a um custo mais baixo. Alguns exemplos de agentes nucleantes para o PHBV são sacarina, nitreto de boro e talco [16].

A densidade de nucleação do PHB bacterial é muito baixa para iniciar uma cristalização eficiente, assim são formados esferulitos de tamanho extremamente grande. Depois do primeiro estágio de cristalização do PHB a partir do fundido, a cristalização secundária procede lentamente à temperatura ambiente. Usualmente, um bom agente nucleante dá uma superfície que reduz

a barreira de energia livre à nucleação primária, e assim, a densidade de nucleação é aumentada [43, 56].

Kai WH e colaboradores [57] estudaram o comportamento da cristalização do PHB e PHBV induzido por dois agentes nucleantes, nitreto de boro e talco por DSC, Microscopia Ótica Polarizada e Difração de Raio X. Ambos os nucleantes tiveram boa capacidade de nucleação na cristalização do PHB e PHBV. O nitreto de boro atuou como um agente de nucleação na cristalização do PHB e PHBV. O talco reagiu de modo diferente, ele atuou como um reagente químico com as cadeias de PHB e PHBV fundidos, enquanto o produto da reação atuou como o verdadeiro agente nucleante, que diminuíram a barreira de cristalização do PHB e PHBV.

Falcone modificou a blenda PHB/EVA (10% de EVA) com agentes nucleantes Nitreto de Boro (BN) no teor de 1% em massa e HPN (“Hyperform HPN-68L”) no teor de 0,35% visando melhorar as propriedades deste sistema. O EVA foi utilizado em virtude de sua alta flexibilidade e adição dos agentes nucleantes buscando uma modificação na morfologia cristalina do PHB. A partir de dados obtidos por DSC, verificou-se que o EVA de alguma forma auxiliou na cristalização do PHB, o Nitreto de Boro apresentou-se como um nucleante efetivo, enquanto que o HPN não atuou como nucleante para este polímero. Através dos dados de DSC, TG e DMTA a imiscibilidade entre o PHB e o EVA foi evidenciada. Em relação às propriedades mecânicas, a adição de EVA ao PHB, ou mesmo a adição de agentes nucleantes à blenda PHB/EVA não propiciou variações significativas [58].

O efeito de agentes nucleantes na cristalização do PHBV foi estudado por Liu WJ, Yang HI, Wang Z, et al [59, 60] utilizando DSC para monitorar a energia do processo de cristalização a partir do fundido e o comportamento do fundido. Durante o processo de cristalização, o agente nucleante iniciou um aumento na temperatura de cristalização do PHBV comparado com a amostra de PHBV sem o aditivo. A adição de agentes nucleantes (nitreto de boro e talco) causou um aumento considerável na taxa de cristalização do PHBV, mas não influenciou no mecanismo de nucleação e no crescimento dos cristais deste polímero. Um pouco de agente nucleante aumentou a taxa de nucleação

e diminuiu a energia livre superficial consideravelmente. O efeito do nitreto de boro se mostrou mais significativo do que o talco [59,60].

El-Hadi et al [25] investigaram a influência da mistura de aditivos biodegradáveis (plastificantes, lubrificantes e nucleantes), incorporados ao PHB e PHBV, na temperatura de transição vítrea e a sua relação com as propriedades mecânicas (alongação, tração, resistência a impacto) encontradas para cada formulação. As misturas de PHB e PHBV com aditivos foram mais dúcteis, elásticas, flexíveis e resistentes quando comparadas as amostras de polímero puro. As composições tiveram como resultados uma alongação antes da ruptura entre 400 e 600% e tensão de fratura em torno de 18 a 26 MPa. A adição de plastificante e dos agentes de nucleação diminuiu a temperatura de transição vítrea e a cristalinidade, onde numerosos cristalitos pequenos e imperfeitos foram formados. Conseqüentemente a resistência ao impacto e a alongação na ruptura aumentaram e a tensão de escoamento foi reduzida [25].

2.4 Planejamento Experimental e Análise de Resultados [61, 62, 63]

O planejamento experimental, também denominado delineamento experimental, representa um conjunto de ensaios, estabelecido com critérios científicos e estatísticos, com o objetivo de determinar a influência de diversas variáveis nos resultados de um dado sistema ou processo.

O delineamento experimental tem como objetivo a determinação do número ideal de experimentos que leve à obtenção de resultados com um dado grau de confiabilidade. Outro aspecto importante é a escolha adequada dos instrumentos que permitirão monitorar e obter os resultados provenientes desses experimentos.

Alguns benefícios da utilização das técnicas estatísticas de planejamento experimental são: a redução do número de ensaios sem prejuízo da qualidade da informação; o estudo simultâneo de diversas variáveis, separando seus efeitos; a determinação da confiabilidade dos resultados, a

realização da pesquisa em etapas, num processo iterativo de acréscimo de novos ensaios; a seleção das variáveis que influem num processo com número reduzido de ensaios; a representação do processo estudado através de expressões matemáticas e a elaboração de conclusões a partir de resultados qualitativos.

2.4.1 Etapas do planejamento experimental e análise de resultados

1. *Reconhecimento e definição do problema*: deve-se ter o conhecimento exato do que se deseja estudar, como obter os dados, bem como ter uma estimativa qualitativa de como os dados serão analisados.

2. *Escolha das variáveis* (fatores de influência) e *das faixas de valores* em que essas variáveis serão avaliadas, definindo-se o nível específico (valor) que será empregado em cada ensaio. Devem-se verificar como essas variáveis serão controladas nos níveis escolhidos e como eles serão medidos.

3. *Escolha adequada da variável de resposta*, de modo que se garanta a objetividade na análise dos resultados obtidos. O critério principal para essa escolha é de que o erro experimental de medida da variável de resposta seja mínimo, permitindo a análise estatística dos dados, com um número mínimo de réplicas;

4. *Delineamento dos experimentos*: tamanho da amostra (número de réplicas), seqüência de execução dos ensaios, necessidade de aleatorização ou do uso de blocos. Como afirmado anteriormente, a experimentação é um processo iterativo. Principalmente em processos complexos, com diversas variáveis influentes, não se deve partir de um conjunto extenso de experimentos, que envolva um grande número de variáveis, estudadas em diversos níveis. É mais produtivo estabelecer-se um conjunto inicial com número reduzido de ensaios (poucas variáveis, poucos níveis de avaliação), ir aprendendo sobre o processo e aos poucos, acrescentar novas variáveis e níveis e eliminar variáveis que não se apresentem influentes.

5. *Execução dos experimentos*, monitorando-os e controlando-os. Essa etapa é extremamente importante, pois garante a validade experimental e exige do pesquisador um conhecimento profundo dos instrumentos, equipamentos e métodos de controle e monitoramento;

6. *Análise dos resultados*, com o uso de métodos estatísticos, a fim de que as conclusões estabelecidas sejam objetivas. Destaque-se que esses métodos não permitem afirmar se uma dada variável apresenta ou não um determinado efeito: eles apenas garantem a confiabilidade e a validade dos resultados, de modo que se possa determinar o erro associado nas conclusões, de acordo com um dado grau de confiança previamente estabelecido;

7. *Elaboração das conclusões e recomendações* a partir da análise dos resultados. As conclusões e recomendações permitirão que decisões sejam tomadas a respeito do processo em estudo.

2.4.2 Planejamento Fatorial 2^k

O planejamento fatorial tem sido muito aplicado em pesquisas básicas e tecnológicas e é classificado como um método do tipo simultâneo, onde as variáveis de interesse que realmente apresentam influências significativas na resposta são avaliadas ao mesmo tempo.

Para executar um planejamento fatorial precisa-se especificar os níveis em que cada fator será estudado, isto é, os valores dos fatores (ou as versões, nos casos qualitativos) que serão empregados nos experimentos. Um planejamento fatorial requer a execução de experimentos para todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Cada um desses experimentos, em que o sistema é submetido a um conjunto de níveis definido é um ensaio experimental.

Para estudar o efeito de qualquer fator sobre a resposta é preciso fazê-lo variar e observar o resultado dessa variação. Isso implica na realização de ensaios em pelo menos dois níveis desse fator. Um planejamento fatorial em

que todas as variáveis são estudadas em apenas dois níveis é, portanto o mais simples. Havendo k fatores, isto é, k variáveis controladas pelo experimentador, o planejamento de dois níveis irá requerer a realização de $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ ensaios diferentes, sendo chamado por isso de *planejamento fatorial 2^k* .

Quando são escolhidos, por exemplo, dois níveis para três fatores, este planejamento fatorial pode ser indicado como sendo 2^3 , o que já sugere que o número de experimentos diferentes a serem realizados é 8. A execução do planejamento 2^3 consiste em realizar ensaios e registrar as respostas observadas em todas as combinações possíveis desses níveis.

Alguns cuidados devem ser observados para que se possa obter o máximo de informação na realização do planejamento fatorial. Dentre estes se encontra a necessidade de realizar repetições de alguns ensaios para que se possa estimar o erro experimental. As replicatas devem ser repetições autênticas, devendo representar adequadamente o espaço experimental no qual o planejamento fatorial foi desenvolvido. Outro cuidado a ser observado refere-se à realização dos experimentos. É importante que todos os ensaios e replicatas previstos no desenvolvimento do fatorial sejam realizados de forma aleatória.

Nos planejamentos experimentais onde as variáveis são exploradas em 2 níveis é comum codificá-los usando os sinais (+) e (-). A atribuição destes sinais aos níveis superiores ou inferiores é feita de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados, além de permitir esquematizar o planejamento na forma de matrizes de planejamento. O Anexo A apresenta uma maneira de se calcular os efeitos principais das variáveis e suas interações.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 PHBV – Poli(hidroxitirato-co-hidroxitirato)

Os copolímeros utilizados foram fornecidos pela PHB Industrial S/A e são provenientes de dois lotes distintos, os quais neste trabalho serão tratados como PHBV1 e PHBV2. Vale lembrar que por serem produzidos por fermentação bacteriana, em um processo descontínuo, as propriedades destes copolímeros podem variar para cada lote. A Tabela 3.1 apresenta algumas características destes copolímeros, segundo dados da empresa.

Tabela 3.1 Características dos copolímeros utilizados no trabalho

Características	PHBV1	PHBV2
Massa molar média (g/mol)	534.915	650.109
Umidade (% água)	0,29	0,40
Teor de cinzas (%)	1,02	0,93
Nitrogênio (%)	0,08	-
Carbono (%)	57,4	-
Hidrogênio (%)	7,29	-
Densidade (g/cm ³)	1,22	1,22

3.1.2 Aditivos

No desenvolvimento deste estudo foram utilizados dois diferentes plastificantes e agentes nucleantes e um estabilizante térmico conforme a Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Aditivos incorporados ao PHBV.

Plastificantes	Nucleantes	Estabilizante
- Acetil Tributíl Citrato (ATBC)	- Nitreto de Boro (BN)	- Irganox L [®] 115
- Derivado do óleo de algodão (P902 [®])	- Licowax [®] S	

- *Acetil Tributíl Citrato (ATBC)*: é um plastificante natural e atóxico. No Brasil, o ATBC é fabricado pela Scandiflex, na unidade industrial de Mauá-SP sob denominação comercial de Scandinol SP-22[®].

- *Derivado do óleo de algodão*: plastificante de fonte natural com nome comercial P902[®], foi fornecido pela empresa Logos Química Ltda, situada em Leme – SP. Este produto, segundo a empresa, é um substituto de plastificantes para PVC do tipo di-octil-ftalato (DOP) e di-butil-ftalato (DBP).

- *Nitreto de Boro CC6058 (BN)*: nucleante fornecido pela Sarfam Comercial Importadora Ltda, densidade 0,58g/cm³, tamanho de partícula (D50) 10,200 microns;

- *Licowax[®]S*: cedido pela empresa Clariant, é um aditivo em forma de flocos de cor amarelo-claro, baseado em ácidos graxos. Trata-se de um produto comercial com composição desconhecida.

- *Estabilizante térmico Irganox[®]L115*, fornecido pela empresa Ciba Especialidades Químicas Brasil, Divisão: Aditivos. Este produto é baseado principalmente em fenóis estericamente impedidos e possui liberação da Food and Drug Administration - FDA dos Estados Unidos para o uso em alimentos.

3.1.3 Composto Orgânico

O solo utilizado no ensaio de biodegradação foi o Fertilizante Orgânico Composto – PMA produzido a partir de materiais orgânicos naturais e renováveis pela Provaso Indústria e Comércio de Fertilizantes Orgânicos Ltda.

Este solo é um composto orgânico unificado à base de esterco de aves e materiais orgânicos de origem vegetal. Pelo processo de compostagem esses materiais orgânicos são expostos a ação de matéria microbiana de solo, formando um composto orgânico eficiente, estável, livre de agentes patogênicos, pragas e sementes de ervas daninhas.

As seguintes especificações são fornecidas: matéria orgânica mínima 40%, nitrogênio mínimo 1%, umidade máxima 45%, pH 6, relação C/N máxima 18/1.

3.2 Métodos

O desenvolvimento deste trabalho se deu em quatro etapas conforme o esquema apresentado na Figura 3.1, o detalhamento de cada etapa é descrito na seqüência:

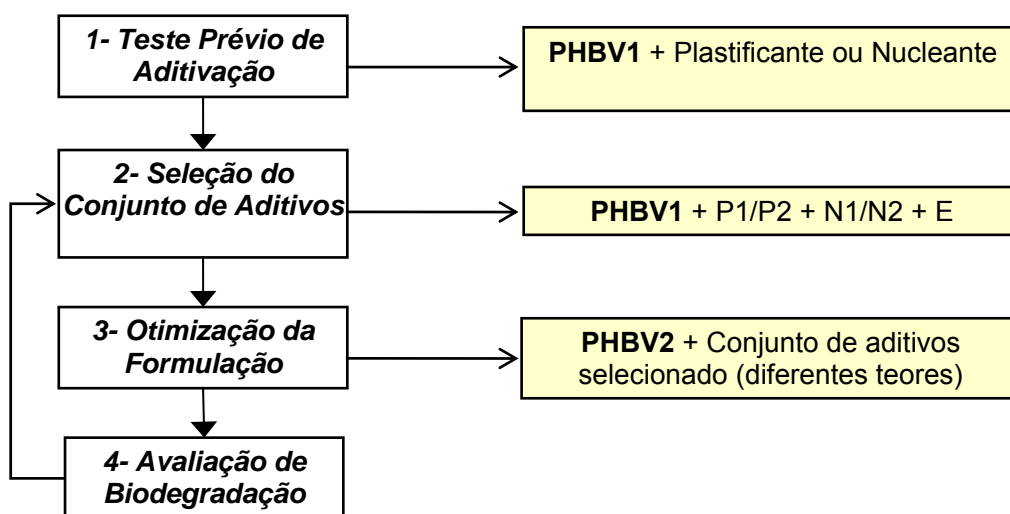


Figura 3.1 Etapas realizadas no desenvolvimento do trabalho.

Etapa 1: Teste prévio de aditivação

Nesta etapa buscou-se avaliar a influencia da incorporação de aditivos ao copolímero PHBV, quando estes são adicionados isoladamente. Os plastificantes e agentes nucleantes em estudo foram adicionados individualmente, em 5% e 0,1% em massa, respectivamente, ao copolímero PHBV1 resultando em quatro formulações aditivadas e uma do copolímero puro conforme Tabela 3.3. Foram comparados os valores dos cinco sistemas com relação aos resultados de índice de fluidez, resistências a tração e ao impacto, bem como aspecto visual e comportamento durante processamento.

Tabela 3.3 Formulações para o teste de aditivação individual do PHBV1.

Formulação	Copolímero	Aditivo		Código
1	PHBV1	-		PHBV1
2	PHBV1	Plastificante	ATBC	P1
3	PHBV1	Plastificante	P-902	P2
4	PHBV1	Nucleante	BN	N1
5	PHBV1	Nucleante	Licowax	N2

Etapa 2: Seleção do conjunto de aditivos

O desenvolvimento desta etapa teve como objetivo testar os aditivos utilizados na etapa anterior (plastificantes e nucleantes) e um estabilizante térmico, quando estes são adicionados em conjunto ao PHBV1, ou seja, estudar sistemas poliméricos onde cada classe de aditivo é testada com todas

as outras. Com o intuito de melhor compreender os efeitos isolados de cada aditivo, utilizou-se um planejamento fatorial para a análise dos resultados.

Os diferentes aditivos são as variáveis deste planejamento e foram escolhidos com base na literatura e outros trabalhos deste grupo de pesquisa. Como variáveis de resposta direta foram utilizados os resultados obtidos nos testes de índice de fluidez, impacto e de tração. Como variáveis de resposta indireta os sistemas foram comparados quanto ao desempenho durante processamento e o aspecto visual, indicativo de degradação.

Para a avaliação e seleção do melhor conjunto de aditivos para o copolímero PHBV1, foi utilizado um planejamento fatorial do tipo 2^n . Segundo este modelo, n é igual ao número de variáveis e 2^n igual ao número de formulações. Desta maneira, para este trabalho teremos $n=3$ (plastificante, nucleante e estabilizante térmico) e conseqüentemente um número de oito sistemas poliméricos conforme mostra a Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Matriz de planejamento e nomenclatura das formulações.

Formulação	Código	Plastificante	Nucleante	Estabilizante
1	P1N1e	P1	N1	Com
2	P1N1	P1	N1	Sem
3	P1N2e	P1	N2	Com
4	P1N2	P1	N2	Sem
5	P2N1e	P2	N1	Com
6	P2N1	P2	N1	Sem
7	P2N2e	P2	N2	Com
8	P2N2	P2	N2	Sem

Etapa 3: Otimização da formulação

Na busca pela otimização da formulação com melhor desempenho frente às propriedades desejadas na Etapa 2, novos teores dos aditivos selecionados foram testados, resultando em 9 formulações aditivadas e uma com o copolímero puro conforme a Tabela 3.5. Lembrando que nesta etapa utilizou-se o copolímero PHBV2.

Tabela 3.5 Formulações com diferentes teores de aditivos.

Formulação	Plastificante (%)	Nucleante (%)	Código
1	5	0,1	5P01N
2	5	0,3	5P03N
3	5	0,5	5P05N
4	7	0,1	7P01N
5	7	0,3	7P03N
6	7	0,5	7P05N
7	10	0,1	10P01N
8	10	0,3	10P03N
9	10	0,5	10P05N
10	0	0	PHBV2

Etapa 4: Avaliação de biodegradação

Devido o tempo que este ensaio exige, o mesmo foi realizado com os corpos de prova da Etapa 2, ou seja, a etapa da seleção de conjunto de aditivos. Dessa forma, também foi possível testar a biodegradabilidade de todos os aditivos utilizados neste trabalho.

O fluxograma (Figura 3.2) apresenta a metodologia utilizada no desenvolvimento deste trabalho de forma a cumprir as etapas mencionadas anteriormente.

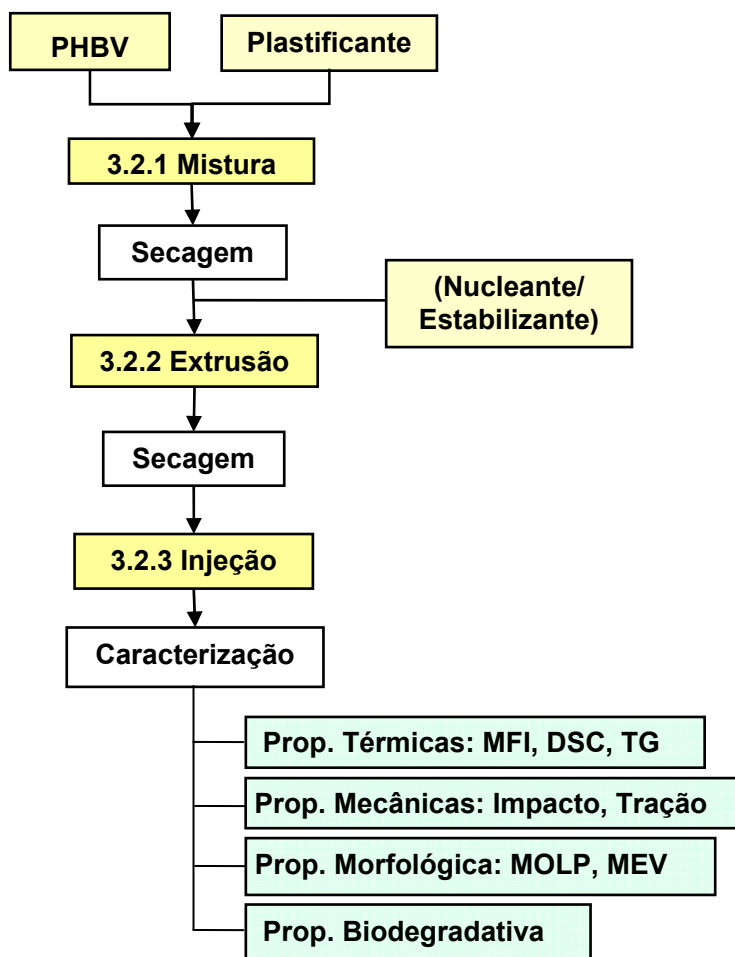


Figura 3.2 Metodologia utilizada no desenvolvimento do trabalho.

3.2.1 Preparação das misturas

Para garantir a homogeneidade da mistura entre o PHBV e os plastificantes (líquidos), esta foi realizada em misturadora Henschel de 5 a 10 minutos com rotação aproximada de 450rpm. Estes compostos foram secos em

estufa de circulação de ar Soc. Fabbe modelo 170, em uma temperatura de 60°C por vinte e quatro horas.

Os agentes nucleantes e o estabilizante térmico foram misturados ao copolímero ou aos compostos de PHBV plastificado (após secagem) e agitados manualmente para posterior peletização.

3.2.2 Processamento em extrusora

O PHBV puro e as formulações de PHBV aditivado foram processados em extrusora dupla rosca co-rotacional Imacom modelo DRC 30:40 IF (diâmetro de rosca de 30mm e razão L/D correspondente a 40), perfil de rosca (Apêndice A).

O perfil de temperatura utilizado na extrusão das misturas variou pouco para cada composição, entretanto alguns ajustes na velocidade de rosca se fizeram necessários para garantir uma extrusão adequada. Os perfis de temperatura e condições de extrusão utilizada para o PHBV1 puro e para este copolímero aditivado estão apresentados na Tabela 3.6 e 3.7, respectivamente.

Tabela 3.6 Perfis de temperatura utilizados nas Etapas1 e 2.

Formulação	Perfil de temperatura (°C)									
	Z ₁	Z ₂	Z ₃	Z ₄	Z ₅	Z ₆	Z ₇	Z ₈	Z ₉	Z ₁₀
PHBV1	101	116	156	163	150	138	141	141	122	144
P1 e P2	103	110	155	163	165	130	141	133	131	125
N1 e N2	105	110	150	157	160	136	146	140	135	141
Conjuntos de aditivos (Etapa 2)	107	111	155	147	149	133	133	125	133	135

Tabela 3.7 Condições de extrusão das formulações da Etapa 1 e 2.

Condições	PHBV1	P1 e P2	N1 e N2	Etapa 2
Dosador (rpm)	7	8,5	10	10
Rotação da rosca (rpm)	212	223	190	215
Torque (%)	30	35	50	29-34
Temperatura do fundido (°C)	166	170	170	160
Temperatura média da água (°C)	31	33	33	40

Os perfis de temperatura e condições de extrusão utilizados para o PHBV2, ou seja, o copolímero utilizado na Etapa 3, e as formulações aditivadas com diferentes teores, estão apresentados na Tabela 3.8 e 3.9, respectivamente.

Tabela 3.8 Perfis de temperatura utilizados na Etapa 3.

Formulação	Perfil de temperatura (°C)									
	Z₁	Z₂	Z₃	Z₄	Z₅	Z₆	Z₇	Z₈	Z₉	Z₁₀
PHBV2	91	105	162	152	105	105	99	95	95	99
Formulações aditivadas	87	98	162	160	110	123	105	104	95	105

Tabela 3.9 Condições de extrusão das formulações da Etapa 3.

Condições	PHBV2	Formulações
Dosador (rpm)	8	7
Velocidade média da rosca (rpm)	213	213
Torque (%)	61	37-43
Temperatura do fundido (°C)	171	170
Temperatura média da água (°C)	48	48

3.2.3 Processamento em injetora

O PHBV puro e as formulações peletizadas foram secos em estufa com circulação de ar a aproximadamente 60°C por 24 horas. A injeção dos corpos de prova de tração e impacto segundo as normas ASTM D-638 [64] e D-256 [65], respectivamente, foi realizada em injetora Arburg All Rounder modelo 270V 300-120.

Durante o processamento procurou-se manter para todas as amostras (copolímero puro e aditivado) as mesmas condições de injeção, exceto pelas pressões de injeção e empacotamento, dados na Tabela 3.10 e Tabela 3.11.

Tabela 3.10 Condições de injeção dos corpos de prova de tração e impacto das formulações da Etapa 1 e 2 (diferentes aditivos com mesmos teores).

Condições	PHBV1	Formulações Aditivadas
Perfil médio de temperatura (°C)	154/162/165/172/172	154/162/165/172/172
Vazão de injeção (cm ³ /s)	12	12
Pressão de injeção (bar)	780	515 e 600 (P1 e P2) 720 (N1 e N2) 420-500 (Etapa2)
Velocidade de injeção (cm/s)	20	20
Pressão de recalque (bar)	650	350-600
Tempo de recalque (s)	10	10
Tempo de resfriamento (s)	30	30
Temperatura do molde (°C)	30	30

Tabela 3.11 Condições de injeção dos corpos de prova de tração e impacto das formulações da Etapa 3 (diferentes teores de aditivos).

Condições	PHBV2	Formulações Aditivadas
Perfil médio de temperatura (°C)	150/155/160/165/165	154/162/165/172/172
Vazão de injeção (cm ³ /s)	12	12
Pressão de injeção (bar)	850	720-820
Velocidade de injeção (cm/s)	20	20
Pressão de recalque (bar)	500	350
Tempo de recalque (s)	10	10
Tempo de resfriamento (s)	32	32
Temperatura do molde (°C)	30	30

Vale mencionar que antes das caracterizações mecânicas e térmicas dos materiais extrudados/injetados aguardou-se um tempo de sete dias após o processo de extrusão/injeção para a estabilização do PHBV, já que é sabido que este exibe um processo de cristalização secundária, espontâneo na temperatura ambiente.

3.2.4 Índice de fluidez (MFI)

O índice de fluidez é um ensaio simples e rápido comumente utilizado no controle de resinas termoplásticas medindo indiretamente a viscosidade do polímero fundido. Em geral, os materiais que são mais resistentes ao fluxo são aqueles com maior massa molar. Assim, através do índice de fluidez, é possível avaliar qualitativamente a massa molar de um polímero.

As medidas de índice de fluidez foram efetuadas com as formulações em forma de grânulos em um aparelho da DSM Instrumentação, modelo MI-1,

condições de acordo com norma ASTM D-1238 [66], nas condições sugeridas para o polietileno, tempo de estabilização de 300s, carga de 2.160g e temperatura de 190°C. Neste estudo, outras temperaturas também foram testadas: 170°C, 178°C e 180°C.

3.2.5 Ensaios Mecânicos

3.2.5.1 Resistência à tração

Ensaios de tração indicam, por exemplo, a força requerida para estirar ou alongar um corpo de prova até a ruptura. O corpo de prova com dimensões padronizadas é submetido a esforços crescentes na sua direção axial. Tais propriedades são importantes indicadores da resistência mecânica de um material sendo usualmente utilizadas para especificar e determinar limites de aplicação, bem como no controle de qualidade de materiais.

Este ensaio foi realizado utilizando-se a Máquina Universal de Ensaios Instron, modelo 5569, em corpos de provas injetados para ensaios de tração com dimensões e procedimento de análise especificados na norma ASTM D-638 [64] (distância entre garras de 100 mm, velocidade de ensaio de 5 mm/min e célula de carga de 50kN).

Foram obtidos dados de módulo de Young, tensão e deformação na ruptura.

3.2.5.2 Resistência ao impacto Izod, com entalhe

A resistência ao impacto é a medida de energia absorvida durante a fratura de um corpo de prova de dimensões e geometria padronizadas quando submetido ao choque de um pêndulo também padronizado. Impacto Izod é a energia cinética necessária para iniciar a fratura e continuá-la até o rompimento

do corpo de prova. Corpos de prova entalhados previnem sua deformação durante o ensaio. Ensaio de resistência ao impacto são comparativos e não devem ser considerados isoladamente como indicadores da resistência mecânica do material.

Conforme a norma ASTM D-256, trata-se de um método utilizado para determinar a resistência à quebra de corpos de prova padronizados submetidos ao choque de um pêndulo também padronizado.

O ensaio de impacto Izod foi realizado em uma Máquina de impacto Ceast code 65451000 com pêndulo de 2J, sob temperatura controlada, em corpos de prova injetados e entalhados seguindo a norma ASTM D-256 [65].

3.2.6 Análise Térmica

3.2.6.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é muito utilizada na caracterização térmica de materiais poliméricos. No equipamento utilizado neste trabalho, DSC de fluxo de calor TA QS100, a amostra (A) e referência (R) são colocadas em cápsulas (cadinhos ou panelas) idênticas, posicionadas sobre um disco termoelétrico e aquecidas por uma única fonte de calor. Em geral, a diferença $T_A - T_R$ serve de base para o cálculo do calor absorvido ou liberado pela amostra, sendo que o resultado será negativo ($\Delta T < 0$) para os eventos endotérmicos (pico de fusão) e positivo ($\Delta T > 0$) para os exotérmicos (pico de cristalização) [67].

As análises foram realizadas a partir de amostras retiradas dos corpos de prova injetados (5 a 10mg) sob fluxo de nitrogênio (50mL/min). As amostras foram aquecidas em uma taxa de 20°C/min, de -50°C até 200°C, mantidas por 3 minutos nesta temperatura, resfriadas rapidamente (80°C/min) até -50°C e então reaquentadas até 200°C (taxa de aquecimento 20°C/min).

3.2.6.2 Termogravimetria (TG)

A Termogravimetria (TG) é uma técnica de análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada da temperatura. Na Termogravimetria derivativa (DTG), as curvas são registradas a partir das curvas de TG e correspondem à derivada primeira da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt), que é registrada em função da temperatura ou do tempo, a curva DTG permite à pronta determinação da temperatura em que a taxa da variação de massa é máxima. [68].

