

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

MICHELE THEOBALD

**INFLUÊNCIA DO USO DE PLASTIFICANTE E NANOPARTÍCULAS DE ARGILA  
EM FILMES DE POLI(HIDROXIBUTIRATO-CO-HIDROXIVALERATO) (PHBV)  
SOB DIFERENTES CONDIÇÕES AMBIENTAIS**

BLUMENAU

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

MICHELE THEOBALD

**INFLUÊNCIA DO USO DE PLASTIFICANTE E NANOPARTÍCULAS DE ARGILA  
EM FILMES DE POLI(HIDROXIBUTIRATO-CO-HIDROXIVALERATO) (PHBV)  
SOB DIFERENTES CONDIÇÕES AMBIENTAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso orientado pela Profa. Dra. Larissa Nardini Carli e submetido à Coordenadoria Especial de Engenharia de Materiais do Campus Blumenau da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do Grau de Bacharelado em Engenharia de Materiais.

BLUMENAU

2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Theobald, Michele  
INFLUÊNCIA DO USO DE PLASTIFICANTE E NANOPARTÍCULAS DE  
ARGILA EM FILMES DE POLI(HIDROXIBUTIRATO-CO  
HIDROXIVALERATO) (PHBV) SOB DIFERENTES CONDIÇÕES AMBIENTAIS  
/ Michele Theobald ; orientadora, Larissa Nardini Carli,  
2019.  
76 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -  
Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau,  
Graduação em Engenharia de Materiais, Blumenau, 2019.

Inclui referências.

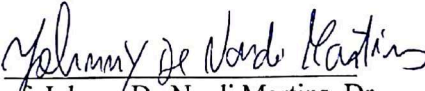
1. Engenharia de Materiais. 2. Polímeros biodegradáveis.  
3. Nanocompósitos poliméricos. 4. Biodegradação. I. Carli,  
Larissa Nardini . II. Universidade Federal de Santa  
Catarina. Graduação em Engenharia de Materiais. III. Título.

Michele Theobald

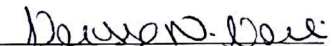
**INFLUÊNCIA DO USO DE PLASTIFICANTE E NANOPARTÍCULAS DE  
ARGILA EM FILMES DE POLI(HIDROXIBUTIRATO-CO-  
HIDROXIVALERATO) (PHBV) SOB DIFERENTES CONDIÇÕES  
AMBIENTAIS**

Esta Monografia foi julgada adequada para obtenção do Título de “Bacharelado em Engenharia de Materiais” e aprovada em sua forma final pela Coordenadoria Especial de Engenharia de Materiais.

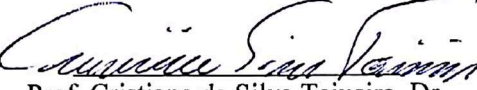
Blumenau, 3 de Julho de 2019.

  
Prof. Johnny De Nardi Martins, Dr.  
Coordenador do Curso

**Banca examinadora:**

  
Prof.<sup>a</sup> Larissa Nardini Carli, Dr.<sup>a</sup>  
Orientadora  
Universidade Federal de Santa Catarina

  
Prof. Ismael Casagrande Bellettini, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

  
Prof. Cristiano da Silva Teixeira, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

*Dedicatória*

*Dedico este trabalho à minha família que,  
mesmo longe, sempre me apoiou em todos  
os momentos da graduação.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente à minha orientadora Larissa, pelo suporte e orientação para com esse trabalho, sempre se colocando à disposição para auxiliar em tudo que fosse necessário. Também agradecer pela paciência, incentivo e compreensão durante o período como bolsista de iniciação científica sob sua orientação.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pelo apoio financeiro para com o projeto desenvolvido através do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação PIBITI/CNPq 2016/2017, projeto este que permitiu a realização do presente trabalho.

À Renata Cerruti e ao Tales Daitx que de forma colaborativa realizaram alguns ensaios, utilizados neste trabalho, cada qual em sua instituição.

As Universidades parceiras, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e Universidade de Caxias do Sul (UCS).

Ao LCME – Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Ao corpo docente de Engenharia de Materiais, que compartilharam todo seu conhecimento e saber contribuindo com minha formação acadêmica.

Aos membros da banca, pela disponibilidade e contribuições com este trabalho.

Aos amigos e colegas de curso, que tiveram grande importância durante toda a trajetória, pela amizade, carinho e amparo. Particularmente, agradecer a amiga e colega Bruna Loro Casali pelo companheirismo e cumplicidade desde o início da graduação.

Em especial, à minha família pelo incentivo e apoio incondicional durante todos os momentos.

## LISTA DE TRABALHOS APRESENTADOS/PUBLICADOS

### Trabalhos completos publicados em anais de eventos

THEOBALD, M., DAITX, T. S., MAULER, R. S., CRESPO, J. S., CARLI, L. N. Influência da adição de plastificantes e argilas na biodegradação do PHBV. In: 14º Congresso Brasileiro de Polímeros, Água de Lindóia, Brasil, 2017.

THEOBALD, M., DAITX, T. S., MAULER, R. S., CRESPO, J. S., CARLI, L. N. Estudo da biodegradação do PHBV para aplicação em embalagens descartáveis. In: 2º Congresso de Engenharia Ambiental do Sul do Brasil, Lages, Brasil, 2017.

THEOBALD, M., DAITX, T. S., MAULER, R. S., CRESPO, J. S., CARLI, L. N. Influence of plasticizer and clays on the biodegradation of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate). In: 33º International Conference of the Polymer Processing Society, Cancun, México, 2017.

### Resumos publicados em anais de eventos

THEOBALD, M. Nanocompósitos poliméricos biodegradáveis à base de poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) contendo plastificante – interação com diferentes meios. In: 27º SIC – Seminário de Iniciação Científica da UFSC, Florianópolis, Brasil, 2017.

### Apresentação em eventos

THEOBALD, M. Nanocompósitos poliméricos biodegradáveis à base de poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) contendo plastificante – interação com diferentes meios. In: Semana Nacional de Ciência e Tecnologia - SNCT, Blumenau, Brasil, 2017.

## RESUMO

Este trabalho analisou a influência do plastificante trietilcitrato (TEC) e de nanopartículas de argila na interação do poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV) com diferentes meios e sobre o processo de biodegradação, para aplicação destes materiais em embalagens descartáveis. Para isso, foram preparadas e analisadas seis composições, incluindo PHBV puro e combinações com 10% de plastificante TEC e 3% de nanopartículas de argila (haloisita (Hal) e montmorilonita (Mt)). As composições foram preparadas no estado fundido e moldadas por compressão. De acordo com as imagens de microscopia eletrônica de transmissão e os resultados de permeabilidade ao oxigênio, a adição de TEC na composição PHBV/Hal contribuiu para a dispersão das nanopartículas na matriz polimérica melhorando sua propriedade de barreira. Pelo ensaio de exsudação, não houve liberação do plastificante para o meio, indicando a boa interação do aditivo com o polímero. Notou-se que houve perda de massa significativa nas amostras contendo plastificante quando deixadas em contato com a água por períodos prolongados de 30 e 60 dias, o que indicou a liberação do mesmo para o meio em temperatura ambiente. Após os 60 dias, notou-se uma alteração na estrutura das composições, o que pode sugerir o início do processo de degradação hidrolítica. Para os estudos de biodegradação, os resultados indicaram uma fragmentação das amostras que possuíam TEC em sua composição já nos primeiros 30 dias em solo. Após 90 dias, a perda de massa do PHBV puro foi de aproximadamente 50%, já as combinações de PHBV e nanopartículas de argila tiveram uma perda de massa entre 20% e 30%. Em análise do grau de cristalinidade, o PHBV puro e as misturas de PHBV/Hal e PHBV/Mt tiveram uma diminuição no grau de cristalinidade com o decorrer do tempo, indicando o consumo da fração cristalina no processo de biodegradação. Foi evidenciado que o TEC favoreceu o processo de biodegradação, contudo a combinação de aditivos resultou em comportamento intermediário, que permite controlar a taxa de biodegradação do PHBV para utilização em produtos descartáveis.

**Palavras-chave:** *Polímeros biodegradáveis. Nanocompósitos poliméricos. Nanopartículas de argila. Plastificante. Biodegradação.*



## ABSTRACT

This work analyzed the influence of triethyl citrate plasticizer (TEC) and clay nanoparticles on the interaction of poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PHBV) with different medium and on the biodegradation process for the application of these materials in disposable packaging. Six compositions, including pure PHBV and combinations with 10% of TEC plasticizer and 3% of clay nanoparticles (halloysite (Hal) and montmorillonite (Mt)) were prepared and analyzed. The compositions were prepared in the molten state and compression molded. According to transmission electron microscopy images and the oxygen permeability results, the addition of TEC in the PHBV/Hal composition contributed to the dispersion of the nanoparticles in the polymer matrix by improving their barrier property. By the exudation test, there was no release of the plasticizer into the medium, indicating the good interaction of the additive with the polymer. It was observed that there was significant mass loss in the samples containing plasticizer when left in contact with water for prolonged periods of 30 and 60 days, which indicated the release of TEC to the medium. After 60 days, a change in the structure of the compositions was noted, which may suggest the beginning of the hydrolytic degradation process. For the biodegradation studies, the results indicated a fragmentation of the samples containing TEC in the first 30 days in soil. After 90 days, the loss of mass of the pure PHBV was approximately 50%, whereas for the combinations of PHBV and clay nanoparticles, a mass loss between 20% and 30% was observed. By analyzing the degree of crystallinity, pure PHBV and mixtures of PHBV/Hal and PHBV/Mt presented a decrease with the time, indicating the consumption of the crystalline fraction in the process of biodegradation. It was evidenced that TEC favored the biodegradation process. However, the combination of additives resulted in an intermediate behavior, which allows the control over the rate of biodegradation of PHBV for use in disposable products.

**Keywords:** *Biodegradable polymers. Polymer nanocomposites. Clay nanoparticles. Plasticizer. Biodegradation.*

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Classificação dos polímeros biodegradáveis.....	5
<b>Figura 2.</b> Estrutura química do PHBV. ....	5
<b>Figura 3.</b> Grânulos de PHB no interior das bactérias. ....	7
<b>Figura 4.</b> Ilustração dos diferentes estados de dispersão das nanopartículas com correspondentes resultados de TEM.....	10
<b>Figura 5.</b> Estrutura da montmorilonita. ....	12
<b>Figura 6.</b> Representação esquemática dos nanotubos de haloisita. ....	12
<b>Figura 7.</b> Estrutura química do TEC.....	17
<b>Figura 8.</b> Comportamento das amostras processadas no estado fundido quanto (a) ao torque (b) a temperatura do polímero fundido.....	28
<b>Figura 9.</b> Imagens de TEM para (a) PHBV/Hal (b) PHBV/TEC/Hal (c) PHBV/Mt (d) PHBV/TEC/Mt. ....	31
<b>Figura 10.</b> Variação de massa durante o ensaio de exsudação a 25 °C. ....	33
<b>Figura 11.</b> Perda de massa no ensaio de biodegradação no período de 90 dias a 25 °C.....	35
<b>Figura 12.</b> Imagens das amostras ao longo dos 90 dias em solo. (a) PHBV (b) PHBV/TEC (c) PHBV/Hal (d) PHBV/TEC/Hal (e) PHBV/Mt (f) PHBV/TEC/Mt.....	36
<b>Figura 13.</b> Microscopia óptica no tempo 0 e após 90 dias. (a) PHBV (b) PHBV/TEC (c) PHBV/Hal (d) PHBV/TEC/Hal (e) PHBV/Mt (f) PHBV/TEC/Mt (barra de escala equivale a 10 µm). ....	37
<b>Figura 14.</b> Superfície das amostras após 90 dias em solo: (a) estrutura em camadas na amostra de PHBV (b) presença de fungos na amostra de PHBV/TEC (barra de escala equivale a 5 µm).....	38
<b>Figura 15.</b> Curvas de aquecimento do ensaio de DSC para as amostras no tempo 0 e após 90 dias em solo. ....	39
<b>Figura 16.</b> Grau de cristalinidade das amostras no tempo inicial e após o ensaio de biodegradação.....	40
<b>Figura 17.</b> Massa molar viscosimétrica média em relação ao tempo de biodegradação para o PHBV puro, determinada a 30 °C.....	41
<b>Figura 18.</b> Perda de massa das amostras durante o ensaio de degradação hidrolítica a 25 °C. ....	43

<b>Figura 19.</b> Curvas obtidas pelo ensaio de TGA para as amostras no tempo inicial (a) massa versus temperatura (b) curva de DTG versus temperatura. ....	44
<b>Figura 20.</b> Curvas obtidas pelo ensaio de TGA para as amostras 60 dias em água (a) massa versus temperatura (b) curva de DTG versus temperatura. ....	46
<b>Figura 21.</b> Morfologia das amostras no tempo 0 após os 60 dias em água. (a) PHBV (b) PHBV/TEC (c) PHBV/Hal (d) PHBV/TEC/Hal (e) PHBV/Mt (f) PHBV/TEC/Mt. ....	49

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Dados físicos do PHBV comercial*.....	8
<b>Tabela 2.</b> Valores obtidos da energia mecânica envolvida no processamento de cada amostra. .....	29
<b>Tabela 3.</b> Permeabilidade ao oxigênio das amostras de PHBV puro, PHBV/TEC e nanocompósitos de PHBV com Hal e Mt, determinada a 23 °C. ....	32
<b>Tabela 4.</b> Valores da concentração de overlap para as amostras de PHBV nos tempos 0, 30, 60 e 90 dias. ....	42
<b>Tabela 5.</b> Características de degradação das amostras no tempo inicial obtidas pelo ensaio de TGA. ....	45
<b>Tabela 6.</b> Características das amostras após 60 dias em água obtidas pelo ensaio de TGA. ..	47

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Energia mecânica associada ao processamento no misturador interno

