

**Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Departamento de Físico – Química
Laboratório de Química Biológica**

Dissertação de Mestrado

***DESENVOLVIMENTO DE NOVOS COMPÓSITOS
BIODEGRADÁVEIS BASEADOS EM POLI(3-HIDROXIBUTIRATO-
CO- HIDROXIVALERATO) E LIGNOSULFONATOS***

ANA PAULA LEMES

**Orientador: Prof. Dr. NELSON EDUARDO DURÁN
CABALLERO**

Campinas-SP
Agosto de 2005

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
DA UNICAMP

L543d	<p>Lemes, Ana Paula. Desenvolvimento de novos compósitos biodegradáveis baseados em poli (3-hidroxi butirato-co-hidroxi valerato) e lignosulfonatos / Ana Paula Lemes. -- Campinas, SP: [s.n], 2005.</p> <p>Orientador: Nelson Eduardo Durán Caballero.</p> <p>Dissertação – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p>1. Poli (hidroxi butirato-co-hidroxi valerato). 2. Lignosulfonatos. 3. Biomateriais. 4. Biodegradação. I. Durán Caballero, Nelson Eduardo. II. Instituto de Química. III. Título.</p>
-------	--

Título em inglês: Development of new composites based on poly (3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and lignosulfonates

Palavras-chaves em inglês: Poly (3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate), Lignosulphonates, Biomaterials, Biodegradation

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora: Nelson Eduardo Duran Caballero (Orientador), Maria Inês Ré, Renato Atilio Jorge

Data de defesa: 01/08/2005

Dedico esse trabalho aos meus pais, Valter e Leonilda, por me amarem tanto, por me ajudarem de todas as formas possíveis e imagináveis, pelas lições de amor, honestidade e humildade. Não há faculdade capaz de ensinar as lições de vida que aprendi com vocês. Pai e Mãe, amo muito vocês!!!

Dedico, também, ao meu grande amor e meu melhor amigo, Andrey. São poucas as certezas que eu tenho na vida, mas a maior delas é que serei sempre feliz ao seu lado. Muito obrigada não só pela ajuda na realização desse trabalho, mas, principalmente, por me ensinar a ser uma pessoa melhor. Te amo!!!

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Nelson Durán pela orientação, pelo incentivo, apoio e pela amizade, por compreender nossas dificuldades e nos ajudar a superá-las.

A Profa. Dra. Lucia Innocentini Mei pelo grande apoio e incentivo no desenvolvimento desse projeto.

Ao meu amigo Mauro Oviedo pela ajuda tão importante na realização desse trabalho.

Aos amigos do laboratório Patricia, Maruska, Zaine, Natália, Kelly, Márcia, Edna, Priscila, Chico e Marcelo pelas sugestões, ajudas e pelas horas agradáveis.

A Sandrinha e Edgar pela grande amizade e pelo apoio nos momentos mais difíceis.

A Lilica pela ajuda e pelo carinho, por chorar junto comigo e por me fazer sorrir.

A Priscyla pelas microscopias e pela amizade desde o início da graduação.

A todos os meus familiares que sempre me ajudaram, incentivaram e acreditaram em mim. Amo muito vocês.

As amigas Viviane e Raquel pela vivência maravilhosa durante a graduação e pela amizade que se fortalece a cada dia.

Ao CNPq e a FAPESP pelo apoio financeiro.

A PHB – Industrial e a Melbar Produtos de Lignina Ltda.

Aos funcionários do Instituto de Química.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

Muito Obrigada

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Nelson Durán pela orientação, pelo incentivo, apoio e pela amizade, por compreender nossas dificuldades e nos ajudar a superá-las.

A Profa. Dra. Lucia Innocentini Mei pelo grande apoio e incentivo no desenvolvimento desse projeto.

Ao meu amigo Mauro Oviedo pela ajuda tão importante na realização desse trabalho.

Aos amigos do laboratório Patricia, Maruska, Zaine, Natália, Kelly, Márcia, Edna, Priscila, Chico e Marcelo pelas sugestões, ajudas e pelas horas agradáveis.

A Sandrinha e Edgar pela grande amizade e pelo apoio nos momentos mais difíceis.

A Lilica pela ajuda e pelo carinho, por chorar junto comigo e por me fazer sorrir.

A Priscyla pelas microscopias e pela amizade desde o início da graduação.

A todos os meus familiares que sempre me ajudaram, incentivaram e acreditaram em mim. Amo muito vocês.

As amigas Viviane e Raquel pela vivência maravilhosa durante a graduação e pela amizade que se fortalece a cada dia.

Ao CNPq e a FAPESP pelo apoio financeiro.

A PHB – Industrial e a Melbar Produtos de Lignina Ltda.

Aos funcionários do Instituto de Química.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

Muito Obrigada

ANA PAULA LEMES

Nacionalidade: Brasileira

Natural de: Jacareí

Data de Nascimento: 07 de dezembro de 1979

Endereço Residencial: Pedro Vieira da Silva, 144, Ap G11

Jardim Santa Genebra, Campinas- SP cep:
13080-570

Fone: (19) 3209-0269 e (19) 91396240

E-mail: aplemes@iqm.unicamp.br

FORMAÇÃO

Curso Universitário:

Bacharelado em Química (**Ingresso:** 01/1999 - **Conclusão:** 12/ 2002)

Licenciatura em Química, em andamento (**Ingresso:** 01/2003)

Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Projetos Desenvolvidos:

1. Obtenção de blendas sintetizadas a partir de polímeros naturais e estudo da sua biodegradabilidade.

Período: 01/11/2001 à 31/10/2002

Agência Financiadora: Fapesp (bolsa de Iniciação Científica - Processo: 01/10511-5)

Local: Lab. de Química Biológica, Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

2. Desenvolvimento de novos compósitos biodegradáveis de alta performance baseados em poli(3-hidroxi-butirato-co-hidroxi-valerato) e lignosulfonatos.

Período: 01/08/2003 à 31/07/2005

Agência Financiadora: CNPQ (01/08/03 à 31/02/04) e Fapesp (01/03/04 a 31/07/05) bolsa de Mestrado- Processo: 02/11988-2)

Local: Lab. de Química Biológica, Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSO

1. **Lemes, A.P.**, Soto-Oviedo, M.A., Mei, L.I., Durán, N.; **“Effect of a compatibilizer in thermal and morphological properties of composites based on poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and lignosulfonate”**; *X International Macromolecular Colloquium*; de 10 a 13 de abril de 2005; Gramado, RS-Brasil.
2. **Lemes, A.P.**, Soto-Oviedo, M.A., Mei, L.I., Durán, N.; **“Biodegradable composites based on poly(hydroxybutyrate-co-valerate) and lignosulfonates: Thermal and Morphological Characterization”**; *5th International Symposium on Natural Polymers and Composites* / *“8th Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and other Wood Components”*; de 12 a 15 de setembro de 2004; São Pedro, SP-Brasil.
3. **Lemes, A.P.**, Camargo, F.A., De-Azevedo, M.M.M, Moraes, S.G., Inocenti-Mei, L.H. and Duran, N.; **“Biodegradation of PHBV by white-rot fungi *T. versicolor* and *P. Chrysosporium*: the influence of enzymes”** ; *Enzymes in the Environment. Activity and Applications*; de 14 a 17 de julho de 2003; Praha, Czech Republic.
4. Camargo, F. A., **Lemes, A. P.**, Moraes, S. G., Mei, L. I. and Durán, N.; **“Biodegradation of blend synthesized from natural polymer”**; *5^o Seminário Brasileiro de Tecnologia Enzimática - ENZITEC 2002*; de 07 à 10 de abril 2002; Brasília, DF – Brasília.
5. Camargo, F. A., **Lemes, A. P.**, Moraes, S. G., Mei, L. I. and Durán, N.; **“Characterization and Biodegradation of blend synthesized from natural polymers”**; *Fourth International Symposium on Natural Polymers and Composites – ISNAPOL 2002*; de 01 à 04 de setembro 2002; São Pedro, SP – Brasil.

6. Lemes, A. P. and Durán, N; “**Biodegradação de blendas sintetizadas a partir de polímeros naturais**”; *X Congresso Interno de Iniciação Científica*, 25 à 26 de setembro de 2002; UNICAMP – Campinas, SP-Brasil.

EXPERIÊNCIA NA ÁREA DE ENSINO

Monitoria: Estágio Docente II (Apoio à Docência)

Período: março/2004 a julho/2004

Disciplina: QG101- Química I

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidos compósitos baseados em poli(3-hidroxi-butirato-*co*-hidroxivalerato) (PHBV) e lignosulfonatos de diferentes massas molares. Os compósitos foram produzidos em um misturador mecânico, em diferentes composições (90:10, 80:20, 70:30 e 60:40). As propriedades térmicas dos compósitos foram investigadas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Termogravimetria (TGA). As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura foram utilizadas para caracterizar a morfologia dos materiais. Os compósitos com maiores proporções de lignosulfonatos apresentaram diminuição no grau de cristalinidade e na temperatura de transição vítrea e menor estabilidade térmica. As análises de MEV mostraram uma baixa adesão interfacial entre os lignosulfonatos e a matriz de PHBV. Para promover uma melhor adesão interfacial entre a carga e a matriz, foi realizado um estudo utilizando um agente compatibilizante, que consistia na exortia de anidrido maleico (AM) na cadeia de PHBV (PHBV-*g*-AM). Para isto compósitos contendo 80 % de PHBV e 20 % de lignosulfonatos e proporções variadas de anidrido maleico foram produzidos em um misturador mecânico e em uma extrusora dupla rosca. Esses compósitos foram caracterizados por TGA e MEV. Na análise de TGA não

foram observadas grandes alterações na estabilidade térmica. As análises morfológicas mostraram uma grande melhora na adesão entre carga e matriz. Os compósitos compatibilizados apresentaram um aumento de cerca de 125 % nos valores de tensão de flexão máxima e de 145 % nos valores de deformação na ruptura, em relação aos compósitos não compatibilizados.

Amostras de PHBV e do compósito contendo 80 % de PHBV, 20 % de lignosulfonato e 1,5 % de anidrido maleico foram submetidas a testes de biodegradação em meio líquido e em solo. Os testes realizados em meio líquido mostraram uma redução de massa de 14,4 % para as amostras de PHBV e de 31,0 % para o compósito, após 65 dias de incubação. Nos testes realizados em solo a perda de massa foi de 7,6 % para as amostras de PHBV e 28,8 % para o compósito, após 50 dias de incubação. A perda de 20 % em massa dos compósitos foi atribuída à liberação de lignosulfonato. Em ambos os testes verificou-se que a presença do lignosulfonato não interfere na biodegradação da matriz de PHBV.

ABSTRACT

In this work, composites based on poly(3-hydroxybutyrate-*co*-hydroxyvalerate) (PHBV) and lignosulfonates of different molar weights were prepared by mechanical mixing of different compositions (90:10, 80:20, 70:30 and 60:40). Thermal properties of these composites were investigated by differential scanning calorimetric (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). Scanning electron microscopy (SEM) was used to define the morphology of materials. The composites containing higher amounts of lignosulfonates showed a decreasing in crystallinity degree and glass transition temperatures, and lower thermal stability. SEM showed a poor interfacial adhesion between lignosulfonato and PHBV matrix. To improve the interfacial adhesion between filler and matrix, a study on compatibilizer utilization was carried out. The compatibilizer was formed by grafting of maleic anhydride (MA) in PHBV (PHBV-*g*-MA). The study was performed with composites containing 20 % of lignosulfonate, 80 % of PHBV and different amounts of maleic anhydride, prepared by mechanical mixing and by twin-screw. The thermal and morphological properties of composites were investigated by TGA and SEM, respectively. The TGA did not show significant change in the thermal stability of the composites as function of compatibilizer content. The SEM showed a high improvement in the adhesion between filler and matrix. The compatibilized composites exhibited an increase of 125 % in maximum stress values and 145 % in the strain values under rupture experiments.

PHBV and composite containing 80 % of PHBV, 20 % of lignosulfonato and 1,5 % of maleic anhydride samples were submitted to biodegradation tests in aqueous and in soil media. Tests carried out in aqueous

medium showed a decrease of 14,4 % in the PHBV mass and 31,0 % in the composite mass, after 65 days of incubation. In the soil tests the weight loss was of 7,6 % for PHBV sample and 28,8 % for composite sample, after 50 days of incubation. Both tests showed that the presence of lignosulfonate did not interfere in PHBV matrix biodegradation.

ABREVIATURAS E SIGNIFICADOS

AM	Anidrido Maleico
ASTM	American Society for Testing and Materials
CR	Carga Residual
d	Densidade
D_r	Deformação na ruptura
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
E	Módulo de Elasticidade
EDS	Espectroscopia Dispersiva de Energia por Raios-X
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
HB	Unidades Hidroxibutirato
HV	Unidades Hidroxivalerato
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
M_n	Massa Molar Média Numérica
M_w	Massa Molar Média Ponderada
PCL	Policaprolactona
PCL-g-AM	Policaprolactona com Anidrido Maleico enxertado
PHA	Poli(hidroxialcanoatos)
PHB	Poli(3-hidroxibutirato)
PHBV	Poli(3-hidroxibutirato- <i>co</i> -hidroxivalerato)
PHBV-g-AM	Poli(3-hidroxibutirato- <i>co</i> -hidroxivalerato) com Anidrido Maleico enxertado
PLA	Poli(ácido láctico)
PLLA	Poli(L-ácido láctico)
PLGA	Poli(ácido láctico- <i>co</i> -glicólico)

PP	Polipropileno
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
rpm	Rotações por minuto
T_c	Temperatura de Cristalização
TDT	Temperatura de Degradação Térmica
T_f	Temperatura de Fusão
T_{fm}	Tensão de Flexão Máxima
T_g	Temperatura de Transição Vítrea
TGA	Termogravimetria
χ_c	Grau de Cristalinidade
ΔH_c	Entalpia de Cristalização
ΔH_f	Entalpia de Fusão

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	xxiii
LISTA DE TABELAS	xxix
I. INTRODUÇÃO	1
I.1. Polímeros Biodegradáveis.....	1
I.2. Poli(hidroxiclcanoatos)-PHA.....	3
<i>I.2.1. Histórico</i>	4
<i>I.2.2. Poli(3-hidroxi butirato-co-hidroxi valerato) - PHBV</i>	6
I.3. Compósitos Poliméricos	10
I.4. Lignosulfonato	12
I.5. Compósitos de PHBV e lignosulfonato	16
<i>I.5.1. Compatibilização entre Carga e Matriz Polimérica</i>	17
I.6. Testes de Biodegradação.....	21
II. OBJETIVOS	23
III. METODOLOGIA	24
III.1. Materiais.....	24
III.2. Produção dos compósitos PHBV/ Lignosulfonato em um misturador mecânico Haake.....	25
III.3. Produção dos compósitos PHBV/ PHBV-g-AM/ Lignosulfonato utilizando uma Extrusora Dupla Rosca.....	27
III.4. Caracterização dos Compósitos produzidos e de seus componentes	29
<i>III.4.1. Ressonância Magnética Nuclear de ¹H (RMN - ¹H)</i>	29
<i>III.4.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i>	29
<i>III.4.3. Termogravimetria (TGA)</i>	30

III.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	30
III.4.5. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	30
III.4.6. Ensaios Mecânicos de Flexão.....	31
III.4.7. Análise da Liberação de Lignosulfonato em Meio Aquoso.....	31
III.5. Testes de Biodegradação	32
III.5.1. Biodegradação em Meio Líquido.....	32
III.5.2. Biodegradação em Solo.....	34
IV. RESULTADOS & DISCUSSÃO	36
IV.1. Ressonância Magnética Nuclear	36
IV.2. Análise do comportamento dos compósitos PHBV/ Lignosulfonato durante o processamento em um misturador mecânico Haake.....	37
IV.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) dos compósitos PHBV/ Lignosulfonato produzidos em misturados mecânico.	42
IV.4. Termogravimetria (TGA) dos compósitos PHBV/ Lignosulfonato produzidos em misturador mecânico.....	47
IV.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos compósitos PHBV/ Lignosulfonato produzidos em misturador mecânico	52
IV.6. Espectroscopia Dispersiva de Energia por Raios-X (EDS).....	56
IV.7. Análise do comportamento dos compósitos contendo diferentes proporções de agente compatibilizante durante o processamento em um misturador mecânico Haake.....	60
IV.8. Termogravimetria (TGA) dos compósitos PHBV/ PHBV-g-AM/ Lignosulfonato (80:X:20) produzidos em misturador mecânico.....	64
IV.9. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	68
IV.10. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	71
IV.11. Ensaios Mecânicos de Flexão	73

IV.12. Análise da liberação de lignosulfonato em meio aquoso.....	76
IV.13. Teste de Biodegradação em meio líquido	82
IV.14. Teste de degradação em solo.....	87
V. CONCLUSÕES.....	98
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ESTRUTURA QUÍMICA DOS POLI(HIDROXIALCANOATOS).....	2
FIGURA 2. MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE CORTE FINO DE CÉLULAS DE <i>R. EUTROPHA</i> , CONTENDO GRANDE QUANTIDADE DE PHA....	3
FIGURA 3. FÓRMULA ESTRUTURAL DO POLI(3-HIDROXIBUTIRATO- <i>co</i> -HIDROXIVALERATO).	6
FIGURA 4. MECANISMO DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DOS POLI(HIDROXIALCANOATOS).	9
FIGURA 5. MODELO ESTRUTURAL DA LIGNINA	13
FIGURA 6. ESTRUTURA QUÍMICA DO LIGNOSULFONATO.	14
FIGURA 7. ESTRUTURAS QUÍMICAS, (A) POLI(3-HIDROXIBUTIRATO- <i>co</i> -HIDROXIVALERATO); (B) POLICAPROLACTONA.....	19
FIGURA 8. PRODUÇÃO DO RADICAL ALQUIL UTILIZANDO PERÓXIDO DE DICUMILA COMO INICIADOR.	20
FIGURA 9. PRODUÇÃO DO AGENTE COMPATIBILIZANTE, MEDIANTE A ENXERTIA DE ANDRIDO MALEICO NA CADEIA DE PHBV.	20
FIGURA 10. FORMAÇÃO DE LIGAÇÕES COVALENTES ATRAVÉS DE REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO E INTERAÇÕES SECUNDÁRIAS POR PONTE DE HIDROGÊNIO ENTRE O ANDRIDO MALEICO DO PHBV- <i>g</i> -AM E AS HIDROXILAS DO LIGNOSULFONATO.	21
FIGURA 11. ROSCAS UTILIZADAS PARA A OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS PHBV/ PHBV- <i>g</i> -AM/ LIGNOSULFONATO.....	27
FIGURA 12. CUBA UTILIZADA PARA O TESTE DE BIODEGRADAÇÃO EM SOLO.	35
FIGURA 13. ESPECTRO DE RMN- ¹ H DO PHBV.	36

FIGURA 14. VARIAÇÃO DA TEMPERATURA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS, PRODUZIDOS EM MISTURADOR MECÂNICO; (A) PHBV/ VIXILEX-SD E (B) PHBV/VIXIL-UF.....	38
FIGURA 15. VARIAÇÃO DO TORQUE EM FUNÇÃO DO TEMPO DE PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS, PRODUZIDOS EM MISTURADOR MECÂNICO; (A) PHBV/ VIXILEX-SD E (B) PHBV/VIXIL-UF.....	39
FIGURA 16. CURVAS DE DSC DO SEGUNDO AQUECIMENTO DOS COMPÓSITOS PHBV/VIXILEX-SD DE DIFERENTES COMPOSIÇÕES, PRODUZIDO EM MISTURADOR MECÂNICO.	42
FIGURA 17. CURVAS DE TGA DOS COMPÓSITOS PHBV/VIXILEX-SD COM DIFERENTES COMPOSIÇÕES, PRODUZIDOS EM MISTURADOR MECÂNICO...	47
FIGURA 18. CURVAS DE TGA DOS COMPÓSITOS PHBV/ VIXIL-UF COM DIFERENTES COMPOSIÇÕES, PRODUZIDOS EM MISTURADOR MECÂNICO...	48
FIGURA 19. MICROGRAFIAS (MEV) DOS LIGNOSULFONATOS UTILIZADOS; (A) VIXILEX-SD E (B) VIXIL-UF.	52
FIGURA 20. MICROGRAFIAS DA SUPERFÍCIE DE FRATURA DAS MANTAS DE PHBV, PRODUZIDAS EM PRENSA HIDRÁULICA; (A) AUMENTO DE 85 X E (B) AUMENTO DE 600X.....	53
FIGURA 21. MICROGRAFIAS DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA DAS MANTAS DOS COMPÓSITOS PHBV/VIXILEX-SD, PRODUZIDAS EM PRENSA HIDRÁULICA, COM DIFERENTES COMPOSIÇÕES; (A) 90:10 (B) 80:20; (C) 70:30 E (D) 60:40.....	54
FIGURA 22. MICROGRAFIAS DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA DAS MANTAS DOS COMPÓSITOS PHBV/VIXIL-UF, PRODUZIDAS EM PRENSA HIDRÁULICA, COM DIFERENTES COMPOSIÇÕES; (A) 90:10; (B) 80:20; (C) 70:30 E (D) 60:40	56

- FIGURA 23:** MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DE FRATURA DO COMPÓSITO PHBV/ VIXILEX-SD (80:20), PRODUZIDO EM MISTURADOR MECÂNICO. 57
- FIGURA 24.** ESPECTROS DE EDS OBTIDOS PARA AS REGIÕES 1, 2, 3 E 4 DA SUPERFÍCIE DE FRATURA DO COMPÓSITO PHBV/ VIXILEX-SD (80:20), PRODUZIDO EM MISTURADOR MECÂNICO. 58
- FIGURA 25.** VARIAÇÕES DA TEMPERATURA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA OS COMPÓSITOS, PRODUZIDOS EM MISTURADOR MECÂNICO; (A) PHBV/ PHBV-*G*-AM/ VIXILEX-SD (80:X:20) E (B) PHBV/ PHBV-*G*-AM/ VIXIL-UF, COM A ADIÇÃO DE 0, 3, 6 E 9 % DE ANIDRIDO MALEICO. 61
- FIGURA 26.** VARIAÇÕES DO TORQUE EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA OS COMPÓSITOS, PRODUZIDOS EM MISTURADOR MECÂNICO; (A) PHBV/ PHBV-*G*-AM/ VIXILEX-SD (80:X:20) E (B) PHBV/ PHBV-*G*-AM/ VIXIL-UF, COM A ADIÇÃO DE 0, 3, 6 E 9 % DE ANIDRIDO MALEICO. 62
- FIGURA 27.** CURVAS DE TGA OBTIDAS PARA OS COMPÓSITOS PHBV/ PHBV-*G*-AM/ VIXILEX-SD (80:X:20), PRODUZIDOS EM MISTURADOR MECÂNICO, COM A ADIÇÃO DE 0, 3, 6 E 9 % DE ANIDRIDO MALEICO. 64
- FIGURA 28.** CURVAS DE TGA OBTIDAS PARA OS COMPÓSITOS PHBV/ PHBV-*G*-AM/ VIXIL-UF (80:X:20), PRODUZIDOS EM MISTURADOR MECÂNICO, COM A ADIÇÃO DE 0, 3, 6 E 9 % DE ANIDRIDO MALEICO. 65
- FIGURA 29.** MICROGRAFIAS DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA DAS MANTAS DOS COMPÓSITOS PHBV/ PHBV-*G*-AM/ VIXILEX-SD (80:X:20) PRODUZIDAS EM PRENSA HIDRÁULICA, COM DIFERENTES ADIÇÕES DE ANIDRIDO MALEICO, (A) 0 %; (B) 3 %; (C) 6 % E (D) 9% 69
- FIGURA 30.** MICROGRAFIAS DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA DAS MANTAS DOS COMPÓSITOS PHBV/ PHBV-*G*-AM/ VIXIL-UF (80:X:20) PRODUZIDAS EM

PRENSA HIDRÁULICA, COM DIFERENTES ADIÇÕES DE ANIDRIDO MALEICO, (A) 0 %; (B) 3 %; (C) 6 % E (D) 9%	70
FIGURA 31. ANÁLISE DE GPC DAS AMOSTRAS DE PHBV VIRGEM, E PROCESSADAS EM MISTURADOR MECÂNICO E EM EXTRUSORA.	71
FIGURA 32. CURVA DE PERDA DE MASSA DO COMPÓSITO PHBV/VIXIL-UF (80:20) A 25 °C E 100 RPM DE AGITAÇÃO.	77
FIGURA 33. CURVA DE PERDA DE MASSA DO COMPÓSITO PHBV/PHBV-G- AM/ VIXIL-UF (80:X:20) (1,5 % AM) A 25 °C E 100 RPM DE AGITAÇÃO.	79
FIGURA 34. PERDA DE MASSA DAS AMOSTRAS SUBMETIDAS AO TESTE DE BIODEGRADAÇÃO EM MEIO LÍQUIDO (30°C, 120 RPM); (■) PHBV - CONTROLE; (●) PHBV; (▲) COMPÓSITO - CONTROLE; (▼) COMPÓSITO.	83
FIGURA 35. CORPOS DE PROVA DE PHBV PRODUZIDOS EM INJETORA APÓS 50 DIAS DE TESTE DE BIODEGRADAÇÃO EM SOLO E PHBV-CONTROLE.....	87
FIGURA 36. AMOSTRA DE PHBV SUBMETIDA AO TESTE DE BIODEGRADAÇÃO EM SOLO APÓS 50 DIAS E PHBV-CONTROLE; (A) ANTES DA LAVAGEM E (B) APÓS A LAVAGEM E SECAGEM.....	88
FIGURA 37. CORPOS DE PROVA DOS COMPÓSITOS PHBV/PHBV-G- AM/VIXIL-UF (80:X:20) (1,5 % A), PRODUZIDOS EM INJETORA APÓS 50 DIAS DE TESTE DE BIODEGRADAÇÃO EM SOLO E SEU CONTROLE.	89
FIGURA 38. AMOSTRA DE PHBV/PHBV-G-AM/VIXIL-UF (80:X:20), COM ADIÇÃO DE 1,5 % DE ANIDRIDO MALEICO, SUBMETIDA AO TESTE DE BIODEGRADAÇÃO EM SOLO APÓS 50 DIAS E SEU CONTROLE; (A) ANTES DA LAVAGEM E (B) APÓS A LAVAGEM E SECAGEM.	89

-
- FIGURA 39.** MICROGRAFIA DE SUPERFÍCIE DOS CORPOS DE PROVA DE PHBV PRODUZIDOS EM INJETORA COM AUMENTO DE 300X; (A) PHBV-CONTROLE E (B) PHBV APÓS 50 DIAS DE INCUBAÇÃO EM SOLO A TEMPERATURA AMBIENTE..... 91
- FIGURA 40.** MICROGRAFIA DE FRATURA DOS CORPOS DE PROVA DE PHBV PRODUZIDOS EM INJETORA COM AUMENTO DE 500X; (A) PHBV-CONTROLE E (B) PHBV APÓS 50 DIAS DE INCUBAÇÃO EM SOLO A TEMPERATURA AMBIENTE..... 93
- FIGURA 41.** MICROGRAFIA DE SUPERFÍCIE DOS CORPOS DE PROVA DO COMPÓSITO PHBV/PHBV-*G*-AM/VIXIL-UF (80:20) (1,5 % AM) PRODUZIDOS EM INJETORA COM AUMENTO DE 300X; (A) COMPÓSITO-CONTROLE E (B) COMPÓSITO APÓS 50 DIAS DE INCUBAÇÃO EM SOLO A TEMPERATURA AMBIENTE..... 94
- FIGURA 42.** MICROGRAFIA DE SUPERFÍCIE DO COMPÓSITO PHBV/PHBV-*G*-AM/VIXIL-UF (80:20) (1,5% AM) PRODUZIDOS EM INJETORA COM AUMENTO DE 300X APÓS 50 DIAS DE INCUBAÇÃO EM SOLO A TEMPERATURA AMBIENTE..... 96

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. MASSA MOLAR NUMÉRICA (M_n), MASSA MOLAR PONDERADA (M_w) E DENSIDADE DOS MATERIAIS UTILIZADOS NO TRABALHO.	24
TABELA 2. PROPORÇÕES UTILIZADAS DE ANIDRIDO MALEICO, PERÓXIDO DE DICUMILA E BENZOQUINONA PARA A PRODUÇÃO DOS COMPÓSITOS PHBV/ PHBV- <i>G</i> -AM/ LIGNOSULFONATO.	26
TABELA 3. PROPORÇÕES UTILIZADAS DE ANIDRIDO MALEICO, PERÓXIDO DE DICUMILA E BENZOQUINONA PARA A PRODUÇÃO DOS COMPÓSITOS PHBV/ PHBV- <i>G</i> -AM/ LIGNOSULFONATO POR EXTRUSÃO.	28
TABELA 4. DADOS DO DSC E GRAU DE CRISTALINIDADE DOS COMPÓSITOS PHBV/ VIXILEX-SD PRODUZIDOS EM MISTURADOR MECÂNICO, COM DIFERENTES COMPOSIÇÕES.	43
TABELA 5. DADOS DE DSC E GRAU DE CRISTALINIDADE DOS COMPÓSITOS PHBV/ VIXIL-UF PRODUZIDOS EM MISTURADOR MECÂNICO, COM DIFERENTES COMPOSIÇÕES.	46
TABELA 6. DADOS DE TGA OBTIDOS PARA OS COMPÓSITOS PHBV/ VIXILEX-SD, PRODUZIDOS EM MISTURADOR MECÂNICO.	49
TABELA 7. DADOS DE TGA OBTIDOS PARA OS COMPÓSITOS PHBV/ VIXIL-UF, PRODUZIDOS EM MISTURADOR MECÂNICO.	51
TABELA 8. QUANTIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS DETERMINADOS EM CADA UMA DAS REGIÕES ESCOLHIDAS NA SUPERFÍCIE DE FRATURA DO COMPÓSITO PHBV/ VIXILEX-SD (80:20) PRODUZIDO EM MISTURADOR MECÂNICO.	59
Tabela 9. DADOS DE TGA OBTIDOS PARA OS COMPÓSITOS PHBV/PHBV- <i>G</i> -AM/VIXILEX-SD (80: <i>X</i> :20), PRODUZIDOS EM MISTURADOR MECÂNICO,	

COM A ADIÇÃO DE 0, 3, 6 E 9 % DE ANIDRIDO MALEICO.....	66
TABELA 10. DADOS DE TGA OBTIDOS PARA OS COMPÓSITOS PHBV/ PHBV- <i>G</i> -AM/ VIXIL-UF (80:X:20), PRODUZIDOS EM MISTURADOR MECÂNICO, COM A ADIÇÃO DE 0, 3, 6 E 9 % DE ANIDRIDO MALEICO.	67
TABELA 11. VALORES DE M_N , M_W E POLIDISPERSÃO (M_W/M_N) OBTIDOS POR GPC A DAS AMOSTRAS DE PHBV VIRGEM, PROCESSADAS EM MISTURADOR MECÂNICO E EM EXTRUSORA.	72
TABELA 12. TENSÃO DE FLEXÃO MÁXIMA (T_{FM}), DEFORMAÇÃO NA RUPTURA (D_R) E MÓDULO DE ELASTICIDADE (E) PARA OS COMPÓSITOS PHBV/ PHBV- <i>G</i> -AM)/ VIXILEX-SD COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE ANIDRIDO MALEICO (AM).....	74
TABELA 13. TENSÃO DE FLEXÃO MÁXIMA (T_{FM}), DEFORMAÇÃO NA RUPTURA (D_R) E MÓDULO DE ELASTICIDADE (E) PARA OS COMPÓSITOS PHBV/ PHBV- <i>G</i> -AM)/ VIXIL-UF COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE ANIDRIDO MALEICO.	75
TABELA 14. PERDA DE MASSA DAS AMOSTRAS DE PHBV E DOS COMPÓSITOS PHBV/PHBV- <i>G</i> -AM/VIXIL-UF (80:X:20) (1,5 % AM) SUBMETIDAS AO TESTE DE BIODEGRADAÇÃO EM MEIO LÍQUIDO A 30°C, SOB 120 RPM DE AGITAÇÃO E DE SEUS RESPECTIVOS CONTROLES.....	84
TABELA 15. PERDA DE MASSA DAS AMOSTRAS DE PHBV E DO COMPÓSITOS PHBV/PHBV- <i>G</i> -AM/VIXIL-UF (80:X:20) (1,5 % AM) CALCULADA A PARTIR DA EQUAÇÃO 7.....	86

I. INTRODUÇÃO

I.1. Polímeros Biodegradáveis

Os polímeros sintéticos foram desenvolvidos, originalmente, visando sua durabilidade e resistência a todas as formas de degradação (Huang, 1993; Swift, 1993). Nos últimos 50 anos os plásticos petroquímicos têm se tornado um dos materiais de maior aplicação. Sua versatilidade, propriedades mecânicas e seu custo relativamente baixo, causaram seu sucesso. Atualmente suas aplicações são praticamente universais: componentes em automóveis, utensílios domésticos, equipamentos para computadores, esporte e lazer, construção civil e embalagens, assim como também têm sido indispensáveis em aplicações médicas (Zinn e col., 2001).