Esta análise foi realizada no CCDM (Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais – UFSCar) com o equipamento TGA 2950 da TA Instruments. A curva termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivada (DTG) foram obtidas utilizando razão de aquecimento de 20°C/min e suporte de amostra de alumina. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente (23°C) até 600°C sob atmosfera dinâmica de N₂, com vazão de gás da ordem de 50mL/min.

3.2.7 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As medidas de RMN ¹H para o PHBV1 e PHBV2, com objetivo de se verificar a quantidade de hidroxivalerato nos copolímeros, foram realizadas preparando-se filmes através da dissolução do material em pó em clorofórmio sob agitação constante. Após secos em placa de Petri por 24 horas sob ventilação constante, estes filmes foram submetidos ao ensaio, através da dissolução em clorofórmio deuterado.

Os espectros de RMN ^1H foram obtidos em um equipamento Bruker - Avance de 9,4 Tesla (400MHz para a frequência do hidrogênio), mantendo-se a temperatura de 298K e utilizando TMS como referência interna.

3.2.8 Microscopia

3.2.8.1 Microscopia ótica com luz polarizada (MOLP)

A técnica de microscopia ótica com luz polarizada, utilizando uma placa aquecida, foi utilizada de forma a propiciar o levantamento de dados para a determinação experimental das curvas de taxa de crescimento dos esferulitos em função de diferentes temperaturas para amostras de PHBV2 e duas formulações com diferentes teores de agentes nucleantes, bem como avaliar a morfologia resultante após total cristalização.

O equipamento utilizado inclui microscópio ótico com luz polarizada Leica modelo DMRXP com câmera de vídeo (KAPPA) acoplada a um microcomputador com software para aquisição de imagens. Para realização dos experimentos em temperaturas controladas foi utilizada uma placa quente modelo Linkan, THMS 600 monitorado por um controlador de temperatura modelo Linkan, TMS92.

Uma pequena quantidade de material (retirada de um grânulo) é colocada entre duas laminas de vidro, previamente limpas com acetona. As imagens dos esferulitos em crescimento são capturadas e armazenadas no micro computador através do software Pro-Plus 3.01 em tempos pré-determinados.

As amostras foram aquecidas a uma taxa de 50°C/min até 190°C, mantidas nesta temperatura durante 3 minutos de modo garantir a completa fusão dos esferulitos, destruindo a história térmica anterior, porém com cuidado para não iniciar o possível processo de degradação térmica. Posteriormente, as amostras foram resfriadas a uma taxa nominal de 100°C/min até a temperatura

de cristalização isotérmica, sob a qual ficaram durante 20 minutos. Foram utilizadas as seguintes temperaturas: 60°C, 70°C, 80°C e 90°C.

3.2.8.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Esta análise foi realizada no CCDM (Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais – UFSCar), utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura Stereoscan 440, com detector secundário.

As amostras para análise foram retiradas de corpos de prova para ensaio de tração, antes e após 180 dias submetidos ao ensaio de biodegradação em composto orgânico.

3.2.9 Análise de Biodegradação

A ASTM tem proposto vários métodos de análise e acompanhamento da biodegradação dos polímeros. Esses métodos de análise da biodegradação aeróbia, propostos pela ASTM, são baseados no Teste de Sturm. Este tipo de ensaio é tido como sendo o mais confiável para a avaliação da biodegradabilidade de um polímero em meio microbiano ativo [30].

A metodologia do Sturm consiste em enterrar os corpos de prova em composto orgânico ativado, avaliando a biodegradação através da perda de massa e modificação no aspecto visual. O ensaio de biodegradação foi realizado em composto orgânico fornecido pela PROVASO com especificações descritas no item 3.1.2, sob temperatura ambiente e umidade controlada, seguindo as normas ASTM D 6003 e ASTM G 160 [69, 70].

Esta análise foi realizada para o copolímero PHBV1 puro e para as formulações contendo diferentes conjuntos de aditivos (Etapa 2). Foram preparados três sistemas distintos para retiradas após 60, 120 e 180 dias de biodegradação, cada sistema continha 5 amostras de cada composição

especificada anteriormente. Como amostras, foram utilizadas os corpos de prova injetados para ensaios de tração. A Figura 3.3 mostra a instalação dos sistemas do ensaio de biodegradação.



Figura 3.3 Fotografias da instalação dos sistemas de biodegradação.

A avaliação da biodegradação foi realizada principalmente por dois métodos. Os corpos de prova foram pesados antes e após serem submetidos ao solo, para a verificação da perda de massa. E com objetivo de apurar alterações nas propriedades mecânicas após biodegradação, foi realizado um ensaio de tração conforme o procedimento descrito no item 3.2.5.1 deste texto. Além disso, uma composição aditivada foi analisada no MEV para observação antes e depois de ser submetida ao ataque microbiológico nos diferentes tempos de biodegradação em comparação com a amostra com PHBV sem aditivos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Etapa 1: Teste prévio de aditivação

Como descrito anteriormente, nesta etapa, cinco formulações foram estudadas, uma com o copolímero puro e quatro com aditivos (plastificante e nucleante) incorporados individualmente, conforme apresentadas na Tabela 4.1. A escolha dos teores utilizados, 5% de plastificante e 0,1% de nucleante, se deu devido a estudos preliminares realizados pelo grupo de pesquisa.

Tabela 4.1 Formulações para o teste de aditivação do copolímero PHBV1.

Formulação	Composição	Código
1	PHBV1 (100%)	PHBV1
2	PHBV1 (95%) + ATBC (5%)	P1
3	PHBV1 (95%) + P902 (5%)	P2
4	PHBV1 (99,9%) + Licowax (0,1%)	N1
5	PHBV1 (99,9%) + BN (0,1%)	N2

4.1.1 Processamento

A observação do comportamento do copolímero puro e dos sistemas poliméricos contendo plastificante ou nucleante durante os processamentos de extrusão e injeção permitiu uma avaliação qualitativa quanto à processabilidade dessas misturas.

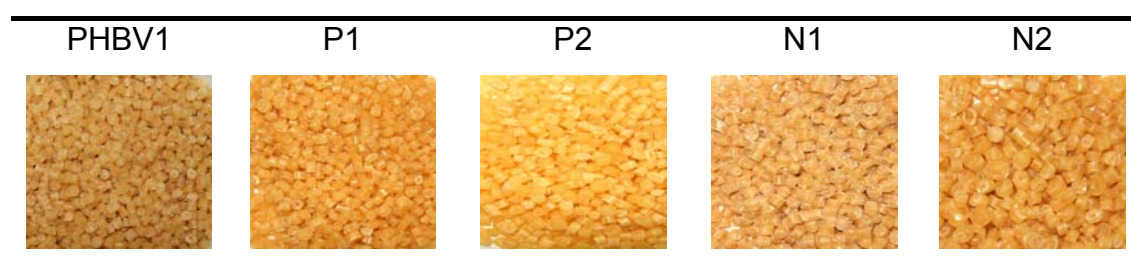
As composições P1 e P2, ambas com plastificante, apresentaram pior processabilidade do que o PHBV1 durante extrusão. A presença de plastificante retardou a cristalização destes produtos, resultando em um material mais flexível e dificultando a peletização do mesmo.

Por outro lado a presença de agente nucleante nas formulações N1 e N2 corroboraram para um processamento um pouco melhor do que o copolímero puro.

O perfil de temperatura utilizado para o processamento em injetora foi semelhante para PHBV1 em todas as misturas, assim como os outros parâmetros de injeção. Entretanto, as pressões de injeção e o empacotamento das formulações P1 e P2 foram significativamente menores. Essa diferença pode ser explicada devido à diminuição da viscosidade do fundido ocasionada pela presença de plastificante na formulação, resultando em um preenchimento adequado do molde utilizando menores pressões.

O aspecto visual após o processamento das misturas peletizadas ou injetadas indica maior ou menor degradação térmica conforme o grau de escurecimento das amostras. Sabe-se que durante a extrusão o PHB e seus copolímeros, em pó, perdem sua cor branca passando a exibir uma cor castanha escura decorrente da degradação térmica sofrida durante o processamento. Na Tabela 4.2 é possível observar que a presença dos aditivos afeta positivamente na coloração do PHBV1, ou seja, as composições com aditivos são mais claras comparadas ao copolímero puro.

Tabela 4.2: Avaliação do aspecto visual após extrusão.



4.1.2 Análise Térmica via DSC (Calorimetria exploratória diferencial)

As formulações aditivadas e o copolímero puro foram analisados por DSC com objetivo de comparar o efeito dos aditivos nas temperaturas de transição vítrea, cristalização e fusão. Neste trabalho utilizou-se para as

comparações o desempenho das amostras no segundo ciclo de aquecimento, utilizando o primeiro aquecimento para apagar a história térmica da amostra polimérica.

A Figura 4.1 exibe o comportamento da amostra de PHBV1 submetida ao ensaio de DSC. A curva DSC do PHBV1, no segundo aquecimento, a partir de -50°C , mostra uma transição correspondente a temperatura de transição vítrea (T_g), um pico exotérmico de cristalização (cristalização a frio, T_{cc}) e um pico endotérmico indicando a temperatura de fusão cristalina (T_m).

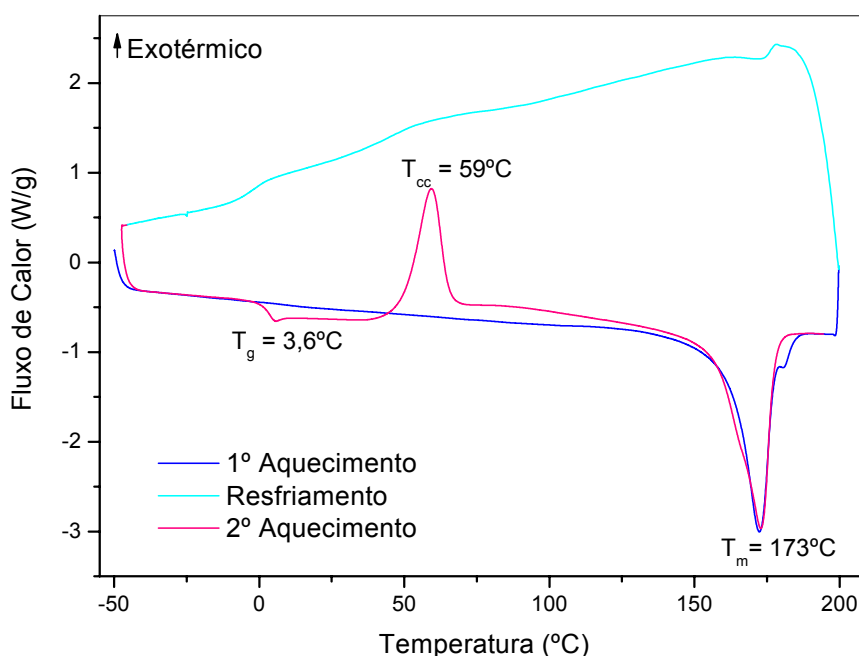


Figura 4.1 Curva de DSC para o PHBV1.

O grau de cristalinidade do PHBV pode ser calculado pela razão entre a variação do seu calor de fusão pela variação do calor de fusão do polímero hipoteticamente 100% cristalino. Barham e Keller (1986) estabeleceram que a variação de entalpia para o PHB 100% cristalino é igual a 146J/g [71]. A Figura 4.2 mostra as curvas de DSC e Tabela 4.3 apresenta os valores de T_m , T_g , T_{cc} , ΔH_m (entalpia de fusão cristalina) e grau de cristalinidade no segundo aquecimento.

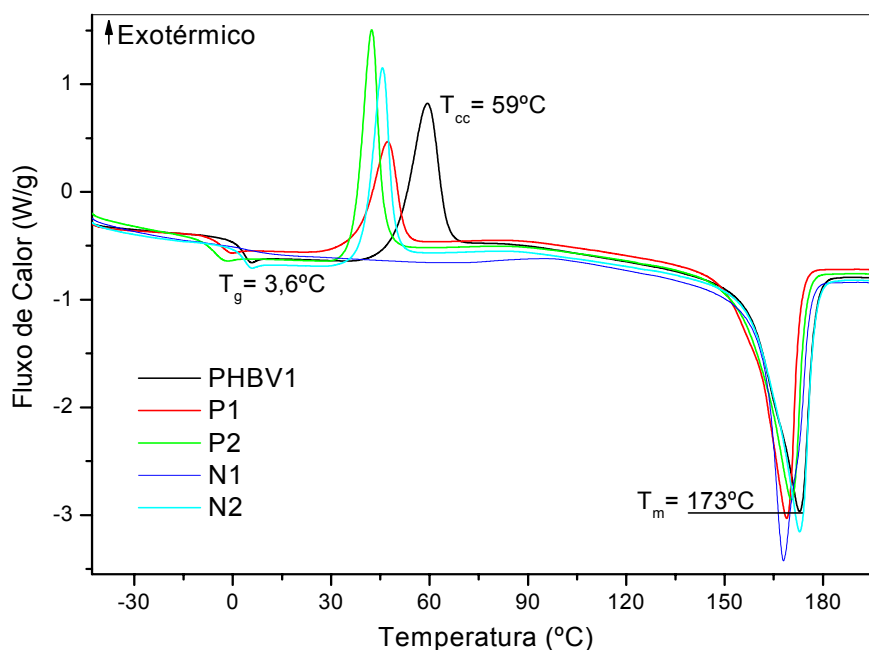


Figura 4.2 Curvas de DSC das formulações da Etapa 1 (2º aquecimento).

Tabela 4.3 Propriedades térmicas no segundo aquecimento em DSC das formulações da Etapa 1.

Formulação	T_g (°C)	T_m (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_m^* (J/g)	Grau de Cristalinidade (%)
PHBV1	3,6	173	59	82,3	56,4
P1	-3,0	169	47	73,3	50,2
P2	-5,2	170	43	71,3	48,8
N1	4,1**	168	-	76,6	55,2
N2	4,0	173	46	77,3	55,8

* Entalpia de fusão considerando exclusivamente a massa do copolímero.

(ΔH_m do PHB hipoteticamente 100% cristalino = 146 J/g)

** Temperatura de transição vítrea encontrada com auxílio da derivada da temperatura.

Observando os valores apresentados na Tabela 4.3, nota-se para as formulações P1 e P2, uma diminuição das temperaturas de transição vítrea,

usão e cristalização a frio. A presença de plastificante nestas composições promove a lubrificação molecular reduzindo o nível energético necessário para dar mobilidade às cadeias poliméricas, assim como dificulta a organização das cadeias do PHBV, reduzindo o percentual de cristalinidade.

Visando entender o efeito dos agentes nucleantes no PHBV1, amostras do copolímero puro e das formulações contendo este aditivo foram testadas em DSC, com aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento a taxa de 20°C/min. A Tabela 4.4 e Figura 4.3 apresentam as curvas e as temperaturas encontradas no resfriamento e no reaquecimento.

Tabela 4.4 Comparação das propriedades térmicas obtidas por DSC do PHBV1 e formulações com nucleantes.

Formulação	T_m (°C)	T_{mc} (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_m (J/g)	Grau de Cristalinidade (%)
PHBV1	173	78	58	105,4	72
N1	170	99	-	74	50
N2	173	74	46	73	50

T_{mc} : Temperatura de cristalização a partir do fundido
 T_{cc} : Temperatura de cristalização a frio

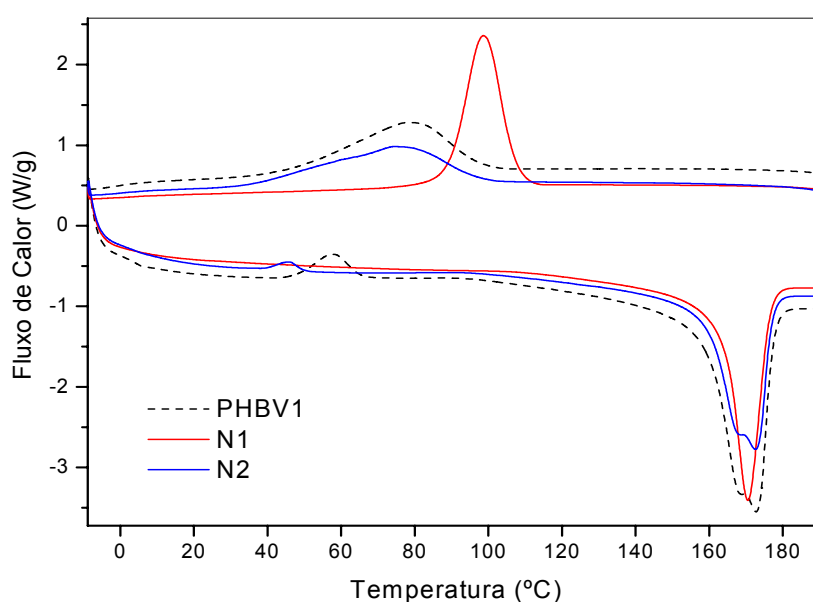


Figura 4.3 Curvas de DSC das formulações com nucleante.

Comparando-se os resultados para o PHBV1 das Tabelas 4.3 e 4.4, nota-se uma diferença nos valores de grau de cristalinidade, sendo maior para a amostra do copolímero resfriada a uma taxa menor (Tabela 4.4). Xie e colaboradores [72] estudaram diferentes taxas de resfriamento para o PHB e PHBV e concluíram que um aumento na taxa de resfriamento resulta em menor cristalinidade, bem como em menores tamanhos de esferulitos.

Em geral, uma baixa temperatura de cristalização a frio (T_{cc}) indica uma cristalização rápida, ao passo que uma baixa temperatura de cristalização a partir do fundido (T_{mc}) indica cristalização lenta.

A formulação N1 cristalizou totalmente durante o resfriamento a 99°C, demonstrando o efeito nucleante do nitreto de boro na aceleração da cristalização do PHBV, efeito análogo foi encontrado por Inoue e colaboradores [57], que obtiveram as mesmas temperaturas para o PHBV e PHBV aditivado com nitreto de boro. É bastante conhecido na literatura o efeito nucleante do nitreto de boro no PHB.

O nucleante Licowax, formulação N2, diferentemente do nitreto de boro, apresentou a T_{mc} um pouco mais baixa que a formulação com o copolímero puro, 74°C contra 78°C. A característica de não diminuir a temperatura de cristalização a partir do fundido mostra que o nucleante Licowax comporta-se de maneira não convencional. Por outro lado, no reaquecimento, sua T_{cc} foi significativamente menor (diferença de 12°C) indicando um aumento na taxa de cristalização do copolímero.

4.1.3 Índice de Fluidez

O ensaio foi realizado com a temperatura de 190°C, conforme prescrito na norma ASTM D-1238 [66]. A norma indica que o polímero deve permanecer durante 300s sob esta temperatura antes de iniciar o escoamento do fundido forçado pelo peso. Entretanto, estas condições são extremamente severas para o PHB e seus copolímeros que são facilmente degradados termicamente

a aproximadamente 180°C com conseqüente diminuição da viscosidade. É válido lembrar que durante os processamentos normais de extrusão e injeção, o polímero fundido não é submetido a tempo de permanência antes de ser processado, evitando quanto possível a degradação térmica.

A ação do plastificante presente nas formulações P1 e P2 implicou em um alto fluxo, impossibilitando a obtenção de resultados mensuráveis. Desse modo, objetivando chegar a resultados meramente comparativos, foram testadas diferentes temperaturas, conforme Tabela 4.5. Deve-se ressaltar: o tempo de permanência utilizado foi de 300s e as amostras contendo plastificante foram as primeiras a serem avaliadas.

Tabela 4.5 Testes de temperatura para Índice de Fluidez

Temperatura	P1 e P2		N1 e N2	
	MFI	Causa	MFI	Causa
190°C	Impossível medir	Viscosidade muito baixa	-	-
170-175°C	Impossível medir	Não escoou	-	-
178°C	Possível medir	Viscosidade média	Impossível medir	Não escoou
180°C	Possível medir	Viscosidade baixa	Possível medir	Viscosidade média

A Tabela 4.5 demonstra a dificuldade de encontrar uma temperatura de teste ideal que resultasse em índices de fluidez possíveis de serem medidos para todas as formulações. Na faixa de temperatura de 170 a 175°C, o polímero plastificado não fundiu e, portanto não houve escoamento das amostras.

Sob a temperatura de 178°C, obteve-se um resultado para as formulações P1 e P2, porém nesta temperatura as formulações com nucleantes submetidas ao teste não fluíram.

Enfim, adotou-se a temperatura de 180°C, na qual se chegou a resultados, tanto para as formulações com plastificante como para as com nucleante, como estão descritos na Tabela 4.6. Vale lembrar que por serem resultados encontrados com modificações nas condições propostas pela norma, serão considerados apenas para efeito de comparação.

Tabela 4.6 Resultados de Índice de Fluidez para amostras da Etapa 1.

Formulação	MFI (g/10min)*
PHBV1	6,0 ± 1,5
P1	20,0 ± 8,8
P2	9,4 ± 2,2
N1	6,4 ± 1,5
N2	7,8 ± 1,7

* Peso: 2.160g, Temperatura: 180°C.

Nota-se que as formulações P1 e P2 apresentaram um aumento no índice de fluidez ocasionado pelo aumento do volume livre e da mobilidade molecular do polímero devido à presença de plastificante, facilitando o escoamento do fundido. Lembrando que as formulações P1 e P2 apresentaram uma ligeira redução nas temperaturas de fusão, esperava-se que o aumento na fluidez não fosse tão intenso, porém observa-se que a formulação P1 teve um comportamento imprevisto com acentuada diminuição da viscosidade. Entretanto, nota-se também que a estimativa do erro associado a esta amostra está muito alta, indicando uma instabilidade desta formulação no teste.

As amostras com nucleante apresentam um leve aumento nos valores médios comparados com o valor médio do PHBV1, porém, considerando os desvios pertinentes a esses valores, este aumento pode ser ignorado.

4.1.4 Ensaios Mecânicos

4.1.4.1 Resistência à Tração

Por meio do ensaio de tração foram avaliados os parâmetros de resistência tração na ruptura, módulo de elasticidade e deformação na ruptura para o PHBV1 puro e para as demais formulações aditivadas. Para cada formulação foram ensaiadas cinco amostras e com os valores obtidos calcularam-se as médias aritméticas e o desvio-padrão. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.7, e podem ser observados graficamente na Figura 4.4 através das curvas Tensão-deformação de cada formulação.

Tabela 4.7 Resultados dos ensaios de tração da Etapa 1.

Formulação	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (GPa)
PHBV1	35,6 ± 0,2	2,3 ± 0,1	2,91 ± 0,05
P1	28,0 ± 0,4	2,3 ± 0,1	2,28 ± 0,02
P2	27,2 ± 1,0	2,7 ± 0,4	2,14 ± 0,05
N1	36,5 ± 0,4	2,3 ± 0,1	2,89 ± 0,02
N2	35,9 ± 1,5	2,3 ± 0,5	2,86 ± 0,03

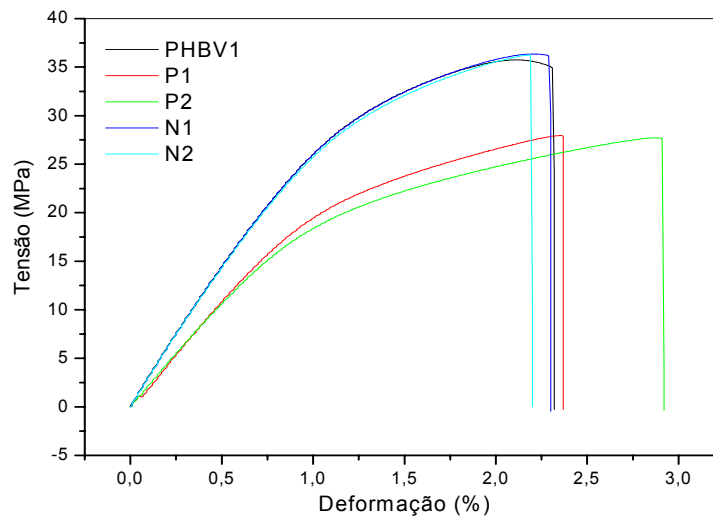


Figura 4.4 Curva Tensão-Deformação em tração das formulações da Etapa 1.

De acordo com a Figura 4.4 e a Tabela 4.7, observa-se o caráter frágil do PHBV devido seu baixo valor de deformação, ruptura repentina e alto valor de módulo elástico, propriedades associadas a alta cristalinidade deste polímero. Nota-se ainda, que as formulações contendo agente nucleante obtiveram valores similares aos do PHBV1 puro, indicando que a presença deste aditivo incorporado isoladamente na quantidade utilizada não afetou as propriedades de tração. Já as formulações com plastificantes proporcionaram menores valores de tensão na ruptura e módulo elástico. Estes valores estão de acordo com o esperado em um plastificante: atuar como um espaçador molecular, dificultado a cristalização do polímero, com conseqüente aumento da ductilidade. Este comportamento resultante da plastificação com ATBC já era conhecido em alguns estudos, como o realizado por Belém [48], entretanto o P2 apresentou ainda melhores resultados, como maior deformação na ruptura.

4.1.4.2 Resistência ao Impacto Izod, com entalhe

Foram realizados ensaios de impacto para as formulações de PHBV puro e aditivado. Os resultados da Tabela 4.8, são médias aritméticas do ensaio para cada formulação. A Figura 4.5 apresenta a representação gráfica destes resultados.

Tabela 4.8 Resultados de resistência ao impacto Izod, com entalhe (Etapa 1)

Formulação	Resistência ao Impacto Izod, com entalhe (J/m)
PHBV1	16,1 ± 1,2
P1	16,1 ± 1,3
P2	20,4 ± 1,4
N1	19,0 ± 1,2
N2	18,1 ± 1,2

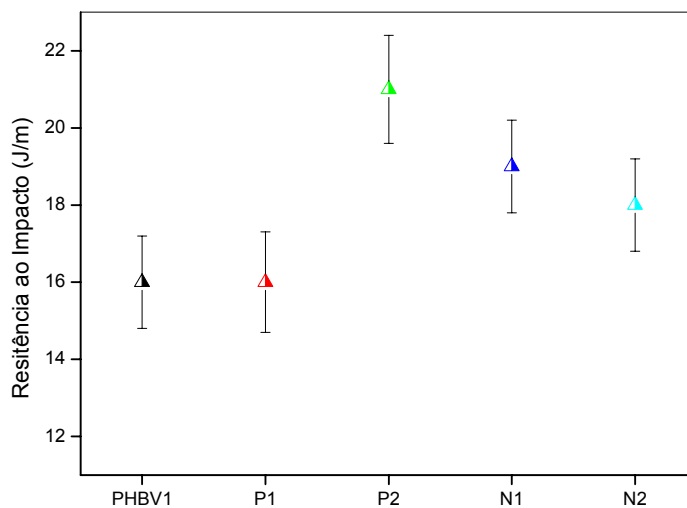


Figura 4.5 Gráfico comparativo de resistência ao impacto das formulações da Etapa 1.

Observando a Figura 4.5, as formulações P2, N1 e N2 apresentaram maior resistência ao impacto que o copolímero puro. Entretanto é necessário ter cuidado ao comparar esses resultados entre si devido a sobreposição de valores dentro da faixa de erros.

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que a formulação P1 não aumentou a resistência ao impacto como esperado, comportando-se como o PHBV1. A adição de plastificante deveria diminuir a fragilidade do copolímero, permitindo absorver maior energia do impacto, como ocorreu com a formulação P2.

Belém [48] reporta que os teores de 2,5% e 5% de ATBC adicionados ao PHB resultam em formulações com resistência ao impacto similar a do polímero puro, já as formulações contendo 10% e 12,5% do plastificante obtiveram maiores resistências.

4.1.5 Avaliação geral dos resultados

Depois de realizados os testes para avaliação de aditivos incorporados ao PHBV foram possíveis comparações entre os resultados obtidos, que são apresentadas na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 Comparação entre o PHBV1 com as formulações aditivadas.

Propriedade	PHBV1	Plastificante		Nucleante	
		P1	P2	N1	N2
Resistência ao impacto	16 J/m	=	↑	↑	↑
Elongação	2,3%	=	↑	=	=
Módulo elástico	2,9 GPa	↓	↓	=	=
T _m	173°C	↓	↓	↓	=
T _g	3,6	↓	↓	↑	↑
Grau de cristalinidade	56,4%	↓	↓	↓	↓
Estabilidade durante processamento		↓	↓	↑	↑
Descoloração (escurecimento)		↓	↓	↓	↓

Terminado o estudo prévio de aditivação, observou-se em comparação ao copolímero puro: todas as formulações com aditivos apresentaram maior estabilidade térmica, as formulações contendo plastificante resultaram em melhores propriedades mecânicas e um processamento mais estável foi observado para as formulações com agente nucleante.

É válido comentar que o efeito do plastificante ATBC no PHBV resultou em propriedades inferiores as apresentadas pelo outro plastificante. O efeito plastificante do ATBC no PHB é conhecido na literatura [47, 48, 73]. Entretanto, os melhores resultados foram conseguidos utilizando-se maiores teores de plastificante (de 10% a 30%).

4.2 Etapa 2: Seleção do conjunto de aditivos

Buscando unir as desejáveis melhorias, obtidas na etapa anterior, em uma única formulação, avaliou-se na presente etapa o efeito dos aditivos plastificante (5%) e agente nucleante (0,1%), quando adicionados em conjunto ao copolímero PHBV1. Visando diminuir a degradação térmica, a adição de um estabilizante térmico (0,1%) nestas formulações também foi testada.

A seleção do melhor conjunto de aditivos foi realizada com o auxílio do planejamento fatorial 2^3 , onde os aditivos são as variáveis do planejamento e o efeito dessas variáveis é avaliado em função dos resultados obtidos nos testes de índice de fluidez, impacto e de tração. Como avaliação indireta, os sistemas foram comparados quanto ao desempenho durante processamento e o aspecto visual, indicativo de degradação. Os aditivos foram codificados e dispostos na matriz de planejamento de acordo com as Tabela 4.10 e Tabela 4.11, respectivamente.

Tabela 4.10 Valores atribuídos para o planejamento fatorial 2³.