Equação 2 – Coeficiente de permeabilidade ao oxigênio

Equação 3 – Grau de cristalinidade

Equação 4 – Viscosidade intrínseca

Equação 5 – Determinação da massa molar viscosimétrica

Equação 6 – Determinação da concentração de *overlap*

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

[ $\eta$ ] – viscosidade intrínseca

$a$  – constante usada na equação de Mark-Houwink para o PHBV a 30 °C em clorofórmio

ASTM – American Society for Testing and Materials

$C$  – concentração

$C^*$  – concentração de *overlap*

DOP – dioctilftalato

DSC – calorimetria exploratória diferencial

DTG – derivada da curva da análise termogravimétrica

$E_m$  – energia mecânica

ESO – óleo de soja epoxidado

Hal – haloisita

HB – hidroxibutirato

HV – hidroxivalerato

$K$  – constante usada na equação de Mark-Houwink para o PHBV a 30 °C em clorofórmio

$l$  – espessura média da amostra

$M$  – massa da amostra introduzida na câmara de mistura

MA – anidrido maleico

Mt – montmorilonita

$N$  – velocidade de rotação

OM – microscopia óptica

OMt – montmorilonita modificada

$P'O_2$  – coeficiente de permeabilidade ao oxigênio

PBS – poli(butileno succinato)

PCL – policaprolactona

PEG – polietilenoglicol

PHA – polihidroxiálcanoatos

PHB – polihidroxibutirato

PHBV – poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato)

PHO – poli(hidroxióctanoato)

PHV – polihidroxivalerato

PLA – poli(ácido láctico)

$PO_2$  – permeância ao oxigênio

PP – polipropileno

S – área definida pela curva de torque *versus* tempo

SEM – microscopia eletrônica de varredura

$T_{5\%}$  – temperatura de decomposição inicial (5% de degradação)

TEC – trietilcitrate

TEM – microscopia eletrônica de transmissão

$T_g$  – temperatura de transição vítrea

TGA – análise termogravimétrica

$T_m$  – temperatura de fusão

$T_p$  – temperatura na qual a taxa de degradação é máxima

$w$  – fração em massa de PHBV na amostra

$X_c$  – grau de cristalinidade

$\Delta H_m$  – entalpia de fusão da amostra

$\Delta H_m^0$  – entalpia de fusão do polímero puro com 100% de cristalinidade

$\eta_r$  – viscosidade relativa

$\eta_{sp}$  – viscosidade específica

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>1.1. OBJETIVOS</b> .....	2
1.1.1. <i>Objetivo Geral</i> .....	2
1.1.2. <i>Objetivos Específicos</i> .....	2
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
<b>2.1. POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS</b> .....	4
<b>2.2. POLI(HIDROXIBUTIRATO-CO-HIDROXIVALERATO) - PHBV</b> .....	5
2.2.1. <i>Síntese do PHBV</i> .....	6
2.2.2. <i>Propriedades e aplicações</i> .....	7
<b>2.3. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS</b> .....	8
2.3.1. <i>Nanopartículas</i> .....	10
2.3.2. <i>Nanocompósitos poliméricos à base de PHBV</i> .....	13
<b>2.4. PLASTIFICANTES</b> .....	15
2.4.1. <i>Trietilcitrato – TEC</i> .....	16
<b>2.5. DEGRADAÇÃO DOS POLÍMEROS</b> .....	17
2.5.1. <i>Degradação do PHBV</i> .....	19
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	22
<b>3.1. MATERIAIS</b> .....	22
<b>3.2. PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS</b> .....	22
<b>3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS</b> .....	23
3.3.1. <i>Degradação Termomecânica</i> .....	23
3.3.2. <i>Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)</i> .....	23
3.3.3. <i>Permeabilidade ao oxigênio</i> .....	23
3.3.4. <i>Exsudação</i> .....	24
<b>3.4. ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO</b> .....	24
3.4.1. <i>Microscopia óptica (OM)</i> .....	25
3.4.2. <i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i> .....	25
3.4.3. <i>Determinação da massa molar</i> .....	25
<b>3.5. ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO HIDROLÍTICA</b> .....	26
3.5.1. <i>Microscopia eletrônica de varredura (SEM)</i> .....	26
3.5.2. <i>Análise termogravimétrica (TGA)</i> .....	27



<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	28
<b>4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS</b> .....	28
4.1.1. <i>Processamento dos Nanocompósitos</i> .....	28
4.1.2. <i>Morfologia</i> .....	30
4.1.3. <i>Permeabilidade ao oxigênio</i> .....	31
4.1.4. <i>Exsudação</i> .....	33
<b>4.2. BIODEGRADAÇÃO EM SOLO</b> .....	34
4.2.1. <i>Perda de massa</i> .....	34
4.2.2. <i>Morfologia</i> .....	36
4.2.3. <i>Análise da cristalinidade</i> .....	38
4.2.4. <i>Massa molar</i> .....	40
<b>4.3. DEGRADAÇÃO HIDROLÍTICA</b> .....	42
4.3.1. <i>Perda de massa</i> .....	42
4.3.2. <i>Morfologia</i> .....	48
<b>CONCLUSÕES</b> .....	50
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	51

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a indústria de embalagens é responsável por praticamente um terço do uso de plásticos, que são, por sua vez, a segunda maior aplicação de petróleo (Mekonnen *et al.*, 2013). Devido a sua utilização crescente, o setor de embalagens plásticas vem preocupando a sociedade cada vez mais em razão das implicações ambientais inerentes ao descarte não racional das embalagens pós-consumo (Forlin; Faria, 2002). Em vista do problema dos resíduos sólidos ligados à indisponibilidade de aterros e da escassez de recursos de petróleo, os estudos envolvendo os polímeros biodegradáveis oriundos de fontes renováveis têm aumentado nos últimos anos (Bastioli, 2005; Girdthep *et al.*, 2016), e sua utilização é considerada uma forma alternativa de superar problemas ambientais crescentes (Girdthep *et al.*, 2016).

Dentre os polímeros biodegradáveis, pode-se destacar o poli(hidroxiбутирато-co-hidroxi valerato) (PHBV), um poliéster biodegradável e de origem renovável da família dos polihidroxi alcanoatos (PHA), que tem sido muito estudado por representar uma alternativa na substituição dos polímeros sintéticos (Bastioli, 2005; Branciforti *et al.*, 2013).

O PHBV possui muitas vantagens em sua utilização, como o fato de ser produzido pela fermentação bacteriana a partir de recursos renováveis, como o açúcar de cana, além de ser biodegradável e biocompatível (Bordes *et al.*, 2009). Outro ponto positivo são as propriedades físicas semelhantes aos termoplásticos convencionais utilizados, como o polipropileno (PP) (Carli, 2012). No entanto, sua baixa estabilidade térmica, alta rigidez e fragilidade têm dificultado seu processamento e sua aplicação em larga escala (Corrêa *et al.*, 2012; Bordes *et al.*, 2009; Lenz; Marchessault, 2005). Com isso, o PHBV em relação aos termoplásticos convencionais ainda não é competitivo devido à limitação de suas propriedades e do seu alto custo. Nesse contexto, se faz necessária a realização de pesquisas que tenham como objetivo a alteração das propriedades do PHBV para que sua utilização seja viabilizada.

A incorporação de aditivos no polímero pode promover uma melhora nas propriedades mecânicas e térmicas, favorecendo o seu processamento. Neste cenário, pode-se citar os nanocompósitos poliméricos, onde a incorporação de nanopartículas conferem propriedades melhoradas ao polímero devido à ação combinada entre os componentes (Bordes *et al.*, 2009). No caso de nanocompósitos de PHBV, é comum a utilização de nanopartículas de argilas para melhoria de suas características mecânicas e

térmicas (Carli, 2012). Para aumentar a processabilidade do material, é usual a adição de plastificantes, que também aumentam a flexibilidade do polímero (Choi; Park, 2004).

Estudos anteriores obtiveram nanocompósitos de PHBV com a combinação de plastificante e nanopartículas de argila. Através das pesquisas foi possível elaborar uma composição com teores específicos de cada aditivo que resultaram em melhores condições de processamento, através da redução da temperatura de fusão, melhores propriedades mecânicas, com o aumento da resistência ao impacto, e uma melhora na propriedade de barreira (Carli, 2012; Slongo *et al.*, 2018; Brandolt *et al.*, 2019).

Os resultados obtidos através desses estudos possibilitam o processamento em larga escala desse material. Uma vez que a finalidade da combinação dos aditivos é a sua utilização em embalagens biodegradáveis, é necessário saber de que forma as nanopartículas de argila e o plastificante influenciam a interação deste polímero com os diferentes meios em que ele entrará em contato. No entanto, estas informações ainda são limitadas na literatura. Dessa forma, através deste trabalho, pretende-se estudar a influência da combinação plastificante/nanopartículas em composições com o PHBV quanto à interação com diferentes meios, para aplicação em embalagens biodegradáveis.

## **1.1. OBJETIVOS**

### *1.1.1. Objetivo Geral*

Analisar a influência do plastificante trietilcitrato (TEC) e de nanopartículas de argila (haloisita (Hal) e montmorilonita (Mt)) na interação do poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV) com diferentes meios, para aplicação destes materiais em embalagens descartáveis.

### *1.1.2. Objetivos Específicos*

- Obter nanocompósitos à base de PHBV, utilizando nanopartículas de argila (Hal e Mt) e TEC como plastificante, através do processamento no estado fundido;
- Avaliar a degradação térmica das amostras durante o processamento no estado fundido;
- Determinar a permeabilidade ao oxigênio dos materiais obtidos;

- Analisar a migração e liberação de compostos no ambiente, através de ensaios de exsudação,
- Verificar o comportamento das combinações em condições de degradação hidrolítica e biodegradação em solo;
- Relacionar as diferentes características físico-químicas dos materiais obtidos com a composição e o comportamento observado nos diferentes meios.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Os polímeros biodegradáveis e de origem renovável têm sido cada vez mais estudados, com o intuito de serem alternativas na substituição de polímeros derivados do petróleo (Amorim, 2009). Além disso, a busca por materiais com durabilidade quando em uso e degradabilidade após o descarte deu destaque aos polímeros biodegradáveis (Falcone; Agnelli; Faria, 2007).

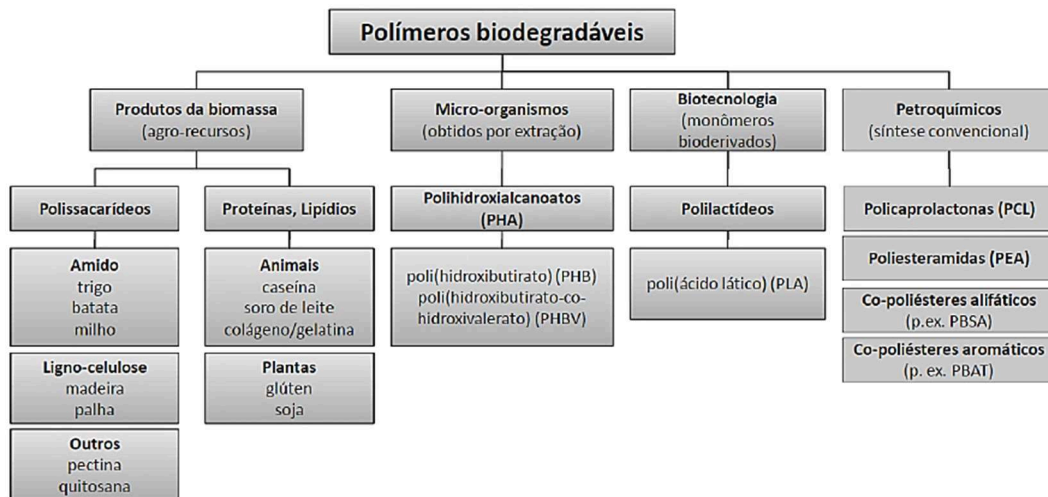
Esta classe de materiais, no que estabelece a *American Society for Testing and Materials* (ASTM D-883) é caracterizada pela degradação inicial, resultante da ação de microrganismos como bactérias, fungos ou algas. Entretanto, condições específicas como pH, umidade, oxigenação e a presença de alguns metais são necessárias para garantir a biodegradação de tais polímeros (Sinha Ray; Bousmina, 2005).

Segundo Bordes, Pollet e Avérous (2009), os polímeros biodegradáveis podem ser classificados em quatro categorias distintas, como mostra a Figura 1, de acordo com o processo de síntese:

- (a) Polímeros obtidos a partir de biomassa ou agro-recursos (amido, celulose);
- (b) Polímeros obtidos por produção microbiana, como os polihidroxialcanoatos (PHA);
- (c) Polímeros sintetizados quimicamente, porém seus monômeros são obtidos a partir de recursos naturais (poli(ácido láctico) – PLA);
- (d) Polímeros em que o monômero é obtido por síntese química a partir de recursos fósseis (policaprolactona – PCL).

Destas classificações, apenas as categorias (a) - (c) são obtidas a partir de recursos renováveis. Dessa forma, pode-se classificar esses diferentes polímeros biodegradáveis em duas famílias principais, os agropolímeros (categoria a) e os poliésteres biodegradáveis (categorias b - d), também chamados de biopolímeros (Bordes; Pollet; Avérous, 2009).

**Figura 1.** Classificação dos polímeros biodegradáveis.



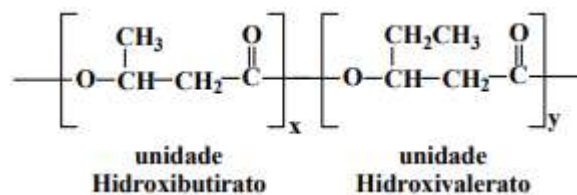
Fonte: Brandolt, 2015.

Dentre os polímeros biodegradáveis, destacam-se os PHA, que recebem atenção especial particularmente por serem materiais produzidos por fontes renováveis e também por apresentarem várias aplicações, tais como nas áreas médica, farmacêutica, agrícola e de embalagens (Zagar *et al.*, 2006). Entre os PHA mais utilizados nas aplicações comerciais estão o PHB (polihidroxi)butirato), PHV (poli(hidroxi)valerato)) e PHBV (Gonçalves, 2009).