Os plásticos convencionais apresentam muitas vantagens frente a outros materiais. Por se tratarem de polímeros sintéticos, sua estrutura pode ser quimicamente manipulada de modo a obter uma larga extensão de formas e propriedades. Possuem massas molares entre 50.000 e 1.000.000 Da, podendo ser moldados quase que em qualquer forma desejada, incluindo fibras e filmes finos. Eles apresentam uma alta resistência química e uma certa elasticidade e por essa razão, são utilizados em muitos bens de consumo duráveis e não duráveis (Reddy e col., 2003).

Porém, as mesmas propriedades que fazem com que esses polímeros sejam largamente utilizados, contribuem para o problema da grande quantidade de resíduos lançados ao meio ambiente, o que ocasiona o esgotamento de aterros, poluição de solos e águas (Braunegg e col., 1998). Isto porque os plásticos petroquímicos são recalcitrantes a degradação microbiana. O excessivo tamanho molecular parece ser o principal

responsável pela resistência química a biodegradação e pela sua permanência em solo por um longo tempo (Reddy e col., 2003).

Assim, os graves problemas gerados pelo grande consumo de plásticos petroquímicos têm impulsionado o desenvolvimento da produção e aplicação de plásticos biodegradáveis (Liu e col., 2005; Luo e Netravali, 2003; Wu, 2003).

A biodegradabilidade de um material é definida como sendo a capacidade de ser decomposto pela ação de agentes vivos, como microrganismos. Bactérias e fungos são os principais agentes no processo de biodegradação na natureza (Braunegg e col., 1998).

Muitos polímeros biodegradáveis, sintéticos ou naturais foram propostos e testados para aplicações industriais, entre os quais, destacam-se os poli-hidroxicanoatos (PHA), uma série de poliésteres opticamente ativos (figura 1) que possuem comportamentos semelhantes aos termoplásticos convencionais.

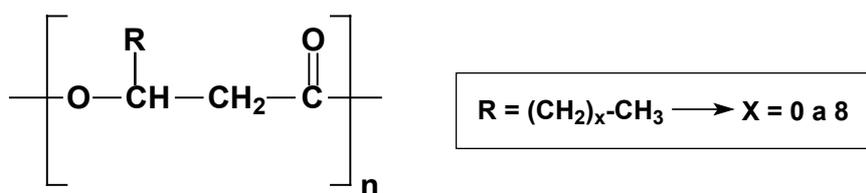


Figura 1. Estrutura química dos poli(hidroxicanoatos) (Lima, 2004).

I.2. Poli(hidroxicarboxilatos) - PHA

Os PHA são sintetizados por uma série de microrganismos, como reserva intracelular de carbono e energia. O seu acúmulo se dá no citoplasma da célula sob a forma de grânulos (figura 2). A quantidade de grânulos pode chegar a 90% em peso de célula seca, e sua produção ocorre por meio de fermentação sob condições restritas de alimentação (Akmal e col., 2003; Braunegg e col., 1998; Reddy e col., 2003; Sudesh e col., 2000).

O acúmulo desses grânulos ocorre mais especificamente, quando nutrientes tais como nitrogênio e fósforo estão disponíveis em concentrações limites, enquanto há excesso de fonte de carbono (Khanna e Srivastava, 2005).

Dentre as bactérias produtoras de PHA, a *Ralstonia eutropha* é a mais amplamente estudada, devido a sua grande produção a partir de fontes simples de carbono (Khanna e Srivastava, 2005).

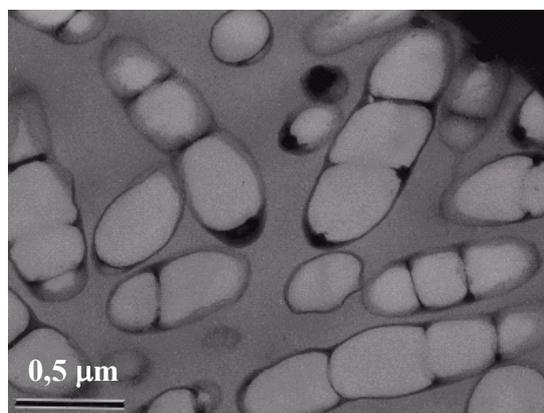


Figura 2. Micrografia eletrônica de Transmissão de corte fino de células de *R. eutropha*, contendo grande quantidade de PHA (Sudesh e col., 2000).

1.2.1. Histórico

A primeira determinação da composição de um PHA ocorreu em torno de 1927 no trabalho de um cientista francês, Maurice Lemoigne. Foi em um bacilo de solo que a degradação anaeróbica de um material desconhecido resultou na excreção do ácido 3-hidroxibutirato. Lemoigne identificou esse material desconhecido como sendo um homopolíester de hidroxiácido, 3-hidroxibutirato, ou poli(3-hidroxibutirato) (PHB) descrevendo-o, experimentalmente como um material de reserva (Braunegg e col., 1998; El-Hadi e col., 2002; Lenz e Marchessault, 2005; Sudesh e col., 2000).

Durante muito tempo, porém, o interesse nos PHA se restringiu a sua significância fisiológica, como substância de origem microbiológica. Poucas considerações foram feitas com respeito à possibilidade de utilização desses polímeros pela humanidade, como matéria-prima para confecção de produtos (Lenz e Marchessault, 2005).

Na primeira metade da década de 60 o potencial de aplicação dos PHA já havia sido reconhecido, como mostram as patentes dessa época, relacionadas a métodos de produção por fermentação e extração da biomassa produzida. Porém, como a manufatura dos plásticos de origem petroquímica era fácil e de menor custo, e não havia um forte interesse público em assuntos ambientais, a aplicação de plásticos naturais na indústria ainda era inviável (Braunegg e col., 1998).

Em meados de 1970, o preço do barril de petróleo atingiu valores elevadíssimos, ocorrendo, conseqüentemente, o mesmo com todos os produtos derivados de petróleo. Foi a chamada crise do petróleo, motivo pelo qual se iniciou uma grande busca por materiais que pudessem substituir os polímeros sintéticos. Muitos polímeros foram propostos e investigados quanto a sua

biodegradabilidade e sua possibilidade de aplicação industrial, como a celulose, o amido, a policaprolactona, o poli(ácido lácteo) e os PHA. Entre esses polímeros os PHA ganharam um interesse particular devido sua biodegradabilidade, biocompatibilidade e, principalmente, devido sua semelhança com os termoplásticos convencionais (Zinn e col., 2001).

No Brasil, a crise do petróleo resultou na implementação de um programa para a utilização de etanol como combustível em veículos. Este programa elevou a produção nas usinas de açúcar e destilarias consolidando um processo sustentável para produção de álcool. Conseqüentemente, a agroindústria brasileira desenvolveu nesse período, características importantes que viabilizavam a produção de PHB no interior das usinas de cana de açúcar, como disponibilidade de energia de fontes renováveis, manuseio efetivo de resíduos e efluentes, disponibilidade de açúcar a baixo custo e em grande quantidade e disponibilidade de processo tecnológico de fermentação em larga escala (Nonato e col., 2001).

O processo de produção de PHB foi desenvolvido por uma parceria entre Copersucar, IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo) e ICB (Instituto de Ciências Biomédicas da Universidade de São Paulo). O trabalho teve início em 1992, com a seleção das bactérias presentes em solo brasileiro capazes de sintetizar o PHB. Nessa pesquisa foi descoberta uma nova espécie, batizada como *Burkholderia sacchari*, isolada em solo de canavial. Essa bactéria se diferenciava das demais estudadas, por possuir uma maior capacidade de crescimento e acúmulo de PHB e, principalmente, por sua capacidade de produzir o polímero a partir de sacarose, um açúcar de cana de baixo custo no Brasil. Isto permitiu a otimização dos custos referentes à produção de PHB, uma vez que o substrato nesse tipo de processo corresponde a 50% do custo total de produção. A tecnologia necessária para a

produção industrial foi transferida pelo IPT para a indústria PHB - Industrial, que tem sua estrutura inserida em uma usina de açúcar e álcool, o que reduziu os custos de implantação, uma vez que a matéria-prima necessária é produzida no mesmo local e há ainda o aproveitamento do bagaço de cana para a geração de energia (Nonato e col., 2001; www.ipt.br, 2005).

1.2.2. Poli(3-hidroxitirato-co-hidroivalerato) - PHBV

Em 1972 foi isolado de lodo ativado um poliéster com propriedades físicas e químicas similares àquelas do PHB. Análises posteriores revelaram a presença do ácido 3-hidroxitirato (3HV) e 3-hidroxitirato, componente com um maior número de unidades, além do ácido hidroxiexanóico e 3-hidroxiheptanóico em menor quantidade. Esta foi a primeira prova de um PHA heteropolimérico (Braunegg e col., 1998; Sudesh e col., 2000).

O PHBV, poli(3-hidroxitirato-co-hidroivalerato), trata-se de um copolímero semicristalino de cadeia linear, que apresenta unidades hidroxitirato (HB), em maior proporção, e unidades hidroivalerato (HV) em menor proporção (figura 3). Assim como os demais PHA, o PHBV é produzido por um grande número de bactérias. (Fei e col., 2004; Han e col., 2004).

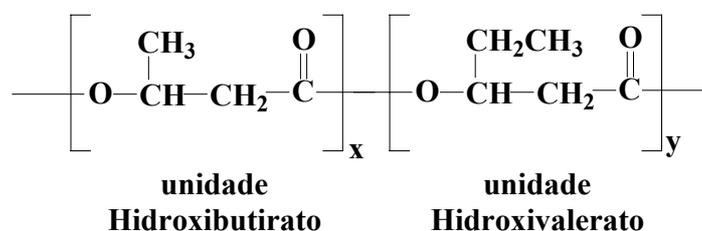


Figura 3. Fórmula estrutural do poli(3-hidroxitirato-co-hidroivalerato).

No Brasil a pesquisa desenvolvida em torno da produção de PHB pela parceria IPT, Copersucar e ICB, já mencionada, verificou que a adição de ácido propiônico ao meio de cultura resultava na obtenção de copolímeros de PHBV. Foi realizado então um trabalho de modificação genética que permitiu a bactéria aumentar o aproveitamento do ácido propiônico em oito vezes, se comparado com a bactéria original. Tanto o mutante da bactéria, denominado IPT 189, quanto o seu processo de obtenção foram patenteados (www.ipt.br, 2005).

O interesse nesse copolímero se baseia no fato dele apresentar melhores propriedades mecânicas e físicas se comparado ao homopolímero PHB (Choi e Park, 2004). O PHBV possui um menor ponto de fusão, menor grau de cristalinidade, maior ductibilidade, flexibilidade, facilidade para moldagem e maior janela de processamento em relação ao PHB. (Anderson e Dawes, 1990; Braunegg e col., 1998; Chen e col., 2002; Fei e col., 2004; Ferreira e col., 2002; Liu e col., 2002).

As propriedades físicas e mecânicas do PHBV estão relacionadas com o conteúdo de unidades HV. O aumento na quantidade de unidades HV pode melhorar a flexibilidade e a resistência ao impacto do material (Hu e col. 2004). Assim, suas propriedades podem ser modificadas, alterando-se a composição do copolímero por meio de variações no suprimento fornecido às bactérias (Ferreira e col., 2002), o que possibilita obter uma larga extensão de propriedades no material, segundo o conteúdo de unidades HV no polímero (Braunegg e col., 1998).

O PHBV é disponível comercialmente e tem propriedades físicas e mecânicas comparáveis a de termoplásticos convencionais, como polietileno e polipropileno (El-Hadi e col., 2002; Gursel e col., 1998; Hu e col., 2004; Luo e Netravali, 2003; Reddy e col., 2003).

Dessa forma, devido à sua biodegradabilidade, biocompatibilidade e às semelhanças com os termoplásticos convencionais, o PHBV possui um alto potencial de aplicação na área médica, como matriz de sistemas de liberação controlada de drogas, suturas, suporte para crescimento de tecidos, próteses e seringas (Gursel e col. 1998; Hu e col., 2004; Pouton e Akhtar, 1996), na agricultura e na produção de embalagens (Choi e Park, 2004; Deng e Hao, 2001; Dufresne e col., 2003; El-Shafee e col., 2001; Li e Chang, 2004; Wang e col., 2005).

A velocidade de degradação do PHBV é mais lenta que de outros polímeros biodegradáveis como o poli(ácido láctico) (PLA) e o poli(ácido láctico-co-glicólico) (PLGA), sendo portanto adequado para utilização em implantes (Hu e col., 2004).

Apesar de apresentar melhores propriedades em relação ao PHB, principalmente, com relação à redução da fragilidade (Dufresne e col., 2003) a aplicabilidade do PHBV também é limitada em relação aos polímeros convencionais devido ao seu alto grau de cristalinidade, baixa resistência ao impacto, baixa alongação, estreita janela de processamento (Han e col., 2004, Liu e col., 2002) e custo relativamente alto (Avella e col., 2002).

Os PHA, em geral, sofrem um decréscimo de sua massa molar em temperaturas próximas a 170°C, sendo este decréscimo proporcional ao tempo de exposição, daí a baixa estabilidade térmica do PHBV. O mecanismo de degradação térmica segue uma quebra randômica nos grupos ésteres de acordo com a transferência de um hidrogênio β (figura 4) (Avella e col., 2000; Gonzalez e col., 2005).

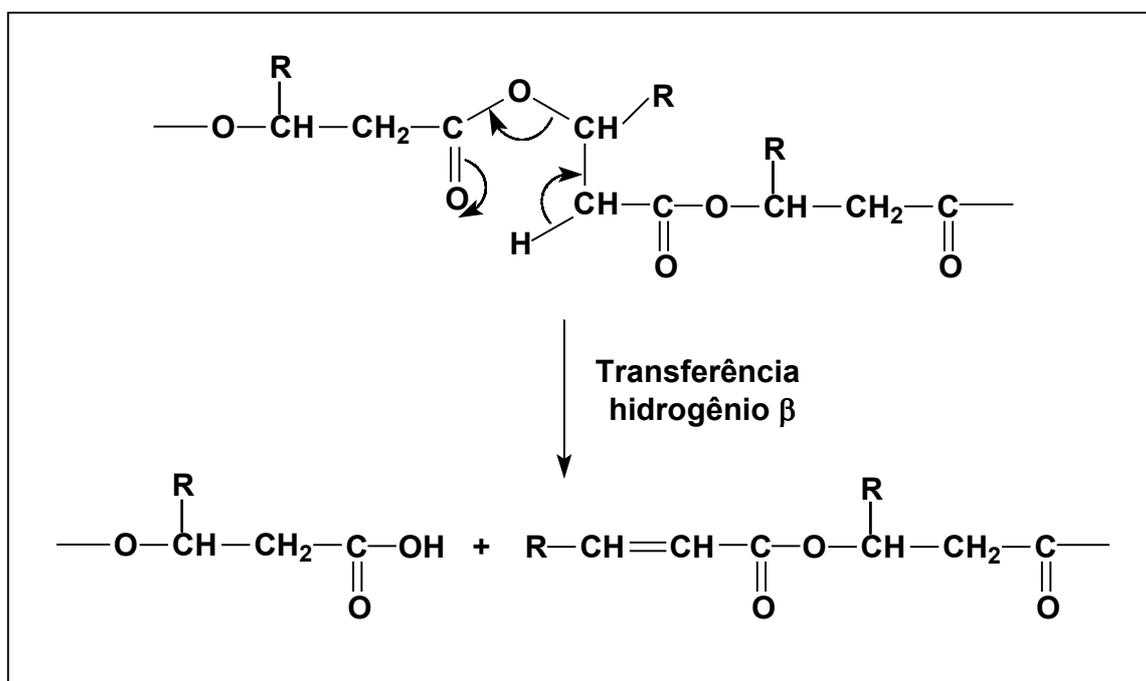


Figura 4. Mecanismo de degradação térmica dos poli(hidroxicanoatos).

Um outro fator que limita a aplicação de polímeros biodegradáveis, em geral, é o alto custo desses polímeros em comparação aos plásticos petroquímicos, o que desfavorece o seu uso em escala industrial (Avella e col., 2002). O polietileno, por exemplo, apresenta um custo médio de produção da ordem de 0,9 a 1 US\$/kg, ao passo que os polímeros biodegradáveis apresentam um custo médio na faixa de 5 a 8 US\$/kg (Rosa e col., 2002).

Muitos estudos estão sendo realizados com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas do PHBV e/ou diminuir seu custo, viabilizando assim sua aplicação industrial. Entre muitos trabalhos estão a adição de agentes plastificantes (Choi e Park, 2004), a produção de blendas, incluindo aqui misturas com outros polímeros naturais, como policaprolactona (PCL), poli(ácido-L-lático) (PLLA), amido e celulose (El-Hadi e col., 2002; Ferreira

e col., 2002) e também com polímeros sintéticos, como poli(epicloridrina) (Lima, 2004), polivinilfenol (Fei e col., 2004), polietileno oxidado e polipropileno oxidado (Avella e col., 2002), blendas com borracha natural (Han e col., 2004), e outros.

Uma outra solução para este problema seria a incorporação de cargas na matriz polimérica, o que contribui freqüentemente, no caso de termoplásticos, para obtenção de um preço mais competitivo e um aumento em geral das propriedades térmicas e mecânicas (Avella e col., 2000; Dufresne e col., 2003; Lo e Yu, 2002).

I.3. Compósitos Poliméricos

Um compósito polimérico pode ser definido como uma combinação de dois ou mais materiais, cada qual permanecendo com suas características individuais em uma estrutura bifásica: a fase contínua ou matriz, representada pelo polímero e a fase dispersa, representada pelas cargas (Rabello, 2000).

Essas cargas, tanto na forma de partículas como na forma de fibras, são introduzidas em uma grande variedade de polímeros para diminuir os custos e/ou modificar suas propriedades mecânicas, conferindo-lhe então nova aplicação ou valor comercial (Ramesan, 2004). Constituem-se de materiais sólidos, não solúveis, podendo ser orgânica ou inorgânica, de origem natural ou sintética. De acordo com sua capacidade de reforço, a carga pode ser classificada como: ativa ou reforçante; inerte ou de enchimento (Rabello, 2000).

O mesmo princípio de incorporação de cargas iniciado com os polímeros petroquímicos, hoje tem sido utilizado com polímeros

biodegradáveis pelos mesmos motivos, diminuição de custo e melhoria na performance do material. Porém, a carga adicionada em um polímero biodegradável não pode interferir de forma drástica na biodegradabilidade do material final, por esse motivo têm se optado por cargas naturais.

Dentro desse contexto, o uso de pó de madeira, lignina, fibras naturais, amido e proteínas têm atraído a atenção como componentes de plásticos reforçados (Nitz e col., 2001). A escolha desses componentes baseia-se em sua biodegradabilidade, no fato de serem oriundos de fontes renováveis e por contribuírem com a preservação do ecossistema. O baixo custo e a alta performance desses materiais os tornam economicamente interessantes para aplicações comerciais (Dufresne e col., 2003).

Vários polímeros biodegradáveis reforçados com fibras naturais têm sido analisados quanto à relação entre suas estruturas e propriedades. A performance desses materiais é altamente influenciada pelas propriedades da fibra incorporada e pela adesão da fibra na matriz polimérica (Fernandes e col., 2004).

Fibras naturais de celulose, por exemplo, têm sido combinadas com resinas de PHBV para obter compósitos compatíveis com o meio ambiente. Estes poderiam ser utilizados em aplicações não críticas, como partes de automóveis e computadores, que requerem durabilidade de alguns anos e podem ser facilmente compostados depois do seu tempo de vida útil (Luo e Netravali, 2003).

I.4. Lignosulfonato

Atualmente, a utilização de ligninas em materiais biodegradáveis tem atraído a atenção mundial na tentativa de encontrar alternativas para materiais petroquímicos. Tradicionalmente, as ligninas têm sido incorporadas a vários materiais poliméricos como uma carga de baixo custo (Kubo e Kadla, 2004). Sua utilização e a de seus derivados têm se estendido a produção de resinas fenólicas (Alexy e col., 2000; Benar e col., 1999; Rohella e col., 1996), adesivos (Rohella e col., 1996), estabilizante para plásticos e borrachas (Alexy e col., 2000), agentes de compatibilização em compósitos (Rozman e col., 2000), agentes de superfície ativa (Kosiková e col., 2000) e suprimento animal (El-Gammal e col., 1998; Villas-Bôas, 2002)

A lignina é uma macromolécula natural, tridimensional e amorfa, formada basicamente por unidades fenilpropano conectadas por vários tipos de ligações, constituindo uma estrutura ramificada que contém diversos grupos funcionais (Alexy e col., 2000; Corradini e col., 1999; Nadif e col., 2002).

Dentre as macromoléculas naturais, a lignina é a mais abundante no globo terrestre, depois da celulose (Corradini e col., 1999; Nadif e col., 2002; Rohella e col., 1996), sua estrutura e quantidade podem variar, dependendo da espécie vegetal e diferente dos biopolímeros não exibe uma estrutura regular (figura 5) (Alexy e col., 2000; Alonso e col., 2005; Piló-Veloso e col., 1993).

Sendo a lignina insolúvel em água em seu estado natural, a maioria dos produtos à base de lignina é derivada de lignosulfonatos produzidos pelos processos de polpação sulfito ou a partir da sulfonação das ligninas obtidas em processos Kraft. Nesses processos a lignina é fraturada e sulfonada, dando origem aos lignosulfonatos, que são solúveis em água (figura 6) (Fredheim,

2003; Richardson, e col. 2004; Santos e Curvelo, 1999). Os lignosulfonatos são em geral recuperados por processos de secagem por atomização (Spray Dryer), estando, portanto, contaminados pela presença de diferentes açúcares provenientes dos polissacarídeos existentes na madeira. O teor de açúcar pode ser reduzido por tratamentos oxidativos aplicados ao licor antes do processo de secagem (Santos e Curvelo, 1999).

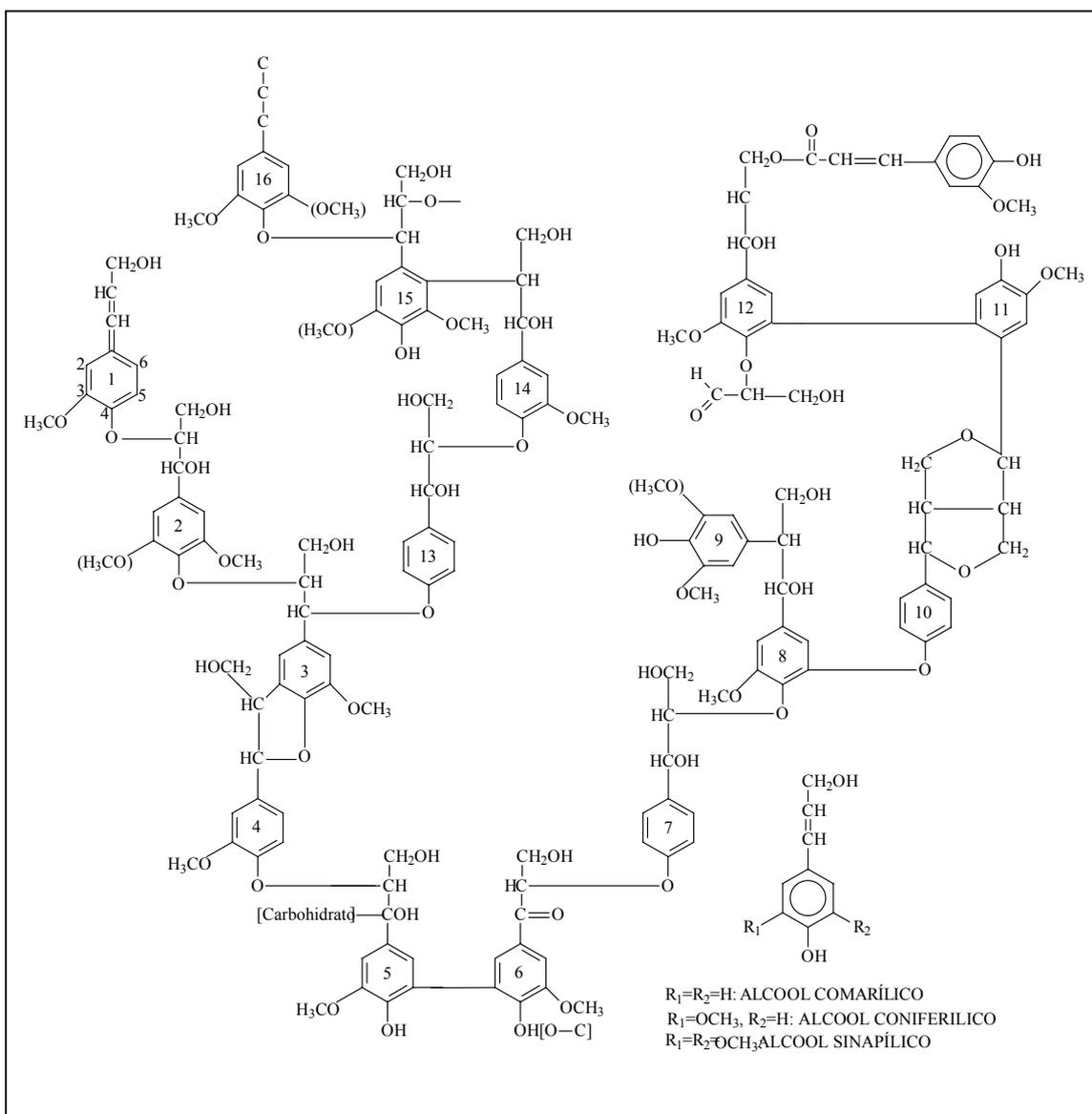


Figura 5. Modelo estrutural da lignina (Soares, 1998).

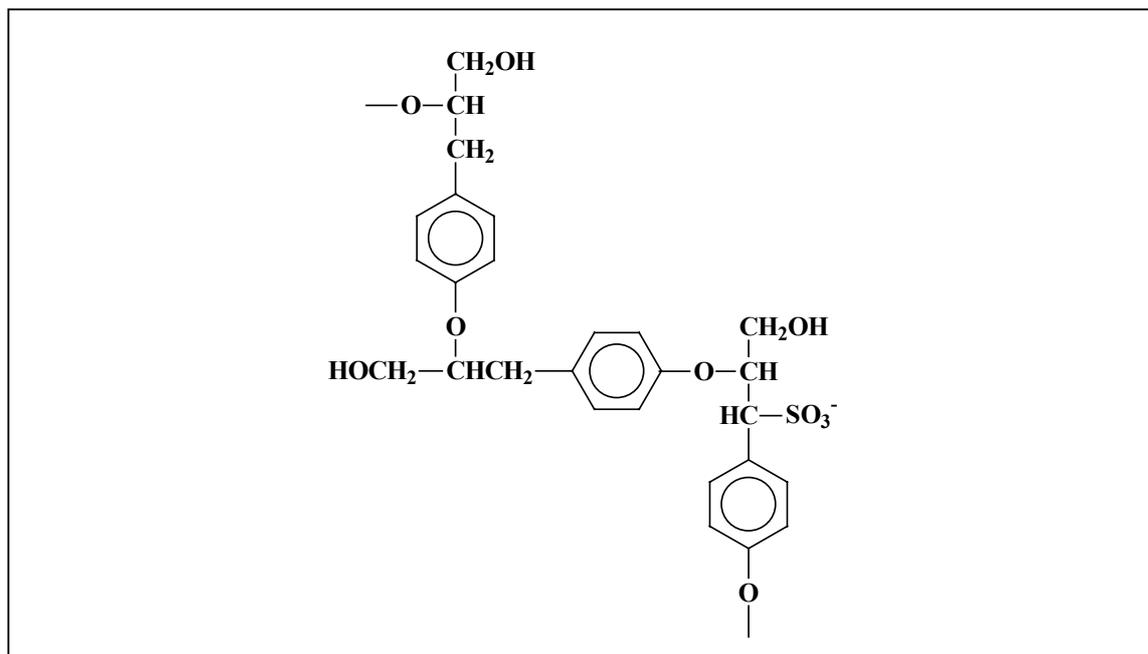


Figura 6. Estrutura química do lignosulfonato (Fredheim, 2003).