Aditivo	Variáveis	Código	Sinal atribuído
Plastificante	ATBC	P1	-1
	P902	P2	+1
Nucleante	BN	N1	-1
	Licowax	N2	+1
Estabilizante	Irganox L115	E	-1
	Sistema sem Irganox L115	-	+1

Tabela 4.11 Matriz de planejamento fatorial para seleção de conjunto de aditivos.

Formulação	Plastificante	Nucleante	Estabilizante	PN	PE	NE	PNE
P1N1e	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1
P1N1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1
P1N2e	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1
P1N2	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1
P2N1e	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1
P2N1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1
P2N2e	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1
P2N2	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1

4.2.1 Processamento

O perfil de temperatura de extrusão das formulações de PHBV1 com aditivos apresentou menores temperaturas do que o perfil de temperatura do

PHBV1. As formulações com o agente nucleante Nitreto de Boro (N1) proporcionaram um processamento ligeiramente melhor do que o copolímero puro. As misturas compostas com plastificante ATBC (P1) e nucleante Licowax (N2), ou seja, P1N2 e P1N2e demandaram maior tempo para cristalização necessitando de um percurso mais extenso no banho de resfriamento antes da peletização. Já as misturas P2N2 e P2N2e, também com Licowax, porém com o plastificante P-902 mostraram-se mais estáveis no processamento que as demais formulações e cristalizaram rapidamente.

Além de apresentar melhor processabilidade, as formulações preparadas com o plastificante P-902 apresentaram menor escurecimento quando comparadas com as formulações contendo ATBC e com o PHBV puro, tanto após o processamento na extrusora como na injetora, possível de observar nas Figuras 4.6 e 4.7.

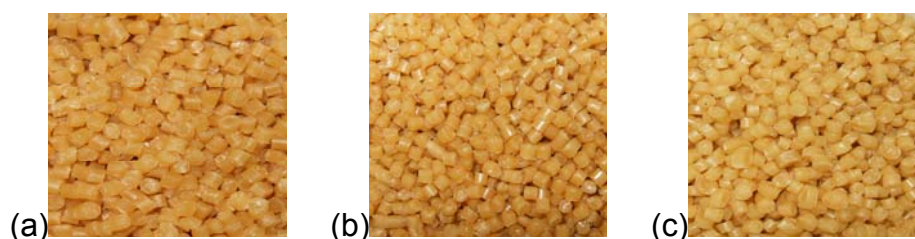


Figura 4.6 Formulações após extrusão: PHBV1(a), P1N1 (b) e P2N1 (c).

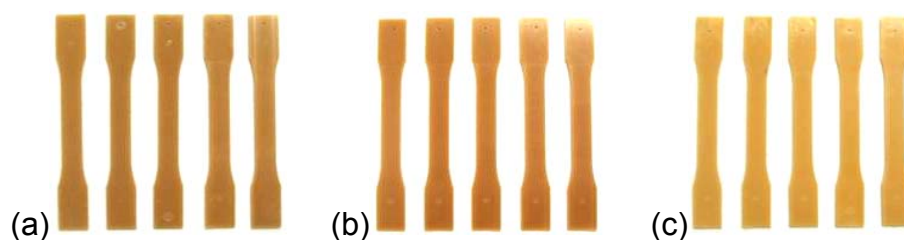


Figura 4.7 Formulações após injeção: PHBV1(a), P1N2 (b) e P2N2(c).

A extrusão das formulações desta etapa apresentou melhores características do que as apresentadas pelas amostras nas quais os aditivos foram incorporados isoladamente (item 4.1): menores perfis de temperatura, rotação média da rosca e torque médio com valores intermediários entre as formulações somente com plastificante e somente com nucleante. Além disso,

obteve-se para as formulações com aditivação conjunta menor temperatura do fundido, atributo desejável no combate à degradação térmica deste copolímero.

O perfil de temperatura e os parâmetros de injeção foram os mesmos utilizados na injeção das formulações da Etapa 1. Entretanto, as pressões médias de injeção e empacotamento foram menores indicando uma estabilidade do fundido, permitindo um preenchimento do molde adequado e sem rebarbas.

4.2.2 Análise Térmica via DSC (Calorimetria exploratória diferencial)

A partir das curvas DSC no resfriamento e no segundo aquecimento foram identificadas as transições térmicas das composições. As temperaturas de fusão, transição vítrea, entalpia de fusão e cristalinidade estão dispostas na Tabela 4.12.

A redução das temperaturas de fusão cristalina e transição vítrea apresentadas para as formulações aditivadas em comparação ao copolímero puro mostram o efeito lubrificante dos plastificantes. Como essas temperaturas de transição se referem a vencer forças secundárias e dar mobilidade às cadeias poliméricas, a adição de plastificantes afasta as cadeias umas das outras, reduzindo as forças de atração intermoleculares secundárias [54].

Tabela 4.12 Propriedades térmicas obtidas no resfriamento e no segundo aquecimento em DSC das formulações da Etapa 2.

Formulação	T_g (°C)	T_m (°C)	T_{mc}¹ (°C)	T_{cc}² (°C)	ΔH_m³ (J/g)	Grau de Cristalinidade (%)
PHBV1	3,6	173	-	59	82,3	56,4
P1N1e	-	168	79	-	72,4	49,6
P1N1	-	168	78	-	74,7	51,1
P1N2e	-3,9	167	47	43	76,9	52,6
P1N2	-3,9	167	46	42	75,2	51,5
P2N1e	-	163	80	-	76,9	52,6
P2N1	-	164	77	-	71,3	48,9
P2N2e	-6,1	170	53	36	77,9	53,4
P2N2	-6,0	170	47	36	78,5	53,7

1- Temperatura de cristalização a partir do fundido; 2- Temperatura de cristalização a frio; 3- Entalpia de fusão considerando exclusivamente a massa do copolímero.

Observando os valores de grau de cristalinidade, todos inferiores ao PHBV1, nota-se que a presença de um agente nucleante na mistura não causou aumento na cristalinidade, sugerindo uma diminuição no tamanho dos esferulitos.

Não foi possível visualizar as T_g das formulações com nucleante nitreto de boro (N1) devido sua total cristalização ocorrer durante o resfriamento entre 77 e 80°C, evidenciando a ação do aditivo de aumentar a velocidade de nucleação. O mesmo comportamento não foi obtido para as misturas com N2 (Licowax), que apresentou um pequeno pico de cristalização no resfriamento e outro no reaquecimento, sendo estes em menor temperatura do que o PHBV1.

Estes mesmos efeitos foram observados anteriormente na etapa de aditivação isolada.

4.2.3 Índice de Fluidez

O ensaio de índice de fluidez foi realizado sob temperatura de 180°C, considerando os testes realizados na Etapa 1, descritos no item 4.1.3. As formulações com plastificante P1, ou seja, contendo ATBC foram ensaiadas repetidas vezes com a intenção da redução do desvio-padrão. Os resultados de índice de fluidez para as formulações com diferentes sistemas de aditivos estão apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 Resultados de Índice de Fluidez para amostras da Etapa 2.

Formulação	MFI (g/10min)*
PHBV1	6 ± 1,5
P1N1e	34 ± 13
P1N1	29 ± 6
P1N2e	31 ± 8,5
P1N2	24 ± 7
P2N1e	11 ± 2,5
P2N1	10 ± 2,5
P2N2e	10 ± 2,5
P2N2	9 ± 1,5

* Temperatura: 180°C.

Notam-se maiores índices de fluidez para as formulações com ATBC, bem como maior dispersão de valores (mesmo com as variadas repetições do ensaio), demonstrando o comportamento do fundido inconstante do copolímero

PHBV1 plastificado com ATBC, já observado anteriormente durante o processamento de extrusão. Os resultados podem ser visualizados graficamente na Figura 4.8.

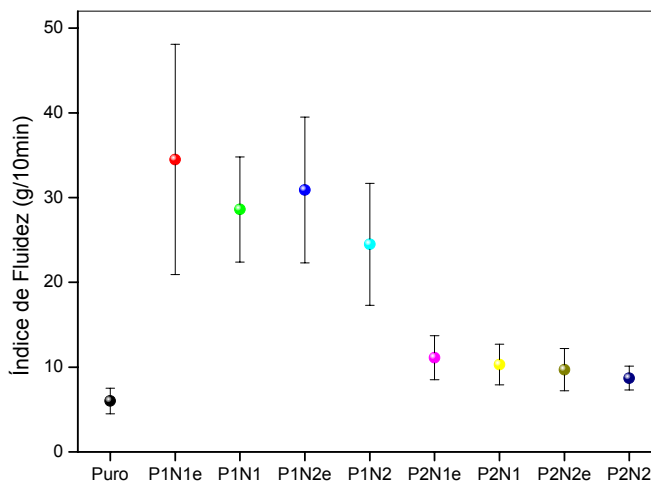


Figura 4.8 Resultado de índice de fluidez das formulações da Etapa 2.

Fica claro pelo erro atribuído para cada formulação a instabilidade do fundido nas formulações plastificadas com ATBC. Os testes foram realizados em diferentes dias, com escolha aleatória das formulações a serem refeitas. Num mesmo ensaio a variação dos índices de fluidez foi muito grande, e isso ocorreu para todas as repetições resultando em uma grande faixa de erro.

- Efeitos dos aditivos no planejamento fatorial 2³

Substituiu-se na matriz de planejamento (Tabela 4.11), os valores médios obtidos no ensaio de índice de fluidez e o cálculo dos efeitos das variáveis em estudo foram realizados de acordo com as Equações A.1, A.2 e A.3 descritas no Anexo A, deste trabalho. A matriz de planejamento e os efeitos deste fatorial estão nas Tabelas 4.14 e 4.15.

Tabela 4.14 Matriz de planejamento com resultados de índice de fluidez.

Teste	P	N	E	PN	PE	NE	PNE	Média
P1N1e	-34,5	-34,5	-34,5	34,5	34,5	34,5	-34,5	34,5
P1N1	-28,6	-28,6	28,6	28,6	-28,6	-28,6	28,6	28,6
P1N2e	-30,9	30,9	-30,9	-30,9	30,9	-30,9	30,9	30,9
P1N2	-24,5	24,5	24,5	-24,5	-24,5	24,5	-24,5	24,5
P2N1e	11,1	-11,1	-11,1	-11,1	-11,1	11,1	11,1	11,1
P2N1	10,3	-10,3	10,3	-10,3	10,3	-10,3	-10,3	10,3
P2N2e	9,7	9,7	-9,7	9,7	-9,7	-9,7	-9,7	9,7
P2N2	8,7	8,7	8,7	8,7	8,7	8,7	8,7	8,7
Efeito	(19,66)	(2,64)	(3,52)	1,17	2,64	(0,17)	0,03	

Tabela 4.15 Efeitos dos aditivos no fatorial de índice de fluidez.

	P	=	-19,66
Efeito Principal	N	=	-2,64
	E	=	-3,52
	PN	=	1,17
Efeito Secundário	PE	=	2,64
	NE	=	-0,17
Efeito Terciário	PNE	=	0,03

A interpretação deste fatorial baseou-se apenas nos valores dos efeitos, ignorando o erro a estes associados, pois devido aos diferentes números de repetições para cada formulação não foi possível calcular o desvio-padrão dos efeitos deste ensaio.

No fatorial em estudo quanto maior o efeito principal, maior influência desta variável no aumento da propriedade testada. Como o PHB já possui uma

baixa viscosidade, um aumento expressivo no seu índice de fluidez não é desejável.

De acordo com a Tabela 4.15, o valor apresentado pelo efeito do plastificante foi de -19,66. Este valor indica que o plastificante ATBC, ao qual foi atribuído o valor negativo (-1), causa um efeito no aumento do índice de fluidez de aproximadamente 20% superior ao plastificante P-902.

Com relação ao efeito do nucleante, o valor -2,64 indica que o nucleante BN, ao qual foi atribuído o valor negativo (-1), causa um efeito no aumento do índice de fluidez 2,64% maior que o agente nucleante Licowax.

A adição de um estabilizante térmico ao PHBV1 teve como principal objetivo a diminuição da sua degradação térmica durante o processamento. Assim sendo, esperava-se uma redução no MFI devido à ação do estabilizante térmico nas formulações. Por meio da avaliação do efeito principal do estabilizante no fatorial, percebe-se que a incorporação deste aditivo provocou o efeito contrário, ou seja, aumentou o índice de fluidez em 3,5% com relação às formulações sem o aditivo. Portanto, a presença deste estabilizante térmico nas formulações mostra-se ineficiente e desnecessária.

O resultado positivo do efeito de interação entre plastificante e nucleante é justificado pela interação entre o plastificante ATBC, P1(-1) e o nucleante nitreto de boro, N1 (-1) no aumento do índice de fluidez em 1,17%.

O efeito secundário entre estabilizante e plastificante, PE = 2,64% mostra a ocorrência de uma interação entre o P1(-1) e o estabilizante (-1), no aumento do índice de fluidez. Assim, verifica-se uma redução do índice de fluidez em 2,64% nas formulações sem o estabilizante térmico, reforçando evidências de que o uso do estabilizante térmico é ineficaz.

4.2.4 Ensaios Mecânicos

4.2.4.1 Resistência à Tração

O comportamento dos sistemas poliméricos da Etapa 2 frente ao ensaio mecânico de tração está representado nas curvas de Tensão-deformação nas Figuras 4.9 e 4.10. As representações gráficas estão separadas por formulações com plastificante P1 e P2, respectivamente.

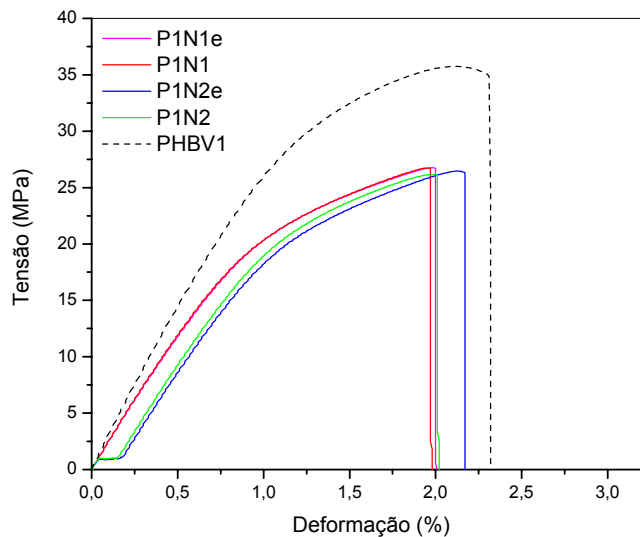


Figura 4.9 Curvas de tensão-deformação das formulações com ATBC (P1).

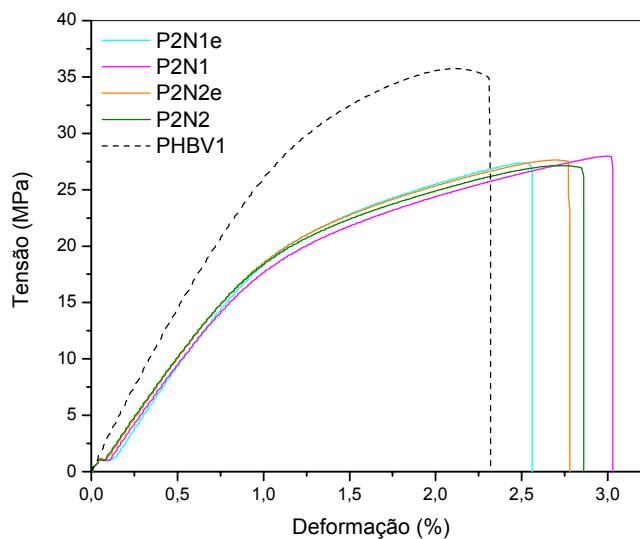


Figura 4.10 Curvas de tensão-deformação das formulações com P-902 (P2).

A Figura 4.9, mostra as formulações aditivadas com menor tensão na ruptura, assim como uma redução na rigidez comparada ao PHBV1, efeito esperado devido à plastificação. Entretanto, a ação conjunta entre o

plastificante, nucleante e estabilizante proporcionou menor deformação na ruptura que o copolímero puro.

A Figura 4.10 evidencia a maior eficiência do plastificante P-902 (P2) na formulação do que o ATBC (P1) com relação à diminuição da rigidez e principalmente quanto à deformação na ruptura.

As observações realizadas por meio das representações gráficas podem ser comprovadas com os resultados apresentados na Tabela 4.16.

Tabela 4.16 Resultados do ensaio de tração para as formulações da Etapa 2.

Formulação	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (GPa)
PHBV1	36,0 ± 0,3	2,3 ± 0,0	2,90 ± 0,05
P1N1e	26,9 ± 0,2	2,0 ± 0,0	2,41 ± 0,01
P1N1	26,7 ± 0,4	2,0 ± 0,1	2,44 ± 0,09
P1N2e	26,2 ± 0,3	2,1 ± 0,1	2,19 ± 0,02
P1N2	26,2 ± 0,4	2,0 ± 0,1	2,22 ± 0,04
P2N1e	27,3 ± 0,4	2,6 ± 0,1	1,97 ± 0,04
P2N1	27,2 ± 1,9	2,9 ± 0,5	2,01 ± 0,04
P2N2e	27,6 ± 0,1	2,8 ± 0,1	2,09 ± 0,03
P2N2	27,3 ± 0,4	2,9 ± 0,1	2,13 ± 0,02

As deformações na ruptura das formulações com ATBC não foram apenas inferiores às formulações com P-902, como também apresentaram menor deformação que o PHBV1. Na Etapa 1, o plastificante ATBC adicionado ao PHBV1 mantinha a mesma deformação que o copolímero puro. É possível que ação conjunta com o agente nucleante não seja positiva com relação ao aumento da ductilidade da mistura.

A Figura 4.11 compara graficamente os valores de módulo elástico para o PHBV1 e as formulações aditivadas, caracterizando a redução da rigidez das amostras com aditivos.

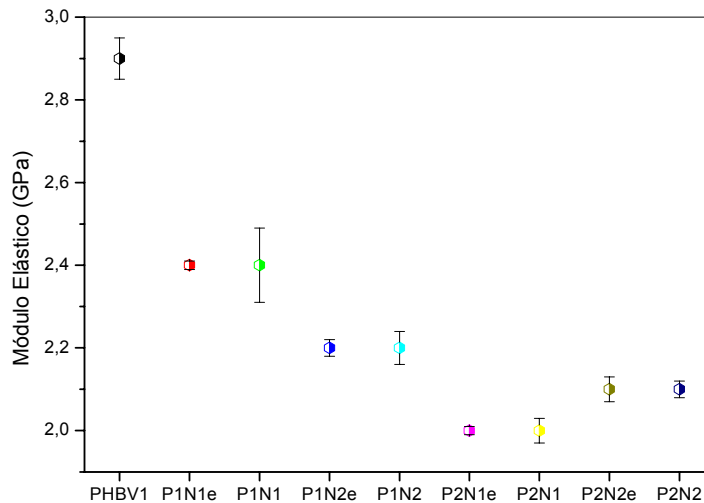


Figura 4.11 Representação gráfica dos valores de módulo elástico para as formulações da Etapa 2.

- Efeitos dos aditivos no planejamento fatorial 2³

O efeito dos aditivos sobre a deformação na ruptura dos sistemas desta etapa está exposto na Tabela 4.17.

Tabela 4.17 Efeito dos aditivos no fatorial de deformação na ruptura.

	P	=	0,75 ± 0,01
Efeito Principal	N	=	0,08 ± 0,01
	E	=	0,05 ± 0,01
	PN	=	0,02 ± 0,01
Efeito Secundário	PE	=	0,02 ± 0,01
	NE	=	- 0,07 ± 0,01
Efeito Terciário	PNE	=	- 0,03 ± 0,01

A Tabela 4.17 mostra que a ação dos aditivos, tanto no efeito principal quanto nos de interação é insignificante. Ainda assim, é possível notar que o plastificante P-902, P2 (+1) apresenta o maior efeito sobre a deformação na ruptura próximo de 1%, facilmente observado comparando-se as Figuras 4.8 e 4.9. Respostas semelhantes foram encontradas na avaliação dos efeitos desses aditivos com relação às demais propriedades mecânicas de tração. O efeito no módulo elástico está apresentado na Tabela 4.18.

Tabela 4.18 Efeitos dos aditivos no fatorial de módulo elástico.

Efeito Principal	P	=	-0,27 ± 0,01
	N	=	-0,04 ± 0,01
	E	=	0,03 ± 0,01
Efeito Secundário	PN	=	0,17 ± 0,01
	PE	=	0,02 ± 0,01
	NE	=	0,01 ± 0,01
Efeito Terciário	PNE	=	0,00 ± 0,01

Na Tabela 4.18 notam-se efeitos pouco significativos, sendo o maior efeito apresentado pelo plastificante ATBC (-1) indicando maiores valores de módulo elástico para as formulações contendo este plastificante.

Os resultados no ensaio de tração não foram muito significativos com relação aos efeitos dos aditivos na matriz de planejamento. Entretanto, todas as formulações apresentaram mudança nas propriedades (menor tensão e menor módulo elástico) comparadas com o PHBV1. O agente nucleante Licowax apresentou uma ligeira vantagem sob o efeito do aditivo BN nessas propriedades. Com relação à deformação na ruptura, as formulações com ATBC apresentaram pior desempenho, exibindo valores menores que o copolímero puro. Dessa maneira, quanto às propriedades mecânicas de tração o plastificante P-902 mostrou-se mais efetivo.

4.2.4.2 Resistência ao Impacto Izod, com entalhe

O aumento na resistência ao impacto do PHBV é um dos principais objetivos da aditivação deste copolímero.

Para cada formulação foram testados corpos de prova entalhados conforme a norma ASTM D-256. As médias desses resultados estão apresentadas na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 Resultados de resistência ao impacto Izod, com entalhe (Etapa 2).

Formulação	Resistência ao Impacto Izod, com entalhe (J/m)
PHBV1	16,1 ± 0,8
P1N1e	15,3 ± 1,3
P1N1	15,0 ± 0,7
P1N2e	16,4 ± 1,4
P1N2	14,7 ± 2,3
P2N1e	17,5 ± 0,0
P2N1	18,4 ± 1,1
P2N2e	20,9 ± 2,5
P2N2	22,5 ± 3,3

Os resultados apresentados corroboram com os resultados do ensaio de tração em que o melhor desempenho foi apresentado pelas formulações contendo o plastificante P2 (P-902). As resistências ao impacto das formulações com ATBC foram similares a do copolímero puro e inferiores às resistências apresentadas pelas formulações com o plastificante P-902.

- Efeitos dos aditivos no planejamento fatorial 2³

Os cálculos dos efeitos dos aditivos na resistência ao impacto Izod foram realizados e estão expostos na Tabela 4.20.

Tabela 4.20 Efeitos dos aditivos no fatorial de resistência ao impacto.

Efeito Principal	P	=	4,49 ± 0,17
	N	=	2,07 ± 0,17
	E	=	0,12 ± 0,17
Efeito Secundário	PN	=	1,68 ± 0,17
	PE	=	1,13 ± 0,17
	NE	=	-0,20 ± 0,17
Efeito Terciário	PNE	=	0,51 ± 0,17

Interpretando a Tabela 4.20, tem-se que o principal aditivo responsável pelo aumento da resistência ao impacto corresponde ao efeito isolado do plastificante P-902 (+1), que aumenta em 4,5% a resistência em comparação ao plastificante ATBC.

O efeito do nucleante aponta a adição do nucleante Licowax (+1) com resistências ao impacto 2% maiores que os resultados obtidos para as formulações com nitreto de boro (N2).

Observando a Figura 4.12, nos resultados das formulações contendo o plastificante P-902 (P2), as amostras com nucleante Licowax (N2) obtiveram maiores valores, assim como as formulações sem estabilizante térmico.

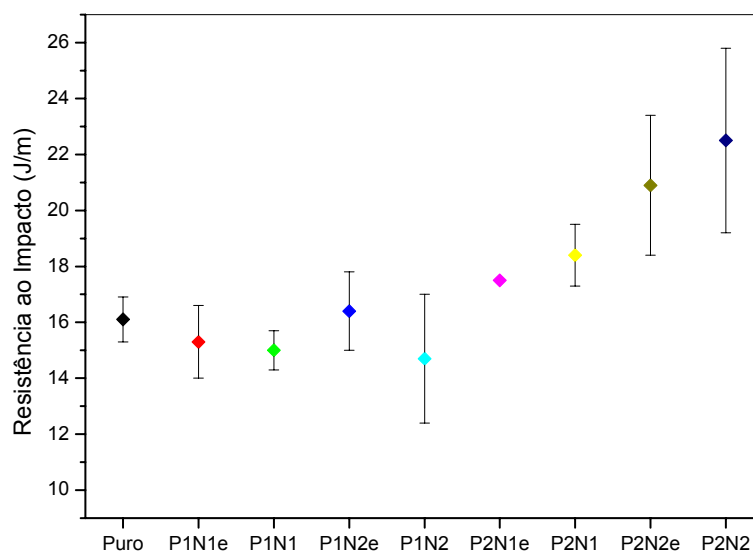


Figura 4.12 Representação gráfica dos resultados de resistência ao impacto Izod das formulações da Etapa 2.

A interação entre plastificante/nucleante, $PN = 1,68$, sugere que a interação plastificante P-902 e nucleante Licowax, $(+1)(+1)$, é mais eficiente que o plastificante P-902 e nucleante BN $(+1)(-1)$, ou o plastificante ATBC e nucleante Licowax $(-1)(+1)$.

O efeito secundário entre plastificante/estabilizante, $PE = 1,13\%$, demonstra que nas formulações com o plastificante ATBC, P1 (-1) a presença do estabilizante (-1) faz aumentar a resistência ao impacto, ao passo que nas formulações com o plastificante P-902, P2 (+1) esse aumento se dá sem o estabilizante térmico (+1).

4.2.5 Avaliação geral dos resultados

Finalizados os testes para avaliação de sistemas contendo plastificante, nucleante e estabilizante térmico, observou-se basicamente que o uso do estabilizante térmico Irganox L115 não reduziu a degradação térmica, nem tão pouco teve efeito sob as propriedades mecânicas, sendo totalmente

dispensável. A Tabela 4.21, apresenta comparações entre os resultados obtidos para o copolímero puro e as formulações aditivadas com plastificante e nucleante.

Tabela 4.21 Comparação das propriedades do PHBV1 com formulações contendo plastificante e nucleante.

Propriedade	PHBV1	P1N1	P1N2	P2N1	P2N2
Índice de fluidez	6 g/10min	↑↑	↑↑	↑	↑
Resistência ao impacto	16 J/m	↓	↓	↑	↑
Tensão na ruptura	36 MPa	↓	↓	↓	↓
Elongação	2,3%	↓	↓	↑	↑
Módulo elástico	2,9 GPa	↓	↓	↓	↓
Estabilidade no processamento		↑	↓	↑	↑
Descoloração (escurecimento)		↓	↓	↓	↓

Segundo a Tabela 4.21, o plastificante P-902 (P2) proporcionou melhores resultados comparados ao ATBC (P1). Um gráfico de radar para efeito comparativo com as duas formulações contendo o plastificante P-902 em comparação com o PHBV1 é apresentado na Figura 4.13.

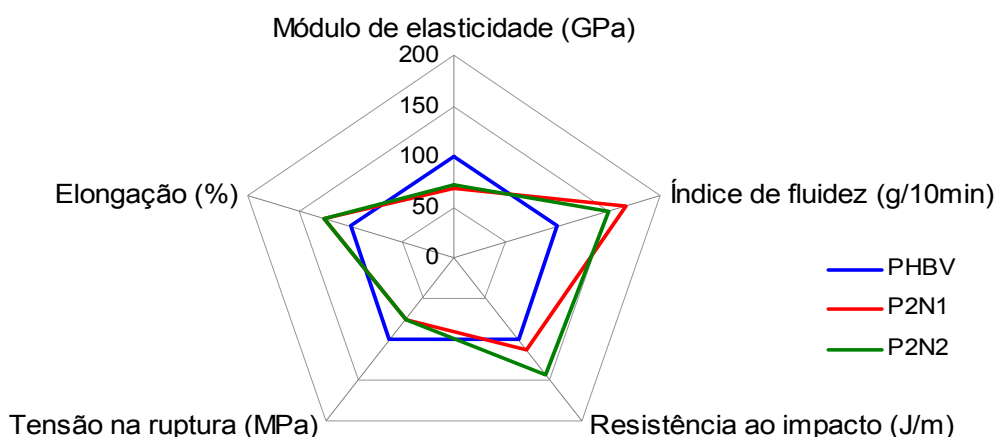


Figura 4.13 Comparação entre PHBV1, P2N1 e P2N2.

Percebe-se através da Figura 4.13, que ambos nucleantes N1 e N2 (BN e Licowax) adicionados com o plastificante P-902 ao PHBV1 apresentam desempenho semelhantes entre si, mas superior ao PHBV puro. Porém, a formulação contendo o nucleante Licowax (N2) destacou-se com maior resistência ao impacto e menor índice de fluidez. Sendo assim, os aditivos selecionados para realização da otimização na etapa seguinte foram o plastificante P-902 e o agente nucleante Licowax.

4.3 Etapa 3: Otimização da formulação

Com base nos resultados apresentados nas etapas anteriores, a terceira etapa foi desenvolvida com objetivo de otimizar a formulação contendo o seguinte conjunto de aditivos: o plastificante P-902 e o agente nucleante Licowax. Para tanto, utilizou-se nesta etapa o copolímero PHBV2, ao qual foram adicionados diferentes teores em massa do plastificante e do nucleante, conforme está detalhado na Tabela 4.22.

Tabela 4.22 Formulações com diferentes teores de aditivos.

Código	Plastificante (%)	Nucleante (%)
5P01N	5	0,1
5P03N	5	0,3
5P05N	5	0,5
7P01N	7	0,1
7P03N	7	0,3
7P05N	7	0,5
10P01N	10	0,1
10P03N	10	0,3
10P05N	10	0,5

4.3.1 Processamento

Durante a extrusão, o PHBV2 apresentou alta viscosidade do fundido e cristalização lenta do extrudado, essas características resultaram em maior dificuldade de peletização. As formulações aditivadas foram mais facilmente processadas do que o PHBV2, pois a ação conjunta entre o plastificante e o nucleante nas formulações, como já visto na etapa anterior, implica em uma extrusão mais estável. Notou-se que quanto maior o conteúdo de agente nucleante nas formulações, mais rapidamente o filamento extrudado enrijecia, demonstrando boa estabilidade durante a extrusão.