## 2.2. POLI(HIDROXIBUTIRATO-CO-HIDROXIVALERATO) - PHBV

O PHBV faz parte da família dos polihidroxialcanoatos sendo um copolímero semicristalino de cadeia linear que apresenta em sua estrutura química (Figura 2) unidades de hidroxibutirato (HB) e unidades de hidroxivalerato (HV) em menor proporção (Lemes, 2010; Gonçalves, 2009).

**Figura 2.** Estrutura química do PHBV.



Fonte: Lemes, 2010.

O PHBV tem chamado a atenção por ser um polímero biodegradável e biocompatível, bem como possuir propriedades mecânicas e térmicas semelhantes as propriedades apresentadas pelos termoplásticos convencionais, como o polipropileno e polietileno (Kanziz *et al.*, 2007; Ferreira *et al.*, 2008). Entretanto, o PHBV possui limitações na sua aplicabilidade devido ao seu alto grau de cristalinidade, alta rigidez e fragilidade, e instabilidade térmica, que dificulta o seu processamento, além do custo relativamente alto comparado aos polímeros convencionais (Avella *et al.*, 2000; Corrêa *et al.*, 2012).

### 2.2.1. Síntese do PHBV

A síntese dos PHA pode ocorrer de duas formas: enzimática ou química. A principal forma é a síntese enzimática, sendo que nesse processo dependendo do substrato de carbono e do metabolismo do microrganismo, diferentes monômeros e assim copolímeros podem ser obtidos. Os microrganismos são capazes de produzir PHA a partir de várias origens, incluindo açúcares, óleos vegetais, ácidos graxos, alcanos, assim como carboidratos simples. Baseado no tipo de monômero incorporado, várias rotas metabólicas estão envolvidas (Sudesh; Abe; Doi, 2000; Bordes; Pollet; Avérous, 2009).

O processo de síntese enzimática do PHB consiste em uma etapa fermentativa, onde o microrganismo metaboliza o açúcar disponível no meio e acumula o polímero no interior da célula, como fonte de reserva. O substrato típico para produção de PHB é a glicose. Esse processo inicia devido uma limitação nutricional no ambiente que ativa uma via metabólica para a produção de PHB. Quando é adicionado ácido propiônico ao meio em condições de limitação de nutrientes, origina-se o PHBV. Dependendo da proporção entre os componentes do substrato, são formados copolímeros com diferentes teores de HV. O armazenamento do polímero é feito na forma de grânulos (medindo 0,2 – 0,5  $\mu\text{m}$  de diâmetro) no interior de bactérias gram-positivas e gram-negativas, como pode ser visto na Figura 3. Os grânulos de polímero servem como uma reserva intracelular de alimento e energia a fim de evitar a inanição se um elemento essencial fica indisponível. Esse acúmulo pode variar de 30% a 80% da massa seca da célula (Braunegg *et al.*, 1998; Reddy; Ghai; Kalia, 2003; Lenz; Marchessault, 2005; Ha; Cho, 2002; Bordes; Pollet; Avérous, 2009).

Posteriormente, o polímero acumulado é extraído e purificado até a obtenção do produto final sólido e seco, que é utilizado nos processos convencionais de transformação de termoplásticos (Gonçalves, 2009).

**Figura 3.** Grânulos de PHB no interior das bactérias.



**Fonte:** Lenz; Marchessault, 2005.

### 2.2.2. Propriedades e aplicações

As propriedades físicas e térmicas dos copolímeros de PHA podem ser reguladas pela variação de suas estruturas moleculares e composições de copolímeros (Sudesh; Abe; Doi, 2000). Dessa forma, as propriedades do PHBV podem variar em função do teor de HV na composição do copolímero. Assim, a vantagem em alterar as propriedades do PHBV variando o teor de HV torna este copolímero mais adequado, quando comparado ao homopolímero PHB, para diversas aplicações (Montoro *et al.*, 2010; Sudesh; Abe; Doi, 2000; Camargo, 2003). Avérous (2004) obteve dados de algumas propriedades do PHBV comercial que estão demonstrados na Tabela 1.

Como já mencionado, essas propriedades apresentadas na Tabela 1 podem sofrer alterações com a variação do teor de HV. Essas alterações ocorrem, pois, o aumento no teor de HV provoca uma expansão da célula unitária do PHB. Em teores de HV acima de 30%, ocorre a cristalização do copolímero com a célula unitária típica do PHV. Nos casos de concentrações abaixo de 30%, acontece a cocrystalização das duas unidades monoméricas na borda cristalina do homopolímero (Brandolt, 2015). Dessa forma, um aumento do teor de HV induz um aumento da resistência ao impacto e uma diminuição das temperaturas de fusão ( $T_m$ ) e transição vítrea ( $T_g$ ), da cristalinidade ( $X_c$ ), da permeabilidade à água e da resistência à tração (Bordes; Pollet; Avérous, 2009).



**Tabela 1.** Dados físicos do PHBV comercial\*.

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>
<b>Densidade</b>	1,25
<b>T<sub>m</sub> (°C) <sup>(a)</sup></b>	153
<b>T<sub>g</sub> (°C) <sup>(a)</sup></b>	5
<b>X<sub>c</sub> (%) <sup>(b)</sup></b>	51
<b>Módulo (MPa) (NFT 51-035)</b>	900
<b>Alongamento na ruptura (%) (NFT 51-035)</b>	15
<b>Biodegradação <sup>(c)</sup> (mineralização em %)</b>	100
<b>Permeabilidade à água WVTR a 25 °C (g m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>)</b>	21

**Fonte:** Adaptado de Avérous, 2004.

\* Monsanto (Biopol D400G) HV = 7%mol

<sup>(a)</sup> Mensurado por DSC

<sup>(b)</sup> Determinado em grânulos, antes do processamento.

<sup>(c)</sup> Após 60 dias em compostagem controlada de acordo com ASTM 5336.

Nesse contexto, o PHBV possui um alto potencial de aplicação em várias áreas como na área de alimentos, como embalagens biodegradáveis (Siracusa *et al.*, 2008), na área médica para liberação controlada de fármacos e proteínas (Veerabadran; Price; Lvov, 2007; Lvov; Aerov; Fakhrullin, 2014), e na agricultura com a liberação controlada de agroquímicos (Daitx *et al.*, 2019).

### **2.3. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS**

Os nanocompósitos poliméricos consistem em matrizes poliméricas carregadas com partículas que possuem uma ou mais dimensões na escala nanométrica, na faixa de 1 a 100 nm. Essas nanopartículas são capazes de alterar e melhorar propriedades da matriz, mesmo quando adicionadas em pequenas proporções (Paul; Robeson, 2008; Alexandre; Dubois, 2000; Kumar *et al.*, 2009; Lemes, 2010).

O interesse nos nanocompósitos poliméricos surgiu inicialmente com observações envolvendo argila esfoliada e estudos mais recentes com nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, grafite esfoliado (grafeno), metais nanocristalinos e uma série de cargas inorgânicas adicionais em nanoescala (Paul; Robeson, 2008). De tal modo, os nanocompósitos à base de polímeros são reconhecidos como materiais promissores

devido às possíveis e versáteis modificações do desempenho dos materiais (Carli *et al.*, 2015).

Quando as nanopartículas estão bem dispersas na matriz, mesmo em baixos teores, os nanocompósitos poliméricos exibem propriedades úteis como resistência mecânica, estabilidade térmica, barreira a gases, retardamento de chama e biodegradabilidade. Essa melhora nas propriedades da matriz permite a atuação dos nanocompósitos em vários segmentos, como por exemplo, atuando como reforço do composto, em propriedades de barreira, resistência à chama, propriedades eletro-ópticas, aplicações cosméticas e propriedades bactericidas (Carli *et al.*, 2015; Paul; Robeson, 2008).

Alguns parâmetros que irão afetar a estrutura e as propriedades finais dos nanocompósitos poliméricos são: o tipo e teor de nanopartículas, a afinidade entre o polímero e as nanopartículas, o tipo de processamento utilizado e o grau de dispersão das nanopartículas na matriz polimérica (Paul; Robeson, 2008). Em relação ao tipo de nanopartículas, o resultado da incorporação de cada tipo vai depender da sua área superficial, determinada por sua razão de aspecto – razão entre o comprimento e a espessura – e suas características químicas, como tipo e quantidade de grupos funcionais que podem interagir com o polímero (Kumar *et al.*, 2009).

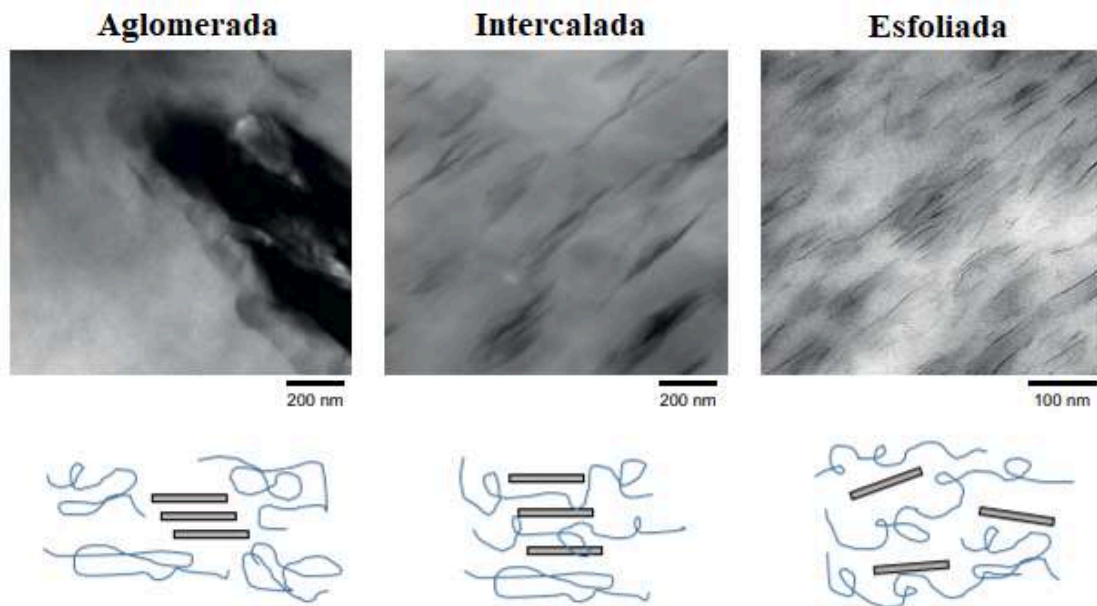
A compatibilidade química entre a nanopartícula e o polímero têm um papel decisivo nas propriedades finais dos nanocompósitos e na sua morfologia. A incorporação de nanopartículas em uma matriz polimérica, em nível molecular, resulta em novas interações interfaciais entre os componentes do material, que dão origem às mudanças na conformação da cadeia polimérica, na cristalização e nas suas propriedades finais (Homminga *et al.*, 2005; Thompson *et al.*, 2011).

Em referência ao processamento utilizado, os principais métodos para produzir nanocompósitos poliméricos são: polimerização *in situ*, intercalação em solução e processamento no estado fundido. Dentre os métodos citados, a preparação de nanocompósitos pelo método de intercalação no estado fundido apresenta diversas vantagens em relação aos demais, sendo o método ambientalmente mais correto, uma vez que não utiliza solventes orgânicos, e é compatível com os processos industriais normalmente empregados para os polímeros (Pavlidou; Papaspyrides, 2008; Paul; Robeson, 2008).

Por fim, outro parâmetro citado como determinante na estrutura e nas propriedades finais dos nanocompósitos poliméricos é o grau de dispersão das nanopartículas. Nesse caso podem ser obtidos três tipos de morfologia: aglomerada

(imiscível, convencional ou microcompósito), intercalada, e esfoliada (miscível ou delaminada) (Paul; Robeson, 2008; Sinha Ray; Okamoto, 2003). Essas morfologias estão esquematicamente ilustradas na Figura 4, juntamente com imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) (Paul; Robeson, 2008).

**Figura 4.** Ilustração dos diferentes estados de dispersão das nanopartículas com correspondentes resultados de TEM.



**Fonte:** Adaptado de Paul; Robeson, 2008.

Estruturas aglomeradas são originadas devido às fracas interações entre as nanopartículas e a matriz polimérica, resultando em materiais com baixas propriedades mecânicas. Estruturas intercaladas são constituídas de múltiplas camadas de silicatos bem ordenadas, intercaladas pelas cadeias poliméricas e com uma distância de repetição entre as mesmas. Já as estruturas esfoliadas ou delaminadas são obtidas quando as camadas de argila estão separadas individualmente na matriz polimérica. Estas duas últimas configurações são de maior interesse, porque elevam as interações entre polímero e argila fazendo com que toda a área superficial das camadas de argila fique disponível para o polímero, o que leva a uma significativa mudança nas propriedades físicas e mecânicas do nanocompósito formado (Pavlidou; Paspapirides, 2008).

### 2.3.1. Nanopartículas

Dentre a variedade de nanocompósitos que podem ser obtidos, os mais estudados são os nanocompósitos com nanopartículas de argilas e silicatos em camadas, provavelmente devido a sua disponibilidade e também porque sua química de intercalação já vem sendo estudada por um longo tempo (Alexandre; Dubois, 2000).