Os lignosulfonatos possuem uma estrutura esférica muito compacta de superfície carregada negativamente, isto porque os ácidos sulfônicos estão posicionados, principalmente, na superfície enquanto os hidrocarbonetos hidrofóbicos estão posicionados no interior da partícula. Possuem baixa viscosidade intrínseca, larga distribuição de massa molar ($M_w = 5000 - 60000 \text{ g.mol}^{-1}$) e graus de sulfonação que variam de 0,4 – 0,7 grupos sulfônicos por unidade de fenilpropano (Fredheim, 2003).

Segundo Richardson e col. (2004), para seres humanos os lignosulfonatos são definidos como uma fibra dietética, uma vez que não são degradados no intestino humano. Assim, as propriedades de superfície ativa em combinação com a propriedade de fibra dietética poderiam fazer com que os lignosulfonatos fossem utilizados como ingredientes ativos em gêneros alimentícios. Com base nessas informações, Richardson e col. (2004)

analisaram o efeito causado pela adição de lignosulfonato na gelatinização de amido, utilizado como espessante em gêneros alimentícios. Alguns efeitos como o retardamento no intumescimento do grânulo, uma quebra mais gradual do mesmo, um menor pico de viscosidade e uma maior heterogeneidade do gel foram atribuídos à molécula de lignosulfonato.

Os lignosulfonatos são utilizados principalmente como dispersantes, estabilizantes, plastificantes em concreto (Matsushita e Yasuda, 2005; Kauppi e col., 2005) e na produção de resinas fenólicas, (Alonso e 2005; Santos e Curvelo, 1999).

No trabalho de Novillo e col. (2001) foi realizado um estudo sobre a liberação controlada de manganês complexado a um lignosulfonato, como um fertilizante experimental, o que mostra seu potencial em aplicações agrícolas.

Adicionando lignosulfonato em filmes de amido, Baumberger e col. (1997) verificaram um efeito plastificante proporcionado pelo lignosulfonato. Também foram observadas diferenças de comportamento mecânico entre os filmes preparados com lignosulfonato de sódio e aqueles preparados com lignosulfonato de cálcio.

Huang e col. (2003) preparam uma série de plásticos biodegradáveis baseados em proteína de soja e lignosulfonato. A adição do lignosulfonato como carga tinha como objetivo a melhora das propriedades dos plásticos produzidos com a proteína. Os autores concluíram que a introdução de 30 a 40% em massa de lignosulfonato aumentou simultaneamente a resistência à tensão, alongação e módulo de elasticidade em comparação ao plástico que não continha a carga. A melhora das propriedades foi atribuída, principalmente, a existência de estruturas reticuladas formadas com a adição de lignosulfonato.

I.5. Compósitos de PHBV e Lignosulfonato

Dentro do contexto de preservação do meio ambiente, o sistema proposto para estudo consiste na produção de compósitos baseados em PHBV e lignosulfonatos, buscando o desenvolvimento de um material biodegradável que possua propriedades térmicas e mecânicas adequadas, e um custo mais competitivo.

A utilização de lignosulfonato como carga na matriz de PHBV pode ser baseada em quatro fatores: por ser um componente oriundo de fontes renováveis, já que se trata de um derivado de lignina extraído do licor negro (efluente da indústria papelreira); por implicar em um menor custo para o produto final; por preservar, provavelmente, a biodegradabilidade do material e por possuir propriedades de superfície ativa, o que poderia resultar em um compósito com características interessantes.

A maioria dos trabalhos presentes na literatura utiliza lignina ou lignocelulose como cargas em compósitos poliméricos, havendo poucos trabalhos com a utilização de lignosulfonato.

Com relação ao compósito proposto para estudo não existem trabalhos prévios na literatura, sendo, portanto, válida a análise de compósitos baseados em PHB ou PHBV, contendo lignocelulose ou lignina e derivados, devido à similaridade com o sistema proposto.

Em seu trabalho Ghosh e col. (2000) afirmam que a fusão de compósitos baseados em PHB e lignina organosolve esterificada foi deslocada para temperaturas menores, demonstrando grande compatibilidade entre esses componentes.

Dufresne e col. (2003) prepararam e caracterizaram um composto formado por uma matriz de PHBV reforçada com pó de lignocelulose. Essa

carga foi adicionada para melhorar as propriedades mecânicas do PHBV e reduzir o custo do produto final, preservando a sua biodegradabilidade. Os testes mecânicos revelaram, porém, uma piora das propriedades mecânicas para os compósitos, o que foi atribuído à baixa adesão interfacial entre a carga e a matriz.

1.5.1. Compatibilização entre Carga e Matriz Polimérica

A adesão interfacial entre carga e matriz é de extrema importância para as propriedades mecânicas de um compósito. Uma baixa adesão interfacial implica na não transferência de tensão da matriz para a fase dispersa, o que resulta na fragilização do material (Rabello, 2000).

Os principais métodos para a compatibilização de diferentes materiais poliméricos, como no caso de Dufresne e col. (2003), consistem, na modificação de um ou ambos os polímeros ou na adição de um agente de acoplamento, também chamado de agente compatibilizante (Avella e col., 2000).

A utilização de agentes de acoplamento tem grande importância no desenvolvimento do compósito quando não existe interação entre o polímero e a carga. Isto porque o agente de acoplamento promove a união química entre as fases ou altera a energia superficial da carga, permitindo um molhamento eficiente. Este último caso é importante quando se têm polímeros apolares, como as poliolefinas, com cargas polares hidrofílicas (Rabello, 2000).

Muitas tentativas têm sido descritas na literatura para melhorar a adesão entre cargas orgânicas e a matriz polimérica. O método mais promissor, porém, é a adição de polímeros enxertados com anidrido maleico como

compatibilizantes. Durante o processamento, os grupos de anidrido maleico enxertados no polímero, reagem com os grupos funcionais das cargas, formando copolímeros enxertados (Nitz e col., 2001). Em seu trabalho, Nitz e col. (2001), prepararam diversas famílias de compostos termoplásticos contendo pó de madeira e famílias contendo lignina, via extrusão reativa. O compatibilizante utilizado foi a policaprolactona com anidrido maleico enxertado (PCL-g-AM), previamente preparado em um processo de extrusão reativa. Foram avaliados os efeitos provocados nas propriedades mecânicas variando-se as quantidades de PCL-g-AM e das cargas. Verificou-se que uma baixa quantidade de anidrido maleico contido no PCL-g-AM (1,44 % em massa) e uma pequena adição de PCL-g-AM (2,5 % em massa) foram suficientes para alcançar combinações com propriedades atrativas. Compósitos contendo 40 % em massa de lignina mostraram alongação excedendo a 500 %, até a ruptura. Os estudos de biodegradação revelavam que a adição de lignina aumentou a bioestabilidade dos compostos de PCL, concluindo que a lignina pode ser usada como um bioestabilizante fraco e não tóxico, para aumentar o tempo de vida dos compostos de PCL em aplicações ao ar livre.

Com base nos resultados obtidos por Nitz e col. (2001) e devido à semelhança estrutural entre o PCL e o PHBV (figura 7), seria interessante utilizar um agente compatibilizante produzido a partir de anidrido maleico e PHBV (PHBV-g-AM), para melhorar a adesão interfacial entre a carga polar de lignosulfonato e a matriz apolar de PHBV em um compósito constituído por esses componentes.

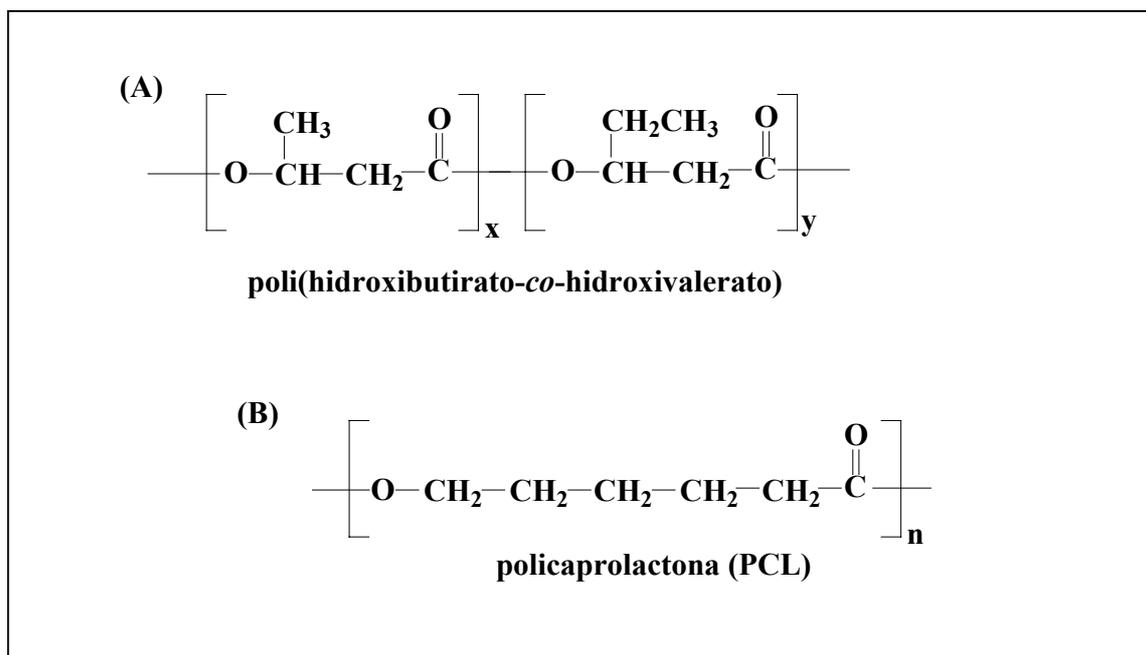


Figura 7. Estruturas químicas, (A) poli(3-hidroxi butirato-*co*-hidroxivalerato); (B) policaprolactona.

Com base nos mecanismos descritos para a enxertia de anidrido maleico em cadeias de termoplásticos convencionais como polipropileno, polietileno e outros polímeros sintéticos descritos na literatura (Correa e col., 2003; Leão e col., 1997), foi proposto um modelo de como se daria a compatibilização entre a matriz de PHBV e a carga de lignosulfonato. Esse modelo pode ser dividido em três etapas: 1) Produção do radical alquil utilizando peróxido de dicumila como iniciador (figura 8); 2) Produção do agente compatibilizante, mediante a enxertia de anidrido maleico na cadeia de PHBV (figura 9); 3) Formação de ligações covalentes através de reações de esterificação e interações secundárias por ponte de hidrogênio entre o anidrido maleico do PHBV-g-AM e as hidroxilas do lignosulfonato (figura 10).

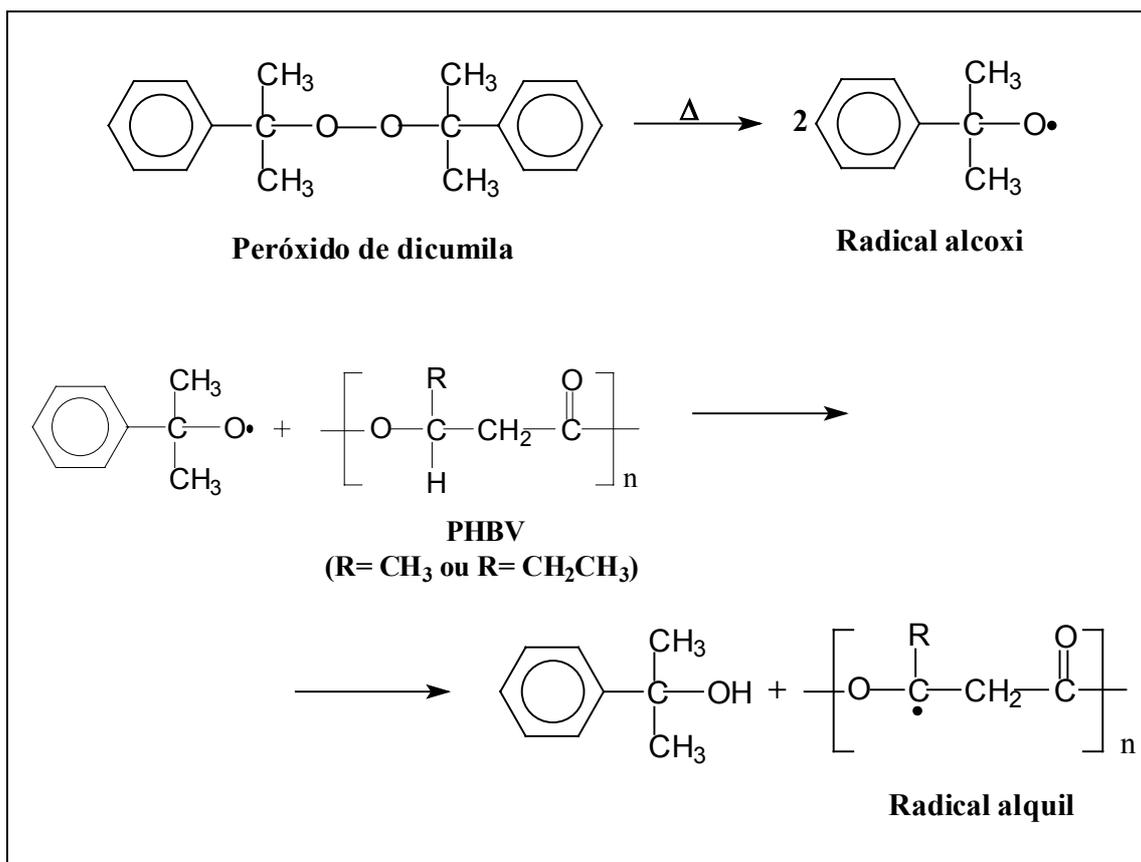


Figura 8. Produção do radical alquil utilizando peróxido de dicumila como iniciador.

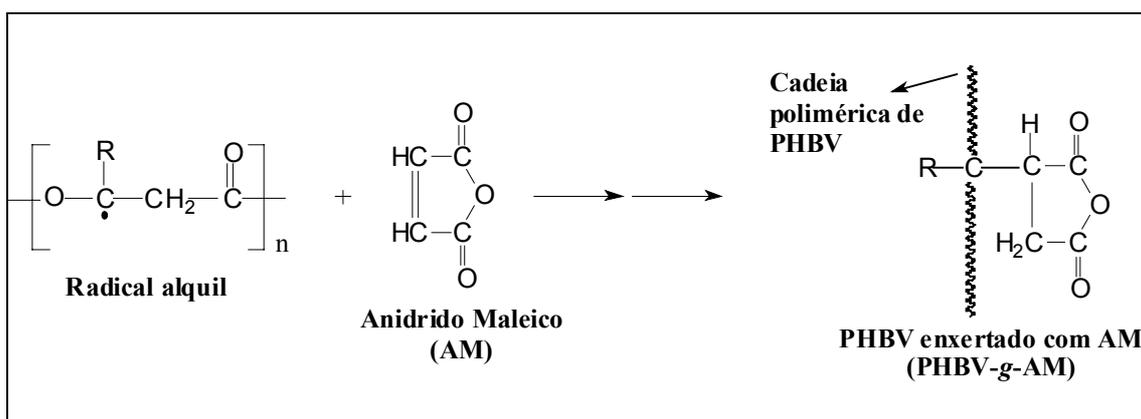


Figura 9. Produção do agente compatibilizante, mediante a enxertia de anidrido maleico na cadeia de PHBV.

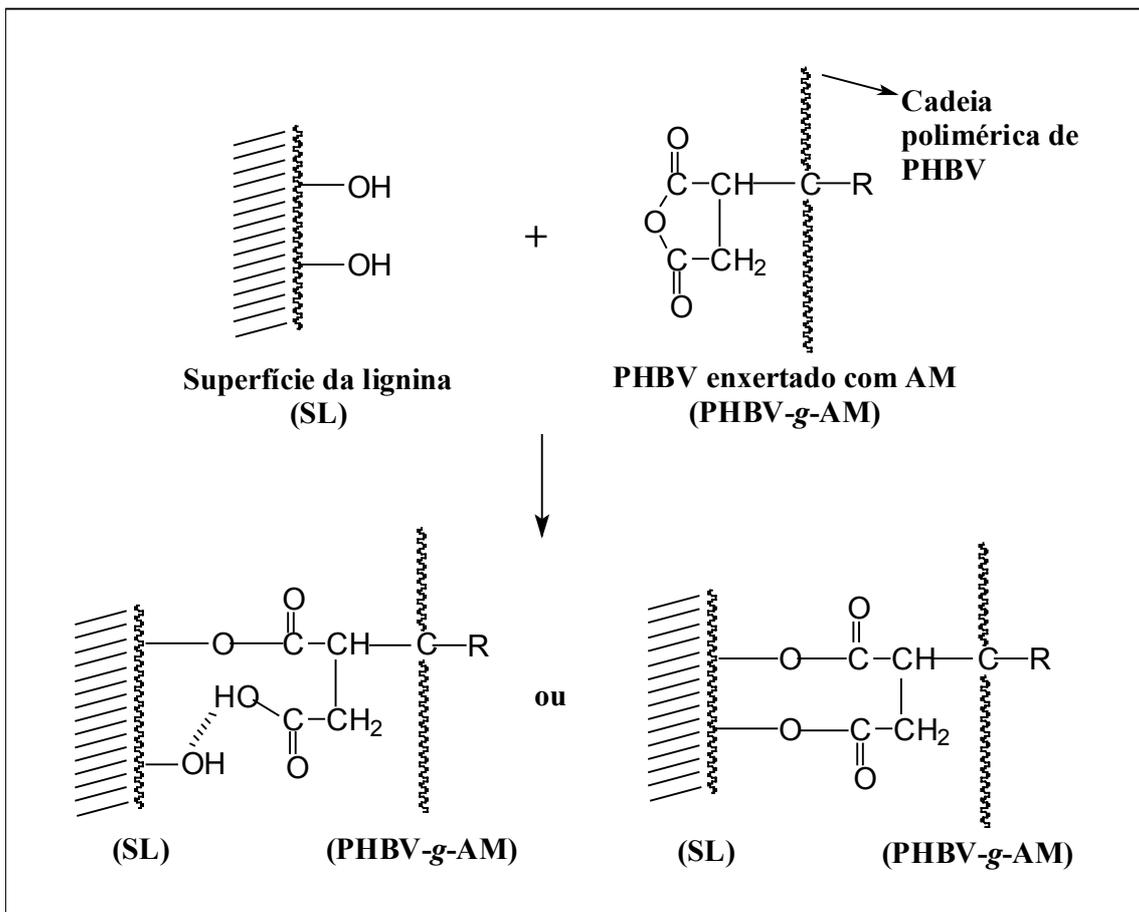


Figura 10. Formação de ligações covalentes através de reações de esterificação e interações secundárias por ponte de hidrogênio entre o anidrido maleico do PHBV-g-AM e as hidroxilas do lignosulfonato (adaptado de Correa e col., 2003).

I.6. Testes de Biodegradação

Muitos trabalhos na literatura têm mostrado as propriedades físicas dos biocompósitos, mas poucos têm mostrado a biodegradação dos mesmos (Teramoto, 2004).

A biodegradabilidade de PHA no meio ambiente, como em solo, águas marinhas e de lagos, tem sido avaliada por monitoramento das propriedades das amostras (dimensões da amostra, massa molar e resistência mecânica). A velocidade de biodegradação destes materiais depende de muitos fatores, especialmente aqueles relacionados ao ambiente como, temperatura, nível de umidade, pH e nutrientes, e às características do material, como composição, cristalinidade, reatividade e área superficial (Sudesh e col. 2002).

Sabe-se que o PHB pode ser rapidamente hidrolisado ao monômero por enzimas depolimerases extracelulares, secretadas por uma grande variedade de bactérias e fungos. Assim, esses microrganismos podem utilizar esse composto depois que ele for liberado pela morte e rompimento da bactéria em que está estocado (Lenz e Marchessault, 2005; Wang e col., 2005).

No entanto, para confirmar a biodegradabilidade desses materiais é necessário realizar medidas de biodegradação sob condições ambientais, por meio de testes em laboratório ou em campo (Hong e Yu, 2003; Lo e Yu, 2002). Os testes de campo podem revelar a situação real depois que esses produtos forem expostos em ambientes terrestres ou aquáticos. Entretanto, estes testes demandam um maior tempo e os resultados, muitas vezes, não são reprodutivos, devido à variação nas condições ambientais. Os testes realizados em laboratório apresentam como vantagem, uma maior reprodutibilidade, por serem realizados sob condições controladas, uma menor demanda de tempo e a facilidade de trabalho em uma pequena escala laboratorial (Hong e Yu, 2003).

II. OBJETIVOS

Esse trabalho teve como objetivo geral o desenvolvimento de um compósito biodegradável baseado em poli(3-hidroxiбутирато-*co*-hidroxivalerato) e lignosulfonatos. A adição de lignosulfonato como carga à matriz de PHBV resultaria em um menor custo e preservaria a biodegradabilidade do material final.

II.1. Objetivos Específicos

- Avaliar as propriedades térmicas e morfológicas dos compósitos produzidos com diferentes proporções de lignosulfonato.
- Estudo da produção de um agente compatibilizante por meio da enxertia de anidrido maleico em cadeias poliméricas de PHBV, em um processamento reativo.
- Analisar as características térmicas, morfológicas e mecânicas dos compósitos contendo diferentes proporções de agente compatibilizante.
- Verificar diferenças nas propriedades térmicas, morfológicas e mecânicas entre os compósitos produzidos com lignosulfonatos de diferentes massas molares.
- Estudo da biodegradação do compósito compatibilizado em comparação ao PHBV, incluindo testes em meio líquido e em solo.

III. METODOLOGIA

III.1. Materiais

O PHBV utilizado nesse trabalho foi fornecido pela PHB – Industrial.

Os lignosulfonatos utilizados foram Vixilex-SD e Vixil-UF fornecidos pela Melbar Produtos de Lignina Ltda.

Tabela 1. Massa molar numérica (M_n), Massa molar ponderada (M_w) e densidade dos materiais utilizados no trabalho.

Materiais	M_n (g.mol⁻¹)	M_w (g.mol⁻¹)	M_w/M_n	d (g.cm⁻³)
PHBV	67.000 ^a	235.000 ^a	4	1,26
Vixilex-SD	1.000 ^a	6.000 ^a	4	1,09
Vixil-UF	2.000 ^a	8.000 ^a	4	1,13

(a) obtido por GPC a 30 °C em tetrahydrofurano (THF)

(b) obtido por GPC a 35 °C em solução 0,1 M NaNO₃ em metanol

Tanto Vixilex-SD como Vixil-UF são lignosulfonatos de sódio e possuem uma baixa quantidade de açúcares (máximo de 6 %). A quantidade de açúcares redutores presentes no material está diretamente relacionada com o aumento de sua higroscopicidade. A diferença entre os dois lignosulfonatos está em suas massas moleculares e em seus graus de pureza. O lignosulfonato Vixil-UF apresenta um grau de pureza superior a 80 % em relação aos demais lignosulfonatos produzidos pela Melbar e viscosidade mais elevada quando em solução, segundo as especificações dos fornecedores.

III.2. Produção dos compósitos PHBV/Lignosulfonato em um misturador mecânico Haake.

Os compósitos PHBV/Lignosulfonatos foram preparados no acessório misturador interno de 2 rotores contra-rotatórios do Reômetro Haake 600 (rotores para processamento de termoplásticos, *banbury rotors*) a 50 rpm e 175 °C, por 5 minutos. A adição de lignosulfonato se deu após 2 minutos da adição de PHBV. As composições finais dos compósitos de PHBV/Lignosulfonato foram 100:0, 90:10, 80:20, 70:30 e 60:40 (m/m).

Posteriormente, os compósitos foram triturados em um moinho de facas tipo Rone, e prensados a 160 °C, sob 130 Pa por 3 min, em uma prensa hidráulica com sistema de aquecimento Jasco-HP3, obtendo-se mantas com dimensões de 25 x 13 x 2 mm.

Com base nos resultados obtidos foram escolhidos os compósitos que continham 80 % de PHBV e 20 % de lignosulfonatos para o estudo da utilização de um agente compatibilizante. Assim, foram produzidos compósitos PHBV/PHBV-g-AM/Lignosulfonato com a adição de 3 %, 6 % e 9 % de anidrido maleico (% em massa de PHBV).

A produção do agente compatibilizante ocorreu durante a preparação dos compósitos no misturador mecânico. As condições de processamento utilizadas foram as mesmas descritas anteriormente (175 °C, 50 rpm, 5 min). Proporções variadas de anidrido maleico, do iniciador peróxido de dicumila e do estabilizante benzoquinona foram misturadas previamente ao PHBV (tabela 2) e após 2 minutos de processamento dessa mistura o lignosulfonato era adicionado.

Tabela 2. Proporções utilizadas de anidrido maleico, peróxido de dicumila e benzoquinona para a produção dos compósitos PHBV/PHBV-g-AM/Lignosulfonato.

Anidrido Maleico (%)	Peróxido de Dicumila (%)	Benzoquinona (%)
3,0	1,8	0,5
6,0	3,6	0,9
9,0	5,4	1,4

Percentual calculado em relação à massa de PHBV utilizada.

A relação entre as proporções de anidrido maleico, peróxido de dicumila e benzoquinona foi estipulada segundo a enxertia de anidrido maleico em polipropileno (PP) descrita na literatura, 5 % (m/m) de anidrido maleico (Aldrich), 3 % (m/m) de peróxido de dicumila e 0,75 % (m/m) de benzoquinona, (George e col., 1997).

Posteriormente, os compósitos com adição de anidrido maleico foram triturados em um moinho de facas tipo Rone, e prensados a 160 °C, sob 130 Pa por 3 min, em uma prensa hidráulica com sistema de aquecimento Jasco-HP3. Foram obtidas mantas com dimensões de 25 x 13 x 2 mm.

III.3. Produção dos compósitos PHBV/PHBV-g-AM/Lignosulfonato utilizando uma extrusora dupla rosca.

Compósitos PHBV/PHBV-g-AM/Lignosulfonato contendo 80 % de PHBV e 20 % lignosulfonato, com diferentes adições de anidrido maleico foram produzidos em uma extrusora dupla rosca APV, que apresenta quatro zonas de aquecimento ($Z_1 = 150\text{ }^\circ\text{C}$, $Z_2 = 155\text{ }^\circ\text{C}$, $Z_3 = 160\text{ }^\circ\text{C}$, $Z_4 = 165\text{ }^\circ\text{C}$, partindo da zona de alimentação até a matriz), acoplada a um sistema de vácuo, a 100 rpm. A figura 11 apresenta de forma ilustrativa a configuração da rosca utilizada neste estudo (L/D igual a 13).



Figura 11. Roscas utilizadas para a obtenção dos compósitos PHBV/PHBV-g-AM/Lignosulfonato.

Como a concentração de agente compatibilizante gerada durante o processamento reativo não foi determinada, a classificação dos compósitos foi feita com relação à adição de anidrido maleico à mistura (% AM). Dessa forma a notação utilizada para representar a quantidade de agente compatibilizante PHBV-g-AM presente nos compósitos foi X.

A tabela 3 mostra as proporções de anidrido maleico, peróxido de dicumila e benzoquinona, utilizadas para a produção dos compósitos contendo Vixilex-SD e Vixil-UF, em extrusora dupla rosca.

Tabela 3. Proporções utilizadas de anidrido maleico, peróxido de dicumila e benzoquinona para a produção dos compósitos PHBV/PHBV-g-AM/Lignosulfonato por extrusão.

Anidrido Maleico (%)	Peróxido de Dicumila (%)	Benzoquinona (%)
1,5	0,9	0,3
3,0	1,8	0,5
6,0	3,6	0,9

Percentual calculado em relação à massa de PHBV.

No caso do lignosulfonato Vixil-UF a proporção de 6 % de anidrido maleico não foi utilizada.

Todos os componentes necessários para a produção de cada um dos compósitos foram misturados manualmente antes de cada processamento. A massa total da mistura utilizada para cada compósito foi de aproximadamente 650 g.

Para a realização dos ensaios mecânicos de flexão foram obtidos corpos de prova em uma Injetora Arburg 221K. As temperaturas utilizadas foram: $Z_1 = 140\text{ }^\circ\text{C}$, $Z_2 = 175\text{ }^\circ\text{C}$, $Z_3 = 185\text{ }^\circ\text{C}$, $Z_4 = 175\text{ }^\circ\text{C}$ e $Z_5 = 160\text{ }^\circ\text{C}$. Assim, o PHBV e os compósitos PHBV/PHBV-g-AM/Lignosulfonato (80:X:20) com diferentes proporções de agente compatibilizante foram injetados a um fluxo de injeção de $0,8\text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ e $0,5\text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$, ambos a pressão de 1000 bar. O tempo de permanência no molde foi de 30 s, estando o molde à temperatura de $15\text{ }^\circ\text{C}$.

III.4. Caracterização dos compósitos produzidos e de seus componentes

III.4.1. Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (RMN - ^1H)

Para quantificar as unidades de hidroxivalerato (HV) presentes no copolímero PHBV, foram obtidos espectros de RMN- ^1H em um equipamento Inova 500, operando a 500 MHz no modo de transformadora de Fourier. Cada espectro foi obtido a 25 °C, com 45°,6 s de tempo de espera entre os pulsos e 4000 de largura espectral. As amostras foram preparadas dissolvendo-se 60 mg de PHBV em 1 mL de clorofórmio deuterado (CDCl_3).

III.4.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foram realizadas em um equipamento TA Instruments 2910. As amostras foram seladas em porta-amostras de alumínio, aquecidas a uma taxa de 20 °C.min⁻¹ até 200 °C e mantidas nesta temperatura por 5 minutos até a completa fusão de todos os cristalitos, removendo-se assim toda a história térmica do polímero. Posteriormente, as amostras foram resfriadas a uma taxa de 10 °C.min⁻¹ até -50 °C, mantendo-se essa temperatura por 5 minutos e novamente aquecidas a 10 °C.min⁻¹ até 200 °C. Desta forma foram obtidas as temperaturas de fusão (T_f), cristalização (T_c) e transição vítrea (T_g), bem como as entalpias de fusão (ΔH_f) e cristalização (ΔH_c).