O perfil de temperatura foi semelhante para o copolímero puro e para as formulações aditivadas, entretanto observou-se menor escurecimento nos compostos com aditivos (Figura 4.14) sugerindo uma menor degradação térmica.

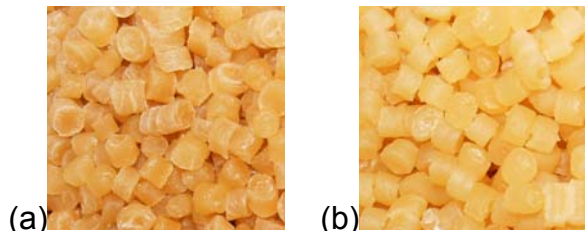


Figura 4.14 Formulações após extrusão: PHBV2 puro(a) e PHBV2 aditivado(b).

Na moldagem por injeção, onde as mesmas condições foram utilizadas no processamento de todas as formulações, observou-se que quanto maior o percentual de nucleante na formulação, maior pressão de injeção era necessária. As formulações com 0,5% do nucleante, por cristalizarem mais rapidamente que as demais, apresentaram não homogeneidade no preenchimento das cavidades do molde com falhas constantes nos corpos de prova injetados.

4.3.2 Ensaios Mecânicos

4.3.2.1 Resistência à Tração

As curvas tensão-deformação das formulações aditivadas desta etapa em comparação com o copolímero PHBV2 puro estão apresentadas nas Figuras 4.15, 4.16 e 4.17.

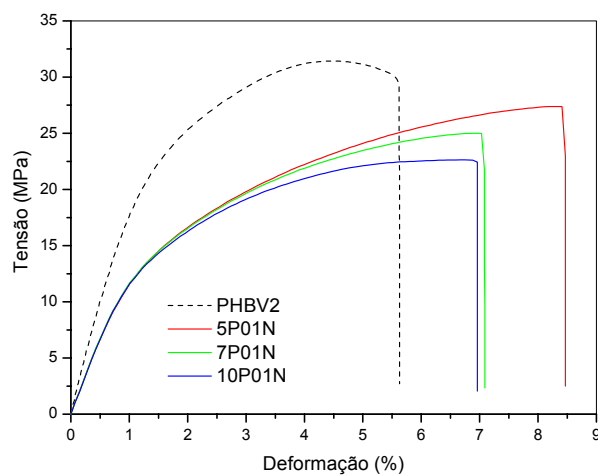


Figura 4.15 Curvas tensão-deformação com variação do teor de plastificante e teor de nucleante igual a 0,1%.

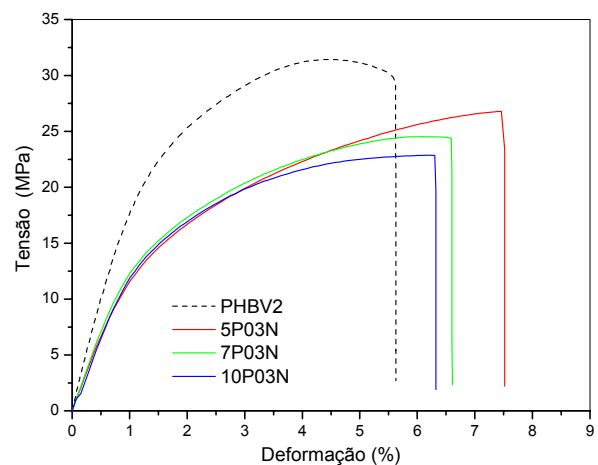


Figura 4.16 Curvas tensão-deformação com variação do teor de plastificante e teor de nucleante igual a 0,3%.

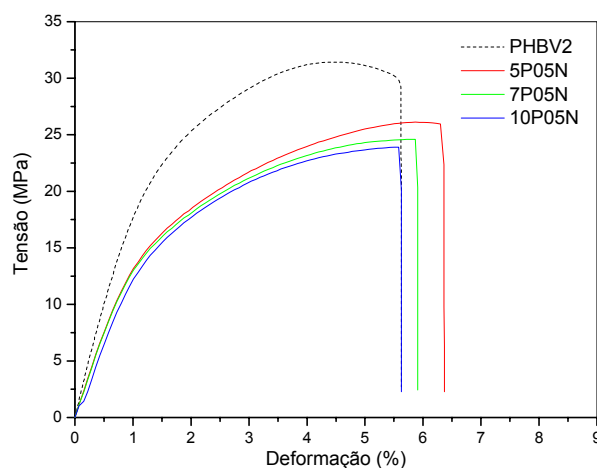


Figura 4.17 Curvas tensão-deformação com variação do teor de plastificante e teor de nucleante igual a 0,5%.

Todas as formulações aditivadas apresentaram menor tensão na ruptura, menor módulo elástico e maior deformação do que a formulação com 100% de PHBV2 indicando a ação efetiva do plastificante na redução da rigidez e fragilidade do copolímero. Estes valores estão apresentados na Tabela 4.23.

Tabela 4.23 Resultados do ensaio de tração para as formulações da Etapa 3.

Formulação	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (GPa)
PHBV2	31,7 ± 0,5	4,6 ± 0,4	2,0 ± 0,04
5P01N	27,3 ± 0,1	8,5 ± 0,4	1,3 ± 0,01
5P03N	25,7 ± 1,8	6,6 ± 1,9	1,4 ± 0,05
5P05N	25,8 ± 0,4	6,0 ± 0,3	1,5 ± 0,04
7P01N	24,9 ± 0,1	7,1 ± 0,4	1,3 ± 0,03
7P03N	24,3 ± 0,2	6,3 ± 0,3	1,4 ± 0,02
7P05N	24,4 ± 0,2	5,9 ± 0,5	1,5 ± 0,08
10P01N	22,6 ± 0,2	6,6 ± 0,3	1,3 ± 0,04
10P03N	23,0 ± 0,2	6,3 ± 0,2	1,3 ± 0,04
10P05N	24,0 ± 10,1	5,8 ± 0,4	1,3 ± 0,03

Comparando os resultados das formulações aditivadas, nota-se que mantendo a concentração de plastificante constante, o aumento no teor de nucleante acarreta em uma redução dos valores das propriedades mecânicas de tração. E ainda, o aumento nos teores do plastificante e nucleante ocasionam um menor aumento no alongamento das amostras, apresentada na Figura 4.18.

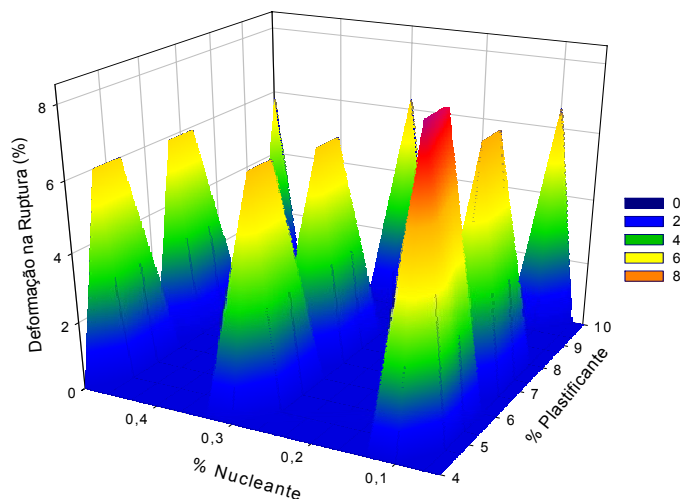


Figura 4.18 Deformação na ruptura em função de diferentes teores de plastificante e nucleante.

De acordo com os resultados, as formulações aditivadas obtiveram melhores resultados que a formulação com copolímero puro. A incorporação de maior quantidade de aditivo, seja plastificante e/ou nucleante, forneceu em um menor aumento das propriedades mecânicas. Verifica-se que a formulação com o mínimo de nucleante e o mínimo de plastificante, 5P01N, apresentou melhores propriedades mecânicas de tração caracterizadas pela redução da rigidez do PHBV juntamente com a maior resistência à tração entre as formulações aditivadas.

4.3.2.2 Resistência ao Impacto Izod, com entalhe

O PHBV2 puro e aditivado com diversos teores de plastificante e nucleante submetidos ao ensaio de impacto apresentaram os resultados médios apresentados na Tabela 4.24.

Tabela 4.24 Resultados de resistência ao impacto Izod, com entalhe (Etapa 3).

Formulação	Resistência ao Impacto, com entalhe (J/m)
PHBV2	25,6 ± 0,7
5P01N	61,3 ± 2,1
5P03N	56,3 ± 3,1
5P05N	51,7 ± 2,7
7P01N	56,5 ± 2,0
7P03N	45,8 ± 1,3
7P05N	36,5 ± 1,7
10P01N	42,3 ± 0,9
10P03N	36,0 ± 3,5
10P05N	32,3 ± 1,8

A formulação com o copolímero puro apresentou a menor resistência ao impacto de todas as formulações testadas. Os resultados demonstram que a presença dos aditivos nas formulações pode elevar em até 60% a resistência ao impacto do PHBV2. Esta atuação pode ser facilmente visualizada na representação gráfica destes resultados, na Figura 4.19.

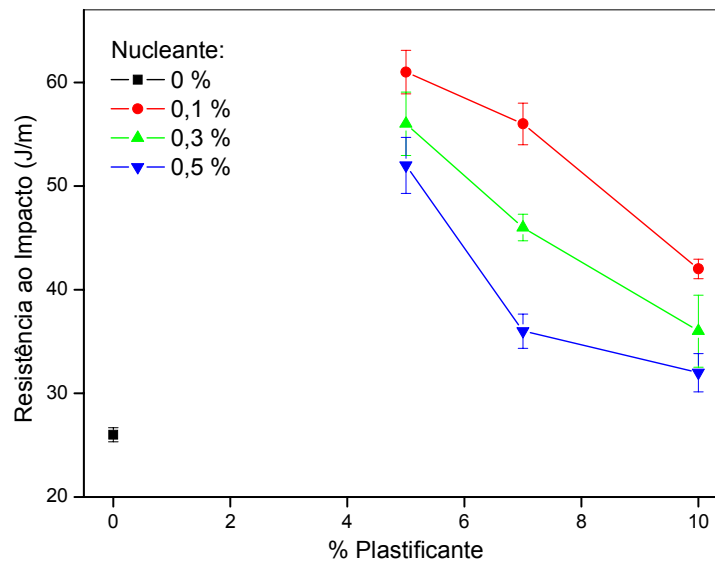


Figura 4.19 Resistência ao impacto das formulações da Etapa 3.

A Figura 4.20 compara os resultados médios de resistências ao impacto somente das formulações aditivadas.

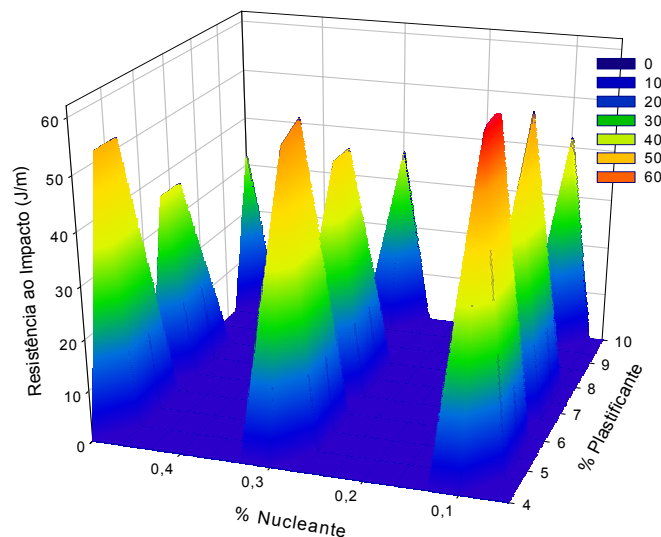


Figura 4.20 Resistência ao impacto em função de diferentes teores de plastificante e nucleante.

Observando a Figura 4.20 e os valores obtidos para as amostras aditivadas, nota-se que as resistências ao impacto não aumentam quando há um aumento no teor de plastificante e/ou agente nucleante. Quanto maiores as

concentrações de aditivos na formulação, menor a resistência apresentada por esta. Este mesmo desempenho foi observado anteriormente nas propriedades mecânicas de tração, onde a formulação 5P01N, com menor concentração de plastificante e nucleante, foi a mais eficiente.

4.3.3 Análise Térmica

4.3.3.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O PHBV2 puro e as demais formulações aditivadas foram submetidos à análise térmica de DSC com intuito de verificar as alterações nas temperaturas de transições ocasionadas pelos diferentes teores de aditivos testados. A curva de DSC do PHBV2 puro está apresentada na Figura 4.21. As curvas de todas as formulações em comparação com o copolímero puro, referentes ao segundo aquecimento, estão nas Figuras 4.22, 4.23 e 4.24.

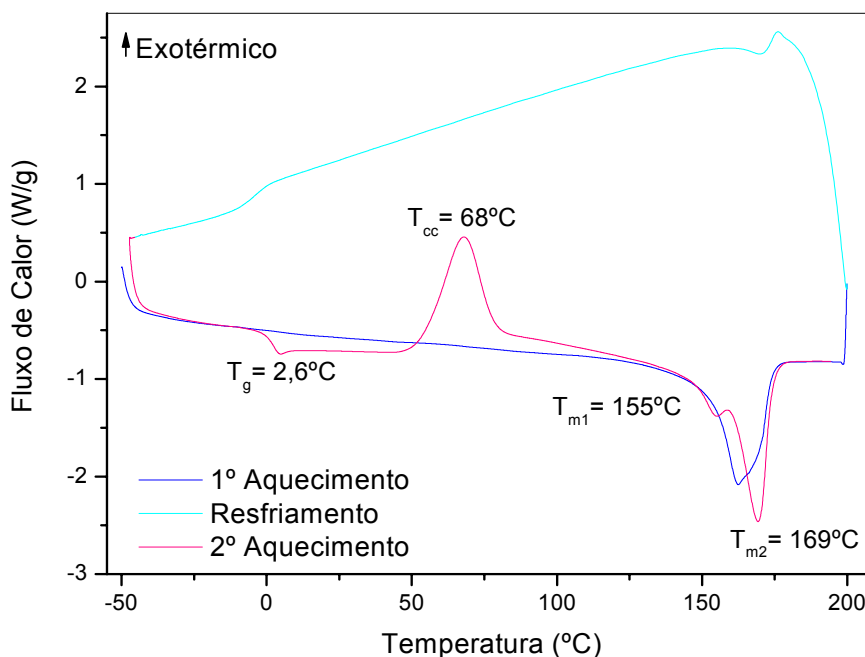


Figura 4.21 Curva DSC para o PHBV2.

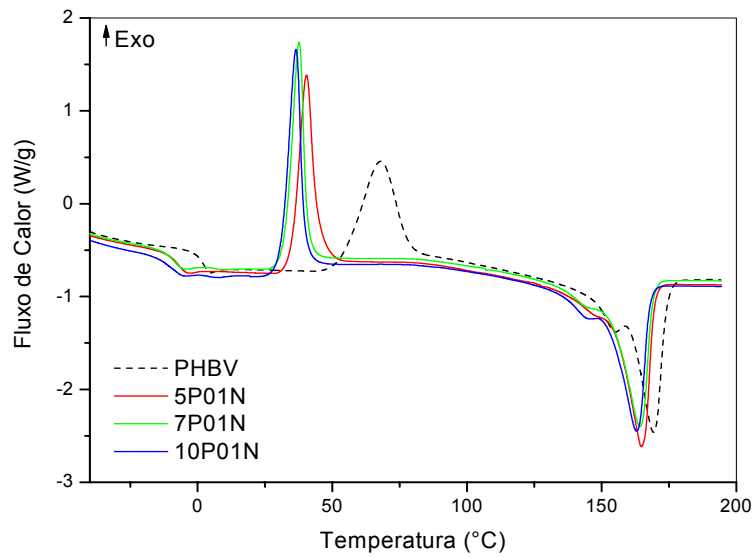


Figura 4.22 Curvas do segundo aquecimento em DSC com variação do teor de plastificante e teor de nucleante igual a 0,1%.

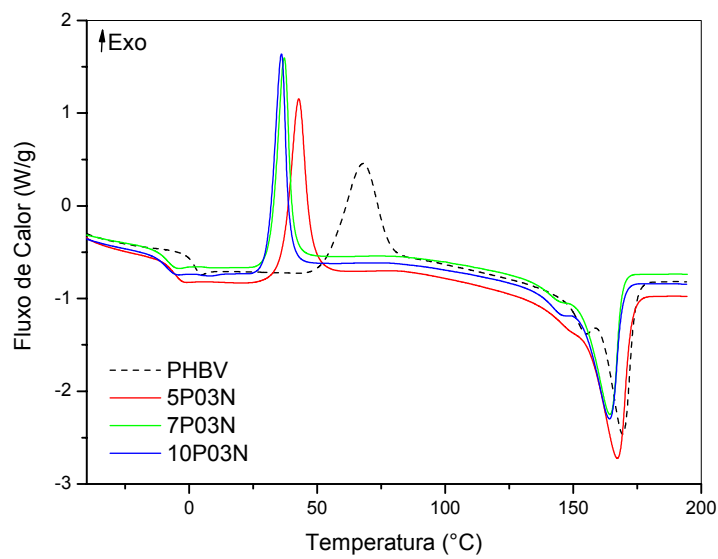


Figura 4.23 Curvas do segundo aquecimento em DSC com variação do teor de plastificante e teor de nucleante igual a 0,3%.

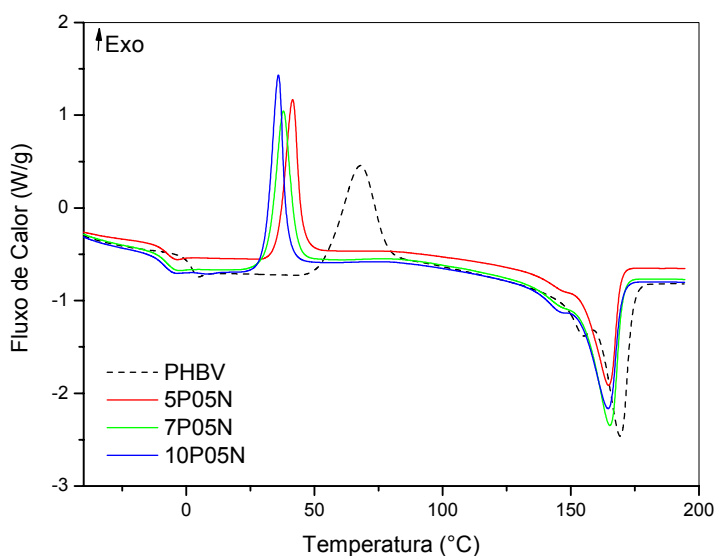


Figura 4.24 Curvas do segundo aquecimento em DSC com variação do teor de plastificante e teor de nucleante igual a 0,5%.

As Figuras 4.22, 4.23 e 4.24 mostram as formulações aditivadas destacando-se da pura com deslocamento das T_g , T_c e T_m , para menores temperaturas.

Nas formulações com 0,1% de nucleante, Figura 4.22, nota-se que com o aumento do teor de plastificante há uma redução gradual das temperaturas de fusão, cristalização e de transição vítrea.

Na Figura 4.23, composições com 0,3% de nucleante, o aumento de plastificante na composição de 5 para 7% proporcionou em uma maior redução nas temperaturas, entretanto o aumento de 7 para 10% demonstra uma similaridade das curvas, ou seja, a adição de mais plastificante não reduziu ainda mais as temperaturas. Esse comportamento sugere uma possível exsudação do plastificante.

As curvas na Figura 4.24 mostram que as formulações com plastificante e 0,5% de nucleante apresentam comportamento análogo as formulações com 0,3% de nucleante da Figura 4.23. A aditivação diminui as temperaturas com relação ao PHBV2, entretanto a adição de mais plastificante é proporcional a esta redução apenas até 7% de plastificante.

Os valores das propriedades térmicas obtidas por DSC, durante o segundo aquecimento, estão apresentados na Tabela 4.25.

Tabela 4.25 Propriedades térmicas obtidas por DSC.

Formulação	T_g (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	T_{cc} (°C)	Grau de Cristalinidade* (%)
PHBV2	2,6	155	169	68	46,3
5P01N	-7,8	152	165	40	38,1
5P03N	-6,4	154	167	43	36,8
5P05N	-8,4	153	165	42	39,3
7P01N	-9,3	150	164	38	44,7
7P03N	-9,1	150	164	37	35,8
7P05N	-8,6	152	165	38	37,3
10P01N	-10,1	150	163	37	37,1
10P03N	-8,9	150	164	36	37,6
10P05N	-8,6	151	165	36	36,1

* Cálculo do grau de cristalinidade considerando exclusivamente a massa do copolímero.

De acordo com os valores da Tabela 4.25, a T_g é reduzida com o aumento do teor de plastificante, e em geral o aumento da quantidade de nucleante na formulação restringe este efeito.

É possível observar nas curvas de DSC ilustradas acima e na Tabela 4.25 que todas as formulações desta etapa apresentaram duas temperaturas de fusão diferentemente dos resultados obtidos nas etapas anteriores com o PHBV1. Por se tratar de copolímeros diferentes, este comportamento indica que o PHBV2 contém maior teor de HV (hidroxivalerato). A primeira e menor temperatura caracterizada por um pequeno pico na curva de DSC, corresponde à fusão cristalina do poli(hidroxivalerato); enquanto a segunda temperatura corresponde a fusão do poli(hidroxibutirato).

As formulações aditivadas obtiveram menores temperaturas de fusão do que o PHBV2, entretanto o aumento do percentual de plastificante e nucleante não influenciaram significativamente nesta variação.

Observa-se uma redução expressiva na T_c das formulações aditivadas proporcional ao aumento no teor de plastificante. Esta redução pode vir a justificar a dificuldade encontrada durante o processamento de injeção das composições com altos teores de aditivos.

A presença dos aditivos nas formulações fez com que a cristalização do PHBV fosse dificultada reduzindo o grau de cristalinidade. O aumento no teor de nucleante não acarretou em maior cristalinidade, como pode ser visualizado na representação gráfica dos resultados das formulações aditivadas na Figura 4.25.

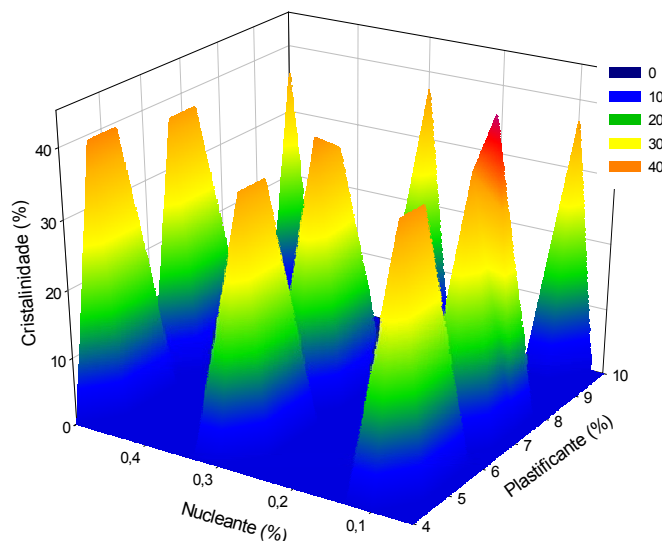


Figura 4.25 Grau de cristalinidade em função de diferentes teores de plastificante e nucleante.

4.3.3.2 Termogravimetria (TG)

Este ensaio foi realizado com o objetivo de verificar a eficácia da adição do plastificante P-902 ao PHBV2, com relação à estabilidade térmica. As seguintes formulações foram ensaiadas: PHBV2, 5P01N, 7P01N e 10P01N, suas curvas de termogravimetria estão na Figura 4.26.

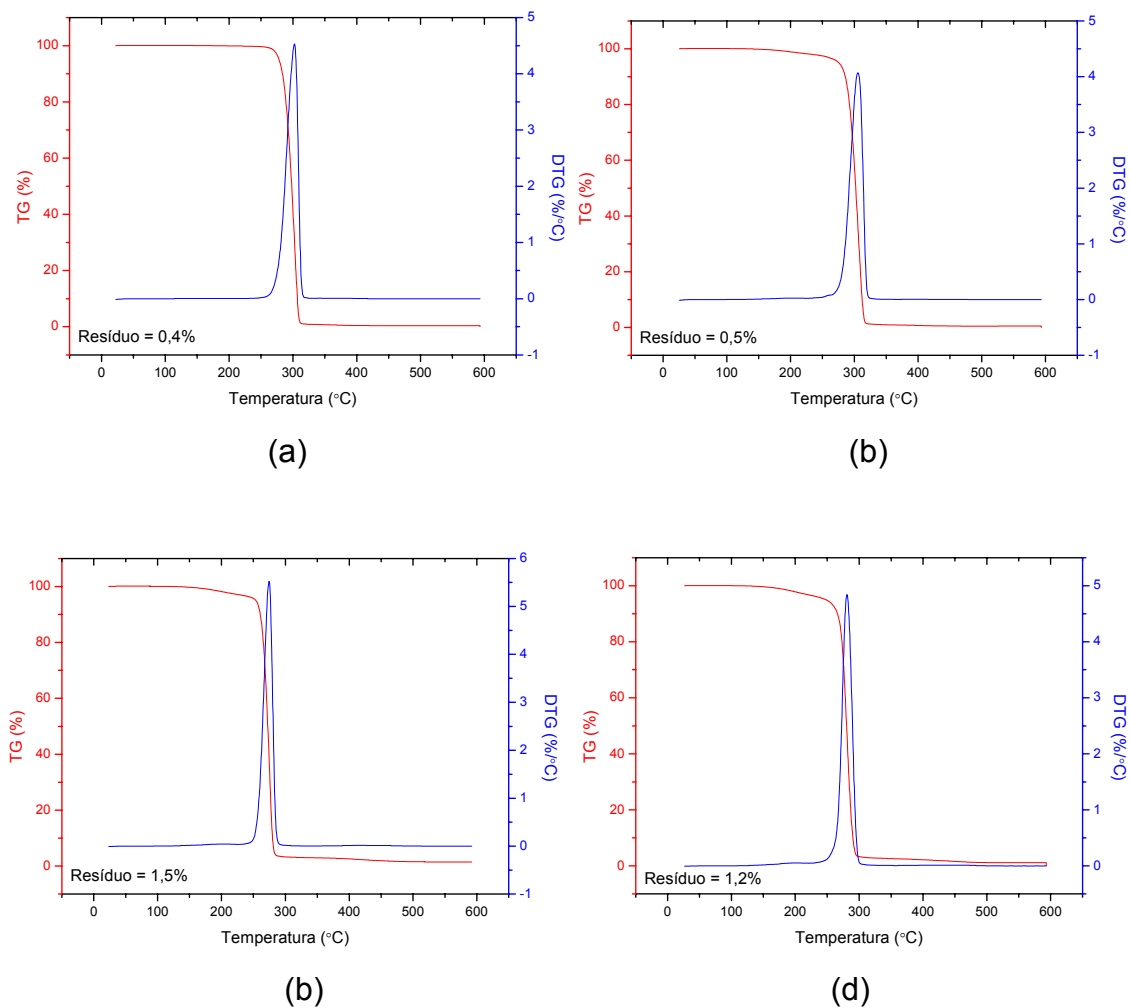


Figura 4.26 Curvas de termogravimetria obtidas para: (a) PHBV2, (b) 5P01N, (c) 7P01N, (d) 10P01N.

A Tabela 4.26 resume os eventos térmicos observados durante a termogravimetria das amostras, são estes: a temperatura de início de decomposição (T_i), a temperatura *onset* de início de decomposição (T_{onset}), a temperatura de pico de decomposição (T_d), o teor de material orgânico determinado como sendo a perda de massa entre 25°C e 600°C e o teor de resíduo estável a 600°C.

Tabela 4.26 Eventos térmicos observados durante a termogravimetria.

Formulação	T _i (°C)	T _{onset} (°C)	T _d (°C)	Material orgânico (%)	Resíduos (%)
PHBV2	263	284	303	99,6	0,4
5P01N	179	285	306	99,5	0,5
7P01N	164	261	275	98,5	1,5
10P01N	166	270	281	98,8	1,2

Na Figura 4.27 têm-se curvas comparativas de massa residual em função da temperatura para estes materiais.

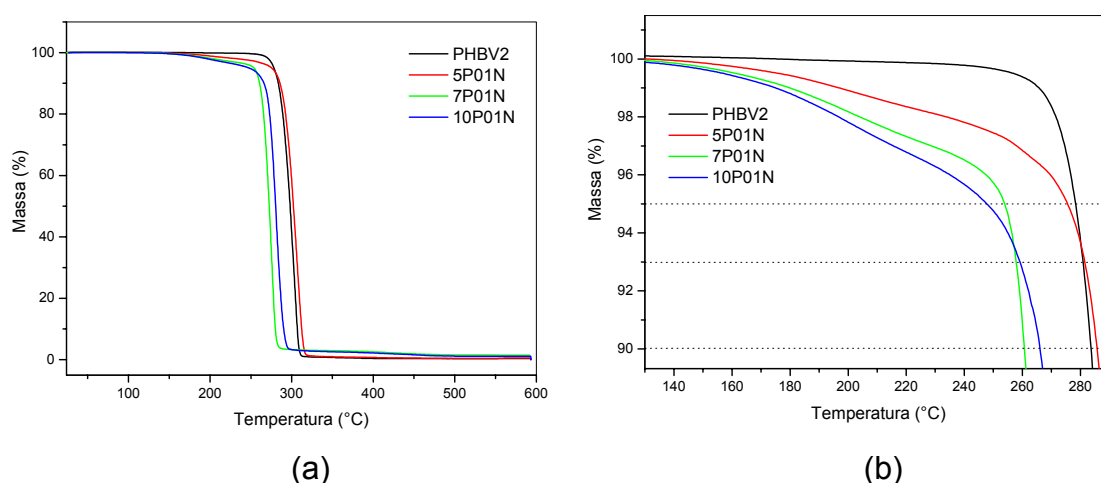


Figura 4.27 Curvas comparativas de termogravimetria da massa em função da temperatura: (a) Perda de massa entre 50°C e 600°C, (b) Perda de massa dos aditivos.