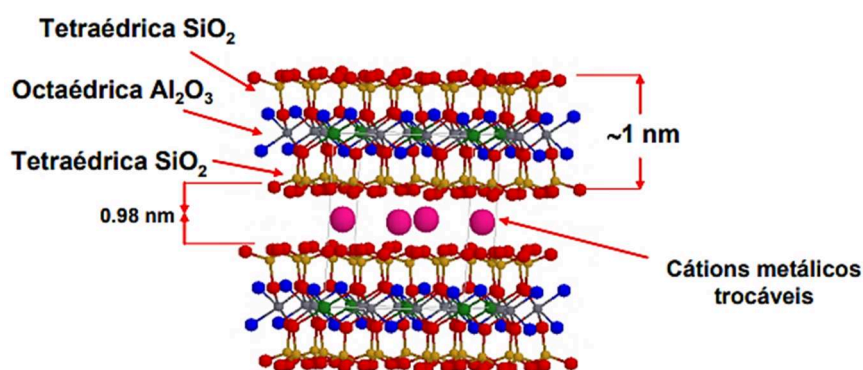
Numerosos estudos mostraram que a incorporação de pequenas quantidades desses argilominerais (1-5% em massa), com certo grau de esfoliação, tem uma grande influência sobre as propriedades finais do material, tais como resistência mecânica, rigidez, estabilidade térmica, condutividade e propriedade de barreira à permeação de gases (Sinha Ray; Bousmina, 2005; Sinha Ray; Okamoto, 2003).

As argilas mais comumente utilizadas no campo dos nanocompósitos pertencem à família dos silicatos lamelares 2:1, também chamados de filossilicatos 2:1. Dentre o grupo dos silicatos a argila mais utilizada é a montmorilonita composta por  $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ , sendo M o cátion monovalente e x o grau de substituição isomórfica, que pode variar entre 0,5 e 1,3. Sua estrutura consiste em camadas formadas por dois átomos de silício coordenados por tetraedros ligados a uma folha octaédrica compartilhada por bordas de hidróxido de alumínio ou magnésio e, geralmente, com íons de sódio ou cálcio na galeria (Figura 5). Cada folha tem cerca de 1 nm de espessura e o seu comprimento varia de dezenas de nanômetros a mais do que um micrômetro, dependendo do silicato em camadas (Bordes; Pollet; Avérous, 2009; Brandolt, 2015).

Por apresentar um caráter hidrofílico, as argilas são incompatíveis com polímeros apolares (caráter hidrofóbico) e quando misturados geram aglomerados de argila (separação de fase) uma vez que em seu estado natural, a argila existe como pilhas de muitas lamelas (Santos, 2007; Paul; Robeson, 2008).

As principais razões que levaram ao uso da Mt na obtenção de nanocompósitos são: sua origem natural, elevada razão de aspecto (10-1000), grande poder de inchamento, capacidade de troca catiônica (60 a 170 meq/100g), plasticidade, boa resistência mecânica (módulo de Young: 178 GPa) e boa capacidade de delaminação (separação das camadas de argila) (Kim; White, 2006).

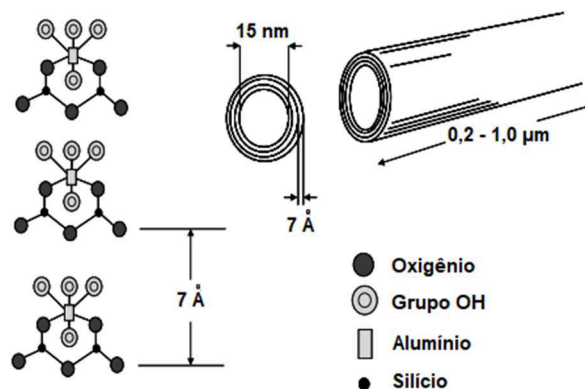
Figura 5. Estrutura da montmorilonita.



Fonte: Santos, 2007.

Outra argila que desperta interesse é a haloisita (Hal), um aluminossilicato de duas camadas que possui uma estrutura tubular predominantemente oca na faixa submicrométrica e é quimicamente semelhante ao caulim (Figura 6). Sua estrutura consiste em  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , sendo  $n = 2$  para a forma hidratada (espaçamento basal  $d_{001} = 10 \text{ \AA}$ ) e  $n = 0$  para a forma desidratada (espaçamento basal  $d_{001} = 7 \text{ \AA}$ ) (Brandolt, 2015). Camadas vizinhas de alumina e sílica e suas águas de hidratação criam um distúrbio de empacotamento que faz com que as camadas se curvem em tubos.

Figura 6. Representação esquemática dos nanotubos de haloisita.



Fonte: Adaptado de Veerabadrán; Price; Lvov, 2007.

A haloisita desidratada consiste em 15-20 camadas de argila enroladas em paredes tubulares com um espaçamento de camada de  $0,7 \text{ nm}$ . O tamanho dos tubos de haloisita varia entre  $0,5$  a  $5$  micrômetros de comprimento e  $15$  a  $100 \text{ nm}$  no diâmetro interno (Veerabadrán; Price; Lvov, 2007.) A superfície externa dos tubos de haloisita é formada

por grupos siloxanos enquanto que a parte interna é formada por grupos aluminol (Lvov; Aerov; Fakhrullin, 2014).

### 2.3.2. *Nanocompósitos poliméricos à base de PHBV*

Os nanocompósitos poliméricos despertam muito interesse pois com a incorporação de nanopartículas as propriedades do polímero são melhoradas devido à ação combinada entre os componentes (Bordes et al., 2009). Dessa forma, os nanocompósitos à base de PHBV tornam-se uma opção para a melhoria das propriedades desse polímero, adequando-as para a aplicação desejada. Assim, muitos trabalhos são desenvolvidos a partir da matriz de PHBV com a incorporação de diferentes tipos de nanopartículas e aditivos.

Ashori *et al.* (2019) analisou nanocompósitos de PHBV contendo nanocristais de celulose (CNC) e nanopartículas de óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) como reforços. Para este propósito, foram adicionados CNC e  $Al_2O_3$  com uma razão de 0, 1, 3 e 5% em massa ao PHBV, e uma combinação destes dois com a proporção de 3:3 e 5:5 foi adicionada a matriz de PHBV, separadamente. Finalmente, os vários filmes nanocompósitos foram preparados pelo método de evaporação de solvente. Após a adição de nanopartículas, a resistência à tração e a estabilidade térmica dos filmes PHBV/CNC aumentaram e o alongamento diminuiu. Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram que grandes quantidades de nanopartículas (3% em massa) estão fortemente aglomeradas na matriz de PHBV. Isto levou a uma diminuição das propriedades mecânicas nos nanocompósitos com teores superiores a 3% das nanopartículas. Foi comprovado que a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) aumentou ligeiramente com a incorporação de nanopartículas ao PHBV. A entalpia de fusão aumentou de  $33,8 \text{ J g}^{-1}$  para o filme puro de PHBV para  $48,1$ ,  $50$  e  $45,8 \text{ J g}^{-1}$  para filmes de PHBV contendo 1, 3 e 5% em peso de CNC, respectivamente. Esses valores revelam que a incorporação das nanopartículas aumentou o grau de cristalinidade do PHBV. A melhoria das propriedades físicas e mecânicas dos compósitos confirmou que o CNC tem um efeito melhor do que as nanopartículas de  $Al_2O_3$  como um reforço.

Kennouche *et al.* (2016) avaliou blendas de PHBV e poli(butileno succinato) (PBS) em diferentes razões em massa (80/20, 50/50 e 20/80) e nanocompósitos contendo Hal que foram preparadas no estado fundido. Estudou-se o efeito do compatibilizante PHBV enxertado com anidrido maleico (PHBV-g-MA) e Hal na microestrutura nodular

e propriedades térmicas de nanocompósitos de PHBV/PBS/Hal. A morfologia mostrou uma melhor dispersão dos nódulos PBS nas misturas imiscíveis PHBV/PBS 80/20, devido à difusão e ao efeito emulsificante das cadeias de PHBV-g-MA na interface PHBV/PBS. Observou-se uma localização preferencial das nanopartículas de Hal nos nódulos PBS, devido à sua melhor molhabilidade com a fase PBS. A combinação de Hal e compatibilizante levou a um efeito emulsificante reduzido, atribuído à formação de agregados PHBV-g-MA/Hal que limitam a difusão das cadeias PHBV-g-MA na interface. Análises térmicas também mostraram uma melhor estabilidade térmica e reação ao fogo do PHBV nas blendas PHBV/PBS, em comparação com o PHBV puro. A incorporação de Hal nas misturas diminuiu sua estabilidade térmica, mas melhorou significativamente sua reação ao fogo, enquanto a combinação de PHBV-g-MA e Hal equilibrou a influência de cada componente.

Os nanocompósitos de PHB e PHBV mais apresentados na literatura utilizam silicatos lamelares como nanopartícula (Carli, 2012). Carli, Crespo e Mauler (2011) avaliaram o efeito da adição de dois tipos de nanopartículas, Mt e Hal, sobre a morfologia, propriedades térmicas e mecânicas do PHBV. Os resultados demonstraram que a natureza e a quantidade de argila influenciaram marcadamente as propriedades dos nanocompósitos de PHBV. Os estudos morfológicos revelaram que a dispersão das nanopartículas levou a diferentes estruturas dependendo do tipo de argila e teor. A incorporação de pequenas quantidades de nanopartículas levou a grandes agregados de argila. Para maiores teores de argila, o aumento da viscosidade favoreceu a dispersão de argila dentro da matriz de PHBV, resultando em uma dispersão efetivamente nanométrica para nanocompósitos com 3 e 5% em massa de nanopartículas. Os resultados térmicos e mecânicos destacaram o grande potencial da Hal em comparação com a Mt. Para 3% em massa, a esfoliação de Mt e a boa dispersão dos nanotubos de Hal levaram a um aumento na estabilidade térmica. A incorporação de Mt na matriz de PHBV resultou em uma redução significativa na tensão e maior fragilidade dos nanocompósitos. Por outro lado, os nanocompósitos PHBV/Hal apresentaram uma maior tensão na ruptura e resistência ao impacto, mantendo uma alta rigidez. Dessa forma, os resultados obtidos indicaram que as nanopartículas de Hal são um material potencialmente interessante para o aumento das propriedades do polímero biodegradável devido à sua aparente boa interação com a matriz PHBV sem a necessidade de modificadores orgânicos.

Slongo *et al.* (2018) avaliaram o efeito de diferentes plastificantes na morfologia, cristalização e propriedades mecânicas de nanocompósitos de PHBV/Mt modificada com

metil-bis-2-hidroxietilamônio (Cloisite 30B) (OMt). Foram utilizados três plastificantes diferentes: dioctilftalato (DOP), óleo de soja epoxidado (ESO) e trietilcitrato (TEC). Os nanocompósitos foram obtidos por processamento em um misturador interno utilizando 3% em massa de OMt e uma concentração de 10% em massa de plastificantes. O efeito da combinação de argila organofílica/plastificante nas temperaturas de cristalização e fusão, bem como na extensão da cristalização, foi mais pronunciado que os sistemas binários contendo apenas um destes aditivos. Quando misturados, os aditivos resultaram em uma redução nas temperaturas características e um aumento na cristalinidade (Xc). O efeito sinérgico do plastificante e da argila também ficou evidente na análise mecânica dos compostos. Dentre os plastificantes utilizados, o TEC se mostrou favorável e os nanocompósitos PHBV/TEC demonstraram seu potencial para uso como embalagens descartáveis.

Brandolt *et al.* (2019), por sua vez, avaliaram o efeito do plastificante TEC combinado com duas argilas diferentes (bentonita não modificada (Bent) e Hal) na morfologia, comportamento de cristalização e propriedades mecânicas do PHBV. As composições foram preparadas com 3% em massa de argila e 10% em massa de TEC processados no estado fundido. Este estudo identificou um efeito sinérgico entre as argilas e plastificante, o que melhorou significativamente o desempenho mecânico do PHBV. As argilas aumentaram a compatibilidade de PHBV e TEC, enquanto o TEC promoveu a distribuição das partículas de argila e a redução no tamanho dos aglomerados, o que facilitou a dispersão dentro da matriz polimérica. Além disso, a combinação de aditivos resultou em uma janela de processamento aumentada de PHBV, evitando assim a degradação térmica e permitindo que o processamento ocorra a uma temperatura mais baixa. As mudanças nas características de cristalização e a melhoria nas propriedades mecânicas do PHBV estiveram diretamente relacionadas à morfologia das argilas e dos nanocompósitos, além das interações entre as fases. Estes resultados mostram a adição de um plastificante em nanocompósitos poliméricos como uma alternativa para o uso deste polímero em diversas aplicações industriais.

## **2.4. PLASTIFICANTES**

Os plastificantes fazem parte de uma importante classe de compostos não voláteis, de baixa massa molar, sendo muito utilizados como aditivos na indústria de polímeros (Sejidov; Mansoori; Goodarzi, 2005). De acordo com Vieira *et al.* (2011), o conselho da



IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) definiu um plastificante como "uma substância ou material incorporado em um material (geralmente um plástico ou elastômero) para aumentar sua flexibilidade, trabalhabilidade ou distensibilidade".

Contudo, em muitos casos a aplicação final do polímero pode ficar restrita de acordo com a interação do plastificante com o meio. A lixiviação, migração, evaporação e degradação de plastificantes em matrizes poliméricas, além de afetar as propriedades do polímero, dependendo da composição química do plastificante, podem trazer diversos riscos à saúde e impactos ambientais (Rahman; Brazel, 2004; Viecelli *et al.*, 2011).

Devido a esses fatores, atualmente há um crescente interesse no uso de plastificantes de fontes naturais, que são caracterizados pela baixa toxicidade, baixa migração e boa compatibilidade com polímeros, resinas e elastômeros. Neste grupo pode-se incluir epoxidados de óleos vegetais, triglicerídeos de óleo de soja, óleo de linhaça, girassol e rícino, ésteres de ácidos graxos, entre outros (Silva *et al.*, 2011).