III.4.3. Termogravimetria (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) dos compósitos foram realizadas em um equipamento Thermogravimetric Analyser TGA 2950 da TA Instruments. A taxa de aquecimento utilizada foi de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, partindo-se da temperatura ambiente até $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob fluxo de argônio a $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

III.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos compósitos PHBV/Lignosulfonato e PHBV/PHBV-*g*-AM/Lignosulfonato foi analisada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM-T300, operando a 20 keV , com detectores de elétrons secundários e de retroespalhados.

Os corpos de prova produzidos por prensagem, descritos nos itens III.2 foram fraturados em N_2 líquido e submetidos à secagem sob vácuo dinâmico. As amostras foram metalizadas em um metalizador Sputter Coater SCD 050 Baltec, usando-se uma liga Pd e Au por 110 s a 90 mA .

No caso do compósito PHBV/Vixilex-SD (80:20), foi realizada uma análise de Espectroscopia Dispersiva de Energia por Raios-X (EDS) para determinar os elementos presentes na amostra.

III.4.5. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A determinação das massas molares e das distribuições das massas molares do PHBV virgem, PHBV processado em misturador e PHBV processado em extrusora, foi realizada em um sistema PL-GPC210, operando a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando duas colunas MIXED-B. Foram utilizados para a

calibração padrões de poliestireno na concentração de 0,10 % m.v⁻¹ em THF. Para a análise das amostras, foram preparadas soluções de 2 % m.v⁻¹ de PHBV em clorofórmio injetadas em tetrahidrofurano (THF), fase móvel, a um fluxo de 1 mL.min⁻¹.

III.4.6. Ensaios Mecânicos de Flexão

Os ensaios mecânicos de flexão foram realizados segundo a norma ASTM D 638-95, em um equipamento EMIC DL 2000, utilizando os corpos de provas moldados por injeção, descritos no item III.3, com dimensões de 124 x 13 x 3 mm. A taxa de deformação utilizada no ensaio de flexão foi de 1 mm.min⁻¹. Os corpos de prova foram armazenados por 48 horas a 23 °C e 50 % de umidade, sendo os ensaios conduzidos sob as mesmas condições.

III.4.7. Análise da Liberação de Lignosulfonato em Meio Aquoso

Durante a produção dos compósitos em extrusora observou-se que havia liberação de lignosulfonato quando estes entravam em contato com a água. Dessa forma, foi realizado um teste para averiguar qual o perfil de liberação do lignosulfonato em meio aquoso.

Assim, os corpos de prova dos compósitos PHBV/Vixil-UF (80:20) e dos compósitos contendo agente compatibilizante PHBV/PHBV-g-AM/Vixil-UF (80:X:20) (1,5 % AM) produzidos em injetora, foram colocados em frascos Erlenmeyers de 250 mL contendo 100 mL de água destilada a 25 °C, e mantidos sob 100 rpm de agitação.

Em períodos de 24 h o meio líquido era retirado e adicionavam-se outros 100 mL de água destilada. A concentração do lignosulfonato liberada

em intervalos de 24 h foi determinada por espectroscopia UV-Vis no aparelho Hitachi, modelo U-2000, a 275-277 nm. Para que essa quantificação fosse possível foi construída uma curva de calibração na faixa de $2,5 \times 10^{-5}$ a $10,0 \times 10^{-5}$ g.mL⁻¹. A liberação de lignosulfonato em meio aquoso foi expressa em porcentagem, considerando-se a massa total de cada amostra.

III.5. Testes de Biodegradação

O estudo da biodegradação por meio de testes laboratoriais é conveniente porque estes permitem um maior controle das condições e um menor tempo. Assim, amostras de PHBV e do compósito PHBV/PHAB-g-AM/Vixil-UF (80:X:20) (1,5 % AM) foram submetidas a teste de biodegradação em meio líquido e em solo, com o intuito de simular a biodegradação que poderia ocorrer em seu destino final.

III.5.1. Biodegradação em Meio Líquido

A primeira etapa realizada no teste de biodegradação em meio líquido foi a extração de microrganismos presentes em um substrato utilizado para o plantio de citros, Multicitrus fornecido pela Terra do Paraíso[®]. Esse substrato é produzido a base de casca de pinus compostada, podendo ser utilizado tanto para a germinação de sementes como para o desenvolvimento de mudas. Esse tipo de solo foi escolhido com base nas possíveis aplicações agrícolas do compósito produzido, tentando simular como seria a biodegradação do compósito em seu destino final.

De acordo com um procedimento descrito no trabalho de Hong e Yu (2003), o solo foi encharcado com água de torneira em uma concentração de $0,5 \text{ kg de solo.L}^{-1}$ por 1 h, a solução suspensa foi filtrada para remover partículas suspensas. O filtrado foi então, misturado 40 % em volume a um meio de cultura contendo 1 g.L^{-1} de glicose, 1 g.L^{-1} de peptona e 1 g.L^{-1} de extrato de levedura. A mistura foi incubada a $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h sob condições aeróbicas. As condições aeróbicas foram alcançadas adicionando-se 200 mL da mistura em um frasco Erlenmeyer de 2000 mL, que foi mantido sob agitação de 180 rpm.

Após 24 h, três alíquotas de 1 mL da suspensão de bactérias foram filtradas em membrana Millipore $0,22 \text{ }\mu\text{m}$, secas a $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e pesadas para determinação da concentração de massa de célula seca na suspensão. A concentração determinada para a suspensão foi de $1,15 \text{ mg.L}^{-1}$.

Para a realização do teste de biodegradação foi preparado um litro de solução mineral contendo 3,8 g de K_2HPO_4 , 2,65 g de KH_2PO_4 , 0,48 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,3 g de NH_4Cl e 1 mL de uma solução contendo 200 mg de $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 5 mg de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5 mg de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2 mg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 2 mg de $\text{NaB}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ e 2 mg $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 1 M de HCl.

Em frascos Erlenmeyer de 150 mL foram adicionados 50 mL da solução mineral, 1,1 mL de suspensão de bactérias extraídas do substrato para citros e amostras de PHBV e do compósito PHBV/PHBV-g-AM/Vixil-UF (80:X:20) (1,5 % AM). Essas amostras correspondiam aos corpos de prova obtidos em injetora (item III.3). Os frascos foram incubados a $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sob agitação de 120 rpm.

A concentração inicial de células implantadas nas soluções testes foi controlada em torno de 25 mg de massa de célula seca por litro. De acordo

com o trabalho de Hong e Yu (2003) essa concentração inicial equivale a 4×10^{11} células de bactéria por litro, o que corresponde aproximadamente a 0,1 da concentração de bactérias em um solo típico.

A biodegradabilidade do PHBV e do compósito PHBV/PHBV-g-AM/Vixil-UF (80:X:20) (1,5 % AM) foi determinada com base na perda de massa das amostras. Após serem submetidas ao teste de biodegradação as amostras foram lavadas, para a remoção da biomassa aderida, secas em estufa a 100 °C e submetidas a vácuo até peso constante. Os testes foram realizados em duplicata.

Para analisar a biodegradação do PHBV e do compósito, foram construídos gráficos de porcentagem residual de massa *versus* tempo e as amostras foram fotografadas com uma câmera digital Sony[®].

III.5.2. Biodegradação em Solo

A biodegradabilidade do compósito PHBV/PHBV-g-AM/Vixil-UF (80:X:20) (1,5 % AM) e do PHBV puro, também foi testada diretamente no substrato para citros, Multicitrus (Terra do Paraíso[®]).

Os corpos de prova de PHBV e do compósito produzidos em injetora foram enterrados no substrato, dentro de cubas de vidro fechadas de dimensões 29,5 x 9,5 x 26,5 cm. O experimento foi realizado em temperatura ambiente (25 – 30 °C). Não foi feito um controle de umidade do solo, mas procurou-se evitar que o solo perdesse toda a umidade. O teste foi realizado em triplicata.



Figura 12. Cuba utilizada para o teste de biodegradação em solo.

Após 50 dias de incubação as amostras de PHBV e do compósito em questão foram retiradas, lavadas com água destilada, secas em estufa a 100 °C e submetidas a vácuo. A biodegradabilidade foi determinada por perda de massa. Foram obtidas imagens das amostras submetidas ao teste em uma câmera digital Sony[®]. A morfologia de superfície e de fratura dos materiais foi analisada por microscopia eletrônica de varredura.

IV. RESULTADOS & DISCUSSÃO

IV.1. Ressonância Magnética Nuclear

As propriedades físicas e mecânicas do PHBV estão diretamente ligadas com o conteúdo de unidades HV presentes no polímero. Quanto maior a quantidade de unidades HV, melhor é sua flexibilidade e resistência ao impacto (Hu e col. 2004). Portanto, o conteúdo de unidades HV é de extrema importância para a caracterização do PHBV utilizado.

Nesse trabalho a quantificação dessas unidades foi realizada por ressonância magnética nuclear de próton (RMN-¹H), integrando-se os picos referentes às metilas do hidróxibutirato e do hidróxivalerato (figura 13). O duplete a 1,26 e 1,28 ppm é relativo às unidades de hidroxibutirato e o tripleto na região de 0,86; 0,88 e 0,95 ppm é relativo às unidades de hidroxivalerato.

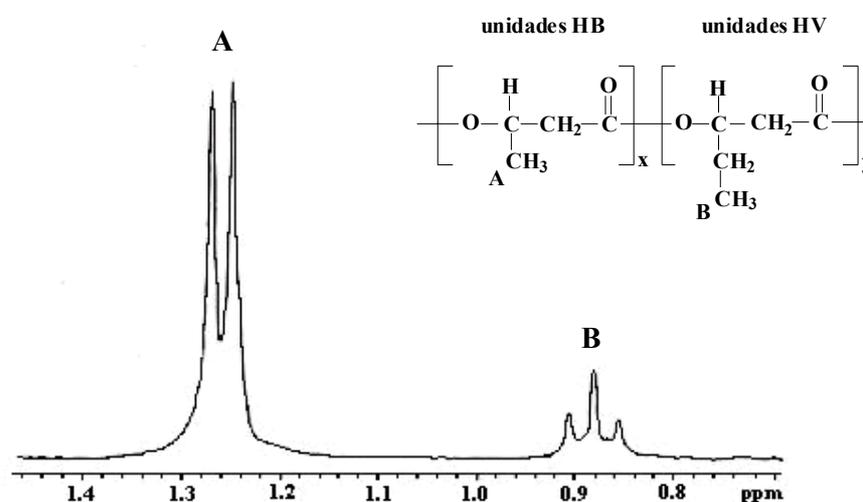


Figura 13. Espectro de RMN-¹H do PHBV.

A porcentagem de unidades HV foi calculada de acordo com a equação 1:

$$\text{Unidades HV (\%)} = \frac{\text{área B}}{(\text{área A} + \text{área B})} \times 100 \quad (\text{eq. 1})$$

O valor encontrado para o PHBV recebido foi de 15 % de unidades HV, o que confere com as especificações fornecidas pela PHB - Industrial.

IV.2. Análise do comportamento dos compósitos PHBV/Lignosulfonato durante o processamento em um misturador mecânico Haake

Para analisar o efeito causado pela adição de diferentes proporções de Vixil-UF e Vixilex-SD na processabilidade do PHBV e verificar possíveis diferenças entre os lignosulfonatos utilizados, foram monitoradas as curvas de temperatura e torque em função do tempo para compósitos com diferentes composições PHBV/Lignosulfonato.

A figura 14 apresenta os perfis de temperatura *versus* tempo dos compósitos preparados com Vixilex-SD e Vixil-UF, durante o processamento em misturador mecânico.

Analisando as curvas da figura 14 (A) e 14 (B) observa-se no primeiro minuto de processamento uma queda acentuada da temperatura que está relacionada com o carregamento de PHBV. Isto ocorre devido à abertura da câmara e a absorção de calor do PHBV durante a sua fusão. A segunda diminuição de temperatura, observada entre 2 e 3 minutos, ocorre devido à adição dos lignosulfonatos.

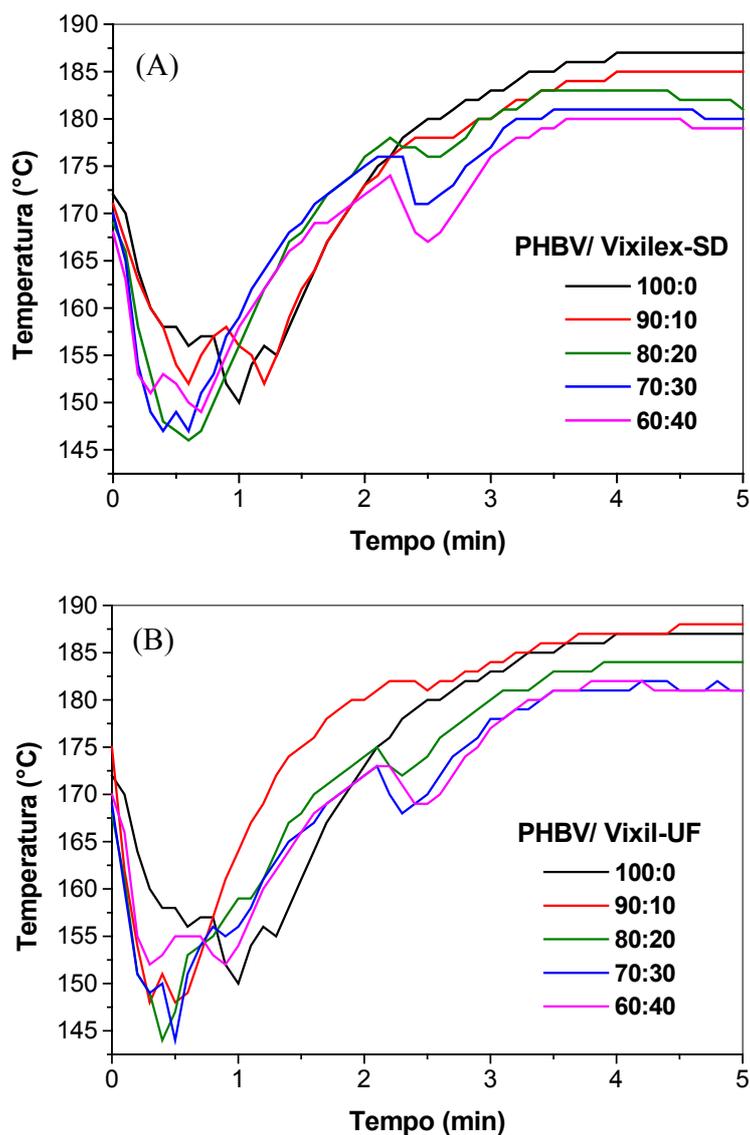


Figura 14. Variação da temperatura em função do tempo de processamento dos compósitos, produzidos em misturador mecânico; (A) PHBV/Vixilex-SD e (B) PHBV/Vixil-UF.

A figura 15 apresenta os perfis de torque *versus* tempo dos compósitos preparados com Vixilex-SD (A) e Vixil-UF (B), durante o processamento em misturador mecânico.

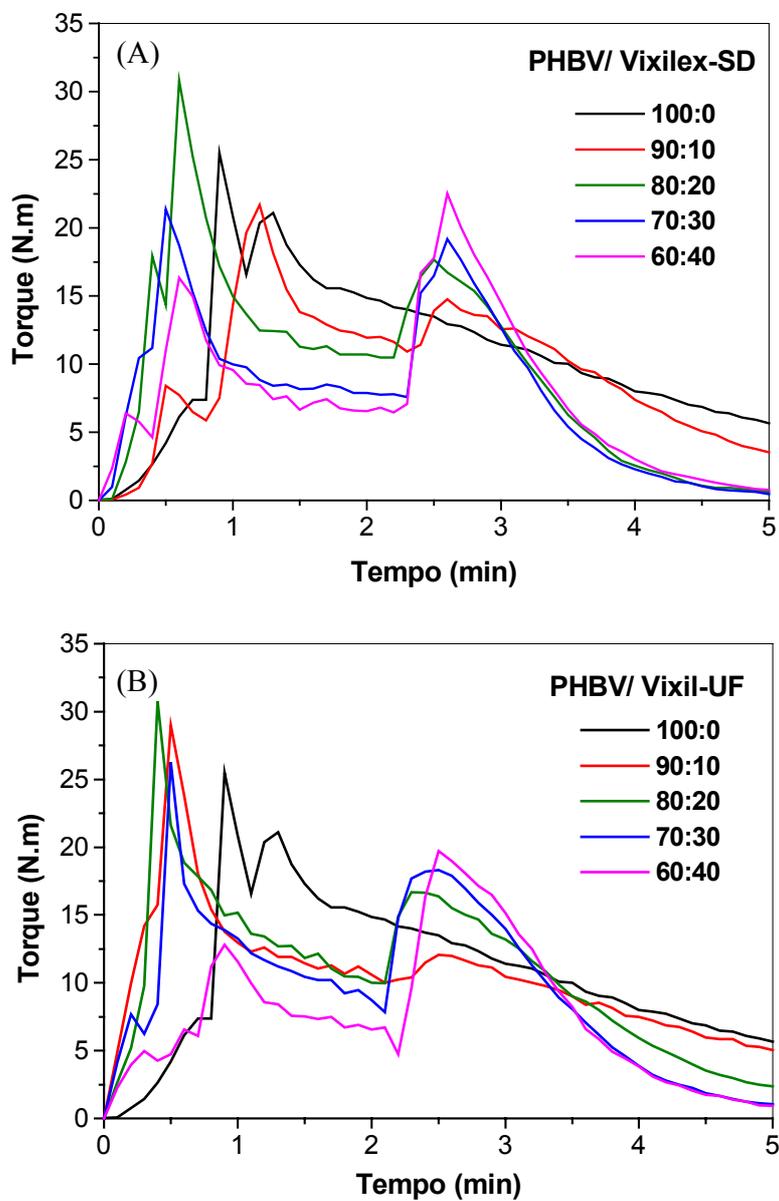


Figura 15. Variação do torque em função do tempo de processamento dos compósitos, produzidos em misturador mecânico; (A) PHBV/Vixilex-SD e (B) PHBV/Vixil-UF.

As curvas de torque em função do tempo fornecem informações sobre efetividade de mistura, comportamento reológico e estabilidade térmica, além do efeito causado na processabilidade de um material pela adição de diferentes aditivos (Halimatuddahlia e Akil, 2005).

Os valores de torque podem ser diretamente relacionados à viscosidade do material (resistência ao fluxo). Materiais mais viscosos apresentaram maiores valores de torque em um determinado tempo de mistura quando comparados a materiais menos viscosos. O torque varia ainda, de acordo com as condições de processamento, como velocidades de rotação e temperatura.

Outro fator que leva a variações no torque é a presença de reações químicas, que podem ocorrer durante o processamento (Cassu, 2000).

Quando atinge um equilíbrio, o torque indica a viscosidade final do material (Halimatuddahlia e Akil, 2005).

Quedas nos valores de torque a um determinado tempo de mistura podem estar associadas à cisão das cadeias poliméricas, enquanto que um aumento deste valor pode ser relacionado a reticulação do sistema em questão, ou a reações químicas que conduzam a um aumento de massa molar (Cassu, 2000; Al-Malaika e Kong, 2005).

Analisando a curva referente ao processamento do PHBV (figura 15) observa-se no início uma elevação no valor de torque seguido por uma diminuição ao longo do tempo. A elevação do torque está relacionada com o carregamento de PHBV, que exerce resistência contra os rotores do misturador. Com o decorrer do processamento os valores de torque diminuem devido ao processo de fusão do PHBV. No entanto, o valor de torque não atinge um equilíbrio, permanecendo em queda até o final do processamento. Isto ocorre devido à baixa estabilidade do PHBV, que sofre cisões de cadeia, sendo este decréscimo proporcional ao tempo de exposição (Avella e col.,

2000), daí a constante diminuição da viscosidade, como se observa nas curvas de torque.

No caso dos compósitos observa-se uma segunda elevação no valor do torque, entre 2 e 3 minutos, ocasionado pela adição do lignosulfonato, seguida também por rápida diminuição.

Como mostram a figura 14 e a figura 15 os valores finais de temperatura e torque para os compósitos são menores que os valores observados no processamento do PHBV, sendo essa diminuição proporcional ao aumento de quantidade em massa de lignosulfonato.

A adição de cargas a matrizes poliméricas em geral aumenta a viscosidade do material fundido, dificultando seu processamento. Os lubrificantes, ao contrário facilitam o processamento e mistura de polímeros, através da melhoria de fluxo e da diminuição da aderência do material fundido aos componentes da máquina (Rabello, 2000).

O efeito causado pela adição de lignosulfonato à matriz de PHBV se assemelha a um efeito lubrificante, tanto pela diminuição observada nos valores de torque, quanto pela menor aderência dos compósitos ao misturador mecânico ao final do processamento se comparados com o PHBV puro. No entanto, a diminuição da viscosidade também poderia estar associada à própria degradação da matriz de PHBV. Isto porque, cargas higroscópicas, como os lignosulfonatos, podem causar reações hidrolíticas durante o processamento de alguns tipos de polímeros, como os poliésteres (Rabello, 2000).

Caso a adição de lignosulfonato não esteja degradando a matriz de PHBV, a diminuição da viscosidade do material representaria uma grande vantagem. Isto porque o material poderia ser processado em menores temperaturas, o que diminuiria a probabilidade de degradação térmica do PHBV e resultaria em uma economia de energia.

IV.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) dos compósitos PHBV/Lignosulfonato produzidos em misturados mecânico

Para verificar o comportamento de fusão e cristalização dos compósitos PHBV/Lignosulfonato e de seus componentes foram realizadas análises de DSC. As curvas obtidas para os compósitos PHBV/Vixilex-SD apresentadas na figura 16, foram normalizadas com respeito à massa e deslocadas uma em relação à outra para melhor visualização das transições.

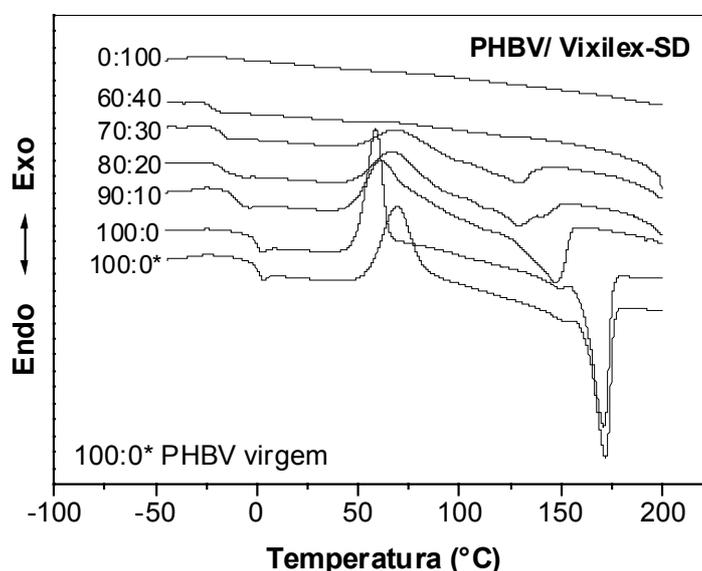


Figura 16. Curvas de DSC do segundo aquecimento dos compósitos PHBV/Vixilex-SD de diferentes composições, produzido em misturador mecânico.

Os picos exotérmicos presentes nas curvas de DSC são referentes às temperaturas e entalpias de cristalização enquanto os picos endotérmicos referem-se às temperaturas e entalpias de fusão do material cristalino. Estes valores expressam o comportamento da matriz de PHBV uma vez que a carga presente na matriz é completamente amorfa, como se observa na curva 0:100.

Os valores obtidos para a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_f) e de cristalização (T_c) variam de acordo com a quantidade de carga (Vixilex-SD) presente no compósito, tabela 4.

O grau de cristalinidade de cada compósito foi obtido segundo a equação 2:

$$\chi_c (\%) = \frac{\Delta H_f}{\phi \Delta H_f^\theta} \quad (\text{eq. 2})$$

Sendo, χ_c o grau de cristalinidade do compósito, ϕ a fração em massa de PHBV presente no compósito, ΔH_f o valor da entalpia de fusão obtida na curva de DSC e ΔH_f^θ igual a 146 J.g^{-1} , que corresponde à entalpia de fusão de PHBV 100 % cristalino (Avella e col., 2002).

Tabela 4. Dados do DSC e grau de cristalinidade dos compósitos PHBV/Vixilex-SD produzidos em misturador mecânico, com diferentes composições.

PHBV/ Vixilex-SD	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J.g ⁻¹)	T_f (°C)	ΔH_f (J.g ⁻¹)	χ_c (%)
100 ^a :0	1	69	48,7	172	47,8	32,8
100:0	1	59	48,8	171	52,7	36,1
90:10	-7	61	44,8	147	48,2	33,0
80:20	-16	67	31,0	129	26,4	17,8
70:30	-17	69	21,4	130	17,8	12,2
60:40	-22	---	---	---	---	---

(a) PHBV virgem

(---) não detectado

Analisando as curvas de DSC e os dados da tabela 4, observa-se que as amostras de PHBV cristalizam durante o segundo aquecimento, a $69 \text{ }^\circ\text{C}$ e

59 °C. A cristalização durante o aquecimento ocorre devido ao ganho de mobilidade do material que não havia cristalizado durante o resfriamento, esse aumento de mobilidade das cadeias de PHBV propicia a sua organização e empacotamento.

Em temperaturas imediatamente superiores à T_f , o PHBV sofre degradação térmica com conseqüente diminuição de massa molar, a qual é proporcional ao tempo de exposição (Avella e col., 2000). Portanto, o PHBV processado em Haake possui massa molar menor que o PHBV virgem. Cadeias poliméricas menores possuem maior mobilidade, o que facilita sua organização e empacotamento, por essa razão o PHBV obtido em Haake se cristaliza a temperaturas menores que o PHBV virgem e possui um maior grau de cristalinidade.

A tabela 4 mostra ainda que a presença de Vixilex-SD no compósito está diretamente ligada à diminuição dos valores de T_g , o que se assemelha ao efeito de um agente plastificante. A carga poderia, portanto, estar intercalada entre as cadeias poliméricas de PHBV diminuindo a interação entre as mesmas, e conseqüentemente, aumentando a sua mobilidade.

A quantidade de Vixilex-SD no compósito interfere também na temperatura de cristalização durante o segundo aquecimento, quanto maior a quantidade de carga maior o valor de T_c , o que mostra que o crescimento dos núcleos cristalinos dos compósitos requer maior energia térmica.

A temperatura de fusão do compósito diminui com o aumento do teor de Vixilex-SD o que estaria relacionado com a existência de cristais imperfeitos. Observa-se ainda, que os valores de ΔH_f se alteram de forma significativa com o aumento da proporção de lignosulfonato, sugerindo que a adição da carga afeta a cinética de cristalização do PHBV nos compósitos, o

que ocasiona a redução de seu grau de cristalinidade, mostrando que esse valor depende da composição do mesmo.

A diminuição da temperatura de fusão permite que o material seja processado a temperaturas menores o que reduz o risco de degradação térmica do PHBV (Fei e col., 2004).

Os resultados observados na análise de DSC do compósito PHBV/Vixilex-SD discordam dos resultados obtidos por Dufresne e col. (2003).

Em seu trabalho Dufresne e col. (2003) não verificaram alterações na T_g do PHBV com a adição de lignocelulose, enquanto que a T_c foi deslocada para temperaturas menores. Os autores deduziram que a carga de lignocelulose age como um nucleante, dessa maneira aumenta a velocidade de cristalização. A exceção foi verificada para uma de suas amostras, na qual deduziu-se que o efeito nucleante estava em competição com o efeito de confinamento do polímero, causado pela grande quantidade de partículas de pequenos tamanhos ($< 50 \mu\text{m}$). O crescimento limitado dos esferulitos de PHBV resultaria, provavelmente, da menor quantidade de volume livre para a formação dos cristalitos poliméricos. A T_f também não foi afetada pela presença da carga e os valores de ΔH_c e ΔH_f apresentaram aumento com sua adição. Diante dos resultados os autores concluíram que a carga de lignocelulose age provavelmente como um agente nucleante.

Os resultados obtidos para o compósito PHBV/Vixilex-SD mostram exatamente o oposto, assim, a diminuição dos valores de T_g , T_f e no grau de cristalinidade estariam indicando que a carga de lignosulfonato limita a formação dos esferulitos de PHBV.

Essa diminuição da T_g também foi observada por Huang e col. (2003), durante a adição de lignosulfonato como carga em um plástico fabricado a partir de proteína isolada de soja.

Para o compósito PHBV/Vixilex-SD (60:40) não foram observados os picos referentes à cristalização e a fusão da matriz de PHBV. Isto mostra que a quantidade de Vixilex-SD foi suficiente para que o compósito se comportasse como um material amorfo.

As curvas de DSC obtidas para os compósitos preparados com o lignosulfonato Vixil-UF (não mostradas) foram semelhantes às obtidas anteriormente. Os dados de DSC para esses compósitos estão na tabela 5.

Tabela 5. Dados de DSC e grau de cristalinidade dos compósitos PHBV/Vixil-UF produzidos em misturador mecânico, com diferentes composições.

PHBV/ Vixil-UF	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J.g ⁻¹)	T _f (°C)	ΔH _f (J.g ⁻¹)	χ _c (%)
100:0	1	59	48,8	171	52,7	36,1
90:10	- 4	62	47,4	159	63,5	43,5
80:20	-13	68	69,8	141	38,0	26,0
70:30	-16	69	55,7	136	30,6	21,0
60:40	---	---	---	---	---	---

(---) não detectado

De acordo com os dados mostrados na tabela 5, os compósitos preparados com Vixil-UF possuem um comportamento semelhante aos compósitos preparados com Vixilex-SD. Observa-se em geral a diminuição da temperatura de fusão e transição vítrea, e do grau de cristalinidade dos compósitos com o aumento da quantidade de lignosulfonato presente no material, com exceção para o compósito PHBV/Vixil-UF (90:10), que apresentou um aumento no grau de cristalinidade. A quantidade de lignosulfonato, neste último caso, não seria elevada o suficiente para promover o confinamento do polímero.

Comparando os dois lignosulfonatos conclui-se que a diminuição dos valores de T_g , T_f e χ_c , é mais acentuada para os compósitos produzidos com Vixilex-SD. Isto poderia ser explicado com base nas massas molares dos lignosulfonatos. Como o lignosulfonato Vixilex-SD possui uma menor massa molar ($M_w = 6.000 \text{ g.mol}^{-1}$) em comparação ao Vixil-UF ($M_w = 8.000 \text{ g.mol}^{-1}$), sua interferência na formação dos cristalitos e na região amorfa do polímero seria maior.