Observa-se na Figura 4.27 (a) para a amostra com copolímero puro, um padrão de perda de massa que ocorre em uma única etapa e em uma estreita faixa de temperatura, com início em 263°C e temperatura final de decomposição a aproximadamente 315°C. Comparando-se com a faixa de principal decomposição do PHB encontrada por Kunioka e Doi (de 220°C a 250°C), nota-se que embora a faixa de decomposição do PHBV também seja estreita, o copolímero possui maior estabilidade térmica caracterizada pelas maiores temperaturas apresentadas.

As formulações aditivadas apresentam uma pequena perda de massa correspondente a decomposição dos aditivos que ocorre antes da perda de massa contínua do PHBV. A formulação 5P01N apresenta uma perda de massa de 5%, de 179°C a aproximadamente 280°C, relativa a quantidade de plastificante na formulação. A formulação 7P01N perdeu o equivalente a 5% de aditivos, enquanto para a amostra 10P01N essa perda foi cerca de 7%. Essa redução na quantidade de aditivos em cada formulação indica a exsudação (ou migração para a superfície) do plastificante após o processamento. É provável que a aditivação do PHBV2 com o plastificante P-902 seja viável até 6% de aditivo, o que explicaria porque a incorporação de mais plastificante ao PHBV não melhorou as propriedades mecânicas das formulações.

A Figura 4.28 ilustra as curvas comparativas da derivada da massa em função da temperatura para estes materiais.

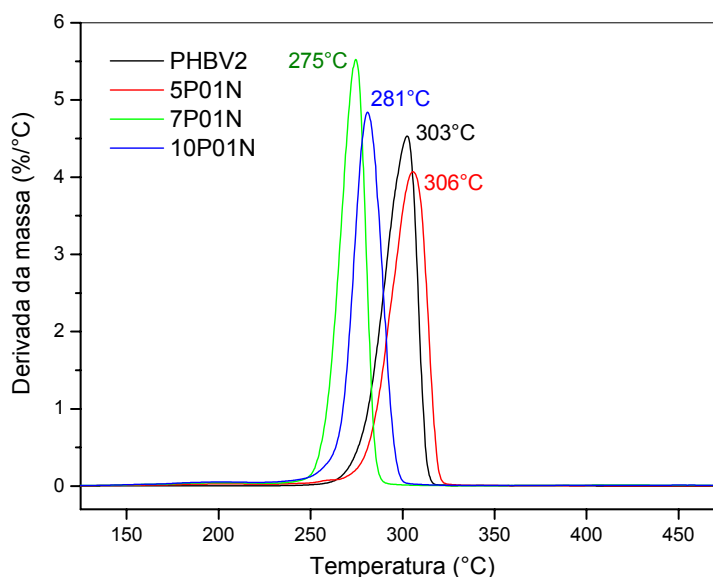


Figura 4.28 Curvas comparativas de termogravimetria da derivada da massa em função da temperatura.

Analisando as curvas da Figura 4.28, nota-se que a temperatura onde a taxa de decomposição é máxima variou para as formulações: o copolímero PHBV2 apresentou uma temperatura de pico de decomposição a 303°C; as formulações 7P01N e 10P01N mostraram-se menos estáveis, apresentando as

menores temperaturas, 275°C e 281°C, respectivamente. Observou-se que a mistura 5P01N é a formulação com maior estabilidade térmica, devido a maior taxa de decomposição ocorrer a 306°C. Esta constatação ratifica o resultado apresentado na Tabela 4.26, em que a perda de massa efetiva da amostra 5P01N tem início a uma temperatura de aproximadamente 30 graus acima às formulações 7P01N e 10P01N.

4.3.4 Microscopia ótica com luz polarizada (MOLP)

As formulações PHBV2, 5P01N e 5P05N foram observadas em MOLP com o objetivo de se conhecer o efeito da aditivação, principalmente do nucleante Licowax, na morfologia cristalina dessas composições.

A Figura 4.29 apresenta as imagens de MOLP para cristalização isotérmica a 60°C, a primeira imagem corresponde ao tempo inicial da isoterma, enquanto a segunda mostra a morfologia após 20 minutos de cristalização.

Devido a resolução escolhida para realização da análise (100x), observa-se nas imagens da primeira coluna pequenos esferulitos que cresceram a partir dos núcleos estáveis (não visíveis).

Torna-se possível observar através das imagens da Figura 4.29 que nesta temperatura o efeito do agente nucleante nas formulações aditivadas é o esperado e desejado: atua apresentando uma grande quantidade de núcleos estáveis resultando em menores tamanhos de esferulitos e com distribuição mais uniforme do que o copolímero puro. Nota-se que a formulação com 0,5% de Licowax, com maior concentração de nucleante, apresenta a estrutura mais refinada, sugerindo que nestas condições a formulação 5P05N apresentaria as melhores propriedades mecânicas.

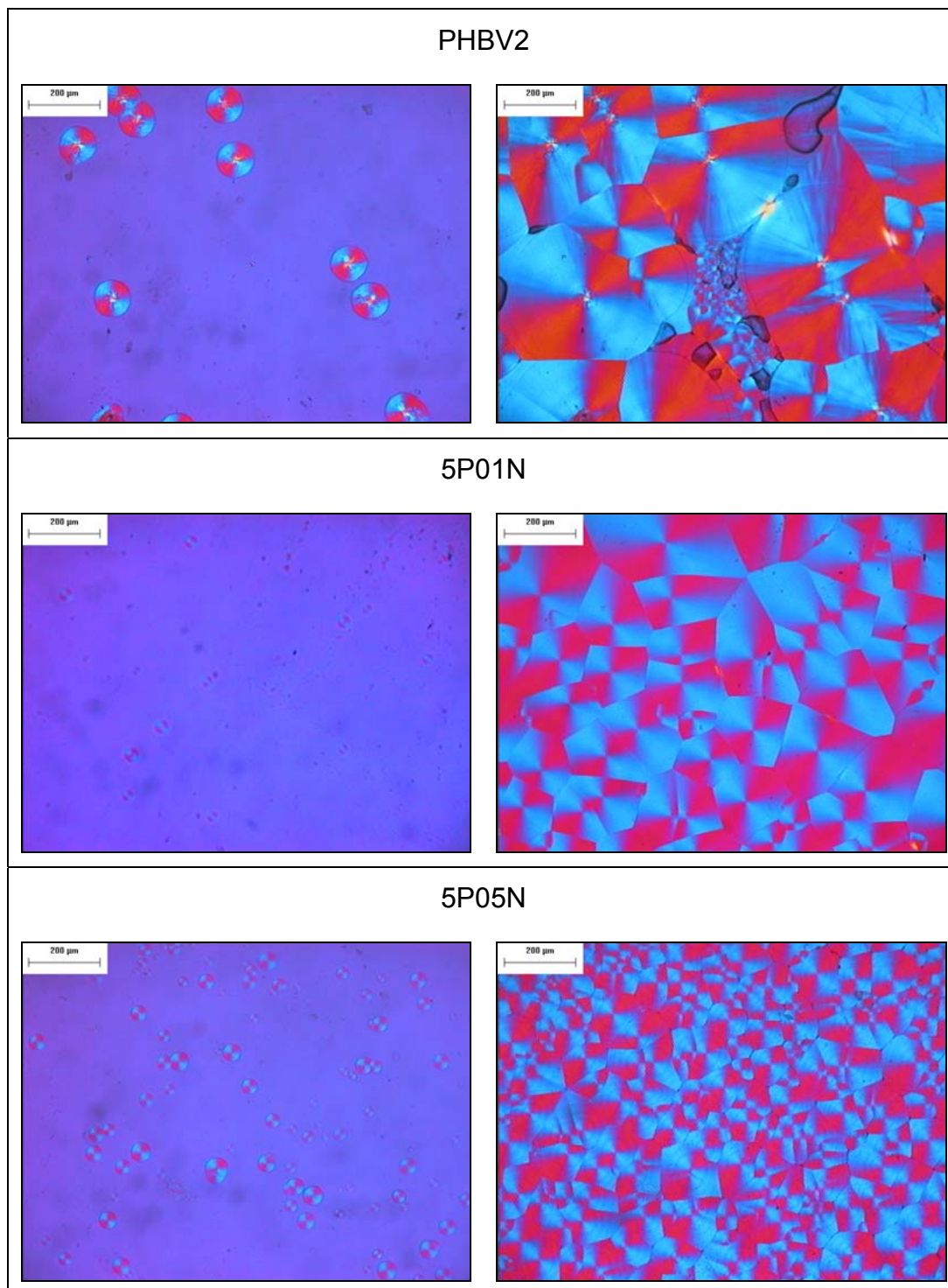


Figura 4.29 Imagens de MOLP (100x) no tempo inicial e final para cada formulação na temperatura de cristalização isotérmica de 60°C.

Foram medidos os raios esfereulíticos em função do tempo em cada temperatura de cristalização isotérmica (60°C, 70°C, 80°C e 90°C) chegando-se aos valores de taxa de crescimento conforme estão ilustrados na Figura 4.30.

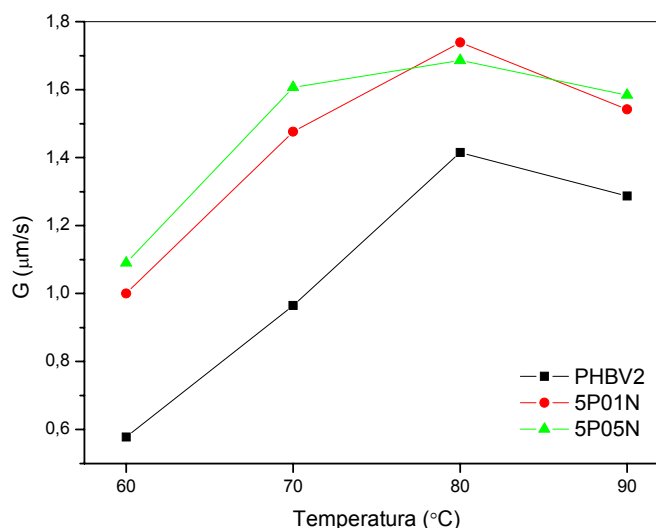


Figura 4.30 Taxa de crescimento esfereulítico radial em função da temperatura de cristalização.

Verifica-se de imediato que para todas as formulações a taxa de crescimento máxima ocorreu a 80°C, este comportamento já havia sido observado por Falcone (2008) [39]. Nota-se também que as formulações aditivadas apresentam praticamente a mesma taxa de crescimento esfereulítico e que esta é superior a do PHBV puro. A maior velocidade de crescimento dos esfereulitos indica que os aditivos têm efeito sobre a cinética de cristalização do PHBV.

As Figuras 4.31 e 4.32 apresentam as imagens de MOLP para as temperaturas de cristalização de 80°C e 90°C, respectivamente.

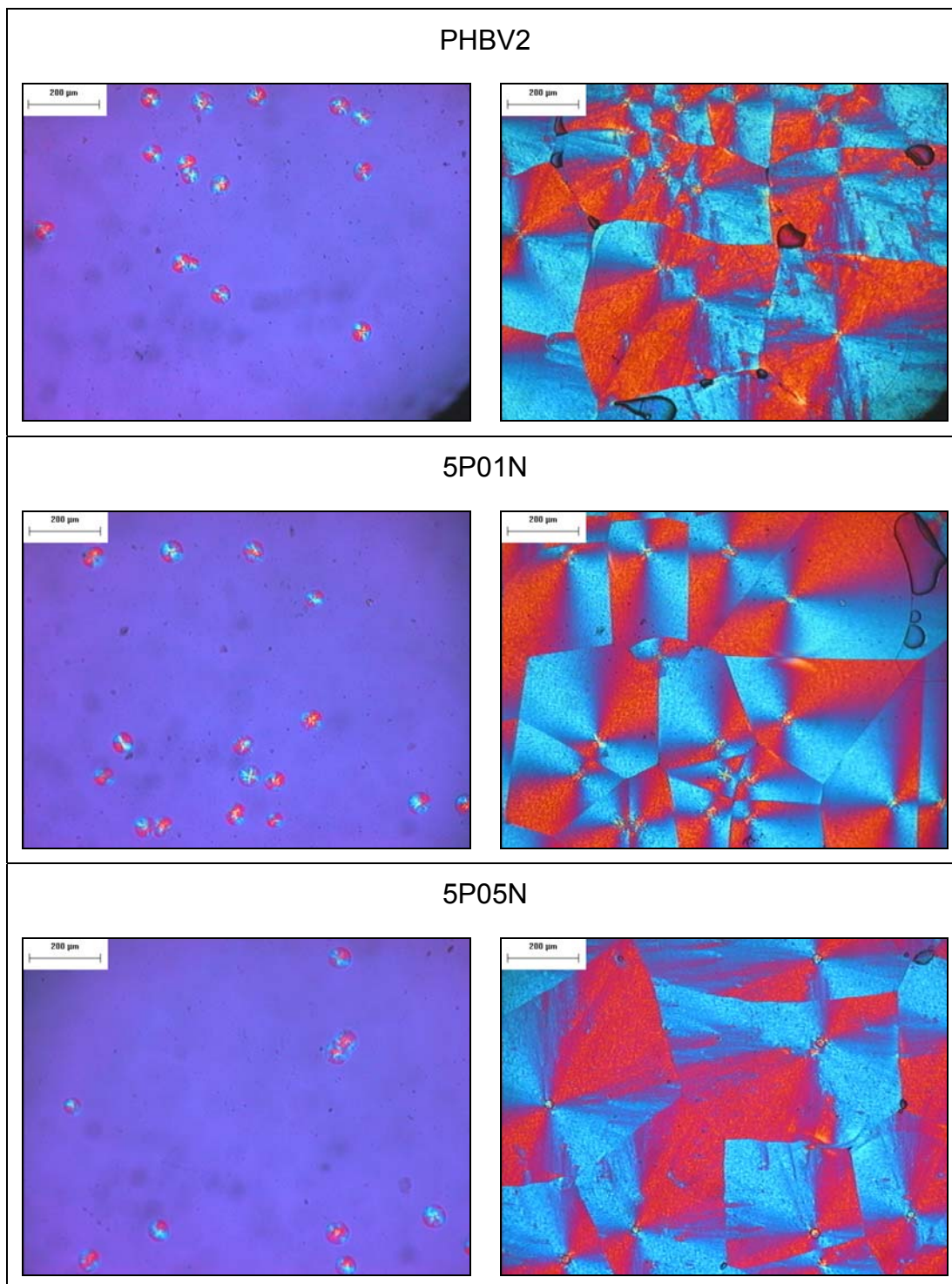


Figura 4.31 Imagens de MOLP (100x) no tempo inicial e final para cada formulação na temperatura de cristalização isotérmica de 80°C.

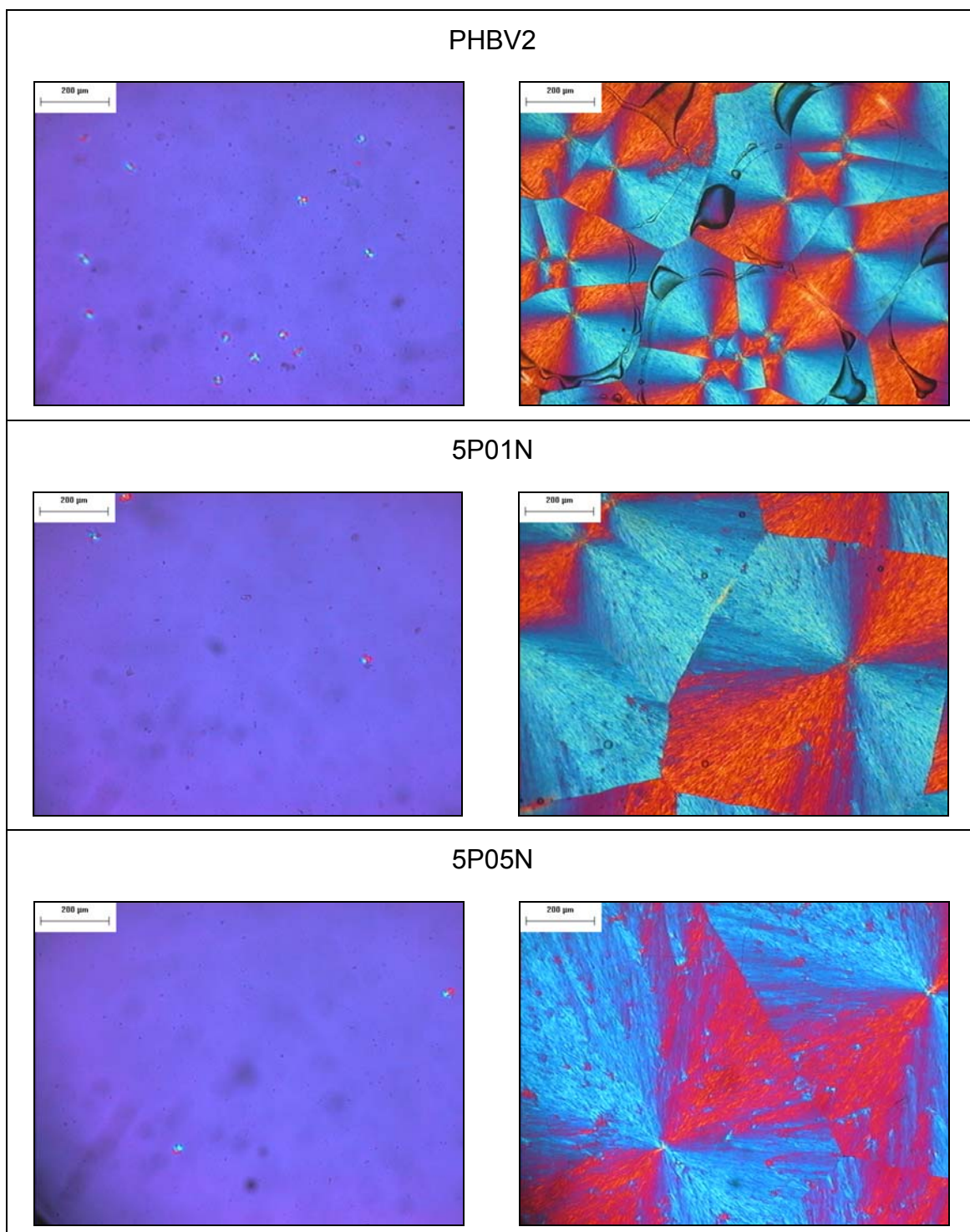


Figura 4.32 Imagens de MOLP (100x) no tempo inicial e final para cada formulação na temperatura de cristalização isotérmica de 90°C.

Ao contrário do esperado para compostos com agente nucleante, as formulações aditivadas apresentaram menor quantidade de núcleos estáveis do que a formulação pura, indicando que nas temperaturas de 80°C e 90°C não

ocorre nenhum efeito nucleante do Licowax. Ao mesmo tempo, é percebido um efeito do plastificante em restringir a formação destes núcleos.

Comparando-se as figuras apresentadas no Apêndice B, em que as imagens são comparadas em função da temperatura de cristalização para cada formulação aditivada, fica claro que o número de núcleos estáveis visíveis sofre uma redução com o aumento da temperatura, sugerindo que o Licowax quando submetido à temperatura de fusão do PHBV também atingiu a fusão.

Pode-se dizer através da avaliação dos resultados apresentados acima que as formulações aditivadas com Licowax não foram tão eficientes quanto ao refino da estrutura cristalina. Tal comportamento demonstra que este aditivo não atuou como um agente nucleante clássico, característica já observada anteriormente via análise térmica de DSC. Porém, a cristalização eficiente provocada pela presença do Licowax é percebida no desempenho apresentado pelas formulações contendo este aditivo com relação às propriedades mecânicas que foi o mais próximo do desejado.

4.3.5 Avaliação geral dos resultados

A Tabela 4.27 compara os resultados obtidos para o copolímero puro com as formulações aditivadas que apresentaram os resultados mais expressivos.

Tabela 4.27 Comparação das propriedades do PHBV1 com formulações contendo plastificante e nucleante.

Propriedade	PHBV2	5P01N	10P01N	5P05N	10P05N
Resistência ao impacto	25 J/m	↑↑	↑	↑↑	↑
Tensão na ruptura	31,7 MPa	↓	↓	↓	↓
Elongação	4,6%	↑↑	↑	↑	↑
Módulo elástico	2 GPa	↓	↓	↓	↓
Temperatura de transição vítrea	2,6°C	↓	↓	↓	↓
Temperatura de fusão	169°C	↓	↓	↓	↓
Grau de cristalinidade	46,3%	↓	↓	↓	↓
Temperatura de decomposição máxima	303°C	↓	↑	*	*
Descoloração (escurecimento)		↓	↓	↓	↓

* Formulação não submetida ao ensaio.

A Tabela 4.27 mostra que os aditivos presentes nas formulações alteraram positivamente as propriedades do PHBV puro. A formulação 5P01N apresentou os melhores resultados proporcionando um aumento na ductilidade e na estabilidade térmica do PHBV2.

Verificou-se nesta etapa, que um aumento nos teores de P-902 e Licowax não implicou em propriedades melhores chegando inclusive em alguns casos apresentar resultados inferiores. Uma possível explicação encontrada foi a exsudação do plastificante com conseqüentes alterações nas propriedades do copolímero.

Portanto, estes resultados validam os efeitos encontrados por meio do planejamento fatorial na etapa anterior. As formulações testadas com 5% de P-902 e 0,1% de Licowax já apresentavam as quantidades adequadas de aditivos. É importante ressaltar ainda que o uso de um menor teor de aditivos implica em menor custo no produto final.

4.4 Estudo dos efeitos da concentração de Hidroxivalerato (HV)

Foram utilizados neste trabalho dois copolímeros de lotes diferentes, denominados PHBV1 e PHBV2. Observaram-se resultados distintos nas propriedades estudadas para cada copolímero, com o PHBV2 apresentando-se menos rígido. Este aumento na flexibilidade pode ser ocasionado pela maior quantidade de unidades de HV do que no copolímero PHBV1. Um aumento na concentração de HV no copolímero reduz a cristalinidade e conseqüentemente a rigidez.

4.4.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Visando saber a concentração de HV em cada copolímero, foram realizadas análises de RMN. Os espectros de RMN ^1H para o PHBV1 e PHBV2 estão apresentados no Apêndice C. As quantidades de hidroxivalerato nos copolímeros foram encontradas calculando-se a quantidade de grupo lateral etil considerando o grupo metil das cadeias de PHB igual 100%. Foi obtida para o PHBV1 uma concentração de 3,5% de HV enquanto para o PHBV2 observou-se 8,6% de HV.

4.4.2 Propriedades mecânicas

Sabendo-se da diferença no teor de hidroxivalerato nos copolímeros estudados, PHBV1 e PHBV2, tornaram-se possíveis comparações entre os efeitos do aumento da mobilidade molecular ocasionado por dois fatores: a plastificação interna (teor de HV no copolímero) e a plastificação externa (presença de plastificante). Dessa maneira, estudaram-se os resultados apresentados pelas formulações PHBV1, P2N2, PHBV2 e 5P01N denominados conforme a Tabela 4.28.

Tabela 4.28 Nomenclatura utilizada no estudo de plastificação interna e plastificação externa.

Denominação anterior	%HV	%Aditivo*	Denominação atual
PHBV1	3,5	-	PHB3HV
P2N2	3,5	5P_0,1N	PHB3HV_a
PHBV2	8,6	-	PHB8HV
5P01N	8,6	5P_0,1N	PHB8HV_a

* P = Plastificante P-902 (5%). N = Nucleante Licowax (0,1%).

As curvas de tensão deformação para as formulações deste estudo estão apresentadas na Figura 4.33.

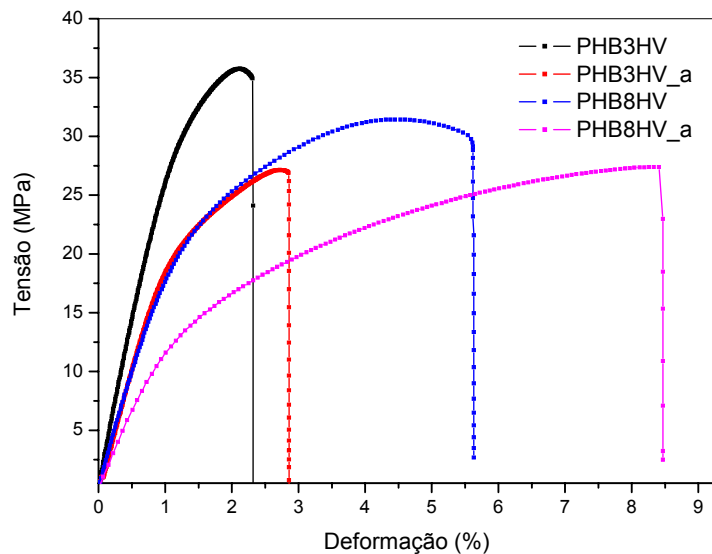


Figura 4.33 Curvas tensão deformação: PHB3HV(a) x PHB8HV(a).

Comparando as curvas dos copolímeros puros, nota-se melhores propriedades apresentadas pelo PHB8HV, devido à maior quantidade de unidades de HV que conferem ao copolímero maior flexibilidade. Observa-se ainda na Figura 4.33 que a adição de plastificante no PHB3HV proporciona um leve aumento na deformação na ruptura e uma pequena redução na rigidez; enquanto para o PH8HV_a estas alterações são mais marcantes sugerindo maior interação entre o copolímero com 8,6% de HV e o plastificante.

Um efeito semelhante foi observado nos resultados de resistência ao impacto, representado graficamente na Figura 4.34.

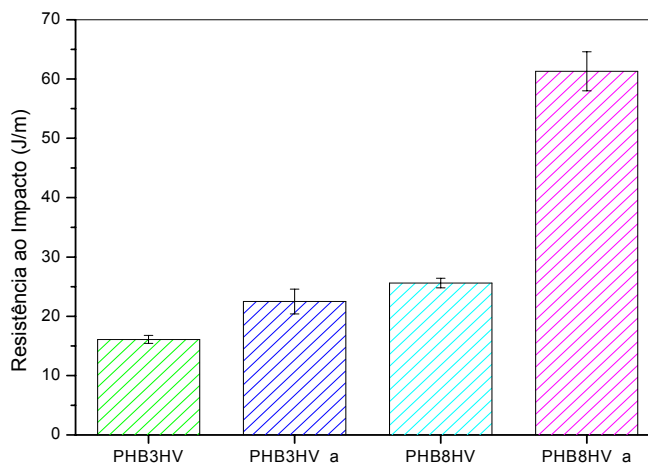


Figura 4.34 Resistência ao impacto: PHB3HV(a) x PHB8HV(a).

A Figura 4.34 mostra que para os copolímeros puros, a melhor resistência ao impacto é apresentada para o copolímero com maior teor de hidroxivalerato. A aditivação destas formulações proporcionou um aumento na tenacidade com relação aos copolímeros puros. A amostra PHB8HV_a apresentou uma resistência ao impacto 74% maior do que PHB3HV mostrando a eficiência tanto da plastificação interna (aumento de HV) quanto da plastificação externa (presença de plastificante).

4.4.3 Propriedades térmicas

A Figura 4.35 apresenta as curvas de DSC e a Tabela 4.29 mostra as temperaturas de transição vítrea e fusão cristalina e o grau de cristalinidade dos copolímeros nestas formulações.

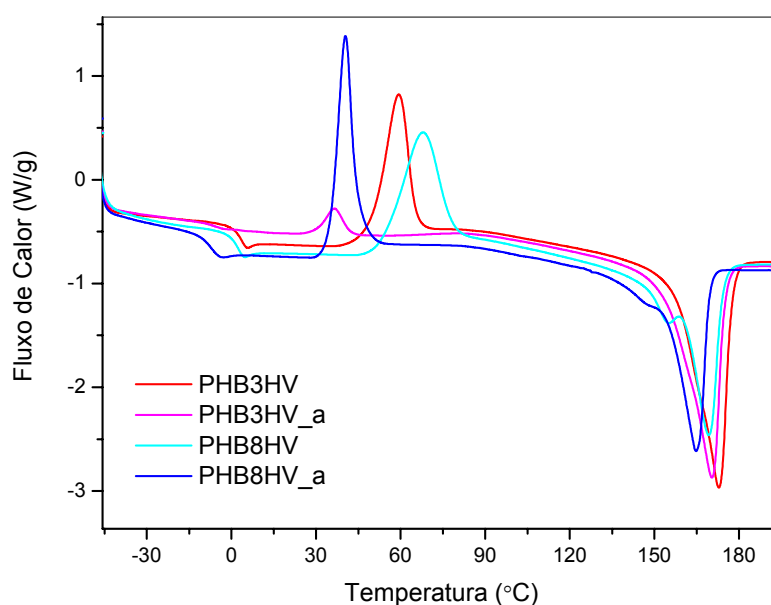


Figura 4.35 Curvas de DSC: PHB3HV(a) x PHB8HV(a)

Tabela 4.29 Propriedades térmicas: PHB3HV(a) x PHB8HV(a)

Formulação	T_g (°C)	T_m (°C)	Grau de cristalinidade (%)
PHB3HV	3,6	173	56,4
PHB3HV_a	-6,0	170	53,7
PHB8HV	2,6	169	46,3
PHB8HV_a	-7,8	165	38,1

Comparando as temperaturas de transição vítrea e de fusão dos copolímeros puros, percebe-se uma redução ocasionada pelo aumento no teor de hidroxivalerato, ao mesmo tempo em que o grau de cristalinidade é bastante afetado.

Com a aditivação dos copolímeros, observa-se uma redução ainda maior na T_g provocada pela presença do plastificante, que também corroborou para uma queda na T_m e na cristalinidade.

Com fim de comparar o comportamento no escoamento do estado fundido das formulações foi realizado o ensaio de MFI. A Tabela 4.30 apresenta os valores de índice de fluidez para testes realizados a 180 e 190°C. Vale lembrar que os resultados obtidos no teste a 180°C são meramente comparativos já que se difere da temperatura sugerida pela ASTM D-1238 [66] de 190°C.