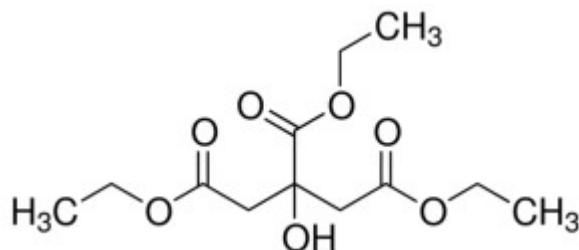
A utilização de plastificantes em polímeros biodegradáveis pode melhorar as condições de processamento, a flexibilidade e o manuseio do polímero, além de manter a integridade, evitando o aparecimento de poros e trincas (Vieira *et al.*, 2011; Bordes; Pollet; Avérous, 2009). No entanto, estes plastificantes não devem interferir na biodegradação do material, nem causar danos ambientais (Corrêa, 2010).

Para que ocorra a melhora das propriedades dos polímeros, é necessário que o plastificante interaja com as cadeias poliméricas que se distribuem uniformemente dentro do polímero, criando assim volume livre adicional. Dessa forma, a eficiência de um plastificante depende da sua estrutura química, massa molar e concentração. Logo, quanto maior a compatibilidade ou solubilidade do plastificante com o polímero mais eficaz será a plastificação (Choi; Park, 2004).

#### 2.4.1. *Trietilcitrato – TEC*

Dentre os plastificantes derivados de compostos naturais destaca-se o plastificante TEC, que é um éster de ácido cítrico cuja estrutura química está representada na Figura 7 (Park *et al.*, 2004). Por serem considerados atóxicos, os plastificantes da família dos citratos têm sido utilizados em diferentes polímeros, principalmente os biodegradáveis, em substituição aos ésteres de ftalatos (Labrecque *et al.*, 1997; Erceg; Kovačić; Klarić, 2005).

Figura 7. Estrutura química do TEC.



Fonte: Sigma-Aldrich, 2019.

Os ésteres de ácido cítrico foram aprovados para uso em diversas aplicações, tais como aplicações médicas, formulações cosméticas para cuidados pessoais e embalagens que entram em contato com alimentos (Park *et al.*, 2004). Devido a suas características, o TEC tem sido avaliado para substituir os plastificantes convencionais, principalmente quando a matriz polimérica é biodegradável. Este plastificante tem apresentado boa compatibilidade com a matriz polimérica de PHBV, promovendo maior flexibilidade ao material (Slongo *et al.*, 2018; Brandolt *et al.*, 2019).

## 2.5. DEGRADAÇÃO DOS POLÍMEROS

Existem várias formas de abordar a degradação de polímeros, porém, qualquer que seja a forma de degradação ou o tipo de classificação, a primeira etapa da degradação dos polímeros sempre está relacionada ao rompimento de uma ligação química covalente, seja na cadeia principal ou na cadeia lateral. Este rompimento vai gerar espécies reativas que serão responsáveis pela propagação do processo. A ocorrência do rompimento da ligação covalente pode acontecer, por exemplo, por meio do calor, luz, radiação de alta energia, tensão mecânica, ataque químico ou biológico (De Paoli, 2009).

Os polímeros são expostos, na maioria dos casos, a diferentes tipos de iniciação de degradação simultaneamente. Dessa maneira, as formas e a intensidade da interação entre os agentes degradantes e o material determinam o mecanismo de deterioração deste (Rosa; Pantano Filho, 2003; De Paoli, 2009). A seguir serão abordados três tipos de degradação de polímeros: degradação térmica, biodegradação e degradação hidrolítica.

Os polímeros orgânicos possuem maior sensibilidade térmica comparado a materiais inorgânicos. Estas ligações poderão ser quebradas se uma energia igual ou superior da ligação química for fornecida ao polímero na forma de aquecimento em um período de tempo curto ou longo. Dessa forma, polímeros que possuem ligação com maior

energia envolvida tendem a ser mais estáveis termicamente. Outro fator que possui influência na degradação térmica é o grau de cristalinidade do polímero. Polímeros com baixo grau de cristalinidade tendem a ter um maior grau de enovelamento com o aumento da massa molar ou com o aumento do número de ramificações na cadeia. Logo, o maior enovelamento levará a uma maior restrição aos movimentos macromoleculares e uma menor dissipação da energia térmica, com maior probabilidade de quebra de ligações químicas (De Paoli, 2009). Acredita-se que a degradação térmica do PHBV ocorre quase exclusivamente através de um mecanismo de cisão de cadeia aleatória envolvendo um estado de transição de anel de seis membros (Liu et al., 2009).

Na biodegradação algumas características dos polímeros possuem influência no processo, tais como: a massa molar, temperatura de fusão, presença de ligações hidrolisáveis e/ou oxidáveis nas cadeias, natureza dos substituintes, morfologia, estereoconfiguração, balanço entre as interações hidrofílicas e hidrofóbicas, área superficial, flexibilidade conformacional, grau de cristalinidade e acessibilidade das enzimas (Palmisano; Pettigrew, 1992; Huang; Edelman, 1995). Além disso, os fatores do meio como umidade, temperatura, pH, salinidade, a presença ou ausência de oxigênio, e a oferta de diferentes nutrientes também possuem influência significativa nesse processo. Isso se dá pois as condições do ambiente interferem na população microbiana e na atividade dos diferentes microrganismos (Neves; Pires, 2011). Lucas *et al.* (2008) citaram as várias etapas que fazem parte do processo de biodegradação, sendo elas:

- Biodeterioração: a ação combinada de comunidades microbianas, outros organismos decompositores e/ou fatores abióticos, que fragmentam os materiais biodegradáveis em pequenas frações;
- Despolimerização: os microrganismos liberam agentes catalíticos (isto é, enzimas e radicais livres) capazes de clivar moléculas poliméricas reduzindo progressivamente sua massa molar. Esse processo gera oligômeros, dímeros e monômeros;
- Algumas moléculas são reconhecidas por receptores de células microbianas e podem atravessar a membrana plasmática. As outras moléculas permanecem no meio extracelular e podem ser objeto de diferentes modificações;
- Assimilação: no citoplasma, as moléculas transportadas integram o metabolismo microbiano para produzir energia, nova biomassa, vesículas de armazenamento e numerosos metabólitos primários e secundários;

- Mineralização: concomitantemente, alguns metabólitos simples e complexos podem ser excretados e atingir o meio extracelular (por exemplo, ácidos orgânicos, aldeídos, terpenos, antibióticos, etc.). Moléculas simples como CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O e sais diferentes de metabólitos intracelulares que são completamente oxidados são liberados no ambiente.

Já a degradação hidrolítica acontece através da hidrólise, que pode ser definida como a quebra das ligações pela difusão gradual da água na matriz polimérica (Williams; Zhong, 1994; Azevedo; Reis, 2005). Um dos fatores que possui influência na taxa de degradação é a natureza hidrofílica e hidrofóbica dos materiais poliméricos. Segundo Williams e Zhong (1994) a suscetibilidade à hidrólise segue essa ordem: (1) hidrofílico com ligações hidrolisáveis, (2) hidrofóbico com ligações hidrolisáveis, (3) hidrofílico sem ligações hidrolisáveis, e (4) hidrofóbico sem ligações hidrolisáveis. Nesse contexto, todos os polímeros biodegradáveis contêm ligações hidrolisáveis, como glicosídeos, ésteres, ortoésteres, anidridos, carbonatos, amidas, uretanos, ureias, etc. (Ratner *et al.*, 2004; Göpferich, 1996; Williams; Zhong, 1994). Já os polímeros com fortes ligações covalentes no esqueleto (como C-C) e sem grupos hidrolisáveis demandam tempos mais longos para degradar (Ratner *et al.*, 2004; Hasirci *et al.*, 2001).

O início do processo de degradação hidrolítica se dá quando a água se difunde na matriz polimérica, o que leva a pequenas alterações na massa e nas propriedades mecânicas, como resistência à tração, com aumento da rugosidade na superfície. Posteriormente, acontece a quebra das ligações poliméricas facilmente hidrolisáveis, formando oligômeros e monômeros, com redução da massa molar e da porosidade (Azevedo; Reis, 2005).

### 2.5.1. Degradação do PHBV

O PHBV é um dos polímeros biodegradáveis mais estudados atualmente e, conseqüentemente, sua degradação em diferentes meios também. Igguí *et al.* (2015) avaliaram o efeito da Mt modificada por cloreto de alquil-bis (2-hidroxi-etil) metilamônio (OMt) na biodegradabilidade de nanocompósitos de PHBV com diferentes percentuais de nanopartículas em meio aquoso (20 °C por 28 dias) e sob condições de compostagem em escala laboratorial (58 °C por 70 dias). Os ensaios em ambos os meios indicaram que a taxa de biodegradação dos nanocompósitos de PHBV foi menor do que a do PHBV puro, o que aponta um efeito de barreira da OMt. Outro ponto avaliado no trabalho foi o

grau de cristalinidade que não apresentou alterações nas amostras, o que sugere que as fases amorfa e cristalina foram degradadas na mesma velocidade. Dessa forma, concluiu-se através das análises que a biodegradação de filmes de PHBV e nanocompósitos ocorreu por processos hidrolíticos e enzimáticos combinados, tanto na superfície quanto no volume do material.

Gonçalves (2009) estudou a biodegradação dos filmes de PHBV, PCL, PP e das blendas de PCL/PHBV (4:1) e PP/PHBV (4:1) em solo coletado de jardim, com suas propriedades avaliadas. Os processos de biodegradação observados nos diferentes filmes poliméricos ocorreram via erosão superficial. O filme de PHBV foi o mais suscetível ao ataque microbiano, sendo completamente decomposto em 30 dias. Com relação às análises de perda de massa, o outro filme mais biodegradado em solo foi a blenda de PCL/PHBV (4:1), seguido dos filmes de PCL. Já os filmes da blenda de PP/PHBV (4:1) e PP sofreram pequenas mudanças em relação à perda de massa. O grau de cristalinidade de PHBV permaneceu inalterado, pois a biodegradação ocorreu simultaneamente nas fases amorfa e cristalina. Para os filmes de PCL a biodegradação ocorreu tanto na fase amorfa como na interface do polímero. Os filmes de PP, após a biodegradação, apresentaram uma cristalização secundária, que ocorre durante a degradação, causada pela aproximação de cadeias de diferentes domínios. A biodegradação das blendas de PCL/PHBV (4:1) e PP/PHBV (4:1) ocorreu na interfase dos dois componentes da blenda, indicando que a imiscibilidade/morfologia são fatores que influenciam significativamente no processo de degradação.

Renard *et al.* (2004) avaliaram a degradação hidrolítica de PHA e misturas com aditivos de baixa e alta massa molar. Os resultados mostram que a presença de um segundo componente, seja qual for sua natureza química, é suficiente para perturbar o comportamento de cristalização do PHBV altamente cristalino e aumentar a degradação hidrolítica. Em contraste, a degradação de PHO não foi afetada pela mistura com o PLA ou PEG. A degradação de PHO é um processo muito lento, requerendo vários meses de incubação. No entanto, a introdução de grupos carboxílicos polares nas cadeias laterais levou a um aumento na taxa de degradação. Neste caso, os grupos carboxílicos promoveram a penetração de água no polímero.

Muhamad, Lee e Azemi (2006) estudaram a degradação hidrolítica da mistura de PHB, PHBV e PHBV/triacetato de celulose sob diferentes pH a 37 °C. O PHBV mostrou uma tendência semelhante de degradação ao PHB, mas a taxas mais elevadas em meio alcalino. A presença de triacetato de celulose na mistura aumentou a absorção de água e

a permeabilidade, o que favoreceu a degradação hidrolítica, especialmente em meio de pH mais baixo. Na hidrólise do PHB e suas misturas, a taxa de degradação global foi aumentada com valores de pH mais altos. A mistura PHBV/triacetato de celulose apresentou os menores valores de cristalinidade e o PHB o mais alto. Para o PHBV/triacetato de celulose no meio de pH mais alto a cristalinidade não pareceu ser um fator preponderante na sua degradação. Já no caso do PHBV, uma possível causa da sua degradação ser ligeiramente mais rápida do que do PHB foi sua menor cristalinidade. Isso pode ter ocorrido pois as maiores regiões amorfas aumentaram a permeação de moléculas de água e a subsequente hidrólise de ligações éster. Por conseguinte, este estudo indicou que a degradação do polímero na água ocorreu provavelmente por hidrólise superficial, sendo que a taxa de degradação foi lenta em meio hidrolítico ácido, mas aumentou quando o pH do meio foi aumentado de pH 7,4 para pH 13.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. MATERIAIS

Na preparação dos nanocompósitos, foram utilizados os seguintes materiais:

- PHBV fornecido por Ningbo Tianan Biologic Material Co. Ltda. (ENMAT Y 1000), na forma de pó, sem adição de nucleantes e agentes estabilizantes, com densidade de  $1,25 \text{ g cm}^{-3}$ , massa molar viscosimétrica média de  $450000 \text{ g mol}^{-1}$  e um teor molar de valerato (HV) de 3,4% (Brandolt *et al.*, 2019);
- TEC fornecido por Sigma-Aldrich, de pureza  $\geq 99\%$ , com massa molar  $276,28 \text{ g mol}^{-1}$ ;
- Hal não modificada, fornecida por Sigma-Aldrich, com densidade de  $2,53 \text{ g cm}^{-3}$ ;
- Argila bentonita (Argel T), composta predominantemente por Mt sódica não modificada, densidade de  $2,60 \text{ g cm}^{-3}$ , fornecida por Bentonit União Nordeste Ind. e Com. Ltda.

#### 3.2. PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Seis composições foram preparadas e analisadas neste trabalho, com diferentes combinações: PHBV puro, PHBV/TEC, PHBV/Hal, PHBV/TEC/Hal, PHBV/Mt, e PHBV/TEC/Mt, onde o percentual em massa para o TEC foi de 10% e para as nanopartículas Hal e Mt de 3%. As amostras foram previamente secas em estufa com circulação de ar forçada da marca WEA a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h e processadas no estado fundido utilizando um misturador interno Roller – Rotors R600, equipado com um sistema de controle Rheomix 6002C, a 100 rpm por 5 min e temperatura de  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  para o PHBV puro e nanocompósitos, e  $165 \text{ }^\circ\text{C}$  para as amostras contendo plastificante. O processamento visou a utilização das menores temperaturas possíveis para fundir as composições de PHBV de modo a evitar sua degradação. Posteriormente, as amostras foram moídas em um moinho de facas SOLAB SL-32 e moldadas por compressão em uma prensa hidráulica com aquecimento, modelo SOLAB SL-11, utilizando uma pressão de 1 tonelada a  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  por 3,5 min.