IV.4. Termogravimetria (TGA) dos compósitos PHBV/Lignosulfonato produzidos em misturador mecânico

A análise termogravimétrica dos compósitos permitiu avaliar a influência dos lignosulfonatos na estabilidade térmica dos mesmos. As curvas de TGA obtidas para os lignosulfonatos e seus compósitos estão apresentadas nas figuras 17 e 18.

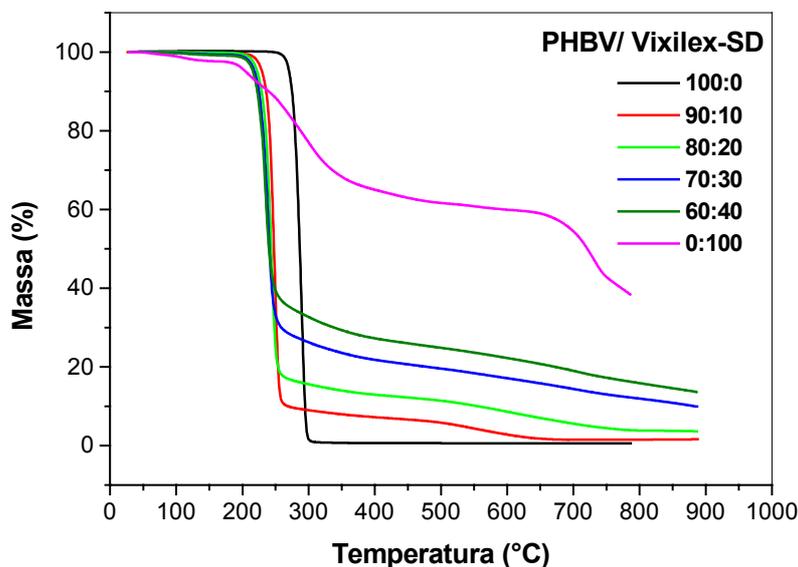


Figura 17. Curvas de TGA dos compósitos PHBV/Vixilex-SD com diferentes composições, produzidos em misturador mecânico.

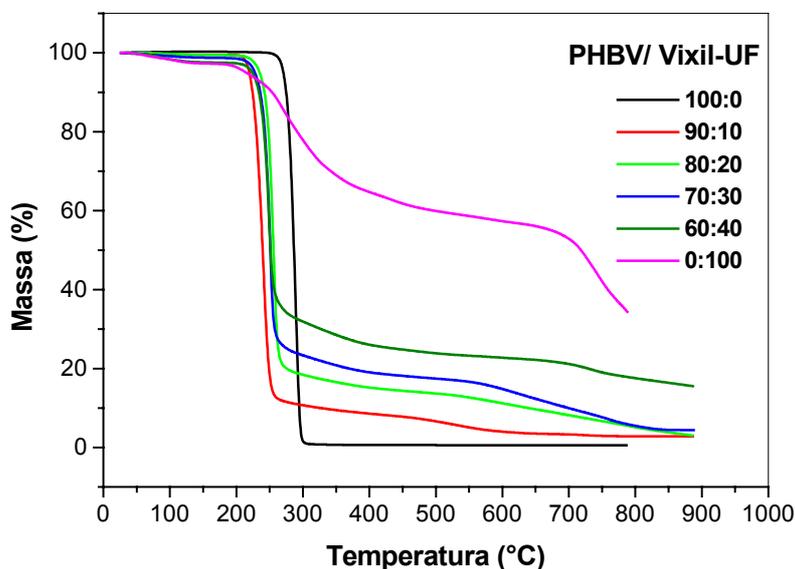


Figura 18. Curvas de TGA dos compósitos PHBV/Vixil-UF com diferentes composições, produzidos em misturador mecânico.

Comparando-se as curvas de TGA do PHBV puro e dos compósitos produzidos observa-se uma relação entre a perda de massa e a quantidade de carga presente nos compósitos. Enquanto o PHBV puro mostra uma perda de massa acentuada dentro de uma pequena faixa de temperatura, chegando a sua total degradação em cerca de 300 °C, para os compósitos essa perda brusca de massa se inicia a temperaturas menores, estando diretamente relacionada com a composição do material. Assim, para o compósito PHBV/Vixilex-SD (80:20), por exemplo, observa-se inicialmente uma perda brusca de massa que corresponde à degradação de toda matriz de PHBV presente no compósito (80 % em massa), a partir deste ponto (20 % em massa) a curva passa a ter uma inclinação suave mostrando que a amostra constitui-se, unicamente de

Vixilex-SD. Com relação aos lignosulfonatos puros, a degradação térmica ocorre gradualmente em várias faixas de temperatura, existindo basicamente duas cinéticas de degradação, o que provavelmente está relacionado à presença de vários grupos funcionais e diferentes tipos de ligações.

Na tabela 6 estão os valores das temperaturas de degradação térmica a 5 % de perda de massa (TDT_5) e 50 % de perda de massa (TDT_{50}), além da fração de material não volátil a 750 °C, carga residual (CR), para os compósitos PHBV/Vixilex-SD.

Tabela 6. Dados de TGA obtidos para os compósitos PHBV/Vixilex-SD, produzidos em misturador mecânico.

PHBV/Vixilex-SD	TDT_5 (°C)	TDT_{50} (°C)	CR (%)
100:0	272	286	0,6
90:10	230	247	1,5
80:20	222	244	4,4
70:30	217	241	13,0
60:40	216	240	17,3
0:100	205	721	42,8

TDT_5 = 5 % de perda de massa

TDT_{50} = 50 % de perda de massa

CR = carga residual a 750 °C

Comparando-se os valores de TDT_5 e TDT_{50} do PHBV puro com os valores obtidos para os compósitos, observa-se que a perda tanto de 5 % como de 50 % de massa nos compósitos ocorrem a temperaturas menores. A diminuição desses valores de temperatura se acentua com o aumento da

proporção de Vixilex-SD no compósito, o que indica que o aumento da quantidade de carga no compósito diminui sua estabilidade térmica.

A fração de resíduos não voláteis (CR) é alta para a amostra de Vixilex-SD, 42,8 %, isto ocorre, provavelmente, devido à presença de metais provenientes dos processos químicos para a sua obtenção, e devido ao poder quelante dos lignosulfonatos para íons metálicos tais como ferro, zinco, cobre, manganês e magnésio, entre outros (CT. Melbar, 2000). Por esse motivo, o CR dos compósitos produzidos se eleva com o aumento da proporção de Vixilex-SD.

A degradação térmica consiste na ruptura de ligações químicas causada puramente pelo efeito de temperatura, em ausência de oxigênio, e ocorre quando a energia térmica adicionada ao sistema é superior à energia das ligações intramoleculares. Portanto, a estabilidade térmica depende da natureza dos grupos químicos presentes no polímero. A degradação térmica raramente ocorre durante o uso de produtos poliméricos, mas é de grande importância durante o seu processamento, uma vez que inicia a termooxidação. Esta consiste na oxidação da cadeia polimérica pela atuação do oxigênio atmosférico ou outros oxidantes iniciada por processos térmicos. Na maioria dos polímeros a oxidação ocorre por meio de radicais livres, sendo um processo de autooxidação. Uma característica importante da oxidação, porém, é a presença de íons metálicos que podem catalisar a decomposição do polímero (Rabello, 2000).

Assim, os metais presentes no Vixilex-SD estariam contribuindo para a degradação térmica da matriz, uma vez que os íons metálicos poderiam catalisar processos oxidativos, durante o processamento dos compósitos, resultando na decomposição da matriz de PHBV. Esse resultado explicaria a diminuição da viscosidade do material durante o processamento.

Os valores de TDT₅, TDT₅₀ e CR dos compósitos PHBV/Vixil-UF estão apresentados na tabela 7.

Tabela 7. Dados de TGA obtidos para os compósitos PHBV/Vixil-UF, produzidos em misturador mecânico.

PHBV/Vixil-UF	TDT ₅ (°C)	TDT ₅₀ (°C)	CR (%)
100:0	272	286	0,6
90:10	219	239	2,9
80:20	235	256	6,7
70:30	228	251	7,7
60:40	224	251	19,0
0:100	214	718	42,0

TDT₅ = 5 % de perda de massa

TDT₅₀ = 50 % de perda de massa

CR = carga residual a 750 °C

Novamente, verifica-se a diminuição da estabilidade térmica dos compósitos e o aumento de CR, com o aumento da quantidade de Vixil-UF presente no compósito.

Comparando a estabilidade térmica dos compósitos produzidos com Vixilex-SD e com Vixil-UF, observa-se que os valores de TDT₅ e TDT₅₀ dos compósitos PHBV/Vixil-UF são em geral maiores do que os valores dos compósitos PHBV/Vixilex-SD, o que significa que a perda de 5 % e 50 % de massa do lignosulfonato Vixil-UF se dá a temperaturas mais elevadas, com exceção para a amostra PHBV/ Vixil-UF (90:10). Portanto, pode-se concluir que os compósitos PHBV/Vixil-UF apresentam uma maior estabilidade térmica se comparados com os compósitos PHBV/Vixilex-SD. Considerando

que a carga residual (CR) reflete a quantidade de metais presente nos lignosulfonatos, a menor estabilidade térmica no caso do Vixilex-SD seria decorrente de um leve aumento na quantidade de íons metálicos, se comparado ao Vixil-UF

IV.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos compósitos PHBV/Lignosulfonato produzidos em misturador mecânico

As análises de MEV foram utilizadas para caracterizar a estrutura de ambos lignosulfonatos, Vixilex-SD e Vixil-UF (tamanho de partícula, aspecto geral e topografia). Assim, a figura 19 mostra a micrografia contendo amostras dos lignosulfonatos.

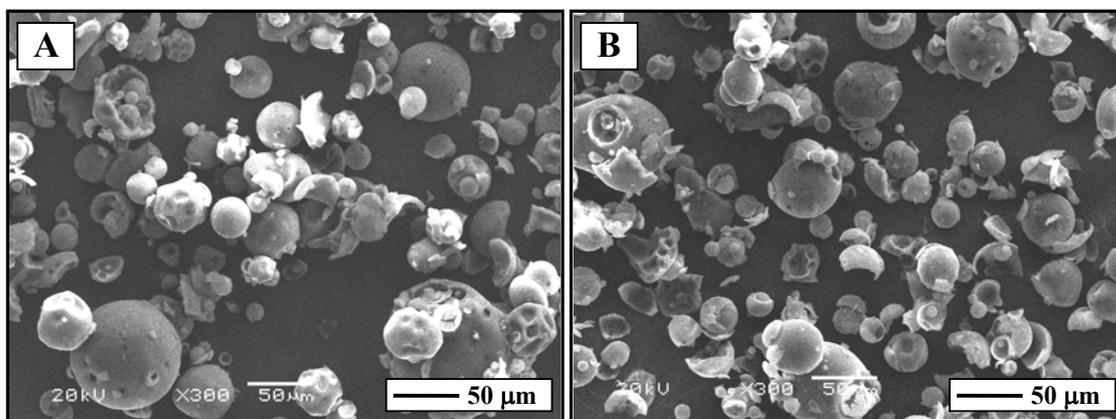


Figura 19. Micrografias dos lignosulfonatos utilizados; (A) Vixilex-SD e (B) Vixil-UF.

Em ambos os casos, observa-se uma larga faixa de distribuição de tamanho de partículas. Para Vixilex-SD o tamanho médio calculado das

partículas foi de 41,7 μm e para Vixil-UF foi de 40,0 μm . As partículas de ambos lignosulfonatos são esféricas, de superfície lisa e provavelmente, ocas como pode se observar nas esferas fraturadas.

O tamanho médio calculado para ambos os lignosulfonatos confirma os resultados obtidos nas análises de DSC, com base nas afirmações feitas por Dufresne e col. (2003). Segundo os autores o efeito nucleante causado pela carga de lignocelulose estaria em competição com o efeito de confinamento do polímero, causado pela grande quantidade de partículas de pequenos tamanhos ($< 50 \mu\text{m}$). Dessa forma, o reduzido tamanho das partículas de Vixilex-SD e Vixil-UF estaria favorecendo o confinamento do polímero e, conseqüentemente, afetando a sua cristalização.

Para o estudo da morfologia do PHBV e dos compósitos produzidos no misturador mecânico, foram obtidas micrografias de fratura das mantas produzidos em prensa hidráulica, figuras 20, 21 e 22.

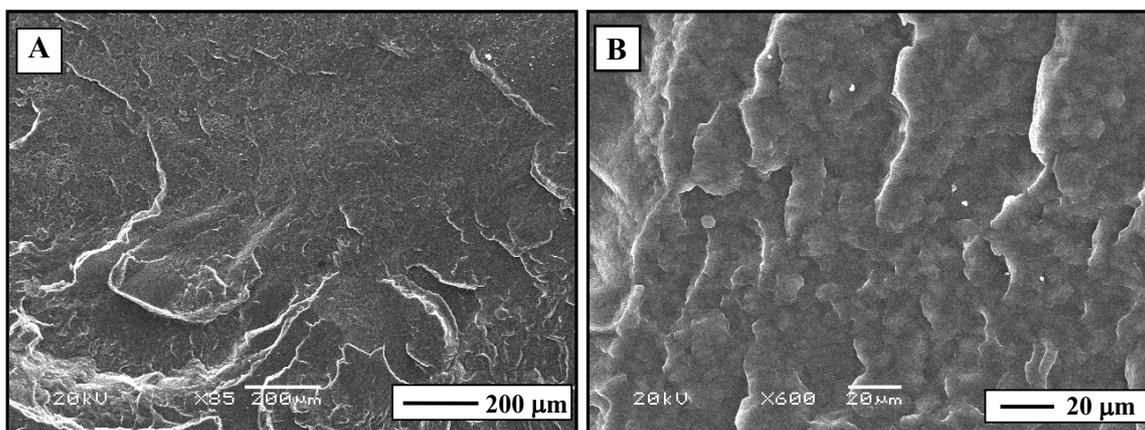


Figura 20. Micrografias da superfície de fratura das mantas de PHBV, produzidas em prensa hidráulica; (A) Aumento de 85 x e (B) Aumento de 600x.

Enquanto a fratura da matriz de PHBV mostra uma superfície lisa e compacta a fratura dos compósitos PHBV/Vixilex-SD mostra a dispersão do lignosulfonato Vixilex-SD na fase contínua de PHBV, figura 21.

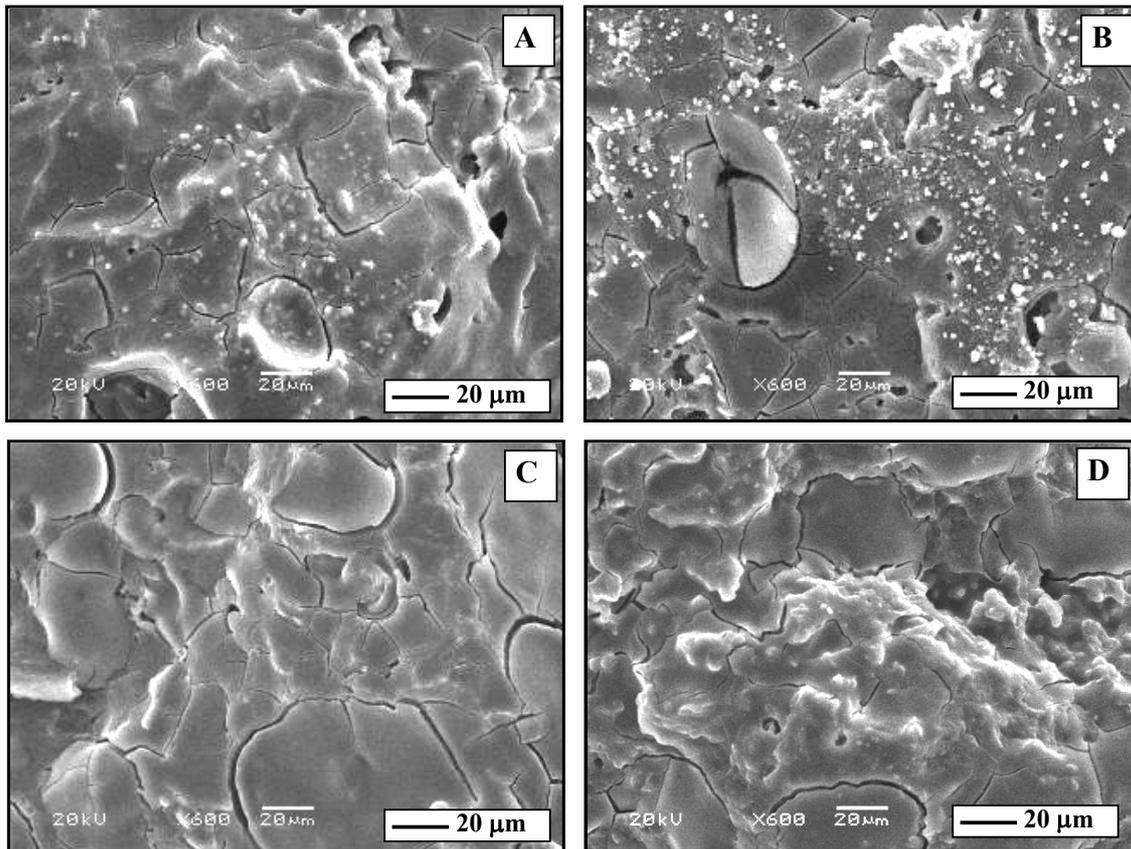


Figura 21. Micrografias das superfícies de fratura das mantas dos compósitos PHBV/Vixilex-SD, produzidas em prensa hidráulica, com diferentes composições; (A) 90:10 (B) 80:20; (C) 70:30 e (D) 60:40.

A ocorrência ou não de adesão entre os componentes de um compósito polimérico pode ser facilmente observada pela superfície de fratura através de microscopia eletrônica de varredura.

As micrografias da figura 21 mostram ausência de contato físico entre os componentes dos compósitos, indicando uma pobre adesão interfacial entre a carga e a matriz. Essa adesão está diretamente relacionada com as propriedades químicas da carga bem como com conformações moleculares e propriedades química da matriz. Portanto, os vazios observados na região interfacial são decorrentes da característica hidrofóbica do PHBV e a característica hidrofílica do lignosulfonato. A ausência de contato entre o polímero e a carga impede a transferência de tensões entre matriz e carga, causando a fragilização do material.

O aumento da quantidade de lignosulfonato na composição dos compósitos acarreta na formação de aglomerados, por esse motivo, observa-se um aumento do diâmetro desses domínios em função da concentração de carga na matriz. A formação de aglomerados impede o envolvimento completo da matriz ocasionando pontos de concentração de tensões e conseqüentemente a redução nas propriedades mecânicas do material.

As micrografias da superfície de fratura dos compósitos PHBV/Vixil-UF (figura 22) mostram, novamente a separação de fases entre os componentes do compósito, devido a não interação entre a carga de Vixil-UF e a matriz de PHBV, e aumento do diâmetro dos domínios de Vixil-UF com o aumento da proporção de carga no compósito, devido à formação de aglomerados.

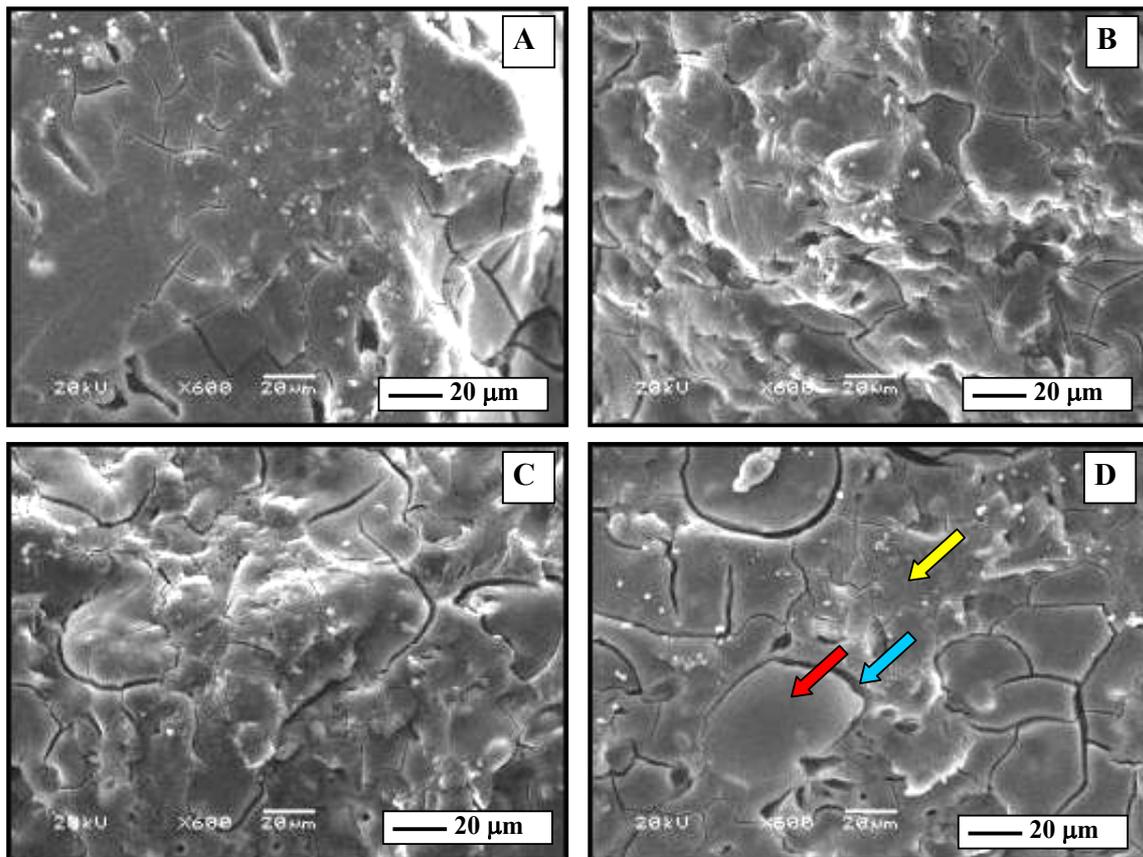


Figura 22. Micrografias das superfícies de fratura das mantas dos compósitos PHBV/Vixil-UF, produzidas em prensa hidráulica, com diferentes composições; (A) 90:10; (B) 80:20; (C) 70:30 e (D) 60:40 (■ = lignosulfonato, ■ = PHBV, e ■ = interface).

IV.6. Espectroscopia Dispersiva de Energia por Raios-X (EDS)

No caso do compósito PHBV/Vixilex-SD (80:20) foi realizada uma análise de EDS para a determinação dos domínios de lignosulfonato presentes na amostra.

A elevada porcentagem de carbono e oxigênio presente na amostra já era esperada, uma vez que a estrutura tanto da matriz polimérica quanto da carga orgânica são compostas por esses elementos. No caso do Vixilex-SD existe ainda uma elevada porcentagem de S, por se tratar de um lignosulfonato.

A figura 23 mostra a superfície de fratura do compósito PHBV/Vixilex-SD (80:20) na qual foram escolhidas as regiões 1, 2 e 4 referentes à carga, e a região 3 referente à matriz, para a análise de EDS.

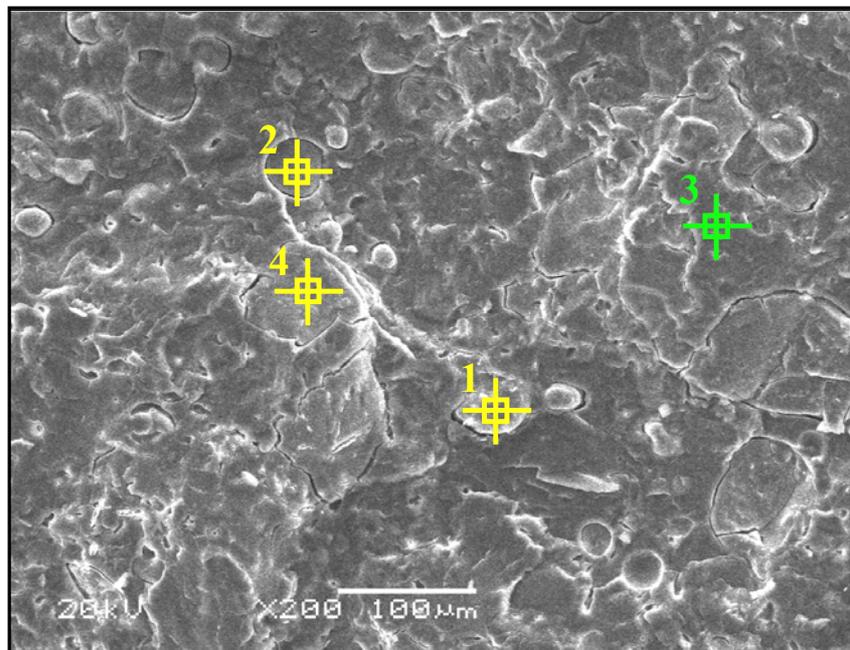


Figura 23: Micrografia da superfície de fratura do compósito PHBV/Vixilex-SD (80:20), produzido em misturador mecânico.

Os resultados obtidos na análise de EDS mostram que a identificação da matriz e do lignosulfonato na superfície da fratura do compósito foi feita de forma correta. O elemento S presente unicamente no lignosulfonato foi utilizado para diferenciar as regiões referentes à carga e a matriz de PHBV. Os

espectros obtidos para as regiões 1, 2 e 4 (figura 24) mostram uma grande porcentagem de S, o que prova que estas regiões correspondem ao lignosulfonato, e o ponto 3 corresponde à matriz de PHBV, devido à ausência de S.

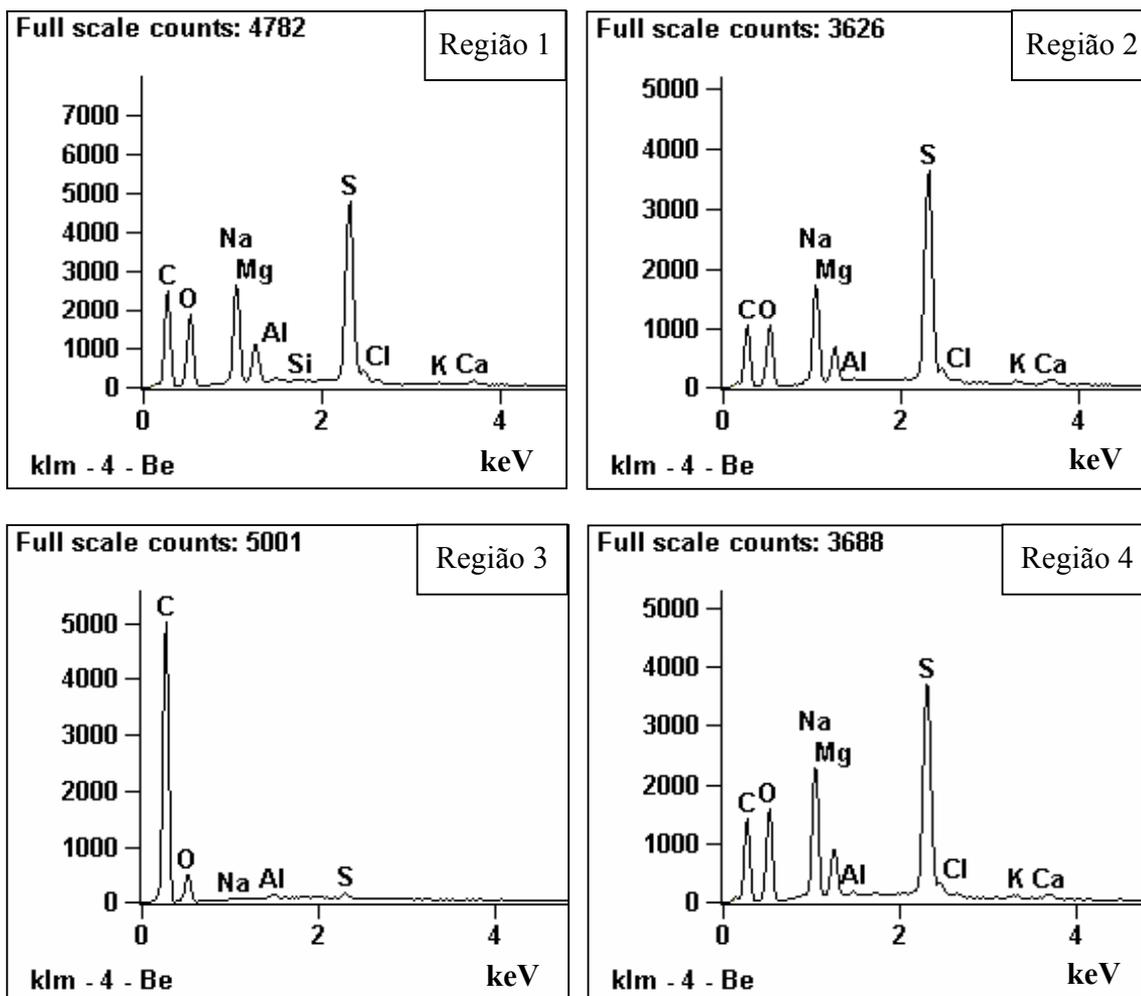


Figura 24. Espectros de EDS obtidos para as regiões 1, 2, 3 e 4 da superfície de fratura do composto PHBV/Vixilex-SD (80:20), produzido em misturador mecânico.

Na tabela 8 são mostrados os elementos químicos presentes e sua concentração (%) em cada uma das regiões escolhidas.

Tabela 8. Concentração atômica dos elementos químicos determinados em cada uma das regiões escolhidas na superfície de fratura do compósito PHBV/Vixilex-SD (80:20) produzido em misturador mecânico.

Regiões	C (%)	O (%)	Na (%)	Mg (%)	S (%)	K (%)	Ca (%)
1	60,12	23,34	6,89	1,73	7,27	0,08	0,18
2	54,28	24,74	8,08	1,77	10,32	0,14	0,35
3	52,76	27,38	8,76	2,04	8,53	0,11	0,18
4	84,13	15,09	0,29	---	0,25	---	---

(---) não detectado

Dentre os metais identificados na análise (tabela 8), o Na apresenta um maior valor nas regiões 1, 2 e 3 pelo fato da carga se tratar de um lignosulfonato de sódio, enquanto a presença dos demais metais se deve aos processos de obtenção dos lignosulfonatos e as propriedades seqüestrantes do mesmo (CT. Melbar, 2000).