Tabela 4.30 Índice de fluidez: PHB3HV(a) x PHB8HV(a)

Formulação	MFI a 180°C (g/10min)	MFI a 190°C (g/10min)
PHB3HV	6,0 ± 1,5	39,0 ± 5,9
PHB3HV_a	8,7 ± 1,4	43,6 ± 6,1
PHB8HV	3,1 ± 0,6	19,6 ± 3,3
PHB8HV_a	7,9 ± 0,9	26,0 ± 3,3

Como era de se esperar o aumento da temperatura causa um aumento considerável na fluidez das amostras atribuído também a degradação térmica sofrida por estes copolímeros. Nota-se, a 190°C, através dos valores de desvio-padrão uma maior variação de resultados obtidos durante o ensaio, esse efeito indica uma instabilidade do fundido ainda maior que a 180°C.

Observando a tabela é possível perceber o efeito do plastificante nas formulações aditivadas no aumento do índice de fluidez do copolímero puro devido à maior mobilidade que este aditivo confere as cadeias poliméricas no estado fundido.

4.4.4 Avaliação geral dos resultados

A Tabela 4.31 apresenta os valores médios obtidos em diferentes propriedades para os copolímeros puros e suas respectivas formulações aditivadas com o plastificante P-902 e o nucleante Licowax.

Tabela 4.31 Comparação dos valores médios diferentes propriedades dos copolímeros puros e aditivados.

Propriedade	PHB3HV	PHB3HV_a	PHB8HV	PHB8HV_a
Índice de fluidez (g/10min)	39	43,6	20	26
Resistência ao impacto (J/m)	16	22,5	26	61,3
Tensão na ruptura (MPa)	36	27,3	32	27,3
Elongação (%)	2,3	2,9	4,6	8,5
Módulo elástico (GPa)	2,9	2,1	2	1,3
Temperatura de transição vítrea (°C)	3,6	-6,04	2,6	-7,8
Temperatura de fusão (°C)	173	170	169	165
Grau de cristalinidade (%)	56,4	53,7	46,3	38,1

Observa-se que o copolímero com 8,6% de HV apresentou-se menos rígido e frágil do que o copolímero com 3,5% de HV, valores intermediários foram encontrados por Rosa e colaboradores para um PHBV com 5,5% de HV [74].

Ambos os copolímeros tiveram suas propriedades modificadas com a incorporação dos aditivos, porém, este efeito foi mais significativo no PHB8%HV. Este desempenho pode ser justificado devido a redução do grau de cristalinidade ocasionada pela presença de maior quantidade de meros de hidroxivalerato. Um menor grau de cristalinidade reduz a rigidez e a fragilidade do material permitindo uma incorporação mais efetiva do plastificante e acentuando o seu efeito.

4.5 Etapa 4: Avaliação de Biodegradação

Em virtude do tempo que demanda o ensaio, a análise de biodegradação deste trabalho foi realizada com corpos de prova de tração das nove formulações da segunda etapa (uma pura: PHBV1 e oito aditivadas com plastificante, nucleante e estabilizante térmico). Os corpos de prova foram submetidos a biodegradação durante 60, 120 e 180 dias de teste em composto (Figura 4.36). Assim, todos os aditivos escolhidos para realização deste estudo, ditos biodegradáveis, puderam ser testados quanto essa propriedade.



Figura 4.36 Corpos de prova após biodegradação.

4.5.1 Perda de massa

Os corpos de prova (cinco para cada formulação) foram pesados antes de serem submetidos ao ensaio de biodegradação para posterior cálculo de suas perdas de massa, com resultados apresentados na Tabela 4.32 e Figura 4.37.

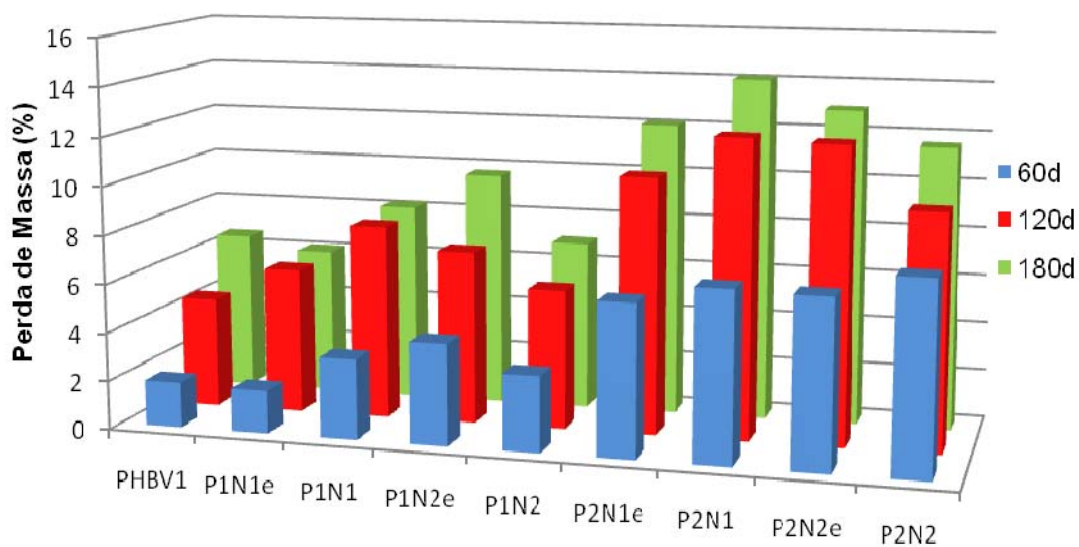


Figura 4.37 Perda de massa das formulações após 60, 120 e 180 dias em compostagem.

Tabela 4.32 Perda de massa após 60, 120 e 180 dias de biodegradação.

Formulação	Perda de massa (%)		
	60 dias	120 dias	180 dias
PHBV1	2 ± 1	5 ± 1	7 ± 1
P1N1e	2 ± 0,5	6 ± 1,5	6 ± 1,5
P1N1	3 ± 1	8 ± 1	8 ± 2,5
P1N2e	4 ± 1	7 ± 0,5	10 ± 4
P1N2	3 ± 1,5	6 ± 1,5	7 ± 2
P2N1e	6 ± 1	10,5 ± 3	12 ± 2
P2N1	7 ± 1	12 ± 3,5	14 ± 2
P2N2e	7 ± 1,5	12 ± 3	13 ± 1
P2N2	8 ± 1,5	10 ± 2	12 ± 1,5

A Tabela 4.32 e a Figura 4.37 mostram que quanto maior o tempo de exposição dos corpos de prova no composto orgânico, em geral, maior a perda de massa apresentada por estes.

As formulações aditivadas apresentaram maior perda de massa do que o copolímero puro, indicando que os aditivos utilizados não comprometeram a biodegradação das formulações, acelerando inclusive a degradação microbológica do PHB. Diante desta constatação, é possível afirmar que os aditivos utilizados no trabalho podem ser chamados de biodegradáveis.

Este ensaio foi realizado de maneira análoga por Falcone [39], Casarin [20] e Kobayashi [75]: obtiveram para o PHB puro, perda de massa de 2,5% a 19%. A variação nas perdas de massa se deve a muitos fatores como: características do PHB (grau de cristalinidade, morfologia cristalina), área superficial (corpo de prova de tração e/ou impacto), características do solo (atividade microbológica), umidade, temperatura, entre outros. Considerando o estudo de Falcone, o PHB puro apresentou uma perda de massa ao final de

180 dias de aproximadamente 5%, valor muito próximo ao resultado alcançado neste trabalho para o PHBV sem aditivos.

A Figura 4.38 mostra a evolução da biodegradação de todas as formulações durante as retiradas nos tempos de 60, 120 e 180 dias, a mesma figura encontra-se ampliada no Apêndice D. Os corpos de prova estão dispostos, da esquerda para direita, na seguinte ordem: P1N1e, P1N1, P1N2e, P1N2, P2N1e, P2N1, P2N2e, P2N2, PHBV1.

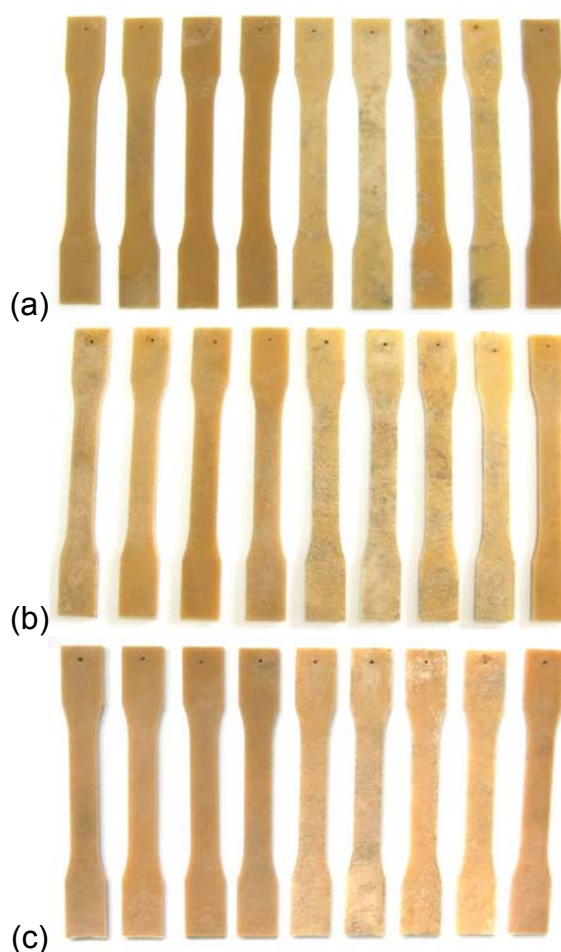


Figura 4.38 Corpos de prova das formulações submetidas à biodegradação em composto orgânico durante: (a) 60 dias, (b) 120 dias e (c) 180 dias.

O aspecto visual dos corpos de prova na Figura 4.38 mostra a modificação das amostras durante o ensaio de biodegradação demonstrando que os corpos de prova sofreram um ataque superficial dos microorganismos presentes no solo.

De acordo com os resultados e o aspecto visual observado, verifica-se para as formulações contendo o plastificante P-902 (P2) uma biodegradabilidade superior às formulações com ATBC (P1), confirmada por meio da visualização das superfícies dos corpos de prova apresentados na Figura 4.39.

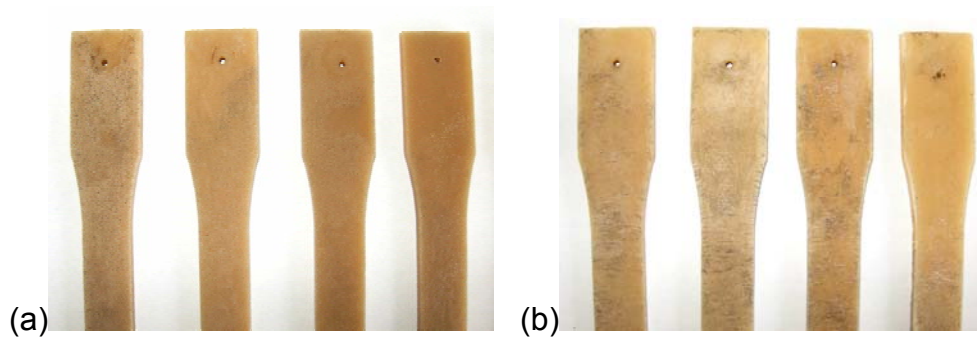


Figura 4.39 Corpos de prova biodegradados durante 120 dias: (a) formulações com ATBC, (b) formulações com P-902.

Embora uma maior biodegradação tenha sido observada nas amostras da formulação P2N1, o estudo realizado na segunda etapa (seleção de aditivos) destacou como melhor desempenho o apresentado pela formulação P2N2, (plastificante P-902 e agente nucleante Licowax). Dessa forma, as seguintes discussões envolvem somente a formulação pura, PHBV1, e a P2N2. A Figura 4.40, representa graficamente a perda de massa dessa formulação comparada ao copolímero sem aditivos.

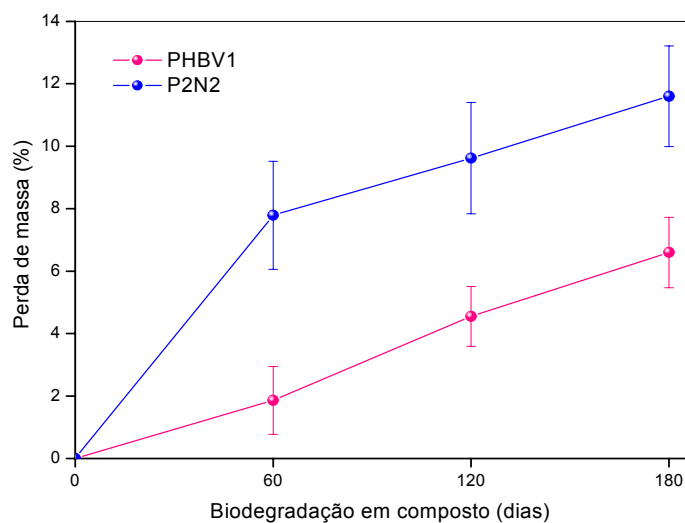


Figura 4.40 Perda de massa: PHBV1 x P2N2.

A presença dos aditivos na formulação P2N2 proporcionou um aumento de aproximadamente 5% no resultado de perda de massa do PHBV1. O aspecto visual destas amostras biodegradadas, apresentado na Figura 4.40, mostra alterações na superfície mais acentuadas na formulação aditivada do que na formulação com copolímero puro.

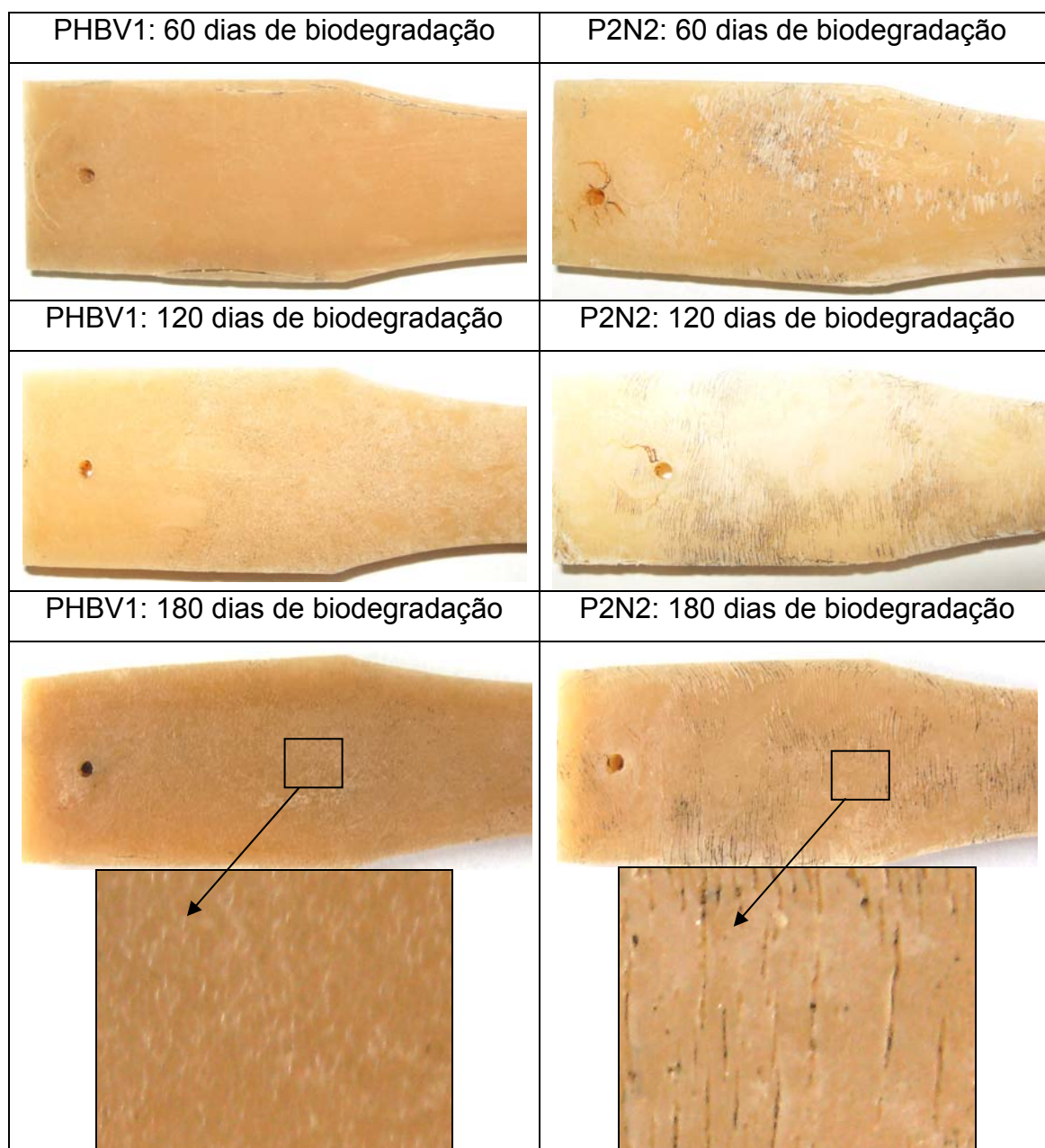


Figura 4.41 Aspecto visual das amostras de PHBV1 e P2N2, após biodegradação.

Calculando-se a variação de massa de cada formulação em cada retirada ($m_f - m_i$) pela quantidade de dias do ensaio, foi possível se chegar a uma taxa de biodegradação para cada período de teste conforme a Tabela 4.33.

Tabela 4.33 Taxa de biodegradação: PHBV1 x P2N2.

Formulação	Tempo de ensaio (dias)	Taxa de biodegradação (mg/dia)	Taxa média de biodegradação (mg/dia)
PHBV1	60	3	3,4
	120	3,7	
	180	3,6	
P2N2	60	12,4	8,7
	120	7,6	
	180	6,2	

A Tabela 4.33 indica que na formulação aditivada a velocidade média de degradação microbiológica de aproximadamente nove miligramas por dia é superior ao dobro da taxa de biodegradação da formulação contendo poli(hidroxivalerato) puro, que é de 3,4mg/dia. Sendo a taxa de biodegradação do PHBV1 mais constante nos três tempos de retiradas do que as amostras de P2N2, que foram mais rapidamente biodegradadas nos primeiros 60 dias.

4.5.2 Alterações nas propriedades de tração

Visando verificar alterações nas propriedades mecânicas, os corpos de prova biodegradados foram submetidos ao ensaio de tração. Serão descritos aqui somente os valores de tensão na ruptura (Tabela 4.34), sendo os demais resultados apresentados no Apêndice D.

Tabela 4.34 Tensão na ruptura (MPa) dos corpos de prova biodegradados.

Formulação	Biodegradação em composto orgânico			
	0 dias	60 dias	120 dias	180 dias
PHBV1	36,0 ± 0,3	34,7 ± 1,0	31,8 ± 1,3	29,6 ± 1,0
P1N1e	26,9 ± 0,2	26,3 ± 0,4	21,4 ± 1,3	20,1 ± 1,0
P1N1	26,7 ± 0,4	25,9 ± 0,5	23,6 ± 3,5	22,9 ± 3,0
P1N2e	26,2 ± 0,3	23,8 ± 2,0	20,8 ± 0,7	19,6 ± 1,0
P1N2	26,2 ± 0,4	25,6 ± 0,7	21,8 ± 0,7	21,0 ± 0,5
P2N1e	27,3 ± 0,4	23,5 ± 1,0	19,8 ± 2,0	19,4 ± 0,5
P2N1	27,2 ± 1,9	21,6 ± 1,0	17,9 ± 2,0	17,6 ± 2,0
P2N2e	27,6 ± 0,1	24,2 ± 0,5	19,4 ± 0,5	19,3 ± 0,5
P2N2	27,3 ± 0,4	23,9 ± 0,7	20,8 ± 1,5	18,6 ± 1,5

Nota-se uma redução gradual nos resultados de tensão na ruptura com o aumento do tempo de biodegradação. A Figura 4.42 representa graficamente este declínio na tensão do PHBV1 e da formulação P2N2.

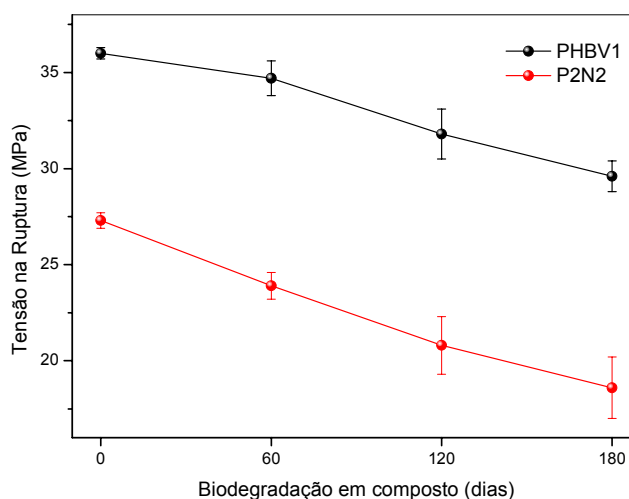


Figura 4.42 Tensão na ruptura: PHBV1 x P2N2

Através dos resultados percebe-se que a biodegradação dos corpos de prova é acompanhada pela perda de suas propriedades mecânicas. As curvas

de tensão deformação das formulações com copolímero puro e aditivado, Figura 4.43, evidenciam o decréscimo dessas propriedades após 180 dias de exposição à degradação microbológica.

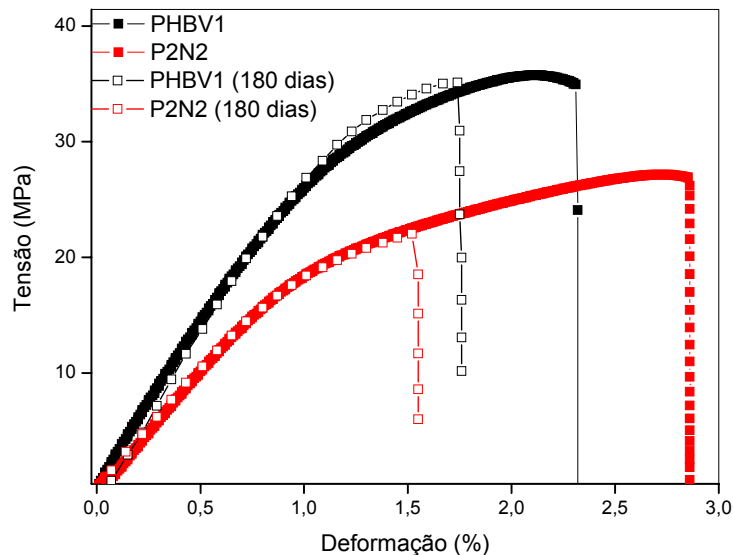


Figura 4.43 Curvas Tensão-deformação antes e após 180 dias de biodegradação: PHBV1 x P2N2

A Figura 4.43 demonstra claramente a fragilidade alcançada pelos corpos de prova posterior a biodegradação caracterizada pela redução na deformação plástica destes. Como é conhecido, o ataque microbológico ocorre inicialmente na fase amorfa do polímero com a produção de pequenos “vazios” que contribuem para o rompimento do material com pouca ou nenhuma deformação. Observa-se a formulação P2N2 com maior dano nas propriedades mecânicas de tração do que o PHBV2, o que faz sentido, visto que esta formulação apresentou maior perda de massa do que o copolímero puro.

4.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com o objetivo de complementar as discussões dos resultados obtidos por perda de massa e alterações nas propriedades mecânicas, foi realizada

análise morfológica através de Microscopia Eletrônica de Varredura, antes e após 180 dias de exposição em solo orgânico.

As Figuras 4.44, 4.45 e 4.46 apresentam micrografias da formulação pura (PHBV1) antes e após o período de biodegradação de 180 dias.

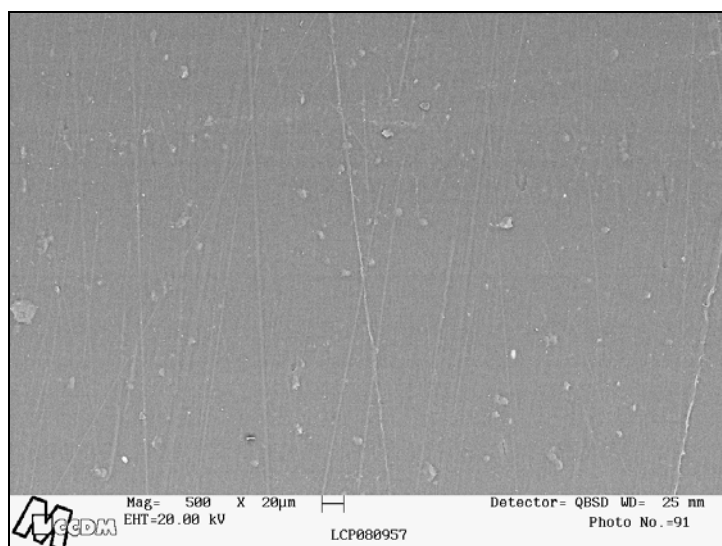


Figura 4.44 Micrografia de MEV do PHBV1, com resolução de 500X.

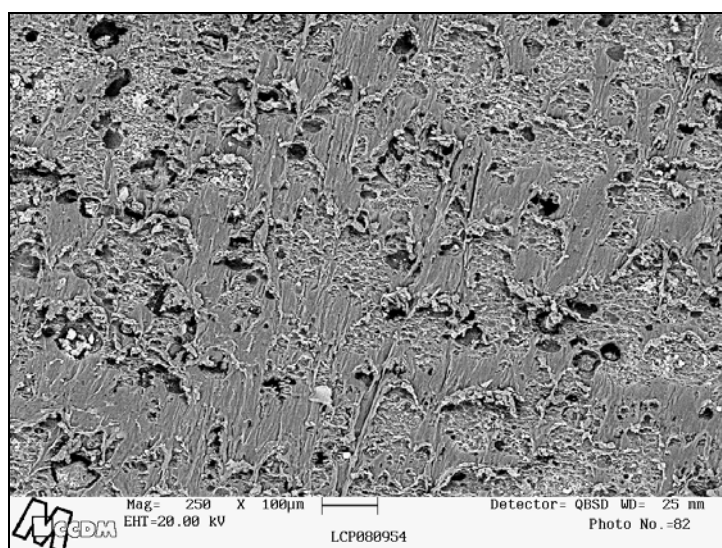


Figura 4.45 Micrografia de MEV da formulação PHBV1, após 180 dias de biodegradação, com resolução de 250X.

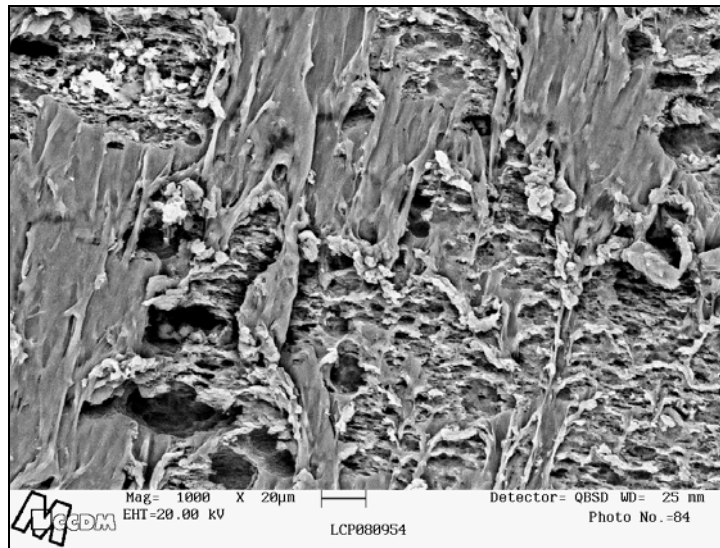


Figura 4.46 Micrografia de MEV da formulação PHBV1, após 180 dias de biodegradação, com resolução de 1000X.

Fica evidente, por meio da observação das micrografias, a alteração estrutural ocorrida nas amostras após o ataque eficiente dos microorganismos. A imagem da Figura 4.44 apresenta uma superfície regular e inteira, contrastando com as Figuras 4.45 e 4.46, que mostram uma superfície deteriorada.

Nas Figuras 4.47, 4.48 e 4.49 estão apresentadas micrografias da formulação P2N2 antes e após exposição em composto orgânico por 180 dias.

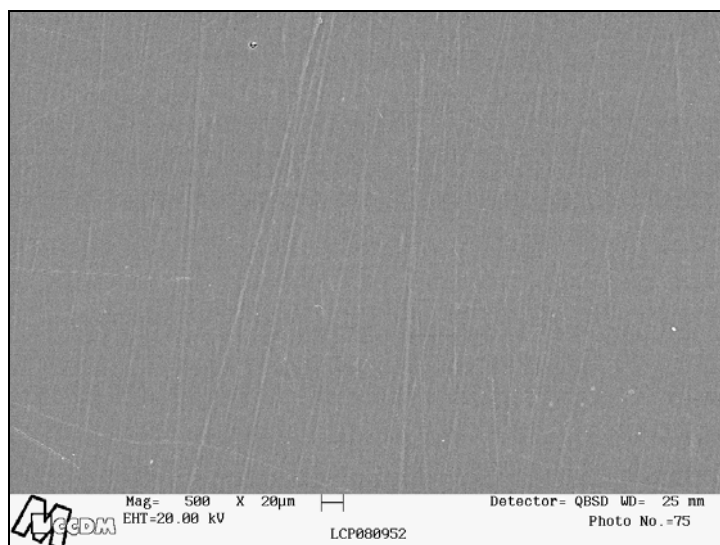


Figura 4.47 Micrografia de MEV da formulação P2N2, com resolução de 500X.