### 3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

As composições preparadas foram caracterizadas quanto à degradação termomecânica, morfologia, permeabilidade ao oxigênio e exsudação.

#### 3.3.1. Degradação Termomecânica

Para o estudo da degradação termomecânica das amostras durante o processamento no misturador interno, foram analisadas as curvas de torque *versus* tempo, além do cálculo da energia mecânica associada ao processo. A energia mecânica,  $E_m$  (kJ kg<sup>-1</sup>), foi calculada usando a Eq. 1 (Bordes *et al.*, 2009):

$$E_m = \left(\frac{N}{M}\right) \cdot S \quad (1)$$

Onde N é a velocidade de rotação (rad s<sup>-1</sup>), M a massa da amostra (kg) introduzida na câmara de mistura e S a área definida pela curva de torque (N m) *versus* tempo (s).

#### 3.3.2. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A morfologia dos nanocompósitos foi analisada por TEM utilizando um microscópio Jeol JEM-1200 Ex II, operando em uma tensão de 80 kV. As análises foram realizadas no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Para as análises, foram cortados filmes ultrafinos, com 70 nm de espessura, em condições criogênicas a -80 °C, utilizando um ultramicrótomo Leica Ultracut UCT. O filme cortado foi armazenado em uma grade de cobre de 300 mesh e posteriormente analisado.

#### 3.3.3. Permeabilidade ao oxigênio

As análises de permeabilidade ao oxigênio foram realizadas em um equipamento L100-5000: *Nanometric gas permeability tester*, conforme a norma ASTM F1927-07, disponível no Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul (UCS). As medidas foram realizadas à temperatura de 23 °C, com um fluxo de oxigênio de 100 cm<sup>3</sup>



min<sup>-1</sup>. Os ensaios permitiram determinar a taxa de permeabilidade ao oxigênio, que corresponde ao volume de oxigênio que passa pela espessura da amostra, por unidade de área e tempo. O coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (P'O<sub>2</sub>) é calculado através da Eq. 2:

$$P'O_2 = PO_2 \cdot l \quad (2)$$

Sendo PO<sub>2</sub> a permeância ao oxigênio (cm<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) e *l* a espessura média da amostra (mm). O ensaio foi encerrado automaticamente após a estabilização da permeação do gás.

#### 3.3.4. Exsudação

O ensaio de exsudação determina a perda de plastificante pela amostra em um determinado tempo, sob certas condições ambientais. Para estes testes, cinco corpos de prova de cada composição, medindo 1cm x 1cm, foram envolvidos em papel filtro. Foram realizados dois ensaios: no primeiro, os corpos de prova foram mantidos em uma sala climatizada à temperatura de 25 °C, onde foram pesados em dias alternados por 30 d, sendo o papel filtro trocado a cada semana; no segundo ensaio, os corpos de prova foram mantidos em estufa à temperatura de 40 °C por dois dias, sendo realizada apenas uma medida de massa no início e no final do ensaio (da Silva *et al.*, 2011).

### 3.4. ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO

A fim de avaliar a influência dos aditivos na biodegradação do PHBV, os corpos de prova produzidos foram dispostos em solo simulado, conforme a norma ASTM G160-03. O solo simulado foi preparado segundo a norma utilizando partes iguais de solo fértil com baixo teor de argila, areia de praia seca e peneirada e esterco de cavalo seco ao sol por dois dias. Após a mistura dos componentes, o solo foi armazenado, coberto e envelhecido por três meses. Ao final dos três meses de envelhecimento, verificou-se a viabilidade do solo através de um tecido de algodão cru, em que após 5 dias em contato com o solo apresentou uma perda de, no mínimo, 50% da resistência à tração. Logo, o solo foi considerado próprio para uso e foram iniciados os testes de degradação. Foram utilizados corpos de prova de dimensões: 1 cm x 1 cm. A análise foi feita em um período total de 90 dias sob uma temperatura de 25 °C, com amostragens quinzenais. Estas

amostras foram posteriormente analisadas quanto a perda de massa, microscopia óptica, massa molar e grau de cristalinidade.

#### 3.4.1. Microscopia óptica (OM)

A superfície das amostras antes e após o ensaio de biodegradação no solo foi analisada por microscopia óptica de luz transmitida em um equipamento Zeiss AxioLab.A1.

#### 3.4.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As características de cristalização foram avaliadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) em um equipamento TA Instruments DSC Q-20 disponível no Instituto de Química da UFRGS. As amostras foram analisadas de 25 a 200 °C a uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de nitrogênio. As medidas foram realizadas no primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento. O grau de cristalinidade das amostras ( $X_c$ ) foi determinado através da Eq. 3:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{w \cdot \Delta H_m^0} \cdot 100 \quad (3)$$

Onde  $\Delta H_m$  é a entalpia de fusão da amostra (J g<sup>-1</sup>),  $w$  é a fração em massa de PHBV na amostra,  $\Delta H_m^0$  é a entalpia de fusão do polímero puro com 100% de cristalinidade (para PHBV,  $\Delta H_m^0 = 146$  J g<sup>-1</sup>) (Gogolewski *et. al.*, 1993).

#### 3.4.3. Determinação da massa molar

Os valores de massa molar foram determinados através de medidas da viscosidade intrínseca para as amostras de PHBV puro no tempo 0 e após 30, 60 e 90 dias no solo, conforme ASTM D 2857-95. As análises foram realizadas em um viscosímetro capilar Cannon Fenske Schott 513 00, número 25. A viscosidade intrínseca foi determinada através da Eq. 4 (Solomon; Ciuta, 1962):

$$[\eta] = \frac{[2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)]^{0,5}}{c} \quad (4)$$

Onde  $\eta$  é a viscosidade intrínseca,  $\eta_{sp}$  é a viscosidade específica,  $\eta_r$  é a viscosidade relativa e C a concentração ( $0,001 \text{ g mL}^{-1}$ ). A massa molar viscosimétrica ( $M_v$ ) foi calculada através da Equação de Mark-Houwink (Eq. 5) (Solomon; Ciuta, 1962):

$$[\eta] = K.M^a \quad (5)$$

Onde  $K = 1,18 \times 10^{-2} (\text{mL g}^{-1})(\text{mol g}^{-1})^{-1}$  e  $a = 0,78$  são constantes para o PHBV a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  em clorofórmio (Akita *et al.*, 1976).

Determinou-se também a concentração de *overlap* ( $C^*$ ) a partir do valor de viscosidade intrínseca  $[\eta]$ , como mostra a Eq. 6:

$$C^* = \frac{1}{[\eta]} \quad (6)$$

Esse valor foi utilizado como base para verificar o regime de concentração do polímero em solução nas medidas de viscosidade. Em concentrações baixas ( $C \ll C^*$ ), considera-se que a solução está diluída. Com o aumento da concentração ( $C \approx C^*$ ), inicia a sobreposição das cadeias de polímero, sendo esta concentração chamada de concentração de *overlap* ( $C^*$ ), que é dependente da massa molar do polímero (Bellettini, 2007).

### 3.5. ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO HIDROLÍTICA

Para analisar a degradação hidrolítica das composições, cinco amostras com dimensões de  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$  foram colocadas em recipientes plásticos contendo água destilada por um período de 60 dias em uma temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , com amostragens avaliando a perda de massa nos tempos 0, 30 e 60 dias. A cada 15 dias, toda a água dos recipientes foi trocada. Posteriormente estas amostras foram analisadas quanto a sua morfologia e análise termogravimétrica.

#### 3.5.1. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A morfologia das misturas antes e após o ensaio de degradação hidrolítica foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (SEM) em um equipamento JEOL

JSM-6390LV, operando a 15 kV, disponível no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC.

### 3.5.2. *Análise termogravimétrica (TGA)*

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento Perkin Elmer TGA 8000. As amostras antes e após o ensaio de degradação hidrolítica foram aquecidas de 30 °C a 400 °C a uma taxa de 20 °C min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de argônio (20 mL min<sup>-1</sup>).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

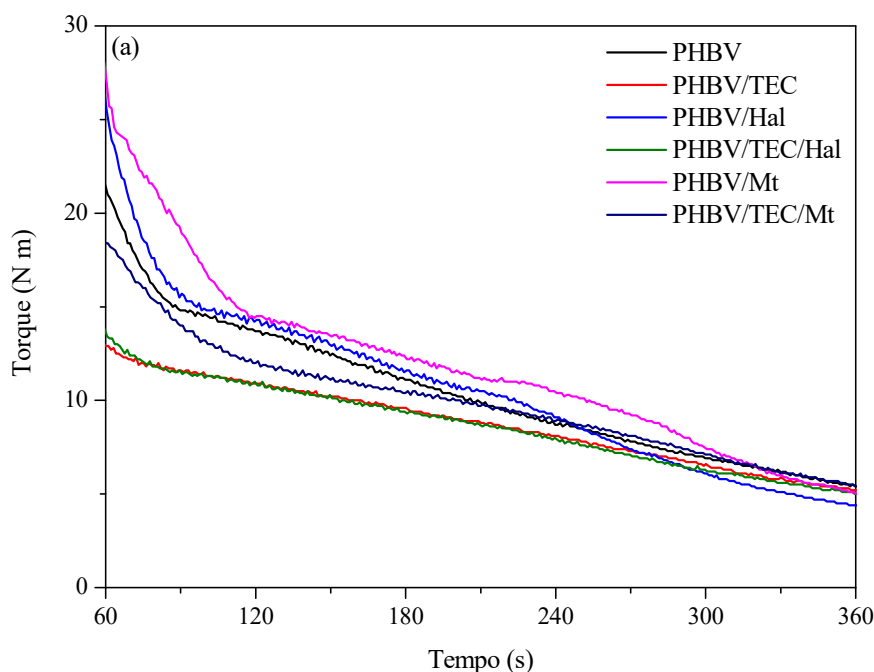
Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais deste trabalho. A discussão será dividida em três partes: inicialmente, será apresentada a caracterização dos nanocompósitos poliméricos. Posteriormente, será analisado o comportamento dos nanocompósitos no ensaio de biodegradação em solo. Por fim, os nanocompósitos poliméricos serão avaliados em relação aos resultados do ensaio de degradação hidrolítica.

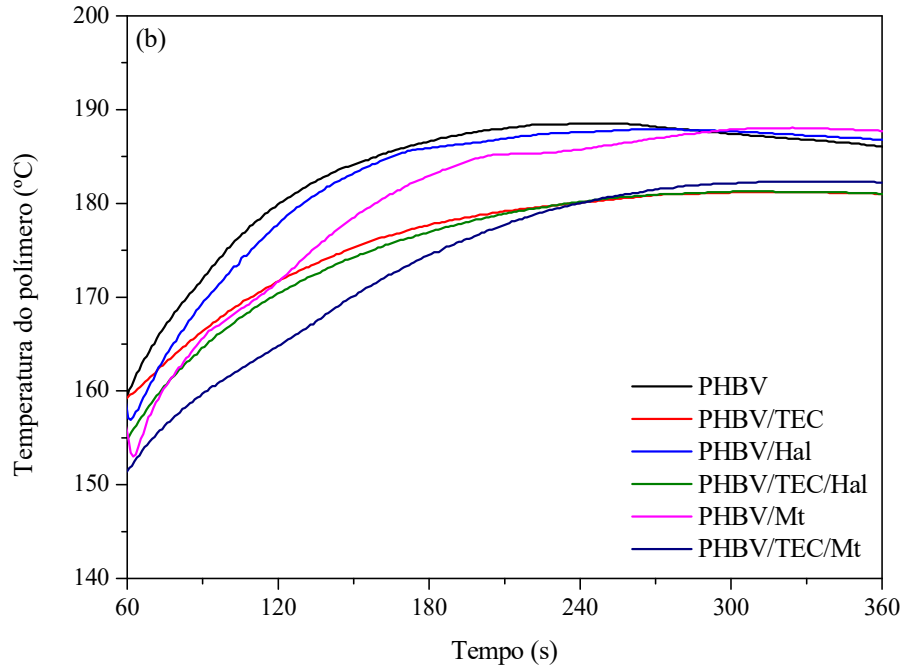
### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

#### 4.1.1. Processamento dos Nanocompósitos

O processamento das amostras foi realizado no estado fundido sendo possível ao final do processamento obter as curvas de torque *versus* tempo (Figura 8a) e temperatura do polímero fundido durante o processo *versus* tempo (Figura 8b). Através dessas curvas, foi possível avaliar se houve degradação termomecânica do polímero durante o processamento.

**Figura 8.** Comportamento das amostras processadas no estado fundido quanto (a) ao torque (b) a temperatura do polímero fundido.





**Fonte:** Elaborada pelo Autor.

Para facilitar a análise, foi realizado um cálculo para verificar a energia mecânica envolvida no processamento das amostras. Os valores calculados estão dispostos na Tabela 2.

**Tabela 2.** Valores obtidos da energia mecânica envolvida no processamento de cada amostra.

<b>Amostra</b>	<b><math>E_m</math> (kJ.kg<sup>-1</sup>)</b>
PHBV	802
PHBV/TEC	713
PHBV/Hal	803
PHBV/TEC/Hal	672
PHBV/Mt	907
PHBV/TEC/Mt	826

**Fonte:** Elaborada pelo Autor.

Ao comparar os valores de energia mecânica, foi observado que ao acrescentar plastificante na composição os valores diminuem, indicando que a energia mecânica envolvida no processamento é menor e o processamento do PHBV é facilitado. Isso ocorre pois o plastificante diminui as forças intermoleculares entre as cadeias de

polímero, o que aumenta a sua mobilidade e conseqüentemente diminui a energia necessária para fundir o polímero (Choi; Park, 2004).