Segundo os fornecedores (CT. Melbar, 2000) o poder quelante dos lignosulfonatos permite que eles seqüestrem íons metálicos tais como ferro, zinco, cobre, manganês e magnésio, entre outros.

Como o PHBV trata-se de um polímero produzido biologicamente, a presença de alguns metais pode ser decorrente do meio de cultura utilizado para o crescimento bacteriano.

IV.7. Análise do comportamento dos compósitos contendo diferentes proporções de agente compatibilizante durante o processamento em um misturador mecânico Haake

Na tentativa de aumentar a adesão entre carga e matriz, uma vez que a não interação entre eles já era prevista devido às características hidrofóbica do PHBV e hidrofílica dos lignosulfonatos foram produzidos compósitos com a adição direta de anidrido maleico (AM).

A adição de anidrido maleico nos compósitos tinha o intuito de produzir um agente compatibilizante por meio de um processamento reativo no qual o anidrido maleico adicionado seria enxertado em parte das cadeias poliméricas de PHBV, dando origem ao agente compatibilizante PHBV-g-AM. Assim, os grupos de anidrido maleico enxertados poderiam reagir com os grupos funcionais dos lignosulfonatos promovendo uma união química entre as fases ou uma alteração na energia superficial da carga, o que permitiria um molhamento mais eficiente.

Dessa forma, foram adicionados 3, 6 e 9 % (m/m) de anidrido maleico nos compósitos contendo 80 % de PHBV e 20 % de lignosulfonato, produzidos em misturador mecânico Haake, para o estudo da produção de um agente compatibilizante (PHBV-g-AM) e do efeito causado nas propriedades térmicas e morfológica dos compósitos.

As curvas de temperatura e torque dos compósitos PHBV/PHBV-g-AM/Lignosulfonato (80:X:20) foram monitoradas durante o processamento no misturador mecânico Haake, em função do tempo, figuras 25 e 26.

As quedas de temperatura observadas no início do processamento e aos 2 minutos (figura 25), são decorrentes, como já foi mencionado, do carregamento da amostra e da adição do lignosulfonato, respectivamente. Em

geral, observa-se uma leve diminuição da temperatura de processamento com a adição de anidrido maleico, tanto para os compósitos produzidos com Vixil-UF, como para os produzidos com Vixilex-SD. Isto seria explicado por uma pequena diminuição de atrito nos compósitos contendo anidrido maleico.

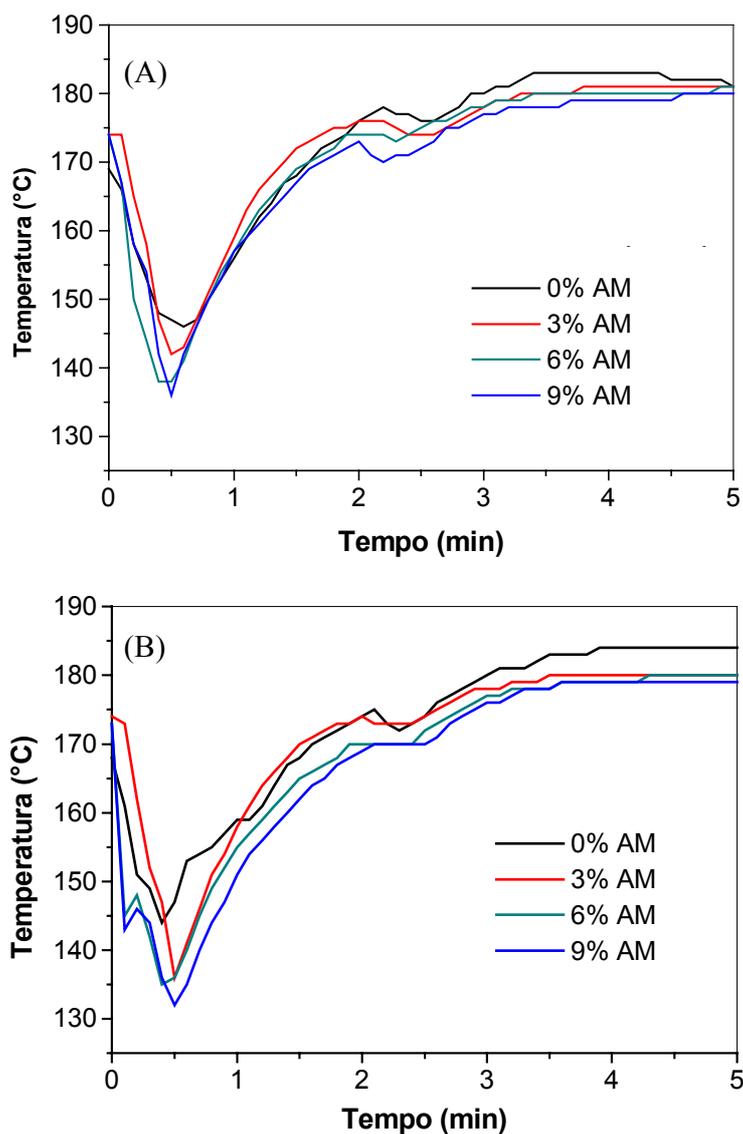


Figura 25. Variações da temperatura em função do tempo para os compósitos, produzidos em misturador mecânico; (A) PHBV/PHBV-g-AM/Vixilex-SD (80:X:20) e (B) PHBV/PHBV-g-AM/Vixil-UF, com a adição de 0, 3, 6 e 9 % de anidrido maleico.

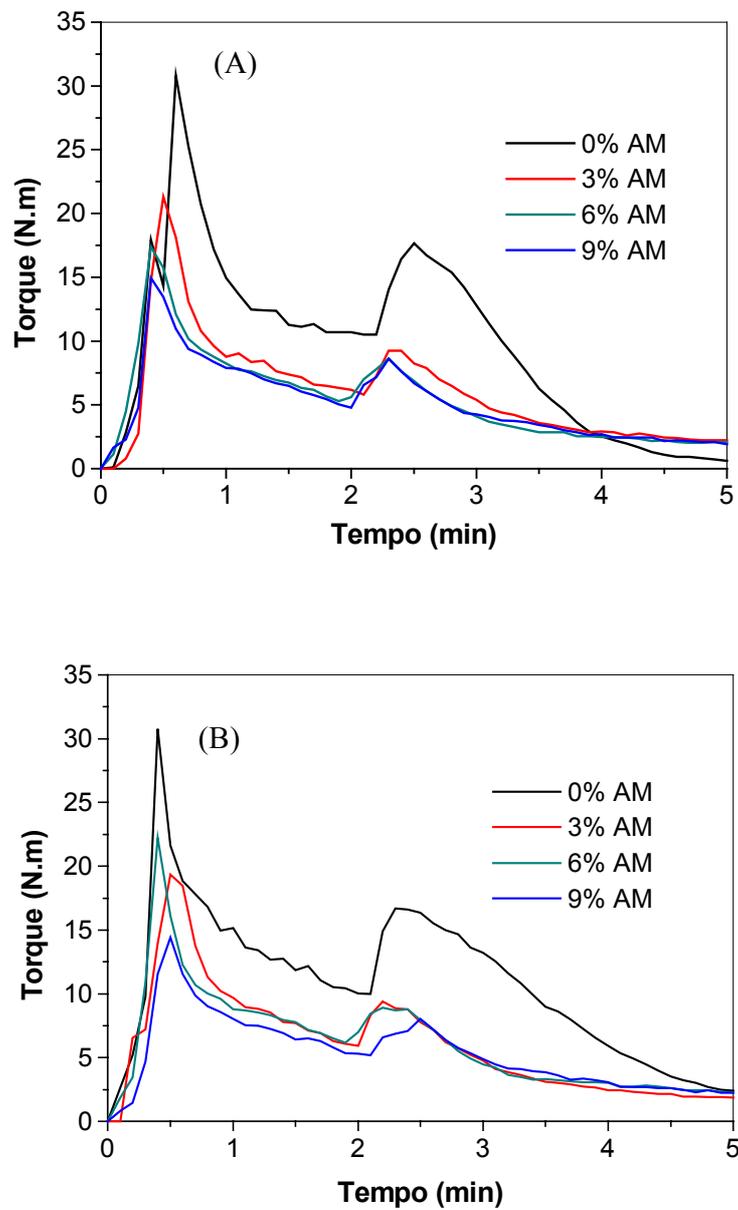


Figura 26. Variações do torque em função do tempo para os compósitos, produzidos em misturador mecânico; (A) PHBV/PHBV-g-AM/Vixilex-SD (80:X:20) e (B) PHBV/PHBV-g-AM/Vixil-UF, com a adição de 0, 3, 6 e 9 % de anidrido maleico.

Lembrando que as curvas de torque em função do tempo (figura 26) estão diretamente relacionadas à viscosidade do material durante o processamento pode-se afirmar que a adição de anidrido maleico causa uma diminuição acentuada na viscosidade do compósito.

Segundo Nitz e col. (2001) durante o processo de enxertia, as reações mais prováveis de ocorrer são: a degradação do poliéster por catalise ácida promovida pelo anidrido maleico, a enxertia de anidrido maleico na cadeia polimérica e a reticulação do polímero.

Assim, a queda no valor de viscosidade observada para os compósitos poderia estar relacionada com a degradação da cadeia polimérica de PHBV.

Durante o processo de compatibilização (item I.5.1) ocorre a formação de um radical alquil, que é extremamente reativo com oxigênio (Rabello, 2000). Dessa forma, além da catálise ácida promovida pelo anidrido maleico, a presença do radical alquil poderia contribuir para a degradação da cadeia polimérica, dando início a processos termooxidativos.

A adição de um agente compatibilizante em geral provoca aumentos nos valores de viscosidade do material fundido devido à formação de ligações químicas entre carga e matriz (Al-Malaika e Kong, 2005; Halimatuddahlia e Akil, 2005).

Após a adição dos lignosulfonatos, porém, observa-se que enquanto os compósitos sem a adição de anidrido maleico apresentam uma acentuada queda nos valores de torque após a adição dos lignosulfonatos, os compósitos produzidos com anidrido maleico apresentam uma rápida estabilização nesses valores, o que poderia ser um indício da compatibilização entre carga e matriz.

Entre os compósitos com diferentes proporções de anidrido maleico a alteração observada nos valores de viscosidade não foi significativa, tanto para os compósitos contendo Vixil-UF, como para os contendo Vixilex-SD.

IV.8. Termogravimetria (TGA) dos compósitos PHBV/PHBV-g-AM/Lignosulfonato (80:X:20) produzidos em misturador mecânico

Com as análises termogravimétricas mostradas nas figuras 27 e 28 pôde-se avaliar o efeito da adição de um agente compatibilizante na degradação térmica dos compósitos PHBV/PHBV-g-AM/Lignosulfonato (80:X:20).

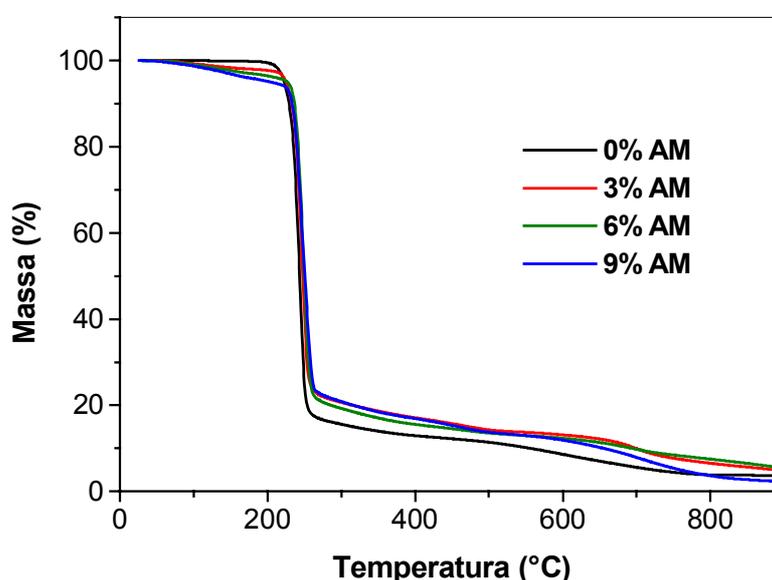


Figura 27. Curvas de TGA obtidas para os compósitos PHBV/PHBV-g-AM/Vixilex-SD (80:X:20), produzidos em misturador mecânico, com a adição de 0, 3, 6 e 9 % de anidrido maleico.

A figura 27 mostra que a adição de diferentes proporções de anidrido maleico não tem grande interferência na degradação térmica dos compósitos, sendo esta muito similar a dos compósitos sem a adição de anidrido maleico. O mesmo foi observado para o compósito PHBV/PHBV-g-AM/Vixil-UF, figura 28.

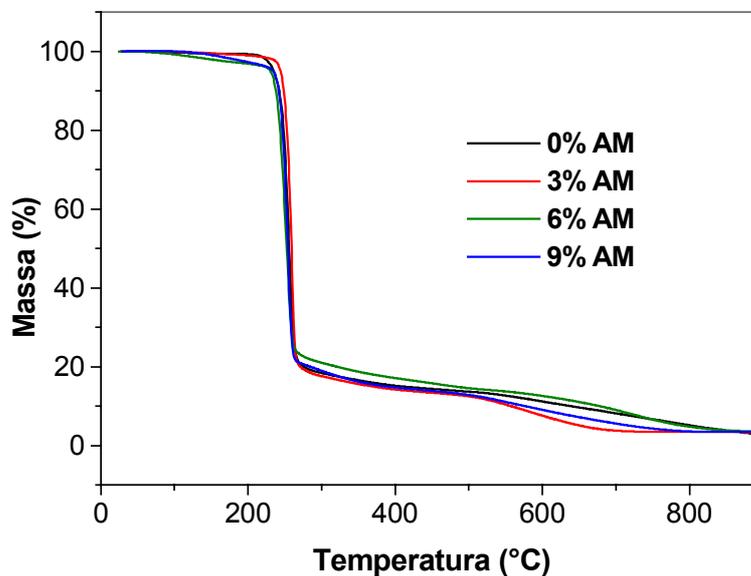


Figura 28. Curvas de TGA obtidas para os compósitos PHBV/PHBV-g-AM/Vixil-UF (80:X:20), produzidos em misturador mecânico, com a adição de 0, 3, 6 e 9 % de anidrido maleico.

As tabelas 9 e 10 mostram as temperaturas de degradação térmica de 5 e 50 % de massa, TDT_5 e TDT_{50} , respectivamente, e o valor da fração de material não volátil a 750 °C (CR) para cada um dos compósitos com diferentes proporções de anidrido maleico.

Tabela 9. Dados de TGA obtidos para os compósitos PHBV/PHBV-g-AM/Vixilex-SD (80:X:20), produzidos em misturador mecânico, com a adição de 0, 3, 6 e 9 % de anidrido maleico.

AM (%)	TDT ₅ (°C)	TDT ₅₀ (°C)	CR (%)
0	222	243	4,4
3	224	247	7,7
6	227	249	8,5
9	204	250	5,4

TDT₅ = 5 % de perda de massa

TDT₅₀ = 50 % de perda de massa

CR = carga residual a 750 °C

Para os compósitos PHBV/PHBV-g-AM/Vixilex-SD (80:X:20) observa-se em geral uma ligeira melhora da estabilidade térmica, com o aumento da proporção de anidrido maleico adicionado ao compósito, o que afastaria a possibilidade de ter ocorrido degradações termooxidativas, promovidas por radicais alquil, gerados na enxertia de anidrido maleico, durante o processamento desses compósitos.

Tabela 10. Dados de TGA obtidos para os compósitos PHBV/PHBV-g-AM/Vixil-UF (80:X:20), produzidos em misturador mecânico, com a adição de 0, 3, 6 e 9 % de anidrido maleico.

A M (%)	TDT ₅ (°C)	TDT ₅₀ (°C)	CR (%)
0	235	255	6,7
3	244	259	3,5
6	230	252	6,6
9	234	254	4,3

TDT₅ = 5 % de perda de massa

TDT₅₀ = 50 % de perda de massa

CR = carga residual a 750 °C

No caso dos compósitos PHBV/PHBV-g-AM/Vixil-UF (80:X:20) os valores de TDT₅ e TDT₅₀ mostram que a adição de 3 % de anidrido maleico elevou a estabilidade térmica do compósito enquanto a adição de 6 % diminuiu a estabilidade térmica. Para 9 % de adição de anidrido maleico não foram observadas alterações significativas nos valores de TDT₅ e TDT₅₀.

Nitz e col. (2001) observaram que a porcentagem de enxertia nas cadeias de policaprolactona depende da concentração de anidrido maleico e de iniciador.

Assim, como não foi realizado um estudo com relação à porcentagem de enxertia do anidrido maleico nas cadeias de PHBV, não se sabe se a adição de 6 e 9 % de anidrido maleico foi elevada no caso do compósito PHBV/PHBV-g-AM/Vixil-UF (80:X:20).

IV.9. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A influência da adição de um agente compatibilizante na morfologia dos compósitos foi avaliada por meio de análises de microscopia eletrônica de varredura, obtidas da superfície de fratura das mantas dos compósitos produzidos em misturador mecânico.

Analisando as micrografias das figuras 29 e 30, observa-se uma grande melhora na interface entre carga e matriz, com a adição de anidrido maleico. Enquanto nas figuras 29 (A) e 30 (A) a separação de fases é bastante evidente, nas demais micrografias essa separação diminui progressivamente com o aumento da proporção de anidrido maleico. Isto pode ser atribuído ao fato de que quanto maior a adição de anidrido maleico durante o processamento dos compósitos, maior é a quantidade de agente compatibilizante gerado, PHBV-g-AM. Nesse caso, o agente compatibilizante estaria reagindo com grupos hidroxilas presentes no lignosulfonato, formando ligações covalentes através de reações de esterificação ou simplesmente alterando a tensão superficial da carga, permitindo um melhor molhamento da matriz.

Portanto, pode-se concluir com base nas micrografias obtidas nas figuras 29 e 30 que a produção de um agente compatibilizante PHBV-g-AM ocorreu mediante a adição de anidrido nos compósitos, e que este compatibilizante age de forma significativa na morfologia dos mesmos, promovendo uma melhora na adesão interfacial entre carga e matriz.

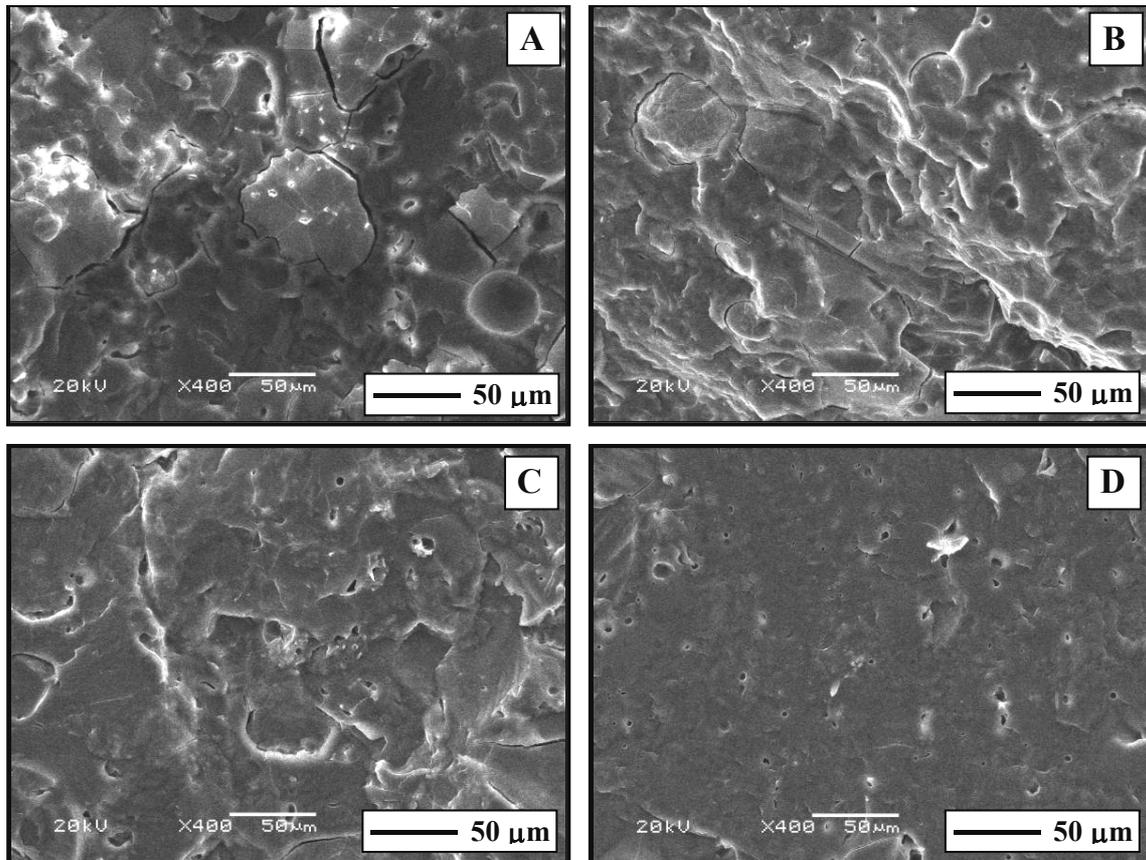


Figura 29. Micrografias das superfícies de fratura das mantas dos compósitos PHBV/PHBV-g-AM/Vixilex-SD (80:X:20) produzidas em prensa hidráulica, com diferentes adições de anidrido maleico, (A) 0 %; (B) 3 %; (C) 6 % e (D) 9% .

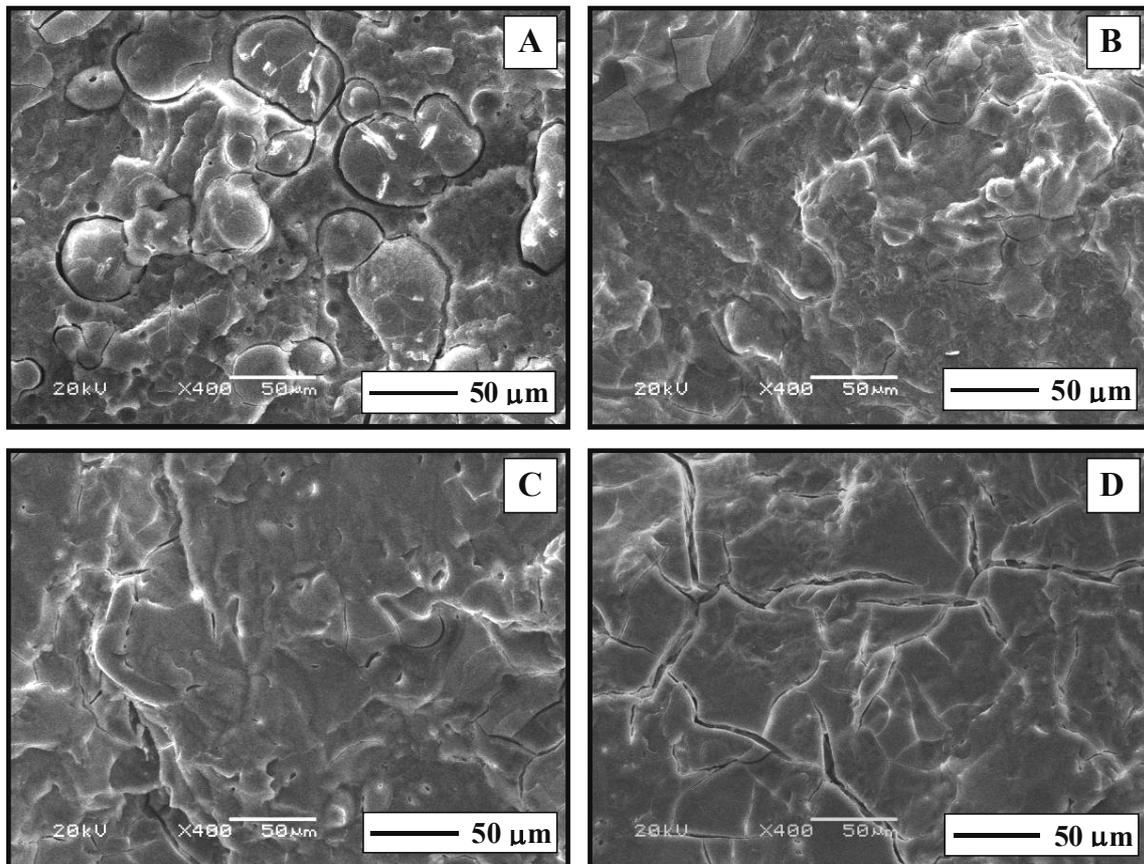


Figura 30. Micrografias das superfícies de fratura das mantas dos compósitos PHBV/PHBV-g-AM/Vixil-UF (80:X:20) produzidas em prensa hidráulica, com diferentes adições de anidrido maleico, (A) 0 %; (B) 3 %; (C) 6 % e (D) 9% .

O mesmo foi observado por Avella e col. (2002), que ao adicionarem anidrido piromelítico no processamento de compósitos baseados em amido e nos poliésteres, policaprolactona e PHBV, verificaram que após a compatibilização, as partículas de amido que se desprendiam da amostra durante a sua fratura, posteriormente apareciam cobertas pela matriz de policaprolactona e PHBV, respectivamente.

IV.10. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A cromatografia de Permeação em Gel foi utilizada para a determinação das massas molares médias, numéricas (M_n) e ponderadas (M_w), relativas ao PHBV virgem e ao PHBV processado em misturador mecânico e em extrusora dupla rosca. Os cromatogramas obtidos são apresentados na figura 31.

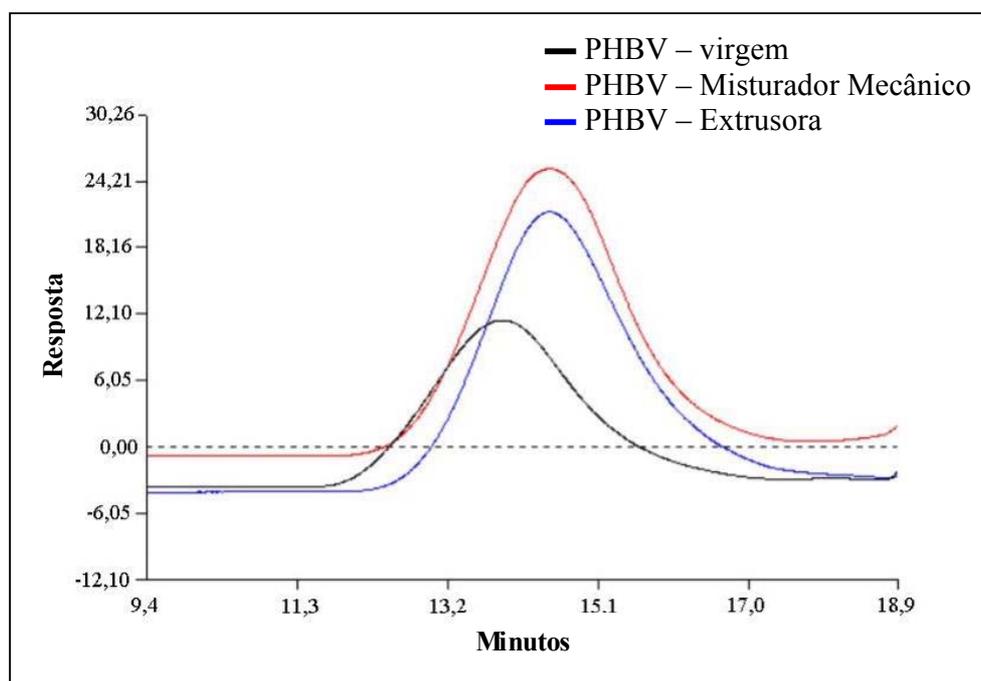


Figura 31. Análise de GPC das amostras de PHBV virgem e das processadas em misturador mecânico e em extrusora.

Os valores de M_n , M_w , e polidispersão (M_n/M_w) das diferentes amostras de PHBV são mostrados na tabela 11.

Tabela 11. Valores de M_n , M_w e polidispersão (M_w/M_n) obtidos por GPC a das amostras de PHBV virgem, processadas em misturador mecânico e em extrusora.

Tipo de processamento	M_n (g.mol ⁻¹)	M_w (g.mol ⁻¹)	M_w/M_n
---	67.000	235.000	4
Misturador Mecânico	38.600	117.700	3
Extrusora	26.400	103.600	4

(---) virgem

Os valores de M_n e M_w das amostras de PHBV obtida no Haake e na extrusora são inferiores do PHBV virgem. A diminuição das massas molares mostra que durante o processamento do PHBV ocorrem cisões nas cadeias poliméricas, ocasionando uma redução de 50 % do valor inicial. Isto está de acordo com os resultados observados na análise de DSC para estes materiais, nos quais o aumento do grau de cristalinidade do PHBV processado em comparação com o PHBV virgem, foi atribuído à diminuição da massa molar.

A diminuição nos valores de M_w e M_n para as amostras de PHBV produzidas em extrusora, se comparadas aos valores das amostras produzidas em misturador mecânico, não foram elevadas. O PHBV sofre um decréscimo de sua massa molar proporcional ao tempo de exposição térmica, quanto maior o tempo de processamento maior o número de cisões de cadeia. Dessa forma, as amostras de PHBV produzidas em extrusora deveriam apresentar uma redução acentuada nos valores de M_w e M_n se comparados com aquelas produzidas em misturador mecânico. Com base nesses fatores também se explica a variação entre os valores de polidispersidade (M_w/M_n), quanto maior a polidispersão maior a faixa de distribuição das massas molares.

IV.11. Ensaio Mecânicos de Flexão

Houve uma grande dificuldade para a obtenção dos corpos de prova por injeção, devido ao fato do PHBV apresentar uma baixa velocidade de cristalização, o que dificultava a injeção dos corpos, ocasionando deformações nos mesmos e entupimento do bico de injeção. Já os compósitos com e sem agente compatibilizante solidificavam rapidamente, porém como estes se apresentavam muito quebradiços existia dificuldade em retirá-los do molde sem danificá-los.

Para os compósitos produzidos em extrusora dupla rosca, as proporções de anidrido maleico foram menores do que as proporções utilizadas para os compósitos produzidos em misturador mecânico. Isto porque durante a extrusão dos compósitos observou-se que para valores maiores que 6 % de anidrido maleico, o material apresentava-se degradado. No caso dos compósitos produzidos com Vixil-UF esse valor foi ainda menor (3 % de anidrido maleico). A instabilidade térmica dos compósitos produzidos com Vixil-UF e concentrações maiores de anidrido maleico foram evidenciadas nas análises de TGA, descritas anteriormente.