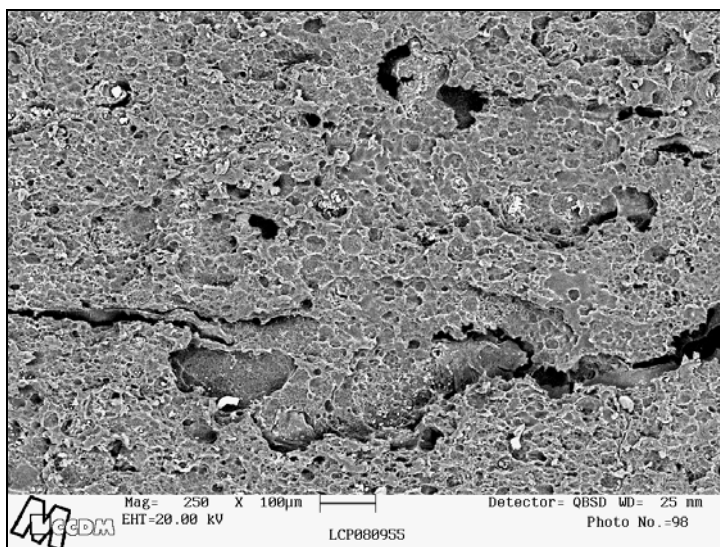


Figura 4.48 Micrografia de MEV da formulação P2N2, após 180 dias de biodegradação, com resolução de 250X.

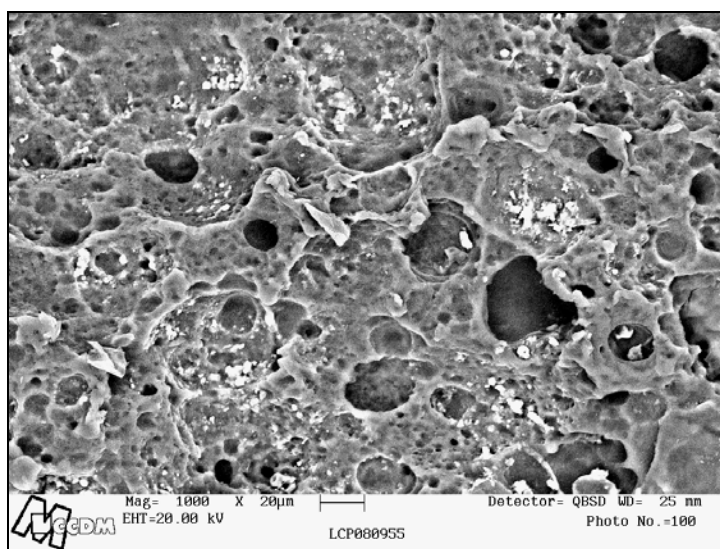


Figura 4.49 Micrografia de MEV da formulação P2N2, após 180 dias de biodegradação, com resolução de 1000X.

As micrografias mostram que a alteração na estrutura da amostra da formulação P2N2 é mais acentuada do que na amostra de PHBV1, apresentando além da superfície totalmente atacada, um aspecto esponjoso com uma porosidade mais profunda. Tal característica explica o detrimento das propriedades mecânicas de tração desta formulação após o ensaio de biodegradação.

5 CONCLUSÕES

A adição isolada de plastificante ao copolímero PHBV1 (com 3,5% de hidroxivalerato), resultou em: menor módulo elástico, menores temperaturas de fusão e de transição vítrea, menor cristalinidade e menor escurecimento após processamento. Entretanto, o uso deste aditivo dificultou o processamento e principalmente a peletização após extrusão.

A aditivação do PHBV1 com agente nucleante causou uma redução no grau de cristalinidade com conseqüente aumento na resistência ao impacto, não alterou as propriedades mecânicas de tração e tornou a formulação estável durante o processamento de extrusão.

A análise de resultados do planejamento fatorial utilizado para a escolha do melhor conjunto de aditivos para o copolímero PHBV (3,5% HV) provou que o uso do estabilizante térmico Irganox L115 não reduziu a degradação térmica, nem teve efeito considerável sobre as propriedades mecânicas, tornando seu uso totalmente desnecessário.

A adição em conjunto de plastificante e nucleante proporcionou um processamento mais adequado, bem como uma redução na rigidez da formulação com o copolímero com 3,5% de HV puro ou aditivado com um único aditivo.

Os efeitos dos diferentes aditivos utilizados, calculados por meio do planejamento fatorial 2^3 , mostraram a superioridade do plastificante P-902, que proporcionou melhores resultados de índice de fluidez, resistência ao impacto e alongação. Além disso, permitiu maior estabilidade durante o processamento e menor degradação térmica do que as formulações com o plastificante ATBC. A ação conjunta entre o nucleante nitreto de boro ou Licowax com o plastificante P-902 apresentou um efeito positivo nas propriedades do PHBV1, porém a formulação contendo Licowax destacou-se com maior resultado de resistência ao impacto (menor rigidez) e menor índice de fluidez (maior estabilidade térmica).

A aditivação do copolímero PHBV2 (8,6% HV) com o plastificante P-902 e o nucleante Licowax com diferentes teores, em geral, proporcionou uma

melhora nas propriedades do copolímero puro, caracterizada pela redução da rigidez. Todavia, o aumento nas quantidades de aditivos nas formulações não as tornou mais eficientes. O aumento no teor do nucleante atuou como inibidor da ação do plastificante. O aumento no percentual do plastificante não foi proporcional ao incremento das propriedades devido à sua migração para superfície.

A formulação com o mínimo teor de aditivos, 5% de P-902 e 0,1% de Licowax, mostrou-se a mais eficaz na aditivação do PHBV (8,6%HV), apresentando os melhores resultados: redução em 35% no módulo elástico e 18% no grau de cristalinidade do PHBV; e acréscimo em 58% na resistência ao impacto e em 46% na alongação. Esse almejado desempenho dos aditivos no PHBV2 validou o uso e o resultado obtido por meio do planejamento fatorial na etapa de seleção dos aditivos.

A incorporação de aditivos e o uso de um copolímero com maior quantidade de unidades de HV promoveram um processamento mais adequado e uma redução na rigidez e na fragilidade do poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato). A formulação com o PHBV (8,6% HV) e aditivos obteve uma resistência ao impacto e uma alongação de aproximadamente 74% superior ao PHBV (3,5% HV), bem como uma redução de 25% na tensão na ruptura e 55% no módulo elástico.

O aditivo Licowax demonstrou através de resultados de DSC e observações de MOLP que apesar de sua atuação apresentar um efeito positivo na cinética de cristalização, seu desempenho não é de um nucleante convencional.

Os aditivos utilizados não comprometeram a biodegradação do PHBV, inclusive as formulações aditivadas apresentaram maior perda de massa que o copolímero puro indicando uma biodegradabilidade dos aditivos.

Verificou-se com o estudo, a possibilidade de se obter um copolímero menos rígido e com menor instabilidade térmica, através do uso dos aditivos P902 e Licowax, sem afetar negativamente a desejável biodegradabilidade do PHBV.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Estudo aprofundado, por meio de Difração de Raio-X, da cinética de cristalização do PHBV com adição do Licowax.

- Avaliação das formulações aditivadas com relação a: Resistência ao Impacto Izod, sem entalhe; Medida de cor, para avaliação da degradação visual; Ensaio e avaliação da biodegradação do PHBV2 puro e aditivado.

- Estudo de um sistema de aditivos utilizando P-902, Licowax e um plastificante secundário, que pode vir a reduzir a exsudação do plastificante, melhorando ainda mais as propriedades do PHBV.

- Estudo de um sistema de aditivos utilizando P-902, Licowax e um agente nucleante com comportamento convencional.

- Estudo da aditivação de copolímeros poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) com maiores concentrações de HV.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 KTSTI, M. J. *Uma breve visão geral sobre plásticos biodegradáveis*. Canadá: OPI-Oxo-biodegradable Plastics Institute, 2005.

2 PROTAGONISTA e vilão dos tempos modernos. Disponível em <<http://cienciahoje.uol.com.br/121391>>. Acesso em: agosto /2008.

3 PLASTIVIDA – Instituto Sócio Ambiental de Plásticos, *Reciclagem*. Disponível em: <http://www.plastivida.org.br/reciclagem/pes_mercado05.htm>. Acesso em: julho/2007.

4 CEMPRE – Compromisso Empresarial para Reciclagem, *Plástico Film*. Disponível em: <http://www.cempre.org.br/fichas_tecnicas.php?lnk=ft_plastico_filme.php> Acesso em: março/2008.

5 MEI, L. H. I.; MARIANI, P. D. S. C. *Visão geral sobre polímeros ou plásticos ambientalmente degradáveis PADs*. Campinas, SP, 2005. Disponível em <<http://www.feq.unicamp.br/~dtp/EDPs.pdf>>. Acesso em: Março/2007.

6 ROSA, D. S.; CARRARO, G.; Avaliação de plásticos biodegradáveis sob envelhecimento acelerado em solo com diferentes pH. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, *Proceedings...* Águas de Lindóia: CBPol, 1999.

7 LEMOINE, M. A. Inst. Past. In: SCOTT, G.; GILLEAD, D. *Degradable polymers*. London: Chapman & Hall, p.271, 1995.

8 RABELLO, M. *Aditivação de Polímeros*. São Paulo: Artliber, 2000.

9 ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H. S. *Biomateriais e aplicações*. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006.

10 ASTM D 883: *Terminology relating to plastics – annual book of ASTM*, Philadelphia: 1994.

11 ABNT NBR 15448-1: *Embalagens plásticas degradáveis e/ou renováveis – Parte 1: Terminologia*, Rio de Janeiro: 2008.

12 ABNT NBR 15448-2: *Embalagens plásticas degradáveis e/ou renováveis – Parte 2: Biodegradação e compostagem - Requisitos e métodos de ensaio*, Rio de Janeiro: 2008.

13 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, p. 95-100, 1992.

14 FRANCHETTI, S.M. M.; MARCONATO, J.C. Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. *Química Nova* São Paulo vol.29 n.4 Jul/Ago 2006.

15 ROSA, D. S.; PANTANO FILHO, R.; AGNELLI, J. A. M. Avaliação da biodegradação de Poli(hidroxibutirato), Poli(hidroxibutirato-co-valerato) e Poli(caprolactona) em solo compostado. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Carlos, v. 12, n.4, p. 311-317, 2002.

16 SCOOT, G.; GILLEAD, D.; *Degradable polymers*. London: Chapman & Hall, 1995.

17 AFONSO, E. D. *Desenvolvimento de produtos de plásticos biodegradáveis*. Porto Alegre: Senai-RS, 2006.

18 YOON, S. C.; SONG, J. J.; KIM, T. U. Isolation and characterization of *Pseudomas putida* BM01 accumulating high amount of PHAMCL. In: INTERNATIONAL SCIENTIFIC WORKSHOP ON BIODEGRADABLE PLASTICS AND POLYMERS, 3, 1993, Osaka. *Proceedings...* Toquio: Elsevier, p. 394-399, 1994.

19 PACHEKOSKI, W. M. *Desenvolvimento de blendas biodegradáveis constituídas de Poli(hidroxibutirato) – PHB e Poli(ácido Lático) – PLA para fabricação de filmes*. 2005. 158p. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

20 CASARIN, S. A. *Desenvolvimento e caracterização de blendas e compostos empregando polímeros biodegradáveis*. 2004. 112p. Dissertação (Mestrado) –

Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

21 SHARMA, R.; RAY A.R.; J.M.S. Polyhydroxybutyrate its copolymers and blends. *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, p.327-359, 1995.

22 NASCIMENTO, J. F. *Estudo da processabilidade e da caracterização do poli(ácido 3-hidroxi-butírico)- PHB obtido a partir da cana-de-açúcar*. 2001. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paul, 2001.

23 LISBÃO, S. A. *Estrutura e propriedades dos polímeros*. São Carlos, SP: EdUFSCar, 2004.

24 HOWEL, E.R.; *Chem. Ind.*, p.508, 1982.

25 EL-HADI, A.; STRAUBE, R.; MULLER, G.; HENNING, S. Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly(3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends. *Polymer Testing*, n. 21, p. 605-674, 2002.

26 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.

27 FALCONE, D. M. B. *Influência da incorporação de poli(ácido láctico) – PLA, de pó de madeira e outros aditivos no comportamento físico-mecânico de Poli(hidroxi-butirato) - PHB*. 2004. 172p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

28 PHB Industrial S.A. Disponível em: <<http://www.biocycle.com.br>>. Acesso em: maio/2008.

29 CAMARGO, F. A. *Obtenção, caracterização e estudo de biodegradação de blendas de Poli(3-hidroxi-butirato-co-valerato)/PHBV com lignina de bagaço de cana de açúcar*. 2003. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

30 AGNELLI, J. A. M. *Técnicas de Caracterização Utilizadas em materiais poliméricos*. São Carlos: UFSCar, 2001. Apostila do curso.

31 ROSA, D. S.; PANTANO FILHO, R.; *Biodegradação: um ensaio com polímeros*. Itatiba, SP: Moara, 2003.

32 BUCCI, D. Z. *Avaliação de embalagens de PHB (poli (ácido 3-hidroxi-butírico)) para alimentos*. 2003. 146p. Dissertação (Mestrado em tecnologia) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

33 MORIKAWA, H.; MARCHESSAULT, R. H., *Can J Chem*, Montreal, v.59, 2306-2313, 1981.

34 QUENTAL, A. C. *Blendas de PHB e PETG: formação de um copoliéster aromático/alifático via processamento reativo*. 2004. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2004.

35 QUENTAL, A. C., FELISBERTI, M. I., Comportamento térmico e morfologia do poli(hidroxibutirato) – PHB. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, n.º 6, 2001, Gramado. *Anais...* Gramado: Associação Brasileira de Polímeros, 2001. p.1260-1263.

36 MIDDLETON, J. C.; TRIPTON, A. J. Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. *Biomaterials*, Surrey, v.21, nº23, p.2335-2346, 2000.

37 INNOVATION and Business, Architectures, Inc. *Cargill, Dow, and Green Innovation*. Disponível em: <<http://www.biz-architect.com>>, Acesso em: agosto/2007.

38 BROGNOLI, R. *Plásticos biodegradáveis de polialcanoatos: copolímeros de Polihidroxibutiratos e Polihidroxivaleratos*. Porto Alegre: PPGEM/UFRGS, 2000.

39 FALCONE, D. M. B. *Modificação do poli(hidroxibutirato)-PHB com nucleantes e com o copolímero (etileno-co-acetato de vinila)-EVA*. 2008. 178p. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

40 PELLICANO, M. *Desenvolvimento e Caracterização de Blendas Poliméricas PHBV/Ecoflex e suas modificações com amidos*. 2008. 129p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

41 LUTZ JR., J. T. Thermoplastic polymer additives. In: O'Brien, J. L. *Plasticizers*. Illinois, Chicago: The C.P. Hall Company, 1989.

42 BILLMEYER, F. W. *Polymer science*. John Wiley and Sons, 1994.

43 JANIGOVÁ, I.; LACÍK, I.; CHODÁK, I. Thermal degradation of plasticized poly(hidroxybutyrate) investigated by DSC. *Polymer degradation and stability*, n. 77, p. 35-41, 2002.

44 HA, C.; CHO, W. Miscibility, properties and biodegradability of microbial polyester containing blends. *Prog. Polymer. Sci*, n. 27, p. 759-809, 2002.

45 YOSHIE, K.; et al. Effect of low molecular weight additives on enzymatic degradation of poly(3-hydroxybutyrate). *Polymer*, n. 41 p. 3227-3224, 2000.

46 PLÁSTICO Moderno Online. *Aditivos de última geração aprimoram os termoplásticos*. Disponível em:
<<http://www.plastico.com.br/revista/pm315/aditivos1.htm>>. Acesso em: julho/2007.

47 ERCEG, M.; KOVACIC, T.; KLARIC, I. Thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate) plasticized with acetyl tributyl citrate. *Polymer Degradation and Stability*, n. 90. p. 313-318, 2005.

48 BELEM, L.P., MALMONGE S.M., AGNELLI, J.A.M. Efeito da adição de Acetil Tributil Citrato nas propriedades térmicas e mecânicas do PHB. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, n°9, Campina Grande, 2007. *Anais...* Campina Grande: UFCG, 2007.

49 JAE SHIN, CHOI; WON HO, PARK. Effect of biodegradable plasticizers on thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate). *Polymer Testing*, n. 23, p. 455-460, 2004.

50 BARREIRA, B.; MIRANDA, L.F. Efeito da adição de plastificante na degradação térmica do PHB durante o processamento. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência n°.59, 2007, Belém. *Resumos...* Belém: UFPA, 2007.

51 CHANG-SIK, A.; WON-JEI, CHO. Miscibility, properties and biodegradability of microbial polyester containing blends. *Prog. Polymer Sci*, n. 27, p. 759-809, 2002.

52 PAOLI, M. D. *Estabilizantes térmicos*. Disponível em: <<http://lpcr.iqm.unicamp.br/arquivos/bestabilizantes.pdf>>. Acesso em: maio/2007. Apresentação do Curso Degradação e Estabilização de Polímeros.

53 IAP Instituto avançado do plástico. Disponível em: <http://www.planetaplastico.com.br/literatura/literatura/lite_aditivos.htm>. Acesso em: julho/2007.

54 CANEVAROLO Jr, S.V. *Ciência dos Polímeros*. 2.ed São Paulo: Artliber, 2006.

55 MITSUISHI, K. Polypropylene nucleating agents. In: SALOMONE, J. C. *Polymeric Materials Encyclopedia*. Florida: CRC Press Database, 1996.

56 WITHEY R.E.; HAY, J.N. The effect of seeding on crystallization of poly(hydroxybutyrate) and co-poly(hydroxybutyrate-co-valerate). *Polymer*, v. 40, p. 5147-5152, 1999.

57 KAI, W. H.; HE, Y.; INOUE, Y. Fast crystallization of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-polyhydroxybutyrate-co-3-hydroxy-valerate) with talc and boron nitride as nucleating agents. *Polymer International*, v. 54, n. 5, p. 780-789, 2005.

58 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, n°9, 2007, Campina Grande. *Anais...* Campina Gradne: Associação Brasileira de Polímeros, 2007.

-
- 59 YANG, H. L.; et al. Effect of nucleating agents on the crystallization of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *Journal of Applied Polymer Science*, v. 86, n. 9, p. 2145-2152, 2002.
- 60 LIU, W. J.; et al. Effect of nucleating agent on the isothermal crystallization kinetics of PHBV. *Acta Polymerica Sinica*, n. 5, p. 645-649, 2001.
- 61 BUTTON, S. T. *IM 317: Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados*. 2005. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo.
- 62 NETO, B.B.; SCARNMINIO, I.S.; BRUNS R.E. *Planejamento e otimização de experimentos*. Campinas: Editora da Unicamp, 1995.
- 63 PLANEJAMENTO experimental e otimização: Método do planejamento factorial. Disponível em: < <http://www.chemkeys.com>>. Acesso em: abril/2008.
- 64 ASTM D 638: *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics – Annual Book of ASTM*, Philadelphia: 2001.
- 65 ASTM D 256: *Standard Test Method for Determining the Izod Pendulum Impact for Plastics – Annual Book of ASTM*, Philadelphia: 2001.
- 66 ASTM D 1238: Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Plastometer – Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia (2001).
- 67 MACHADO L. D. B., MATOS, J. do R. Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. In: CANEVAROLO JR., S. V. *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Carlos: Artliber, 2007.
- 68 MACHADO L. D. B., MATOS, J. do R. Análise térmica – termogravimetria. In: CANEVAROLO Jr., S. V. *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Carlos: Artliber, 2007.
- 69 ASTM D 6003-96: *Standard Test Method for Determining Weight Loss From Plastic Materials Exposed to Simulated Municipal Solid-Waste (MSW) Aerobic Compost Environment – Annual Book of ASTM*, Philadelphia: 1996.

70 ASTM G 160-98: *Standard Practice for Evaluating Microbial Suceptibility of Nonmetallic Materials By Laboratory Soil Burial – Annual Book of ASTM*, Philadelphia: 1998.

71 BARHAM, P.J., KELLER A., The relationship between microstructure and mode of fracture in polyhydroxybutyrate. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. Edit. 24, p. 69-77, 1985.

72 XIE, Y. NODA, I. AKPALU Y.A. Influence of cooling rate on the thermal behavior and solid-state morphologies of polyhydroxyalkanoates. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 109, p. 2259-2268, 2008.

73 WANG, L. ZHU, et al. Processability modifications of poly(3-hydroxybutyrate) by plasticizing, blending, and stabilizing. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 107, p. 166-173, 2008.

74 ROSA, D. BRUNO L.M. Franco, M.R.C. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 11, n.2, p. 81-88, 2001.

75 KOBAYASHI, M. *Desenvolvimento, caracterização e biodegradação do PHB modificado com fibra de bagaço de cana de açúcar*. 2006. 121p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

APÊNDICE A

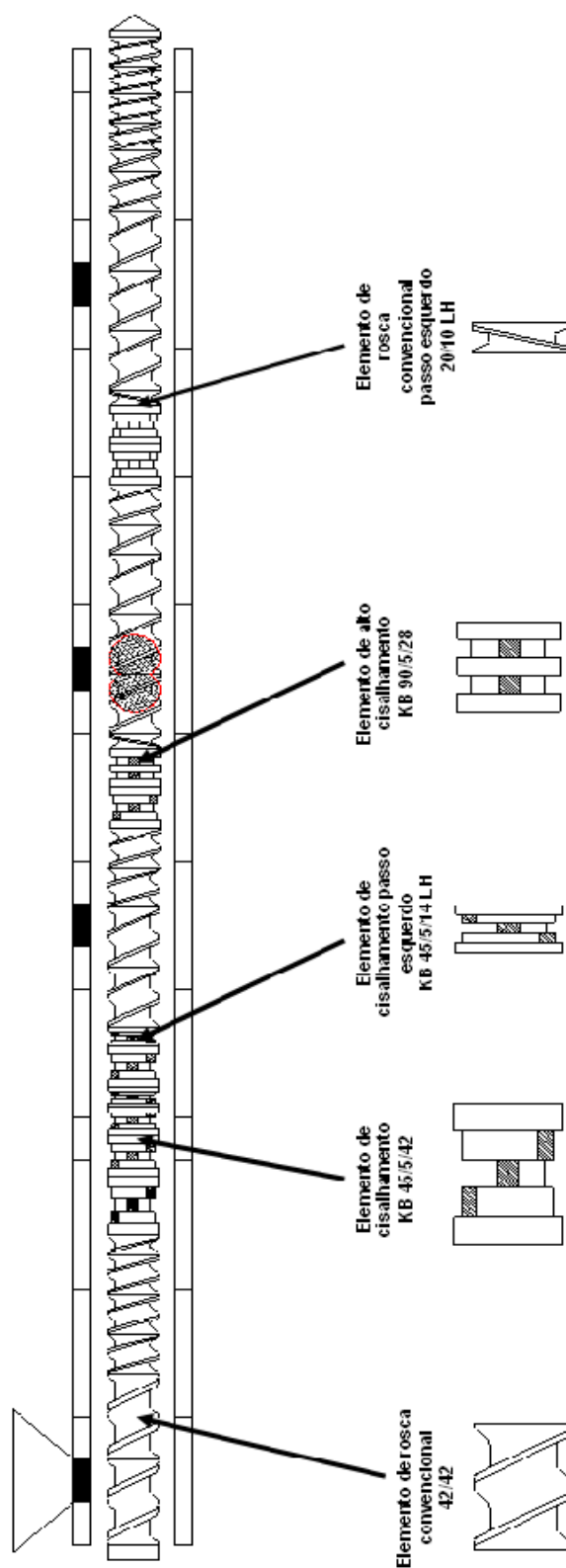


Figura A.1: Extrusora dupla rosca – Perfil referencial das roscas, desenvolvido para a preparação dos compostos de polímero biodegradável.

APÊNDICE B

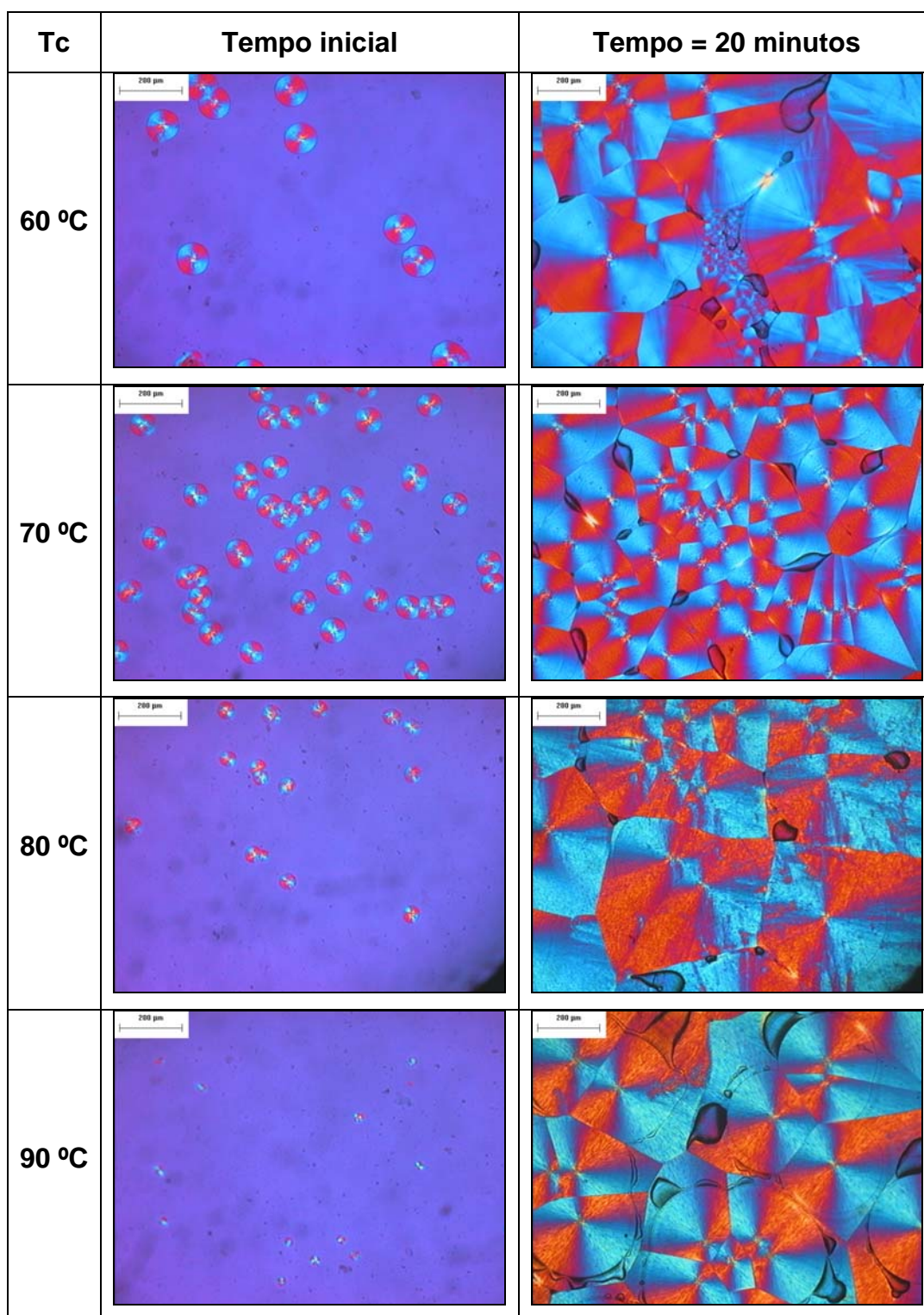


Figura B.1 Imagens obtidas por MOLP (100x) do início e após 20 minutos de cristalização isotérmica nas temperaturas de 60°C, 70°C, 80°C e 90°C da formulação PHBV2.

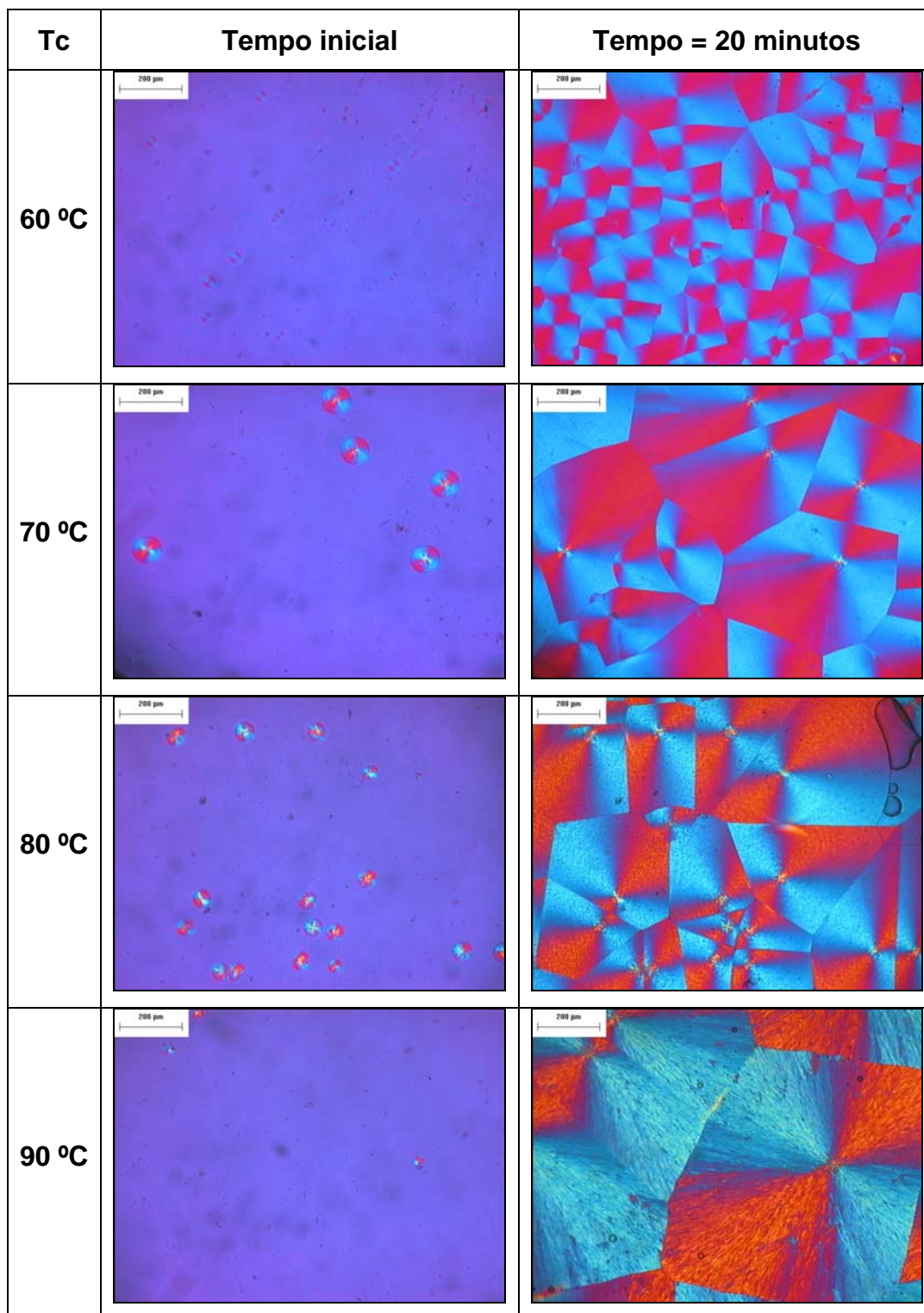


Figura B.2 Imagens obtidas por MOLP (100x) do início e após 20 minutos de cristalização isotérmica nas temperaturas de 60°C, 70°C, 80°C e 90°C da formulação 5P01N.