Além desse parâmetro, a temperatura do polímero fundido (Figura 8b) indica o quanto aumentou a temperatura de cada composição durante o processamento. Esse ganho de temperatura pode promover o processo de degradação do polímero. Uma vez que para o PHBV puro e as amostras de PHBV/Hal e PHBV/Mt a temperatura utilizada foi de 170 °C, durante o processo a massa polimérica das três amostras atingiu temperaturas próximas de 190 °C. Em contrapartida, para as amostras contendo TEC, a temperatura utilizada foi de 165 °C, pois o TEC permite o processamento em temperaturas mais baixas como explicado anteriormente. Durante o processamento, as amostras atingiram temperaturas um pouco acima de 180 °C.

O comportamento das curvas de temperatura revela que as amostras de PHBV puro e PHBV/Hal foram as que aqueceram mais rapidamente. As amostras contendo TEC aqueceram mais lentamente. O que chama a atenção é que as amostras contendo Mt foram as que demoraram mais para aquecer o que provavelmente teve impacto no resultado da energia mecânica. A influência do processo de adição dessas amostras em forma de pó no misturador pode ter ocasionado esse aquecimento mais lento das amostras com Mt.

A partir dos resultados obtidos é verificado um aumento de aproximadamente 15 °C de temperatura da massa polimérica durante o processamento. Esse aumento de temperatura pode facilitar a degradação do polímero. Uma vez que as amostras com TEC utilizam menores temperaturas, torna-se favorável a sua adição para facilitar o processamento e diminuir e/ou evitar a degradação do polímero durante o processamento no estado fundido.

#### 4.1.2. *Morfologia*

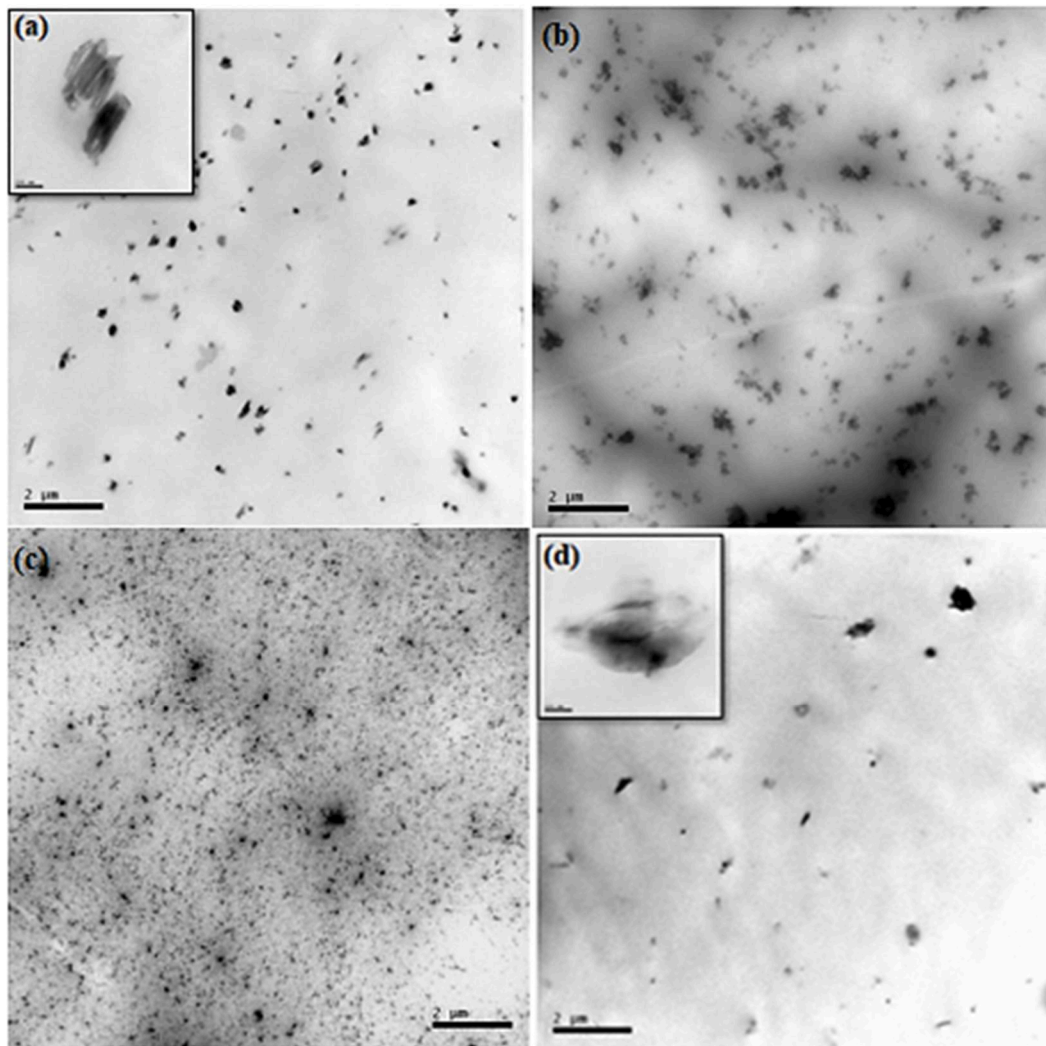
Ao preparar os nanocompósitos de PHBV com nanopartículas de argila, espera-se que haja uma boa dispersão das nanopartículas para que ocorra uma melhora nas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira do polímero. Em vista de avaliar a dispersão das nanopartículas de argila das amostras preparadas, foram realizadas imagens através de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 9).

Ao avaliar a imagem da amostra de PHBV/Hal (Figura 9a) é possível notar a presença de aglomerados espalhados pela matriz polimérica. Com o acréscimo do TEC (Figura 9b), nota-se que a distribuição das nanopartículas de haloisita foi mais efetiva

para a amostra de PHBV/TEC/Hal. Isso pode ser consequência da boa afinidade do plastificante com o polímero e com as nanopartículas, contribuindo com a separação e dispersão dos nanotubos.

Já a amostra de PHBV/Mt (Figura 9c) apresentava as nanopartículas bem dispersas em sua matriz. Ao acrescentar o TEC (Figura 9d) houve a formação de aglomerados de montmorilonita, indicando que o plastificante não possui uma boa interação com as nanopartículas de Mt.

**Figura 9.** Imagens de TEM para (a) PHBV/Hal (b) PHBV/TEC/Hal (c) PHBV/Mt (d) PHBV/TEC/Mt.



**Fonte:** Elaborada pelo Autor.

#### 4.1.3. Permeabilidade ao oxigênio



Para a aplicação do polímero em embalagens é desejável baixas taxas de permeabilidade através do material. Por sua vez, as características de permeabilidade estão relacionadas ao grau no qual as substâncias externas se difundem no material (Callister, 2015). A permeabilidade do gás através de um material polimérico ocorre principalmente na fase amorfa e é determinada por dois processos físicos básicos: solubilidade de um gás em uma interface gás/polímero e difusão deste gás dentro do polímero. Entretanto, a incorporação de nanopartículas, modificadores e compatibilizantes pode alterar a permeabilidade do gás no material (Zenkiewicz; Richert, 2008). Dessa forma, foi realizada a análise de permeabilidade ao oxigênio para o PHBV puro, PHBV/TEC e nanocompósitos de PHBV com as nanopartículas de argila, contendo ou não plastificante. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Permeabilidade ao oxigênio das amostras de PHBV puro, PHBV/TEC e nanocompósitos de PHBV com Hal e Mt, determinada a 23 °C.

<b>Amostra</b>	<b>P'O<sub>2</sub> (cm<sup>3</sup> mm m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>)</b>
PHBV	142,92
PHBV/TEC	88,63
PHBV/Hal	722,64
PHBV/TEC/Hal	121,58
PHBV/Mt	216,34
PHBV/TEC/Mt	205,15

**Fonte:** Elaborada pelo Autor.

Nesse ensaio, a amostra de PHBV/TEC teve uma redução da permeabilidade ao O<sub>2</sub> comparada a amostra de PHBV puro. Isso se deve ao aumento da cristalinidade promovido pelo TEC, conforme observado em trabalhos anteriores (Brandolt *et al.*, 2019), que confere uma melhora da propriedade de barreira. Os nanocompósitos formados pelo PHBV/Hal e PHBV/Mt não obtiveram resultados positivos referente a permeabilidade ao oxigênio. Como pode ser visto na Tabela 3, as amostras contendo somente a argila apresentaram valores superiores de permeabilidade do que o polímero puro.

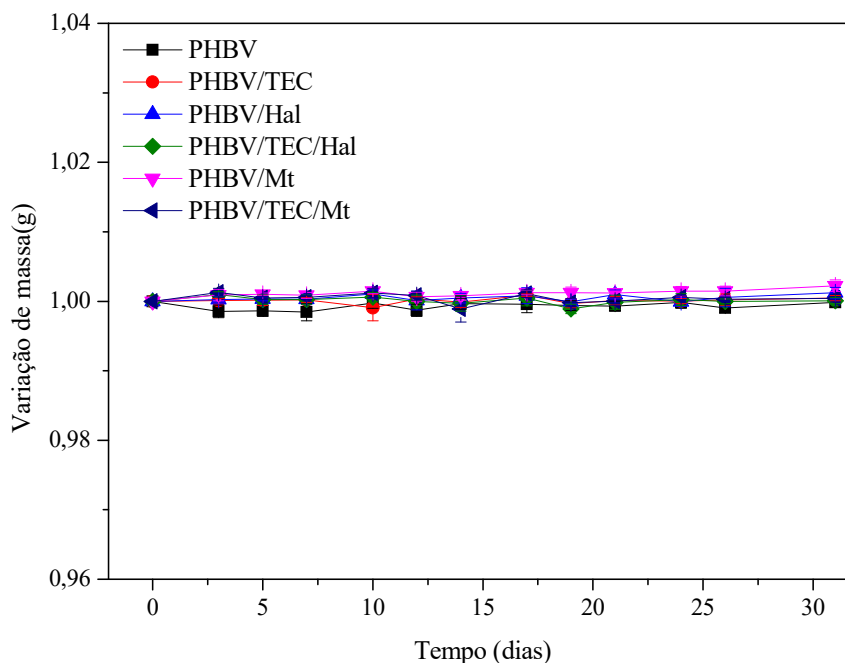
Já a amostra de PHBV/TEC/Hal teve uma redução de permeabilidade comparado ao polímero puro, e essa redução se deve à boa dispersão da Hal facilitada pelo TEC. A combinação de PHBV/TEC/Mt não obteve um resultado melhor do que o PHBV puro e

obteve um resultado similar ao valor de permeabilidade ao oxigênio encontrado para a amostra de PHBV/Mt. Isso indica que o TEC não contribuiu com a dispersão de Mt para melhorar sua propriedade de barreira.

#### 4.1.4. Exsudação

A exsudação é a migração do plastificante do interior da matriz polimérica até a superfície, o que ocorre de maneira espontânea, sem que haja um estímulo por meio de temperatura ou contato com solventes (Rabello, 2000; Marcilla; Garcia; Garcia-Quesada, 2008). Para que a adição de plastificante seja eficaz na melhoria das propriedades do polímero, se faz necessário que o plastificante interaja com as cadeias poliméricas e se distribua uniformemente dentro do polímero, criando assim volume livre adicional (Choi; Park, 2004). A incompatibilidade entre o polímero e o plastificante pode provocar a exsudação pois sem a interação entre o aditivo e o polímero, a tendência é que ele migre para a interface entre a superfície do polímero e o meio externo (Rabello, 2000; Rahman; Brazel, 2004). A fim de avaliar se há ou não a liberação de TEC, as amostras foram analisadas durante 30 dias em uma temperatura de 25°C (Figura 10).

**Figura 10.** Variação de massa durante o ensaio de exsudação a 25 °C.



**Fonte:** Elaborada pelo Autor.

Ao analisar a Figura 10 observa-se que os valores se mantiveram constantes ao longo dos 30 dias, indicando que não houve mudança na massa de nenhuma amostra durante esse período. De acordo com esse resultado, pode-se afirmar que não houve a liberação de plastificante durante o período analisado.

As amostras também foram analisadas em uma estufa no período de dois dias sob uma temperatura de 40 °C. Mesmo com o aumento de temperatura, as amostras não apresentaram mudança nos valores de massa. Esses resultados, em ambas as condições, estão atrelados à boa interação do TEC com o PHBV dificultando a sua liberação para o meio. Esse resultado se mostra muito positivo, uma vez que o objetivo das composições é a sua utilização em embalagens descartáveis.