A degradação dos compósitos era observada apenas para as frações finais de materiais, portanto, ela poderia ser atribuída a um acúmulo de anidrido maleico no interior da extrusora. Esse acúmulo promoveria uma despolimerização por catálise ácida do PHBV, como já foi discutido anteriormente.

Nas tabelas 12 e 13 são apresentados os valores de Tensão de flexão máxima (T_{fm}), deformação na ruptura (D_r) e módulo de elasticidade (E) para os compósitos produzidos com Vixilex-SD e Vixil-UF, com diferentes proporções de anidrido maleico.

Tabela 12. Tensão de flexão máxima (T_{fm}), deformação na ruptura (D_r) e módulo de elasticidade (E) para os compósitos PHBV/PHBV-g-AM/Vixilex-SD (80:X:20) com diferentes proporções de anidrido maleico (AM).

Amostras	AM (%)	T_{fm} (MPa)	D_r (%)	E (MPa)
PHBV	0	40,7 ± 4,8	6,8 ± 1,1	2047 ± 215
PHBV/ PHBV-g-AM/ Vixilex-SD (80:X:20)	0	13,5 ± 2,8	1,5 ± 0,2	1872 ± 48
	1,5	29,6 ± 1,7	3,7 ± 0,3	1900 ± 299
	3	22,9 ± 1,5	2,7 ± 0,3	2074 ± 263
	6	25,0 ± 2,1	3,5 ± 0,5	1496 ± 342

Tabela 13. Tensão de flexão máxima (T_{fm}), deformação na ruptura (D_r) e módulo de elasticidade (E) para os compósitos PHBV/PHBV-g-AM/Vixil-UF (80:X:20) com diferentes proporções de anidrido maleico.

Amostras	AM (%)	T_{fm} (MPa)	D_r (%)	E (MPa)
PHBV	0	40,7 ± 4,8	6,8 ± 1,1	2047 ± 215
PHBV/ PHBV-g-AM/ Vixil-UF (80:X:20)	0	13,6 ± 4,0	1,7 ± 0,4	1954 ± 498
	1,5	31,5 ± 2,0	4,2 ± 0,4	2211 ± 247
	3	27,7 ± 1,3	3,2 ± 0,4	1945 ± 319

Nas tabelas 12 e 13 observa-se que a adição de diferentes proporções de anidrido maleico não interfere de forma significativa no módulo de elasticidade, tanto para os compósitos produzidos com Vixilex-SD como para os produzidos com Vixil-UF. O mesmo foi observado por Nitz e col. (2001), para compósitos baseados em policaprolactona e lignina.

Os compósitos não compatibilizados, tanto os produzidos com Vixilex-SD como os produzidos com Vixil-UF, apresentaram uma diminuição dos valores de T_{fm} e D_r em relação ao PHBV, o que prova que a adição de lignosulfonato à matriz de PHBV ocasiona perda de propriedades mecânicas. Isto já era esperado, uma vez que as análises obtidas por MEV, demonstraram uma pobre adesão interfacial entre carga e matriz. A ausência de contato físico entre os componentes do compósito impede a transferência de tensão entre a matriz e os domínios de lignosulfonato, o que resulta em baixas propriedades mecânicas.

Apesar dos compósitos compatibilizados também apresentarem valores inferiores de T_{fm} e D_r em relação ao PHBV, quando comparados aos compósitos não compatibilizados observa-se um aumento de até 125 % nos valores de T_{fm} e de 145 % nos valores de D_r . Esse resultado confirma a produção de um agente compatibilizante durante o processamento, através da enxertia de anidrido maleico na cadeia de PHBV (PHBV-g-AM), este agente compatibilizante possibilita uma maior interação entre carga e matriz, resultando em melhora das propriedades mecânicas.

Considerando o desvio padrão de cada amostra, observa-se que para os compósitos PHBV/PHBV-g-AM/Vixilex-SD contendo 1,5 % e 6 % de anidrido maleico, os valores de T_{fm} e D_r são praticamente iguais, enquanto para o compósito contendo 3 % os valores são ligeiramente menores.

Os valores de T_{fm} e de D_r foram praticamente os mesmos para os compósitos PHBV/PHBV-g-AM/Vixil-UF com a adição de 1,5 % e 3 % de anidrido maleico.

Supondo que a adição de anidrido maleico fosse proporcional à produção de agente compatibilizante, maiores adições resultariam em melhores propriedades mecânicas. No entanto, o que se observa são valores semelhantes de T_{fm} e D_r para as diferentes proporções de anidrido maleico.

Esse efeito poderia ser explicado, considerando que para maiores concentrações de anidrido, ocorrem ao mesmo tempo, reações de compatibilização e reações de despolimerização ácida citadas por Nitz e col. (2001). Assim, apesar de haver uma maior proporção de agente compatibilizante, a matriz teria uma menor massa molar, o que resultaria em perda das propriedades mecânicas.

Com relação aos lignosulfonatos utilizados não foram observadas diferenças significativas, quanto aos valores encontrados. Portanto, pode-se concluir que a diferença entre as massas molares dos lignosulfonatos, não interfere de forma significativa nas propriedades de flexão dos compósitos.

IV.12. Análise da liberação de lignosulfonato em meio aquoso

Nessa análise foram analisados os perfis de liberação de lignosulfonato em meio aquoso dos compósitos PHBV/Vixil-UF (80:20) e PHBV/PHBV-g-AM/Vixil-UF (80:X:20) com adição de 1,5 % de anidrido maleico.

Como se sabe os lignosulfonatos são completamente solúveis em água, por essa razão, o conteúdo de lignosulfonato contido no compósito se desprende da matriz passando para o meio aquoso quando estes entram em

contato com a água. Dessa forma, a perda de massa apresentada pelo compósito em solução aquosa corresponde à perda de lignosulfonato.

Com base na concentração de lignosulfonato liberada em 24 h determinada por espectroscopia de UV-Vis, foi calculada a diminuição de massa do compósito a cada 24 h. Assim, a liberação de lignosulfonato em meio aquoso foi expressa em porcentagem, considerando-se a massa total de cada amostra.

A figura 32 mostra o perfil de perda de massa do compósito PHBV/Vixil-UF (80:20) em função do tempo.

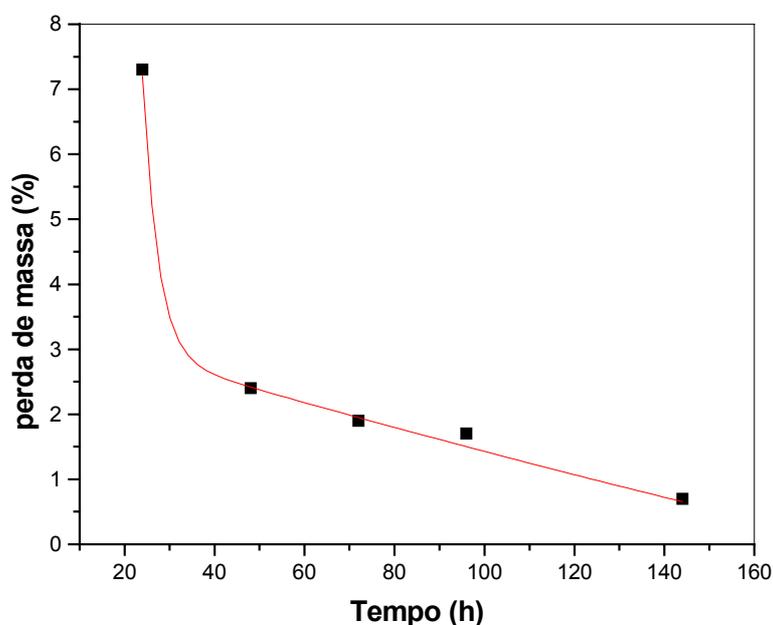


Figura 32. Curva de perda de massa do compósito PHBV/Vixil-UF (80:20) a 25 °C e 100 rpm de agitação.

Os resultados obtidos em períodos de 24 h mostram uma perda de massa que se enquadra a um decaimento exponencial de segunda ordem, expresso pela equação 3.

$$y = y_0 + A_1 e^{-(x-x_0)/t_1} + A_2 e^{-(x-x_0)/t_2} \quad (\text{eq. 3})$$

$$y_0 = -10,50243 \%$$

$$x_0 = 23,64971 \text{ h}$$

$$A_1 = 13,40433 \%$$

$$t_1 = 655,64546 \text{ h}$$

$$A_2 = 4,79452 \%$$

$$t_2 = 3,37557 \text{ h}$$

Analisando a equação 3, observa-se que a contribuição do segundo termo da equação é pequena para valores elevados de tempo (x) podendo ser desconsiderada para simplificação dos cálculos, assim tem-se que:

$$y = y_0 + A_1 e^{-(x-x_0)/t_1} \quad (\text{eq. 4})$$

Como y expressa a perda de massa do compósito, quando y = zero tem-se o tempo necessário para a liberação total do lignosulfonato (y = 0 → x = tempo total de liberação).

A equação 5 expressa o tempo de liberação total do lignosulfonato.

$$x = x_0 - t_1 \ln(-y_0/A_1) \quad (\text{eq. 5})$$

De acordo com a equação 5, tem-se que o tempo de liberação total do lignosulfonato para o compósito PHBV/Vixil-UF (80:20) seria aproximadamente 183 horas, o que corresponde a 7 dias e 15 horas.

Para o compósito PHBV/PHBV-g-AM/Vixil-UF (80:X:20) (1,5 % AM) o perfil de liberação do lignosulfonato pode ser observado na figura 33:

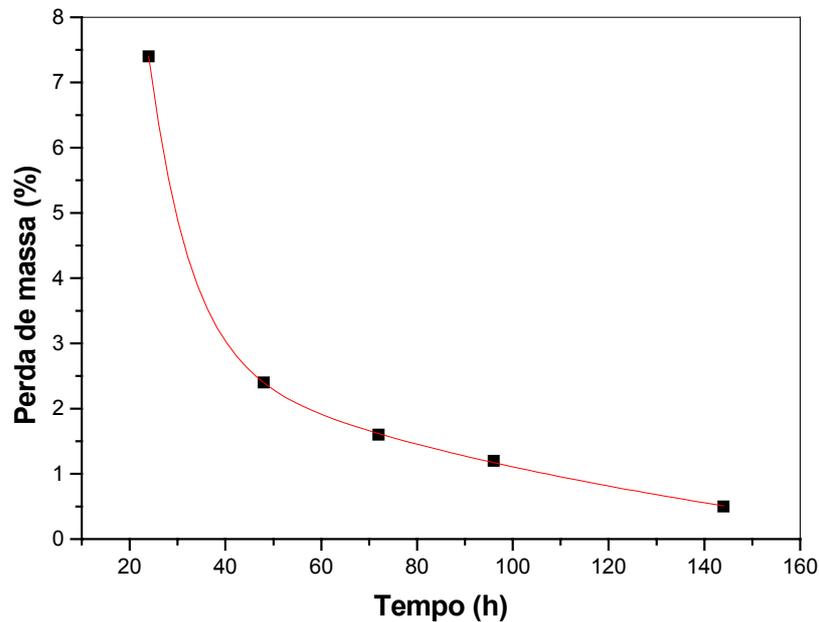


Figura 33. Curva de perda de massa do compósito PHBV/PHBV-g-AM/Vixil-UF (80:X:20) (1,5 % AM) a 25 °C e 100 rpm de agitação.

Assim como no caso do compósito não compatibilizado, os resultados obtidos mostram um decaimento exponencial de segunda ordem expresso pela equação 6.

$$y = y_0 + A_1 e^{-(x-x_0)/t_1} + A_2 e^{-(x-x_0)/t_2} \quad (\text{eq. 6})$$

$$y_0 = -1,09699 \%$$

$$x_0 = 23,96025 \text{ h}$$

$$A_1 = 3,8032 \%$$

$$t_1 = 139,42733 \text{ h}$$

$$A_2 = 4,7165 \%$$

$$t_2 = 8,65875 \text{ h}$$

Novamente a contribuição do segundo termo da equação é pequena para valores elevados de tempo (x) podendo ser desconsiderada para simplificação dos cálculos, assim o tempo necessário para a liberação total do lignosulfonato ($y = 0 \rightarrow x = \text{tempo total de liberação}$) pode ser calculado segundo a equação 5.

Utilizando a equação 5 e as constantes que descrevem a curva de liberação de lignosulfonato para o compósito PHBV/PHBV-g-AM/Vixil-UF (80:X:20) (1,5 % AM), tem-se que o tempo de liberação total do lignosulfonato seria 197 horas, o que corresponde a 8 dias.

Para ambos os compósitos com e sem agente compatibilizante a liberação de lignosulfonato ocorre em duas etapas, nas primeiras 48 h a liberação de lignosulfonato acontece rapidamente, após as 48h passa a ocorrer mais lentamente. Considerando os tempos necessários para a liberação total de lignosulfonato dos compósitos, observa-se que no caso do compósito PHBV/PHBV-g-AM/Vixil-UF (80:X:20) (1,5 % AM) a liberação ocorre mais lentamente sendo maior o tempo total. Isto ocorre provavelmente, porque a presença do agente compatibilizante faz com que o lignosulfonato esteja mais aderido na matriz de PHBV, o que torna mais difícil sua saída. Essa seria mais uma evidência da melhoria de adesão entre a carga de lignosulfonato e a matriz de PHBV devido à produção do agente compatibilizante durante a produção do compósito.

O estudo da liberação de lignosulfonato em meio aquoso mostra características interessantes para a utilização do compósito em aplicações agrícolas.

Como já foi mencionado, o poder quelante dos lignosulfonatos faz com que eles sejam capazes de sequestrar vários íons metálicos tais como, ferro, zinco, cobre, manganês, magnésio, entre outros, levando a formação de

complexos metálicos solúveis. Essa propriedade torna os lignosulfonatos capazes de conduzir metais de forma efetiva para plantas, quando usados na formulação de micronutrientes (CT. Melbar, 2000).

A liberação controlada de micronutrientes traz benefícios para as plantações, porque o método diminui a quantidade de micronutriente necessária, reduzindo o custo e o risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas. Dentro desse contexto está o trabalho de Novillo e col (2001) que utilizaram lignosulfonato para a liberação controlada de manganês, como micronutriente. A utilização do lignosulfonato foi baseada na baixa mobilidade do complexo.

A aplicação de soluções diluídas de lignosulfonatos permite ainda o aproveitamento de solos normalmente inaproveitáveis ou de difícil estabilização (CT. Melbar, 2000).

Existem ainda estudos que mostram a eficácia da utilização de lignosulfonato de amônio no controle de doenças que afetam plantações de batata. A aplicação de lignosulfonato de amônio reduziu significativamente a ocorrência da sarna de batata (50-80%) e a incidência de plantas infectadas pelo *Verticillium dahliae* (40-50%). O controle dessas doenças foi possível devido à redução da população patogênica, ocasionada pela adição de lignosulfonato de amônio. No entanto, o número total de microrganismos no solo aumentou, indicando que nem todos os organismos foram mortos (Lazarovits e col., 2001; Soltani e col., 2002).

Dessa forma, o composto em questão possui um alto potencial de aplicação na área agrícola, empregado como sistemas de liberação controlada de micronutriente, como estabilizante para o solo e como agente biocida. Estudos futuros poderiam avaliar a capacidade de utilização desse composto para sua utilização em embalagens de mudas, por exemplo. Essas embalagens

implicariam em uma maior praticidade no plantio das mudas, pois não seria necessário retirar as embalagens, uma vez que estas seriam biodegradadas no solo e em melhorias para a cultura, fosse pela liberação controlada de micronutrientes, pela estabilização do solo ou pela ação biocida a microrganismos indesejáveis.

IV.13. Teste de Biodegradação em meio líquido

Para examinar o efeito da incorporação de lignosulfonato na biodegradação da matriz de PHBV e quantificá-la no compósito PHBV/PHBV-g-AM/Vixil-UF (80:X:20) (1,5 % AM), foram realizados testes em meio líquido, utilizando microrganismos extraídos de um substrato para citros, Multiplant Citrus (Terra do Paraíso[®]).

O teste foi realizado em um meio mineral, dessa forma a única fonte de carbono disponível ao microrganismo seriam os corpos de prova de PHBV e do compósito em estudo produzidos em injetora.

Porém, a própria permanência do corpo de prova na solução mineral poderia implicar em uma perda de massa decorrente de degradação física do material. Por esse motivo, foram feitos controles que consistiam em amostras de PHBV e do compósito, imersas em solução mineral estéril sob as mesmas condições de realização do teste (30 °C e 120 rpm).

Durante o teste de biodegradação, observou-se que os corpos de prova, tanto de PHBV como do compósito, eram totalmente cobertos por biomassa dentro de aproximadamente cinco dias de incubação e que ao longo do tempo essa camada de biomassa tornava-se um pouco mais espessa.

A quantificação da biodegradação das amostras foi realizada por perda de massa ao longo do tempo, as curvas de perda de massa podem ser visualizadas na figura 34.

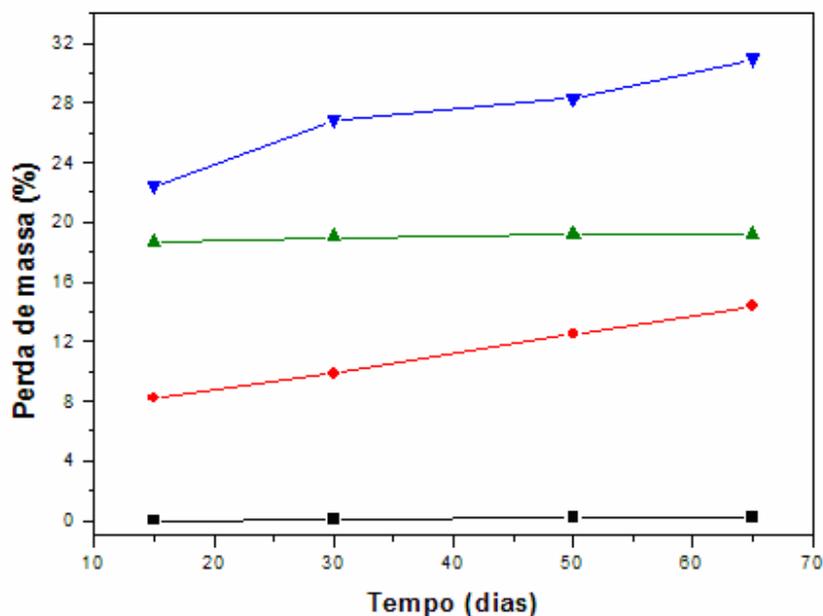


Figura 34. Perda de massa das amostras submetidas ao teste de biodegradação em meio líquido (30°C, 120 rpm); (■) PHBV - controle, imerso em solução mineral estéril; (●) PHBV, imerso em suspensão de bactérias; (▲) Compósito - controle, imerso em solução mineral estéril ; (▼) Compósito, imerso em suspensão de bactérias.

Na figura 34, observa-se que as perdas de massa das amostras controle permaneceram quase que constantes ao longo do tempo, indicando que a degradação decorrente de fatores físicos como temperatura e agitação não interfere de forma significativa na avaliação da biodegradação dos materiais.

Enquanto o PHBV - controle apresenta uma perda de massa próxima a zero, no compósito - controle a perda de massa elevada já era esperada devido à liberação do lignosulfonato.

De acordo com as curvas obtidas, a velocidade de perda de massa para a amostra de PHBV é constante, enquanto que para o compósito essa velocidade varia ao longo do tempo. Entre trinta e quarenta dias a velocidade de perda de massa no compósito diminui, voltando a subir posteriormente. Luo e Netravali (2003) atribuíram as variações da velocidade de perda de massa de filmes de PHBV em um processo de compostagem, à mudanças da atividade bacteriana. Essas mudanças ocorreriam em culturas mistas ao longo do tempo, elevadas inicialmente, alcançando um equilíbrio e diminuindo eventualmente. Assim, as alterações na velocidade de perda de massa observadas no compósito são provavelmente resultantes de mudanças da atividade bacteriana.

Os valores de perda de massa das amostras de PHBV e do compósito também podem ser analisadas na tabela 14.

Tabela 14. Perda de massa das amostras de PHBV e dos compósitos PHBV/PHBV-g-AM/Vixil-UF (80:X:20) (1,5 % AM) submetidas ao teste de biodegradação em meio líquido a 30°C, sob 120 rpm de agitação e de seus respectivos controles.

Amostras	Perda de Massa (%)			
	15 dias	30 dias	50 dias	65 dias
PHBV ⁰	0	0,1	0,2	0,2
PHBV	8,2	9,9	12,5	14,4
Compósito ⁰	18,7	19,0	19,2	19,2
Compósito	22,4	26,8	28,3	31,0

(0) amostra controle - submersa em meio mineral estéril

A tabela 14 mostra que a perda de massa por degradação física é reduzida para as amostras de PHBV, chegando a apenas 0,2 % em 65 dias. O

mesmo não se verifica para o compósito - controle, devido à liberação do lignosulfonato como já foi verificado em resultados anteriores. Assim, no caso dos compósitos submetidos ao teste de biodegradação a perda de massa deve ser avaliada considerando-se que 20 % pode ser resultante da simples liberação do lignosulfonato, o que pode ser considerado uma degradação física. Isto não impede que o lignosulfonato seja biodegradado pelas bactérias em solução, porém essa biodegradação não pode ser avaliada por perda de massa.

Analisando o compósito - controle, verifica-se que a perda de massa é menor que 20 %, chegando a 19,2 % em 65 dias. Subtraindo a perda de massa do compósito - controle em cada período, da perda de massa do compósito exposto à suspensão de bactérias, tem-se a perda de massa decorrente da biodegradação do compósito, o mesmo ocorre para as amostras de PHBV. Considera-se que após a liberação de todo o conteúdo de lignosulfonato a perda de massa corresponde à biodegradação da matriz de PHBV.

Subtraindo a perda de massa da amostra - controle (M^0) do valor encontrado para a amostra exposta à suspensão de bactérias (M), tem-se a massa referente à biodegradação do PHBV e do compósito em estudo. No caso do compósito, porém, esse valor não se refere à massa total (100 %). Dessa forma, a perda de massa do compósito desconsiderando a massa de lignosulfonato liberada pode ser expressa pela equação 7:

$$x = \frac{(M - M^0) \times 100}{(100 - M^0)} \quad (\text{eq. 7})$$

Tabela 15. Perda de massa das amostras de PHBV e dos compósitos PHBV/PHBV-*g*-AM/Vixil-UF (80:X:20) (1,5 % AM) calculada a partir da equação 7.

Amostras	Perda de Massa (%)			
	15 dias	30 dias	50 dias	65 dias
PHBV	8,2	9,7	12,3	14,2
Compósito	4,5	10,0	11,3	14,5

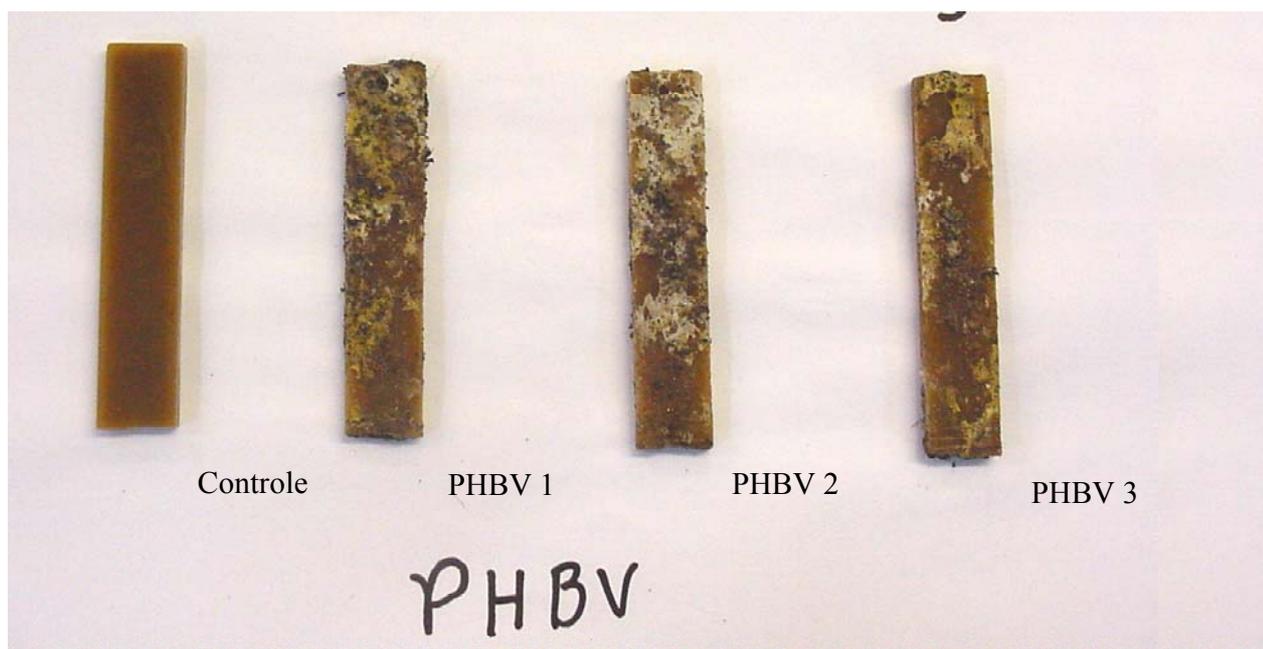
De acordo com a tabela 15 os valores de perda de massa do compósito, desconsiderando-se a liberação do conteúdo de lignosulfonato no meio líquido, é similar à perda de massa apresentada pelas amostras de PHBV, com exceção para os primeiros 15 dias, onde se nota que a perda de massa do compósito é quase 50 % menor que a do PHBV puro. Isso poderia ser explicado com base em dois fatores; (a) como o lignosulfonato Vixil-UF apresenta uma baixa concentração de açúcares segundo seus fornecedores (máximo de 6 %), esses açúcares poderiam ser utilizados como fonte de carbono pelas bactérias, já que estão dissolvidos no meio líquido e, portanto, mais disponíveis em relação ao conteúdo de PHBV presente no compósito; (b) uma outra explicação seria o próprio tempo de adaptação dos microrganismos ao meio contendo lignosulfonato.

Os resultados obtidos na análise de biodegradação em meio líquido, revelam que a presença de lignosulfonato não interfere na biodegradação da matriz de PHBV, mostrando que o compósito desenvolvido trata-se de um material biodegradável.

IV.14. Teste de degradação em solo

Para o estudo da biodegradação em solo, os corpos de prova produzidos em injetora, tanto do PHBV quanto do compósito PHBV/PHBV-g-AM/Vixil-UF (80:X:20) (1,5 % AM) foram enterrados em um substrato para o cultivo de citros por 50 dias. O material foi analisado por MEV e pela determinação da perda de massa. O teste foi realizado em triplicata e as amostras foram fotografadas para visualização de seu aspecto final.

As figuras 35 e 36 mostram as amostras de PHBV enterradas em solo em um período de 50 dias em comparação ao controle (amostra não enterrada).



teste de biodegradação em solo e PHBV - controle (não enterrado).

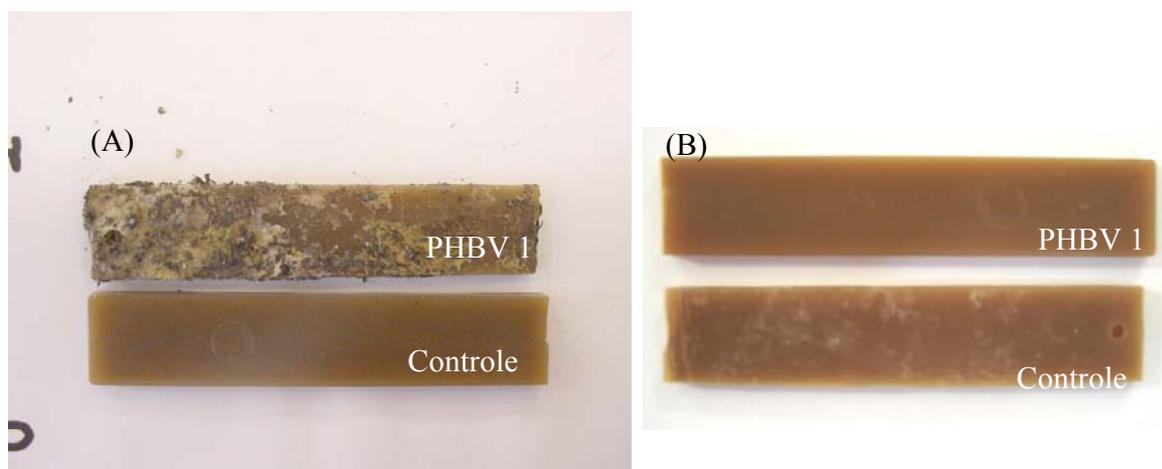


Figura 36. Amostra de PHBV submetida ao teste de biodegradação em solo após 50 dias e PHBV-controle; (A) antes da lavagem e (B) após a lavagem e secagem.

Quando retiradas do solo as amostras de PHBV apresentavam uma grande quantidade de solo aderido à sua superfície. Após a lavagem era possível perceber a perda de algumas propriedades físicas do PHBV, como perda do brilho e rugosidade na superfície, além disso, algumas regiões do corpo de prova apresentavam-se esbranquiçadas.

O aspecto final das amostras do composto PHBV/PHBV-g-AM/Vixil-UF (1,5 % AM) após 50 dias de teste e seu aspecto inicial (controle, amostra não enterrada) pode ser observado nas figuras 37 e 38.