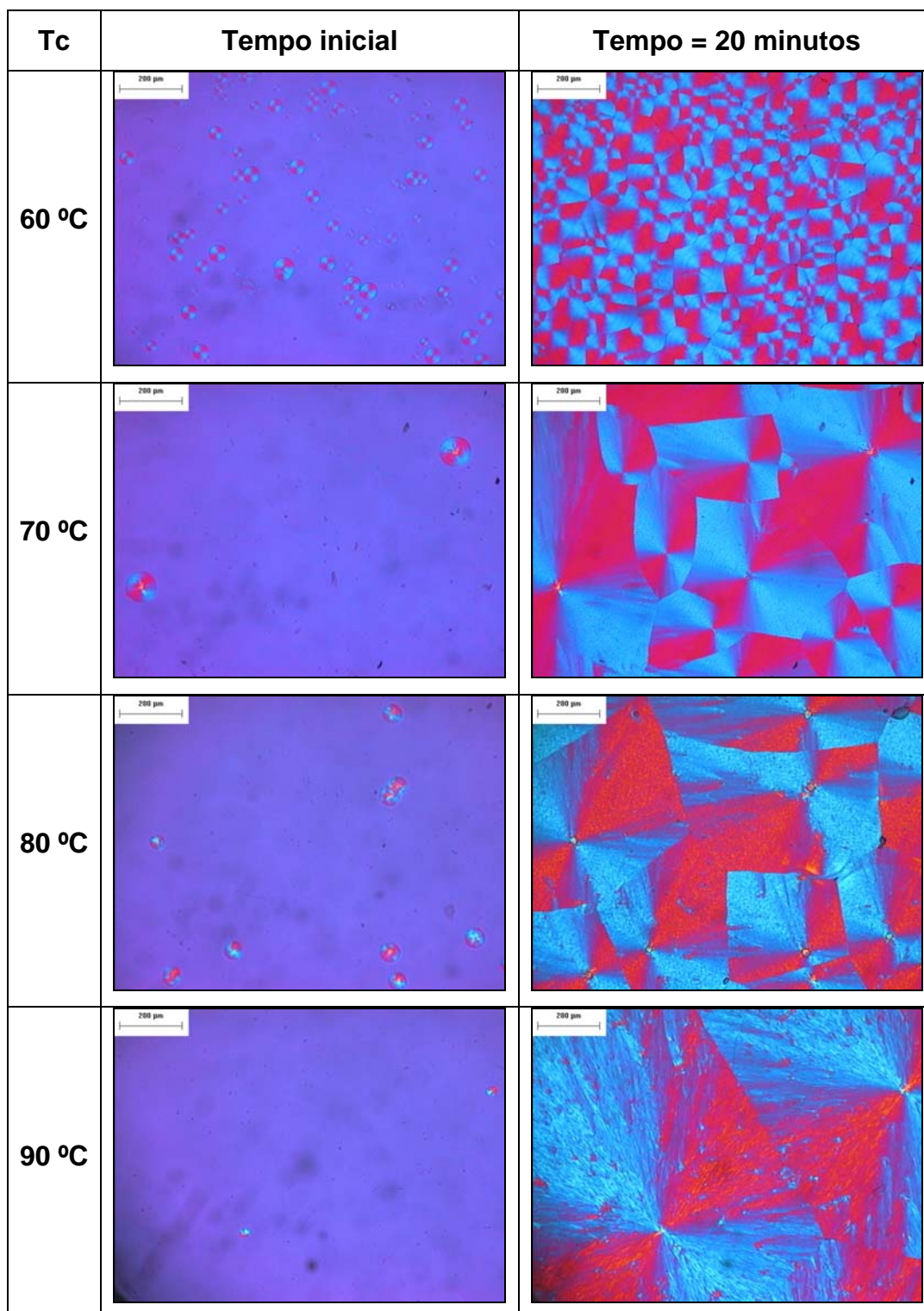
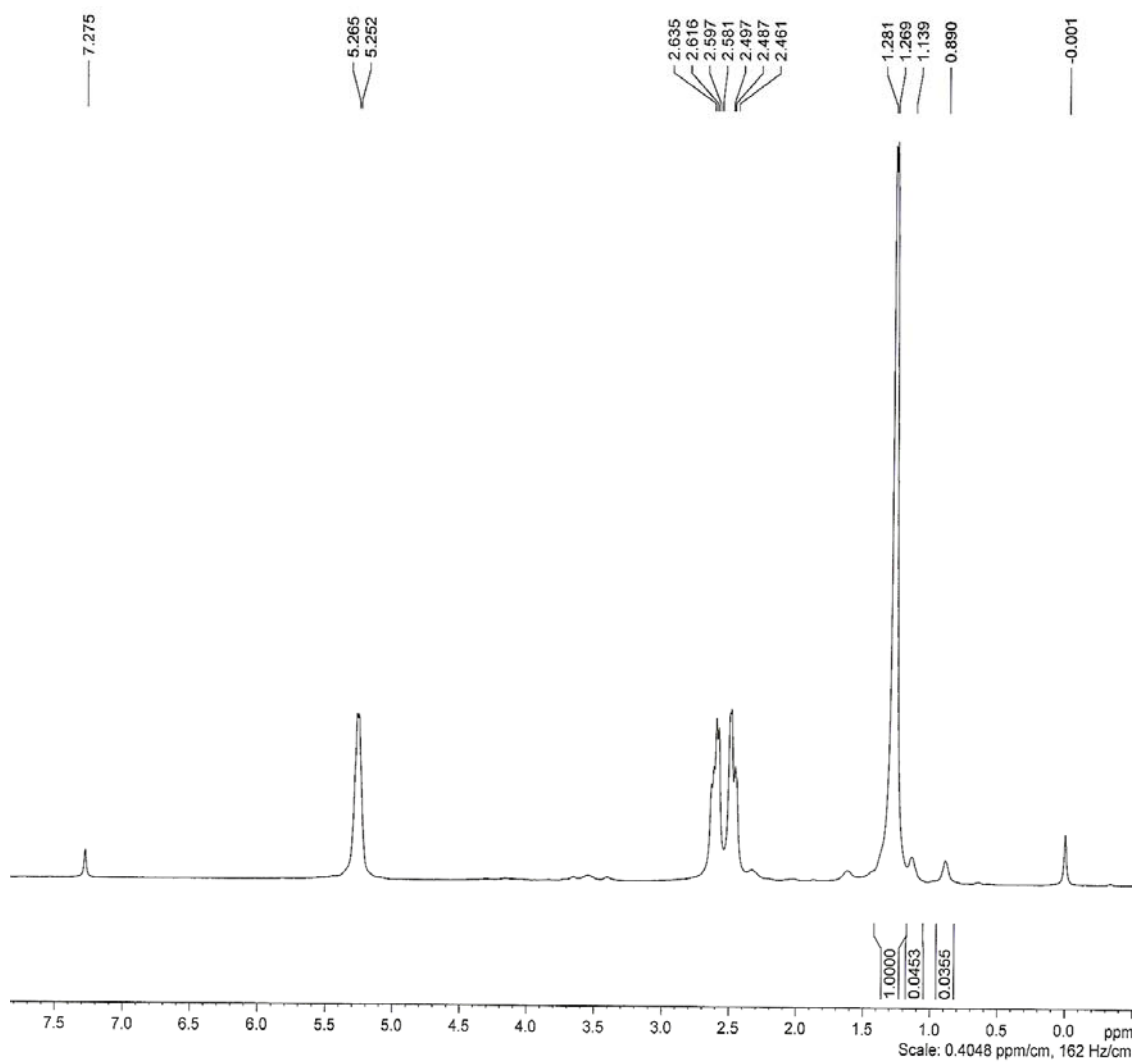


Figura B.3 Imagens obtidas por MOLP (100x) do início e após 20 minutos de cristalização isotérmica nas temperaturas de 60°C, 70°C, 80°C e 90°C da formulação 5P05N.

APÊNDICE C

Figura C.1 Espectro de RMN ^1H do copolímero PHBV1.

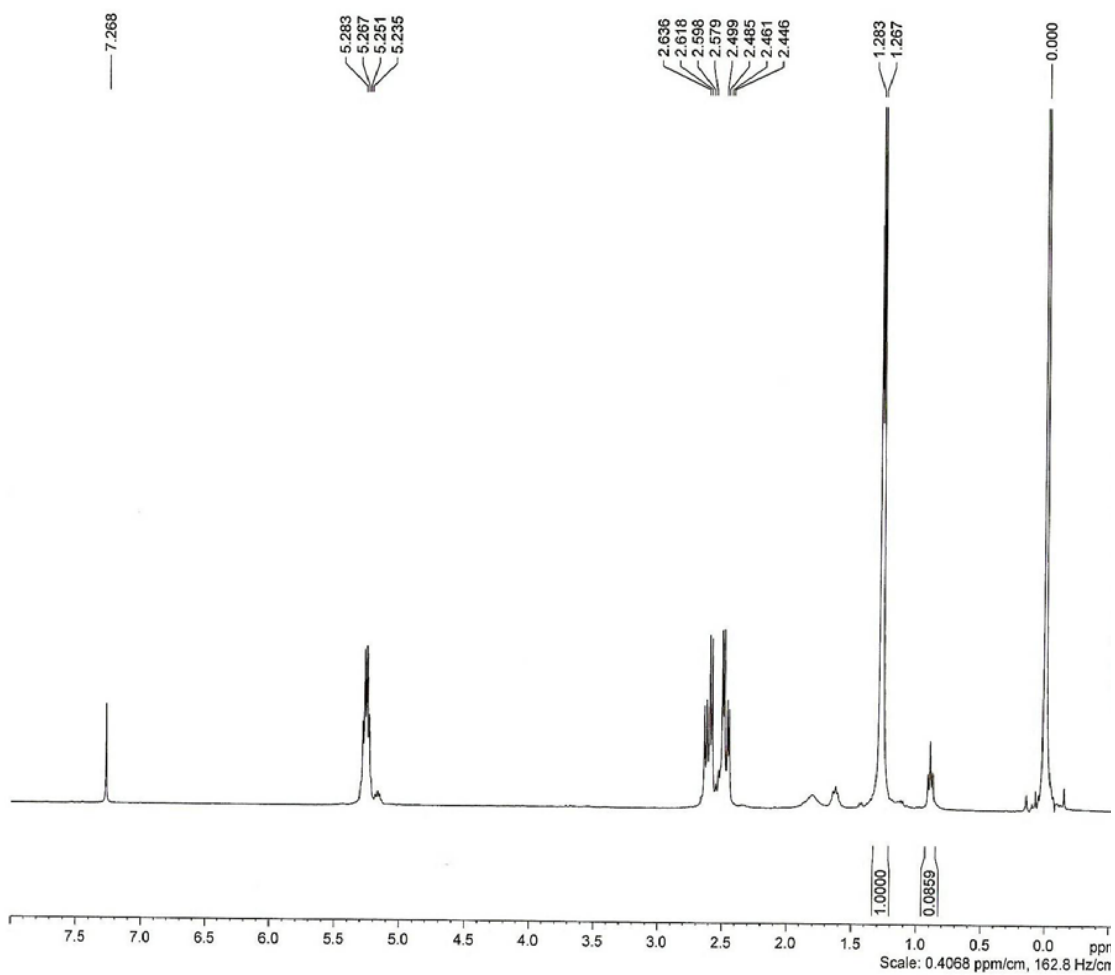


Figura C.2 Espectro de RMN ^1H do copolímero PHBV2.

APÊNDICE D

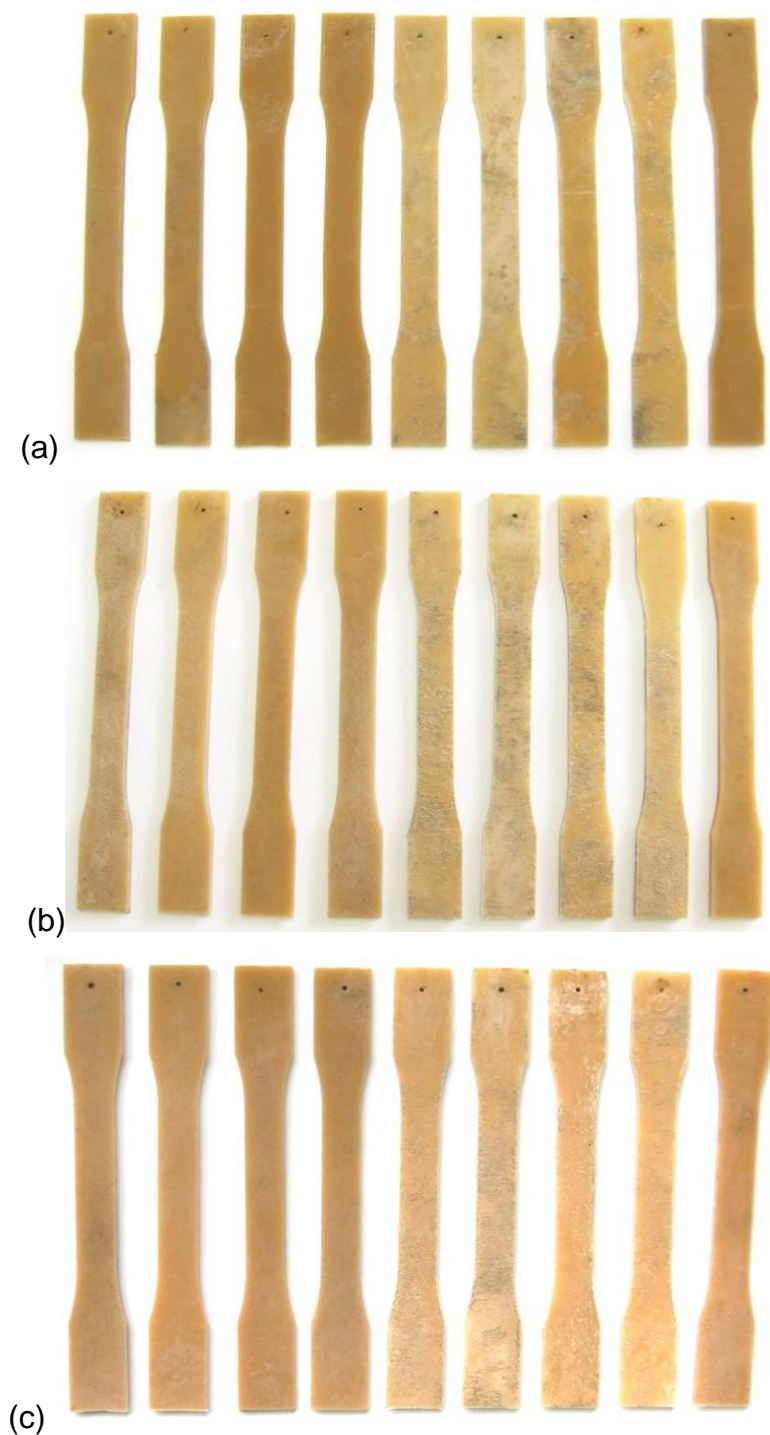


Figura D.1 Corpos de prova submetidos a biodegradação em composto orgânico durante: (a) 60 dias, (b) 120 dias e (c) 180 dias. Os corpos de prova estão dispostos, da esquerda para direita, na seguinte ordem: P1N1e, P1N1, P1N2e, P1N2, P2N1e, P2N1, P2N2e, P2N2, PHBV1.

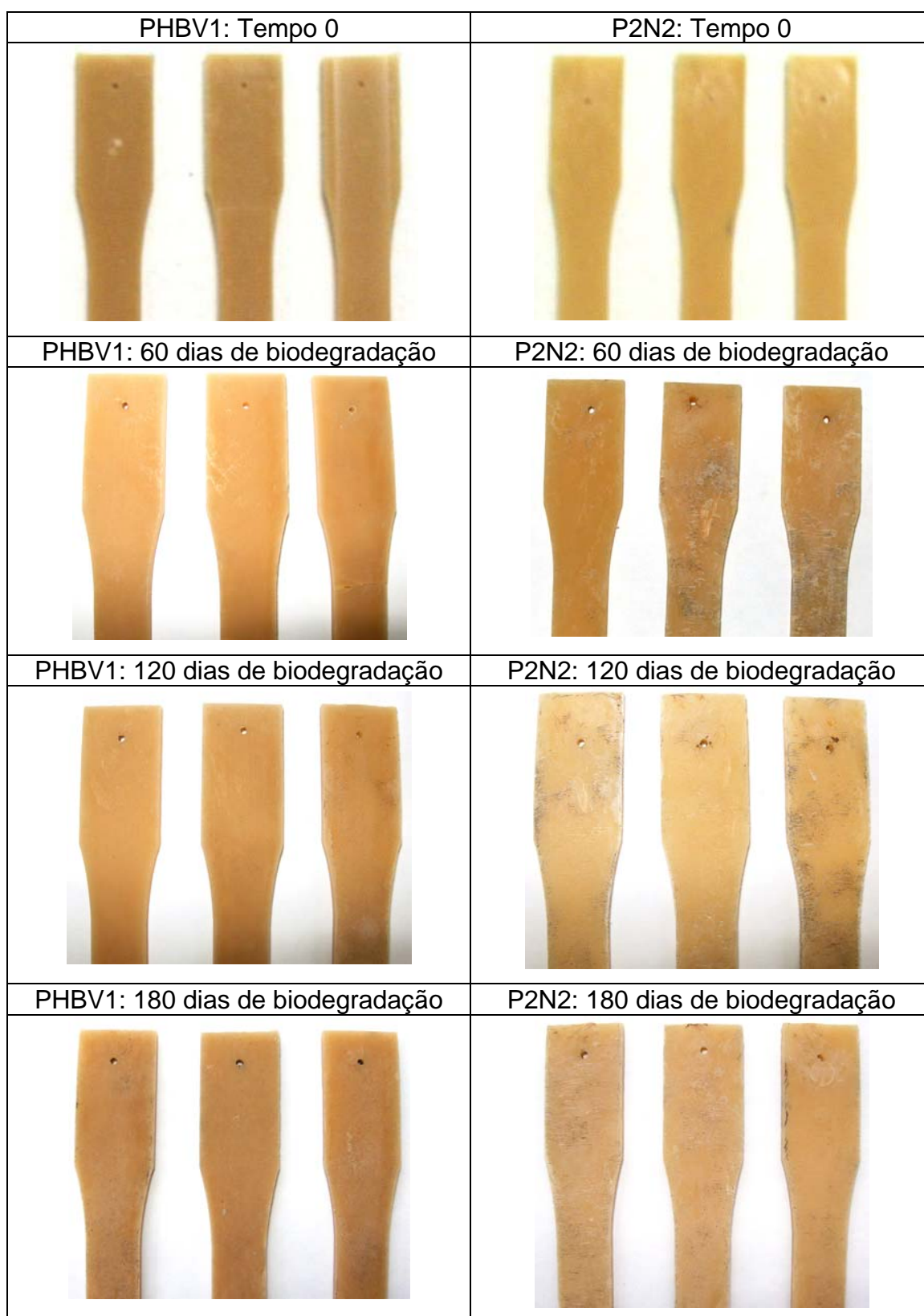


Figura D.2 Imagens dos corpos de prova antes e depois de submetidos a biodegradação a 60, 120 e 180 dias, formulações PHBV1 e P2N2.

APÊNDICE E

Tabela E.1 Deformação na ruptura dos corpos de prova biodegradados (%).

Formulação	Biodegradação em composto orgânico			
	0 dias	60 dias	120 dias	180 dias
PHBV1	2,3 ± 0,0	1,6 ± 0,1	1,8 ± 0,11	1,5 ± 0,2
P1N1e	2,0 ± 0,0	1,7 ± 0,1	1,9 ± 0,2	1,5 ± 0,1
P1N1	2,0 ± 0,1	1,7 ± 0,1	1,9 ± 0,3	1,6 ± 0,1
P1N2e	2,1 ± 0,1	1,5 ± 0,3	1,9 ± 0,11	1,4 ± 0,1
P1N2	2,0 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,9 ± 0,1	1,6 ± 0,1
P2N1e	2,6 ± 0,1	1,7 ± 0,1	1,9 ± 0,1	1,8 ± 0,1
P2N1	2,9 ± 0,5	1,6 ± 0,1	2,0 ± 0,1	1,7 ± 0,2
P2N2e	2,8 ± 0,1	1,9 ± 0,1	2,0 ± 0,2	1,9 ± 0,1
P2N2	2,9 ± 0,1	1,9 ± 0,1	2,1 ± 0,11	1,7 ± 0,3

Tabela E.2 Módulo elástico dos corpos de prova biodegradados (GPa).

Formulação	Biodegradação em composto orgânico			
	0 dias	60 dias	120 dias	180 dias
PHBV1	2,9 ± 0,05	3,1 ± 0,1	2,9 ± 0,05	2,9 ± 0,25
P1N1e	2,4 ± 0,01	2,5 ± 0,06	2,3 ± 0,07	2,5 ± 0,15
P1N1	2,4 ± 0,09	2,5 ± 0,06	2,3 ± 0,10	2,5 ± 0,15
P1N2e	2,2 ± 0,02	2,4 ± 0,05	2,3 ± 0,05	2,4 ± 0,20
P1N2	2,2 ± 0,04	2,5 ± 0,04	2,3 ± 0,05	2,5 ± 0,10
P2N1e	2,0 ± 0,04	2,3 ± 0,06	2,1 ± 0,08	2,2 ± 0,08
P2N1	2,0 ± 0,04	2,2 ± 0,10	1,9 ± 0,07	2,1 ± 0,05
P2N2e	2,1 ± 0,03	2,3 ± 0,10	2,0 ± 0,03	2,0 ± 0,07
P2N2	2,1 ± 0,02	2,2 ± 0,10	2,1 ± 0,10	2,1 ± 0,08

ANEXO A

A.1 Cálculo dos efeitos principais e de interações

Os efeitos são definidos como "a mudança ocorrida na resposta quando se move do nível baixo (-) para o nível alto (+)" e podem ser classificadas em duas categorias: efeitos principais e efeitos de interação. Efeito principal é o efeito causado no sistema químico por uma das variáveis quando seus níveis passam de um valor para outro, enquanto efeito de interação é o efeito causado no sistema em estudo pela interação de variáveis. Podem ser de segunda, terceira ou de ordem superior, de acordo com o número de fatores considerados na otimização.

Para o cálculo dos efeitos, além da codificação das variáveis utilizando os sinais (+) e (-), é necessário incluir mais 4 colunas na matriz de planejamento. O conteúdo destas quatro colunas representa o efeito de interação entre as variáveis e é obtido levando-se em consideração os sinais já atribuídos às variáveis envolvidas, como se fosse uma operação matemática de multiplicação.

Um exemplo com três variáveis (A, B e C) pode ser observado na Tabela A.1, a interação entre A (-) e B (-), leva a um sinal (+), característico da interação entre as duas variáveis, sendo representada como (AB). Todas as outras interações podem ser tratadas da mesma forma. Cada coluna da Tabela A.1 têm quatro sinais positivos e quatro negativos. Qualquer efeito, portanto, pode ser interpretada como a diferença entre duas médias, cada uma das quais contendo metade das observações.

Tabela A.1 Matriz de planejamento contendo os efeitos de interação.

Ensaio	Variáveis			Interações				Replicatas		Média
	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	Primeira	Segunda	
1	-	-	-	+	+	+	-	59	61	60
2	+	-	-	-	-	+	+	74	70	72
3	-	+	-	-	+	-	+	50	58	54
4	+	+	-	+	-	-	-	69	67	68
5	-	-	+	+	-	-	+	50	54	52
6	+	-	+	-	+	-	-	81	85	83
7	-	+	+	-	-	+	-	46	44	45
8	+	+	+	+	+	+	+	79	81	80

O efeito principal é calculado como a média dos efeitos individuais e permite definir qual o efeito médio da variável examinada sobre as condições das demais variáveis, usando a Tabela de Coeficientes em Contrastes (sinais (+) e (-) na Tabela A.1). Matematicamente o efeito principal pode ser representado por:

$$\text{Efeito Principal} = 2(\sum y^+ - \sum y^-)/(2^k) \quad (\text{A.1})$$

Tal que: y corresponde a média dos efeitos individuais da medida, (+) e (-) corresponde ao nível alto e nível baixo e 2^k corresponde ao número total de experimentos do planejamento.

O cálculo dos efeitos secundários de Interação (ou de segunda ordem) é realizado de maneira análoga a anterior. Considerando, por exemplo, as variáveis A e B, pode-se escrever, que o efeito de interação entre estas duas variáveis, (AB), será dado por:

$$(AB) = 2 \left[\left(\sum y^{++} + \sum y^{--} \right) - \left(\sum y^{-+} + \sum y^{+-} \right) \right] / (2^k) \quad (\text{A.2})$$

Numericamente, para o exemplo dado na Tabela A.1, tem-se:

$$\sum y^{++} = y_4 + y_8 = 68 + 80 = 148$$

$$\sum y^{--} = y_1 + y_5 = 60 + 52 = 112$$

$$\sum y^{-+} = y_2 + y_6 = 72 + 83 = 155$$

$$\sum y^{+-} = y_3 + y_7 = 54 + 45 = 99$$

Desta forma: $(AB) = 2 \left[(148 + 112) - (155 + 99) \right] / (2^3) = 1,5$. Isto significa que o efeito de interação é fornecido pela média da diferença entre as médias do efeito da variável A em relação ao nível alto (+) e nível baixo (-) da variável B.

No caso do efeito trifatorial (ou de terceira ordem), a interação pode ser definida como sendo:

$$(ABC) = \frac{2 \left[(y^{+++} + y^{-++} + y^{--+} + y^{+++}) - (y^{---} + y^{+--} + y^{-+-}) \right]}{2^k} \quad (\text{A.3})$$

Numericamente tem-se para o exemplo da Tabela A.1:

$$(ABC) = \frac{2 \left[(72 + 54 + 52 + 80) - (60 + 68 + 83 + 45) \right]}{2^3} = \frac{2(258 - 256)}{8} = 0,5$$

O primeiro somatório entre parêntesis corresponde à soma dos valores médios cujos produtos dos sinais indicativos dos níveis individuais resultam em um valor positivo para (ABC) e o segundo somatório dos termos entre parêntesis correspondem aos valores cujos produtos dos sinais indicativos dos níveis individuais são negativos para (ABC) .

A.2 Cálculo do desvio-padrão para os efeitos

Pode-se demonstrar que, para um fatorial do tipo 2^k , a estimativa da variância dos efeitos pode ser dada por:

$$S_e^2 = \frac{1}{n2^{k-2}} S^2 \quad (\text{A.4})$$

Onde: n corresponde ao número de replicatas de cada conjunto, k é o número de fatores e S^2 é a estimativa amostral da variância da população. Assumindo-se que existem n replicatas para cada um dos 2^k experimentos do planejamento (no caso, 2^3), e se $y_{i1}, y_{i2}, y_{i3}, \dots, y_{in}$ são observações do i -ésimo experimento, pode-se então dizer que:

$$S_i^2 = \frac{1}{(n-1)} \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 \quad (\text{A.5})$$

é uma estimativa da variância para o i -ésimo experimento, onde $i=1,2,3,\dots, 2^k$ e \bar{y}_i a respectiva média. Combinando-se as estimativas dos 2^k experimentos, tem-se a estimativa da variância total:

$$S^2 = \frac{1}{2^k (n-1)} \sum_{i=1}^{2^k} \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 \quad (\text{A.6})$$

Considerando-se então que S^2 é uma boa estimativa da variância populacional, pode-se escrever que:

$$S_e = \pm \sqrt{\frac{1}{n2^{(k-2)}} S^2} \quad (\text{2.7})$$

Para o exemplo mostrado na Tabela A.1, tem-se $n=2$ (duas replicatas) e $a=3$ (três fatores), e o valor de S^2 será dado por:

$$S^2 = \frac{1}{2^k (n-1)} \{ [(y_{11} - \bar{y}_1)^2 + (y_{12} - \bar{y}_1)^2] + [(y_{21} - \bar{y}_2)^2 + (y_{22} - \bar{y}_2)^2] + \dots \\ \dots + [(y_{81} - \bar{y}_8)^2 + (y_{82} - \bar{y}_8)^2] \}$$

$$S^2 = \frac{1}{2^3 (2-1)} \{ [(59-60)^2 + (61-60)^2] + [(74-72)^2 + (70-72)^2] + \dots \\ \dots + [(79-80)^2 + (81-80)^2] \}$$

Efetuando-se o somatório, $S^2 = (1/8)64 = 8$, de modo que:

$$S_e = \pm \sqrt{\frac{1}{2 \times 2^{(3-2)}} 8} = 1,41$$

Assim, os efeitos e o desvio-padrão de efeito do fatorial do exemplo serão:

Tabela A.2 Efeitos fatoriais do exemplo da Tabela A.1 com variáveis A, B e C.

Efeito Principal	A	=	23,0	±	1,4
	B	=	- 5,0	±	1,4
	C	=	1,5	±	1,4
Efeito Secundário	AB	=	1,5	±	1,4
	AC	=	10,0	±	1,4
	BC	=	0,0	±	1,4
Efeito Terciário	ABC	=	0,5	±	1,4