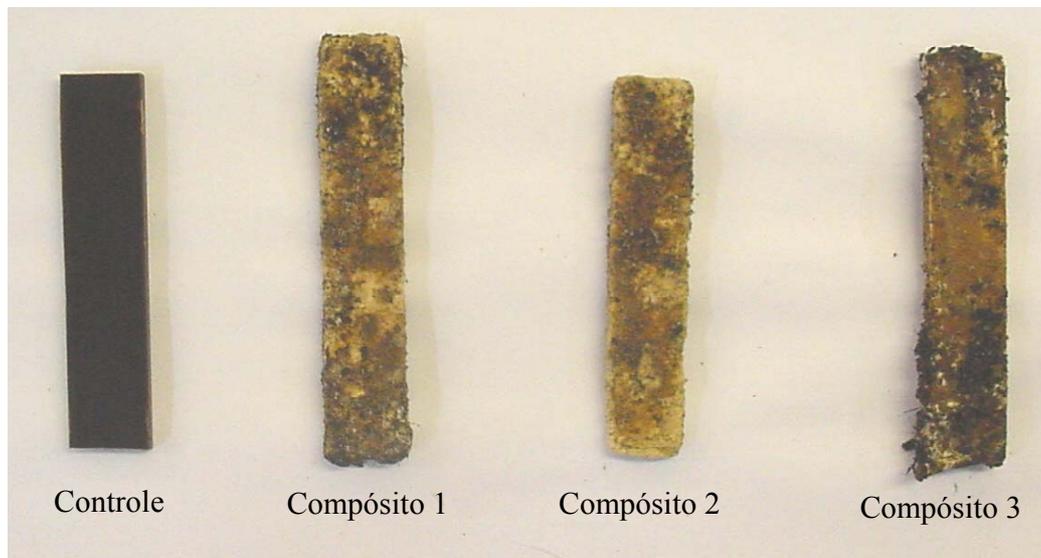


Figura 37. Corpos de prova dos compósitos PHBV/PHBV-g-AM/Vixil-UF (80:X:20) (1,5 % AM), produzidos em injetora após 50 dias de teste de biodegradação em solo e seu controle (amostra não enterrada).

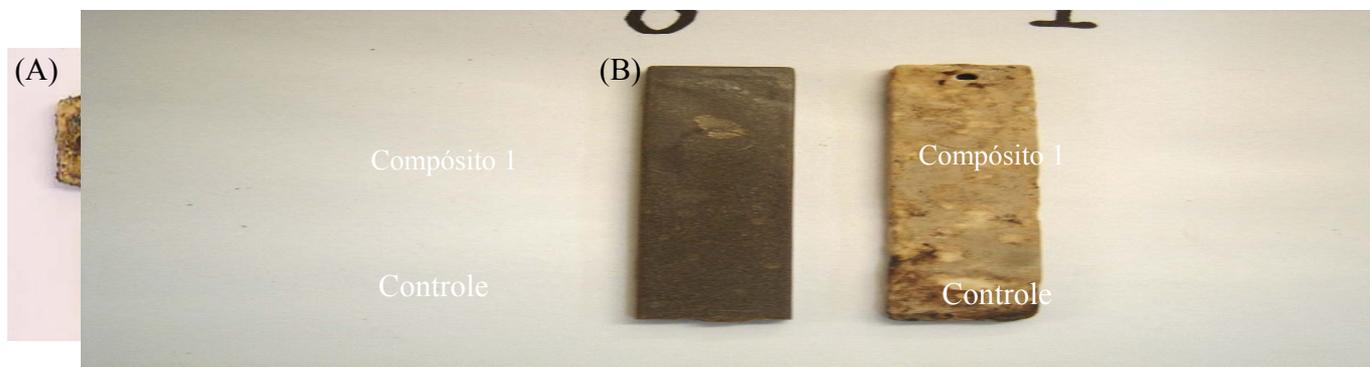


Figura 38. Amostra de PHBV/PHBV-g-AM/Vixil-UF (80:X:20) (1,5 % AM), submetida ao teste de biodegradação em solo após 50 dias e seu controle; (A) antes da lavagem e (B) após a lavagem e secagem.

No caso dos compósitos a perda de propriedades é ainda mais evidente. Após 50 dias de incubação as amostras apresentaram uma grande perda de

coloração, decorrente da liberação de lignosulfonato em solo. A superfície do compósito apresentou uma maior degradação se comparada com as amostras de PHBV. Verificou-se ainda uma maior fragilidade e uma grande perda de dimensões, incluindo arredondamento de arestas e diminuição de espessura.

A perda de massa em média dos corpos de prova do PHBV foi de 7,6 % e dos compósitos PHBV/PHBV-g-AM/Vixil-UF (80:X:20) (1,5 % AM), foi de 28,8 %. No caso do PHBV a biodegradação em meio líquido (12,5 %) foi maior do que a biodegradação em solo, talvez pelo maior acesso do microrganismo ao polímero em meio aquoso. Para o compósito estudado, os valores de perda de massa em solo foram similares à perda de massa em meio líquido (28,3 %).

Para analisar mudanças na morfologia dos materiais submetidos ao teste de biodegradação em solo foram obtidas micrografias das superfícies e de fraturas dos corpos de prova utilizados.

Na figura 39, pode-se observar a mudança ocorrida na superfície dos corpos de prova de PHBV após o teste de biodegradação em solo.

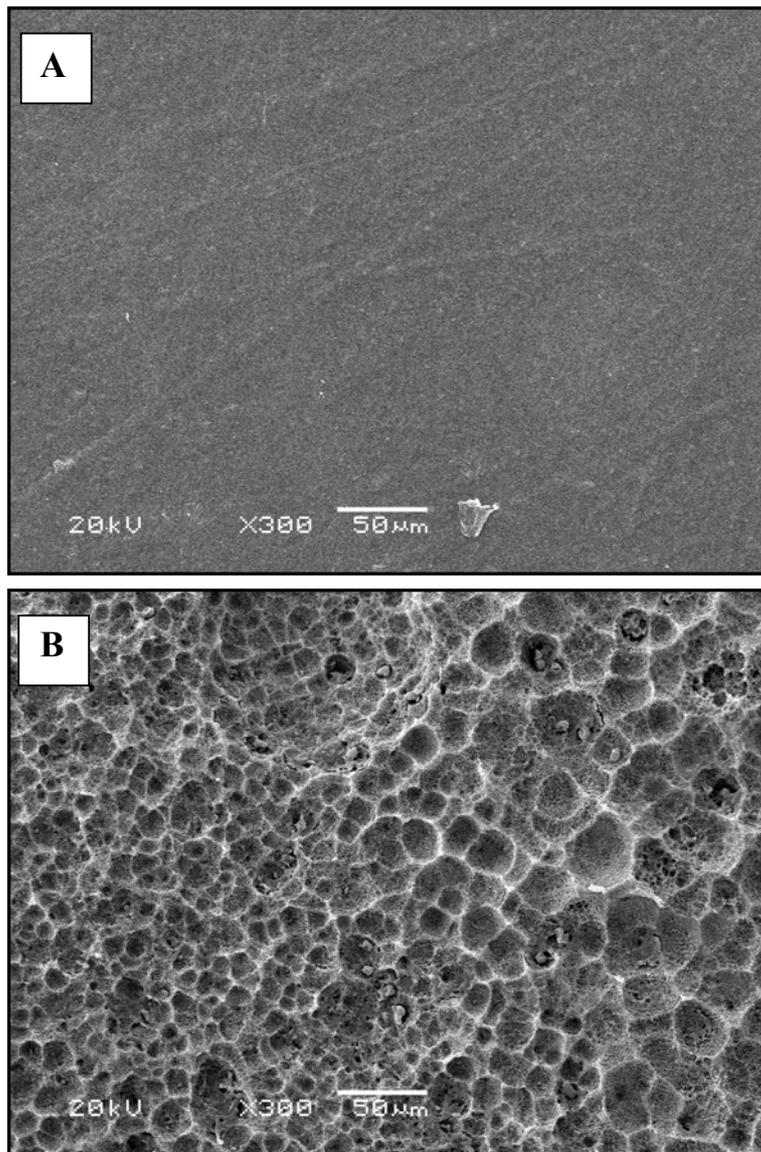


Figura 39. Micrografia de superfície dos corpos de prova de PHBV produzidos em injetora com aumento de 300x; (A) PHBV-controle e (B) PHBV, após 50 dias de incubação em solo a temperatura ambiente.

A figura 39 revela uma grande diferença entre as morfologias das amostras de PHBV. Antes de ser submetida ao teste o PHBV apresenta uma superfície bastante lisa (figura 39 A). Porém, após 50 dias de exposição ao

solo nota-se a existência de um grande número de cavidades na superfície de PHBV, que por se tornar rugosa facilita ainda mais a fixação de microrganismos.

O mesmo foi observado no trabalho de Luo e Netravali (2003), no qual foi realizado um estudo das propriedades físicas e mecânicas do PHBV durante uma compostagem.

Sang e col. (2002) estudaram a contribuição do sítio de biodegradação de filmes de PHBV em solo. Os autores afirmam que a degradação microbiana na superfície das amostras de PHBV incubada em solo deixa rastros de quais microrganismos poderiam estar atuando, uma vez que esses rastros refletem diretamente a morfologia do microrganismo atuante. Isso acontece porque diferente do meio aquoso, as enzimas excretadas em solo não conseguem percorrer longas distâncias, agindo próximo às colônias. Cavidades hemisféricas, por exemplo, seriam causadas por colônias de bactérias, enquanto ranhuras seriam causadas pela colonização de actinomicetos ou fungos, sendo que neste último caso as ranhuras corresponderiam ao tamanho das hifas do fungo.

Em solo, o que se tem é um consórcio de microrganismos atuando na biodegradação das amostras de PHBV e dos compósitos.

Os autores observaram a sucessão do consórcio de microrganismos ao redor dos filmes de PHBV e verificaram que no início a população predominante era composta por bactérias. Porém, ao longo do tempo a população de fungos e actinomicetos aumentavam enquanto a de bactéria permanecia constante. Assim, dentro de 60 dias de incubação a população de fungo tornava-se predominante.

Com base nessas informações e nas cavidades observadas na superfície de PHBV (figura 39 B) pode-se concluir que a biodegradação do material foi realizada principalmente por bactérias.

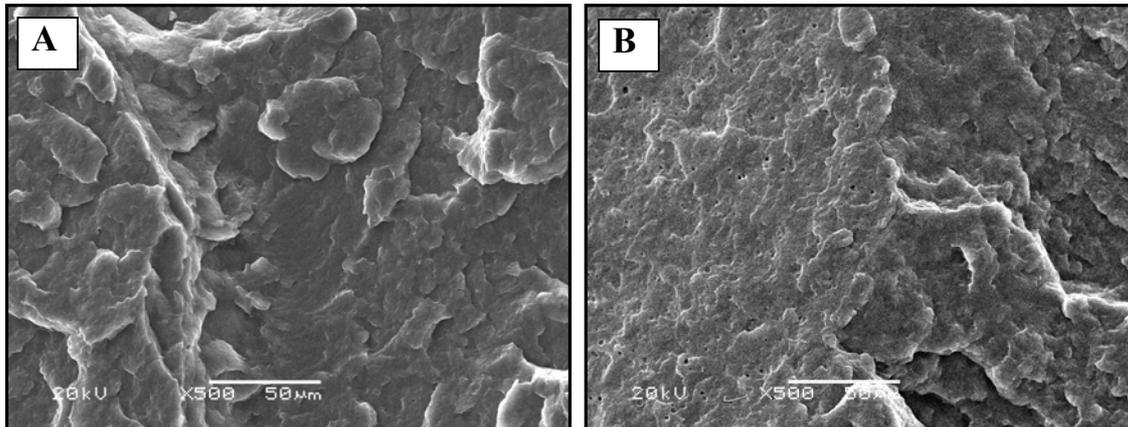


Figura 40. Micrografia de fratura dos corpos de prova de PHBV produzidos em injetora com aumento de 500x; (A) PHBV-controle e (B) PHBV, após 50 dias de incubação em solo a temperatura ambiente.

De acordo com a figura 40 não há sinais de biodegradação no interior da amostra de PHBV, portanto, enquanto o processo de biodegradação ocorre intensamente na superfície de PHBV, o interior do material permanece intacto. Isso também foi observado por Luo e Netravali (2003) ao verificarem a massa molar do PHBV nas diferentes regiões da amostra. Enquanto na superfície a massa molar ponderada (M_w) do PHBV sofreu diminuição, no interior da amostra ela permaneceu inalterada. Sabendo que o processo de biodegradação envolve a clivagem da cadeia polimérica o que resulta na redução de M_w , os autores afirmaram que a biodegradação ocorreu apenas na superfície da amostra.

Hong e Yu (2003) também observaram realizando testes de biodegradação em meio líquido que o ataque microbiano ocorre principalmente na superfície e não no interior dos filmes de PHBV.

A figura 41 mostra as micrografias de superfície obtidas para as amostras dos compósitos em estudo.

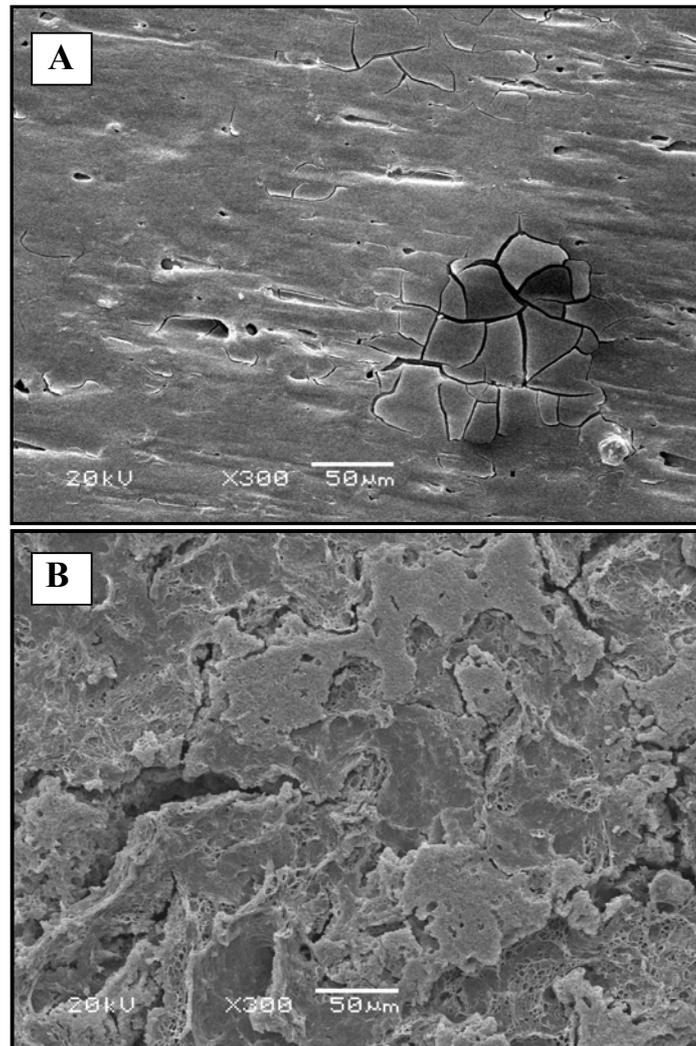


Figura 41. Micrografia de superfície dos corpos de prova do compósito PHBV/PHBV-g-AM/Vixil-UF (80:20) (1,5 % AM) produzidos em injetora com aumento de 300x; (A) Compósito-controle e (B) Compósito, após 50 dias de incubação em solo a temperatura ambiente.

Na figura 41 (A), observa-se uma região caracterizada por uma intensa erosão. Essas regiões são numerosas e podem ser facilmente detectadas ao longo da superfície do compósito. Provavelmente, trata-se de um acúmulo de lignosulfonato que aumenta a tensão superficial no local causando fraturas.

Esse lignosulfonato ao entrar em contato com o solo poderia ser liberado, facilitando o acesso de microrganismos no interior do material.

Após 50 dias de incubação a superfície do compósito apresenta-se bastante degradada (figura 41 B). O número de cavidades e erosões é alto e há diferença de níveis entre as regiões da amostra.

Comparando a biodegradação da amostra de PHBV com a amostra de compósito pode-se notar uma grande diferença entre suas morfologias. Enquanto a amostra de PHBV apresenta uma superfície repleta de cavidades hemisféricas, o compósito apresenta diferentes formas geométricas dependendo ainda da região escolhida para análise. A figura 42 mostra a micrografia de uma segunda região do compósito biodegradado.

A erosão na superfície do compósito poderia ter sido causada pela ação de fungos. Diferente do processo de degradação bacteriana, que ocorre pelo alargamento de orifícios esféricos, o processo de biodegradação por fungos se inicia ao redor dos segmentos de hifa, pela excreção de enzimas depolimerases que causam erosão na superfície do polímero (Sang e col., 2002).

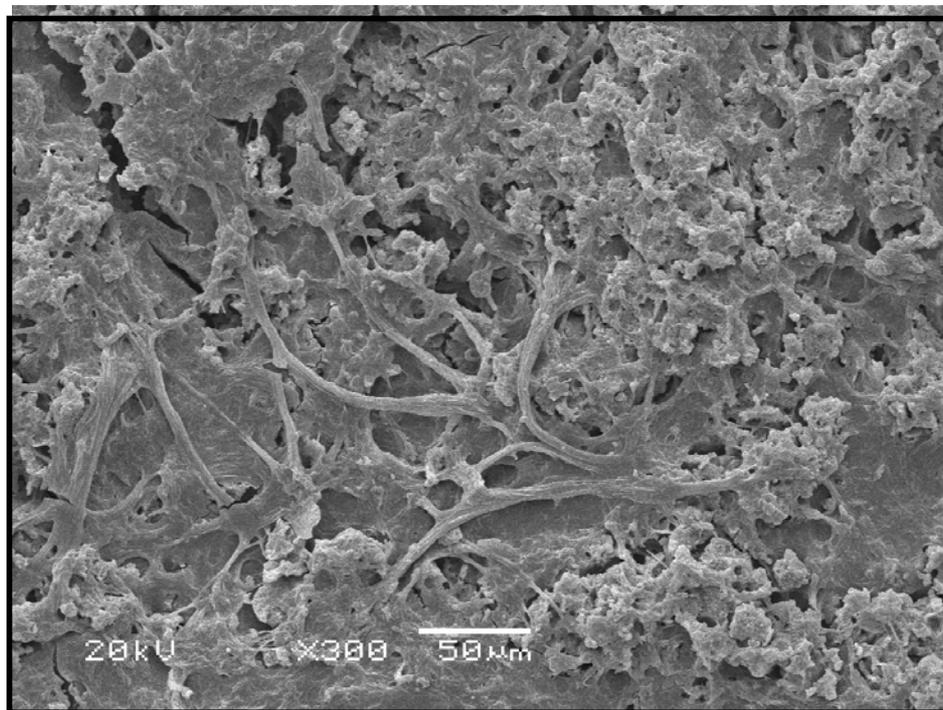


Figura 42. Micrografia de superfície do compósito PHBV/PHBV-g-AM/Vixil-UF (80:20) (1,5 % AM) produzidos em injetora com aumento de 300x, após 50 dias de incubação em solo a temperatura ambiente.

Portanto, no caso do compósito não se observa uma predominância de um tipo de microrganismo na superfície da amostra.

A presença de lignosulfonato no solo, caso houvesse liberação, ou no próprio compósito, caso não houvesse liberação total, poderia facilitar a colonização de outros microrganismos em detrimento da colonização de bactérias, ou permitir que o consórcio de microrganismos atuasse em conjunto não havendo colonização dominante como no caso de Sang e col. (2002).

Uma outra possibilidade seria a aceleração do processo de biodegradação pela liberação do lignosulfonato no solo o que aumentaria a superfície de contato do compósito. Isso porque ao longo do processo de

biodegradação as cavidades formadas pelas bactérias e as ranhuras formadas pelos fungos se estendem ao longo da superfície combinando umas com as outras (Sang e col., 2002).

Assim, considerando que a biodegradação se iniciou, predominantemente, pela ação de bactérias, o que estaríamos observando na figura 42 seria a sobreposição das ranhuras provocadas pelos fungos sobre as cavidades anteriormente provocadas pelas bactérias.

V. CONCLUSÕES

A adição de lignosulfonato como carga, causa alterações nas propriedades térmicas da matriz, como a diminuição observada no grau de cristalinidade e na estabilidade térmica, e nas propriedades reológicas, com a redução da viscosidade do material fundido.

Foi possível a produção de um agente compatibilizante a partir da enxertia de anidrido maleico na cadeia de PHBV em um processamento reativo. A presença do agente compatibilizante no compósito garantiu uma melhor adesão interfacial entre carga e matriz, o que resultou em melhores propriedades mecânicas, em relação aos compósitos não compatibilizados. A adição de anidrido maleico proporcionou um leve aumento na estabilidade térmica do compósito, mas reduziu acentuadamente a viscosidade do material fundido.

A diferença entre as massas molares dos lignosulfonatos não afetou de forma elevada às propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos.

Os testes de biodegradação em meio líquido e em solo mostraram que a presença de lignosulfonato não impediu a biodegradação da matriz de PHBV e que o compósito PHBV/PHBV-g-AM/Vixil-UF (80:X:20) (1,5 % AM) pode ser considerado um material biodegradável.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Akmal, D.; Azizan, M.N.; Majid, M.I.A.; *Polym. Degrad. Stabil.*; 80: 513 (2003).
- Al-Malaika, S.; Kong, W.; *Polymer*; 46: 206 (2005).
- Alexy, P.; Kosiková, B.; Podstránska G.; *Polymer*; 41: 4901 (2000).
- Alonso, M.V.; Oliet, M.; Rodríguez, F.; Garcia, J.; Gilarranz, M.A.; Rodríguez, J.J.; *Bioresour. Technol.*; 96: 1013 (2005).
- Anderson, A.J.; Dawes, E.A.; *Microbiol. Rev.*; 54: 450 (1990).
- Avella, M.; Martuscelli, E.; Raimo, M.; *J. Mater. Sci.*; 35: 523 (2000).
- Avella, M.; Errico, M.E.; Rimedio, R.; Sadocco, P.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 83: 1432 (2002).
- Baumberger, S.; Lapierre, C.; Monties, B.; Lourdin, D.; Colonna, P.; *Ind. Crop. Prod.*; 6: 253 (1997).
- Benar, P.; Gonçalves, A.R.; Mandelli, D.; Schuchardt, U.; *Bioresour. Technol.*; 68: 11 (1999).
- Braunegg, G.; Lefebvre, G.; Genser, K. F.; *J. Biotechnol.*; 65: 127 (1998).
- Cassu, S.N.; Dissertação: “Blendas de Poliestireno e Poliuretanas: Compatibilização *in situ* e Caracterização”; Universidade Estadual de Campinas, (2000).
- Catálogo Técnico Lignosulfonatos da Melbar Produtos de Lignina Ltda (2000).
- Chen, Y.; Yang, G.; Chen, Q.; *Polymer*; 43: 2095 (2002).
- Choi, J.S.; Park, W.H.; *Polym. Test.*; 23: 455 (2004).
- Corradini, E.; Pineda, E.A.G.; Hechenleitner, A.A.W.; *Polym. Degrad. Stabil.*; 66: 199 (1999).

-
- Correa, A.C.; Fonseca, C.N.P.; Neves, S.; *Polim. Cien. Tecnol.*; 13: 154 (2003).
 - Deng, X.M.; Hao, J.Y.; *Eur. Polym. J.*; 37: 211 (2001).
 - Dufresne, A.; Dupeyre, D.; Paillet, M.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 87: 1302 (2003).
 - El-Gammal, A.A.; Kamel, Z.; Adeeb, Z.; Helmy, S.M.; *Polym. Degrad. Stabil.*; 61: 535 (1998).
 - El-Hadi, A.; Schnabel, R.; Straube, E.; Müller, G.; Henning, S.; *Polym. Test.*; 21: 665 (2002).
 - El-Shafee, E.; Saad, G.R.; Fahmy, S. M.; *Eur. Polym. J.*; 37: 2091 (2001)
 - Fei, B.; Chen, C.; Wu, H.; Peng, S.; Wang, X.; Dong, L.; Xin, J.H.; *Polymer*; 45: 6275 (2004).
 - Ferreira, B.M.P.; Zavaglia, C.A.C.; Duek, E.A.R.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 86: 2898 (2002).
 - Fernandes, E.G.; Pietrini, M.; Chiellini, E.; *Biomacromolecules*; 5: 1200 (2004).
 - Fredheim, G. E.; *Biomacromolecules*; 4: 232 (2003).
 - George, S.; Neelakantan, N.R.; Varughese, K.T.; Thomas, S.; *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.*; 35: 2309 (1997).
 - Ghosh, I.; Jain, R.K.; Glasser, W.G.; *J. Am. Chem. Soc.*; 17: 331 (2000).
 - Gonzalez, A.; Irusta L.; Fernández-Berridi, M.J.; Iriarte, M.; Iruin, J.J.; *Polym. Degrad. Stabil.*; 87: 347 (2005).
 - Gursel, I.; Balcik, C.; Arica, Y.; Akkus, O.; Akkas, N.; Hasirci, V.; *Biomaterials*; 19: 1137 (1998).
 - Halimatuddahlia, H.I.; Akil, H.Md.; *J. Elastomer. Plast.*; 37: 55 (2005).
 - Han, C.C.; Ismail, J.; Kammer, H.W.; *Polym. Degrad. Stabil.*; 85: 947 (2004).

-
- Hong, L.W.; Yu, J.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 87: 205 (2003).
 - Hu, S.-G.; Jou, C.-H.; Yang, M.-C.; *Carbohydr. Polym.*; 58: 173 (2004).
 - Huang, J.; Zhang, L.N.; Chen, F.G.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 88: 3284 (2003).
 - Huang, S. J.; *J. Macromol. Sci – Pure Appl. Chem.*; A32: 593 (1993).
 - Kauppi, A.; Andersson, K.M.; Bergström, L.; *Cem. Concr. Res.*; 35: 133 (2005).
 - Khanna, S.; Srivastava, A. K.; *Process Biochem.*; 40: 2173 (2005).
 - Kosiková, B.; Duris, M.; Demianová, V.; *Eur. Polymer J.*; 36: 1209 (2000).
 - Kubo, S.; Kadla, J.F.; *Macromolecules*; 37: 6904 (2004).
 - Lazarovits, G.; Tenuta, M.; Conn, K.L.; *Australasian Plant Pathology*; 30: 111 (2001).
 - Leão, A.L.; Carvalho, F.; Frollini, E.; “Lignocellulosic-Plastics Composites”; Unesp; (1997).
 - Lenz, R.W.; Marchessault, R.H.; *Biomacromolecules*; 6: 1 (2005).
 - Li, H.; Chang, J.; *Biomaterials*; 25: 5473 (2004).
 - Lima, J.A.; Dissertação: “Blendas de Poli(hidroxibutirato) e Elastômeros de Epiclorigrina”; Universidade Estadual de Campinas, (2004).
 - Liu, W.J.; Yang, H.L.; Dong, L.S.; Liu, J.J., *J. Appl. Polym. Sci.*; 86: 2145 (2002).
 - Liu, W.; Misra, M.; Askeland, P.; Drzal, L.T.; Mohanty, A.K.; *Polymer*; 46: 2710 (2005).
 - Lo, W.H.; Yu J.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 83: 1036 (2002).
 - Luo, S.; Netravali, A.N.; *Polym. Degrad. Stabil.*; 80: 59-66 (2003).
 - Matsushita, Y.; Yasuda, S.; *Bioresour. Technol.*; 96: 465 (2005).

-
- Nadif, A.; Hunkeler, D.; Käuper, P.; *Bioresour. Technol.*; 84: 49 (2002).
 - Nitz, H.; Semke, H.; Landers, R.; Mulhaupt, R.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 81: 1972 (2001).
 - Nonato, R.V.; Mantelatto, P.E.; Rossell, C.E.V.; *Appl. Microbiol. Biotechnol.*; 57: 1 (2001).
 - Novillo, J.; Rico, M.I.; Alvarez, J.M.; *J. Agric. Food Chem.*; 49: 1298 (2001).
 - Piló-Veloso, D.; Nascimento, E.A.; Morais, S.A.L.; *Quim. Nova*; 16: 435-448 (1993).
 - Pouton, C.W.; Akhtar, S.; *Adv. Drug Deliv. Rev.*; 18: 133 (1996).
 - Rabello, M.; “Aditivacão de Polímeros”; 1ª ed.; Artliber; (2000).
 - Ramesan, M.T.; *J. Polym. Res.*; 11: 333 (2004).
 - Reddy, C.S.K.; Ghai, R.; Rashmi; Kalia, V.C.; *Bioresour. Technol.*; 87: 137 (2003).
 - Rohella, R.S.; Sahoo, N.; Paul, S.C.; Choudhury, S.; Chakravorty, V.; *Thermochim. Acta.*; 287: 131 (1996).
 - Richardson, G.; Sun, Y.; Langton, M.; Hermansson; A.M.; *Carbohydr. Polym.*; 57: 369 (2004).
 - Rosa, D.S.; Chui, Q.S.H.; Pantano-Filho, R.; Agnelli, J.A.M.; *Polim. Cien. Tec.*; 12: 311 (2002).
 - Rozman, H. D.; Tan, K. W.; Kumar, R.N.; Abubakar, A.; Ishak, Z.A.M.; Ismail H.; *Eur. Polym. J.*; 36: 1483 (2000).
 - Sang, B-I; Hori, K.; Tanji, Y.; Unno, H.; *Appl. Microbiol. Biotechnol.*; 58: 241 (2002).
 - Santos, F.; Curvelo, A.A.; *Polim. Cien. Tec.*; Jan/Mar: 49 (1999).

-
- Soares, C.H.L.; Tese: “ Estudos Mecanísticos de Degradação de Efluentes de Indústrias de Papel e Celulosa por Fungos Basidiomicetos Degradores de Madeira”; Universidade Estadual de Campinas, (1998).
 - Soltani, N.; Conn, K.L.; Lazarovits, G.; *Canadian Journal of Plant Pathology*; 24: 332 (2002).
 - Sudesh, K.; Abe, H.; Doi, Y.; *Prog. Polym. Sci.*; 25: 1503 (2000).
 - Sudesh, K.; Gan, Z.; Matsumoto, K.; Yoshiharu D.; *Ultramicroscopy*; 91: 157 (2002).
 - Swift, G.; *Accounts. Chem. Res.*; 26: 105 (1993).
 - Teramoto, N.; Urata, K.; Ozawa, K.; Shibata, M.; *Polym. Degrad. Stabil.*; 86: 401 (2004).
 - Villas-Bôas, S.G.; Esposito, E.; Mitchell, D.A.; *Anim. Feed Sci. Technol.*; 98: 1 (2002).
 - Wang, S.; Song, C.; Chen, G.; Guo, T.; Liu, J.; Zhang, B.; Takeuchi, S.; *Polym. Degrad. Stabil.*; 87: 69 (2005).
 - Wu, C.S., *Polym. Degrad. Stabil.*; 80: 127 (2003).
 - Zinn, M.; Witholt, B.; Egli, T.; *Advan. Drug Delivery Rev.*; 53: 5 (2001).
 - www.ipt.br (acessado em 25/06/2005)