## **4.2. BIODEGRADAÇÃO EM SOLO**

### *4.2.1. Perda de massa*

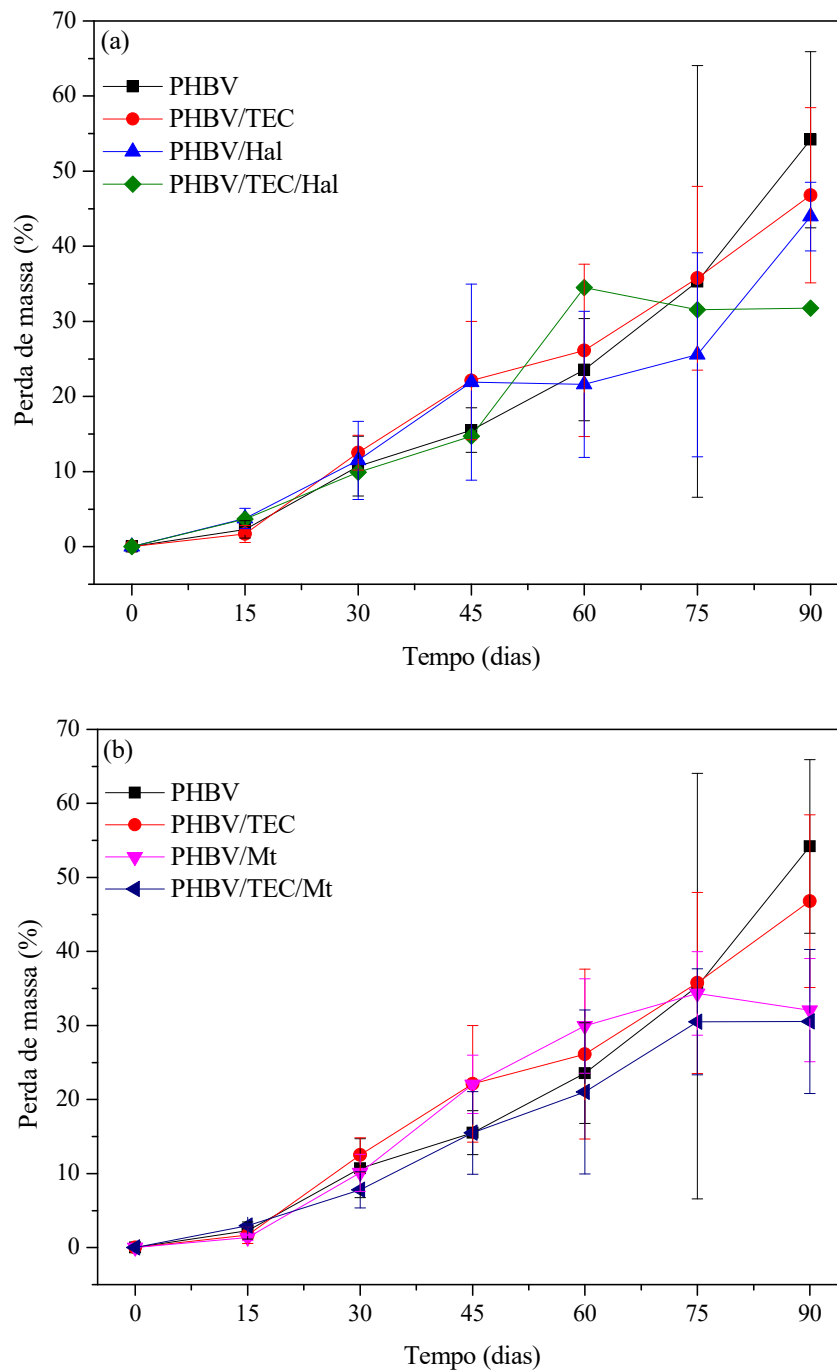
A fim de avaliar a biodegradação das amostras processadas e da influência dos aditivos no processo, foi realizado o acompanhamento da massa das amostras dispostas no solo durante 90 dias (Figura 11).

Através da análise de perda de massa, foi possível verificar que o PHBV puro e PHBV/TEC tiveram o maior percentual de degradação, cerca de 50%. As demais amostras tiveram percentuais mais baixos de perda de massa, aproximadamente 30%, descrevendo uma degradação mais lenta.

O efeito das nanopartículas na biodegradabilidade do PHBV ainda não está completamente definido. Contudo, é possível que a forte interação das argilas com a matriz reduza a mobilidade das cadeias de polímero, além de atuar como uma barreira para a difusão de água e microrganismos dentro do material (Wang *et al.*, 2005).

Vale ressaltar que o erro associado ao percentual de perda de massa aumenta de acordo com o tempo de ensaio devido a fragmentação das amostras no solo e também pela presença de impurezas, oriundas do solo.

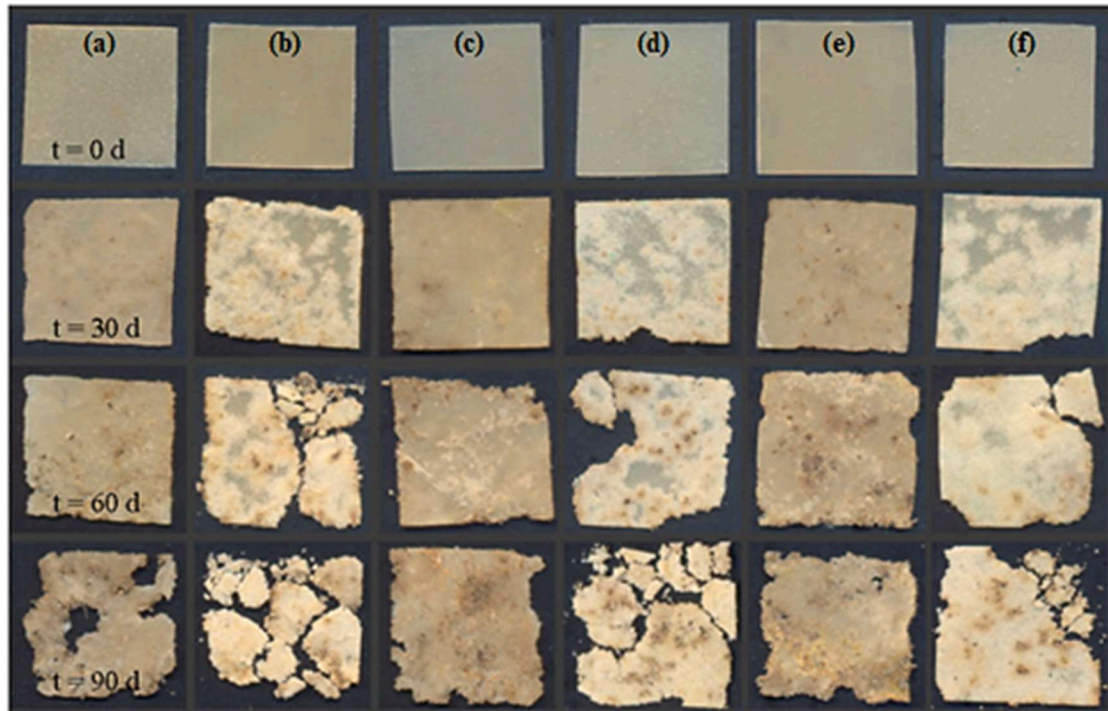
**Figura 11.** Perda de massa no ensaio de biodegradação no período de 90 dias a 25 °C.



**Fonte:** Elaborada pelo Autor.

Em análise ao aspecto visual das amostras ao longo dos 90 dias em solo (Figura 12) é possível comprovar o comportamento descrito pelo gráfico de perda de massa. A amostra de PHBV demonstrou maior degradação após 90 dias em solo enquanto que a mistura com o TEC gerou a fragmentação das amostras após 30 dias em solo, configurando um comportamento que auxilia o processo de biodegradação.

**Figura 12.** Imagens das amostras ao longo dos 90 dias em solo. (a) PHBV (b) PHBV/TEC (c) PHBV/Hal (d) PHBV/TEC/Hal (e) PHBV/Mt (f) PHBV/TEC/Mt.



**Fonte:** Elaborada pelo Autor.

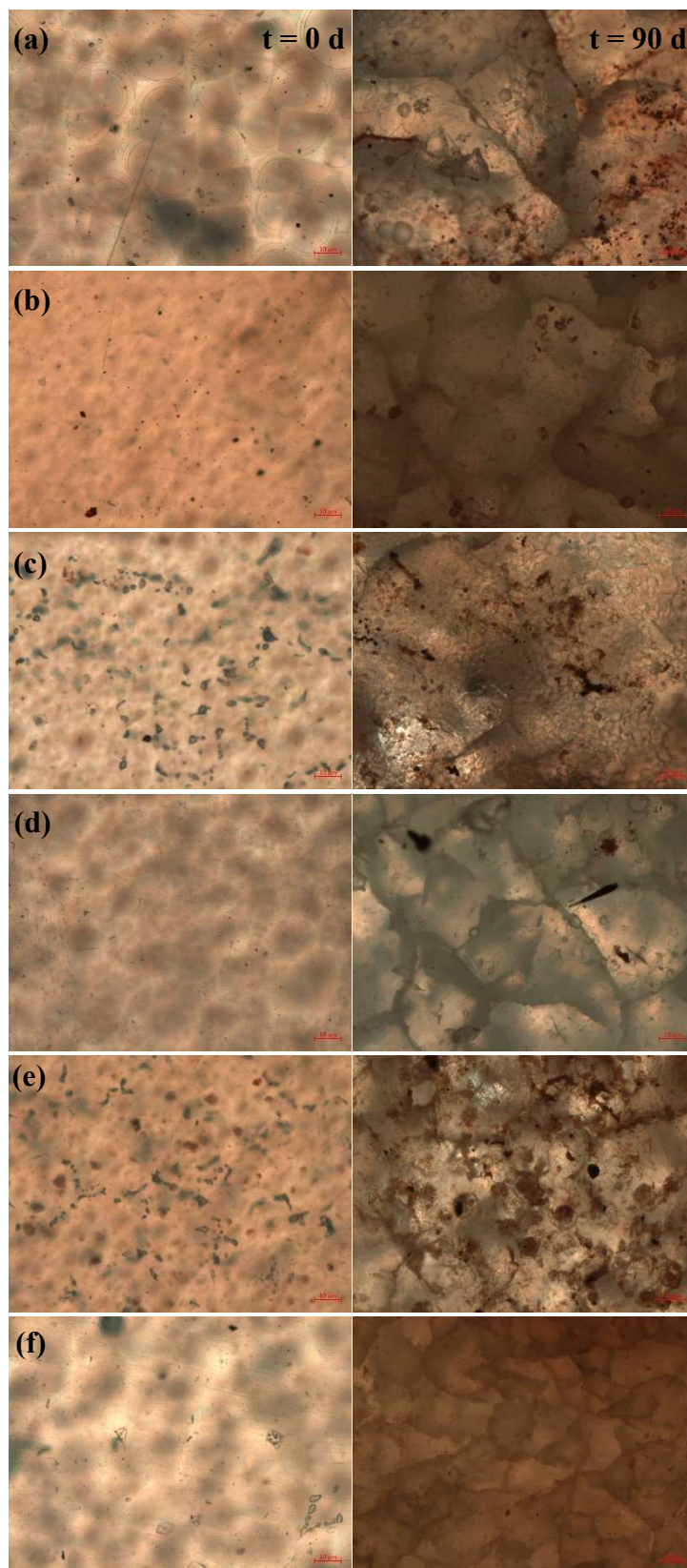
As amostras de PHBV com as nanopartículas de argila demonstraram um comportamento de degradação mais lenta como pode ser observado através da Figura 12 onde essas amostras apresentam menor fragmentação. As combinações de PHBV/TEC/Hal e PHBV/TEC/Mt apresentaram maior fragmentação que as amostras de PHBV apenas com as nanopartículas. Isso demonstra a influência do TEC na aceleração do processo de biodegradação.

Gonçalves (2009) verificou visualmente após curto período (15 dias) a deterioração do filme de PHBV (6,2 % HV) no ensaio de biodegradação. Para os demais períodos do experimento de biodegradação, não foi possível detectar os filmes de PHBV devido ao alto nível de desintegração. Vale ressaltar que o solo utilizado não era conforme norma.

#### 4.2.2. Morfologia

Com o intuito de avaliar a superfície das amostras antes e após 90 dias em solo, foram realizadas análises de microscopia óptica (Figura 13).

**Figura 13.** Microscopia óptica no tempo 0 e após 90 dias. (a) PHBV (b) PHBV/TEC (c) PHBV/Hal (d) PHBV/TEC/Hal (e) PHBV/Mt (f) PHBV/TEC/Mt (barra de escala equivale a 10  $\mu\text{m}$ ).

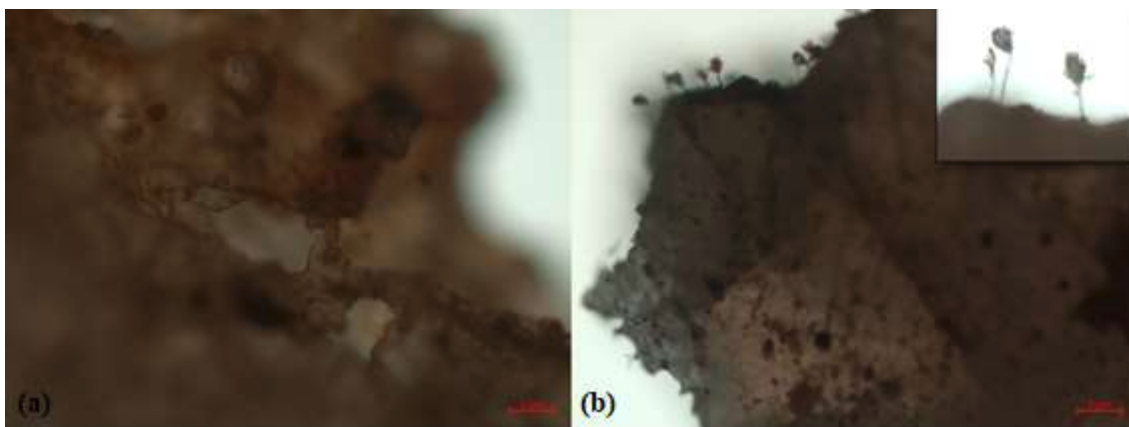


**Fonte:** Elaborada pelo Autor.

É visível a diferença na rugosidade das superfícies de todas as amostras comparando-se o início e o final do ensaio de biodegradação. As superfícies de todas as amostras após os 90 dias em solo possuíam uma estrutura em camadas com superfícies irregular, similares à imagem detalhada na Figura 14a.

Além disso, verificou-se também a presença de fungos nas bordas. Esses fungos liberam enzimas que catalisam a degradação, demonstrando que o processo se inicia nas bordas (Figura 14b). Essas enzimas excretadas pelos fungos são conhecidas como despolimerases devido ao seu comportamento de despolimerização quando agem sobre os materiais poliméricos (Chandra; Rustgi, 1998).

**Figura 14.** Superfície das amostras após 90 dias em solo: (a) estrutura em camadas na amostra de PHBV (b) presença de fungos na amostra de PHBV/TEC (barra de escala equivale a 5  $\mu\text{m}$ ).



**Fonte:** Elaborada pelo Autor.

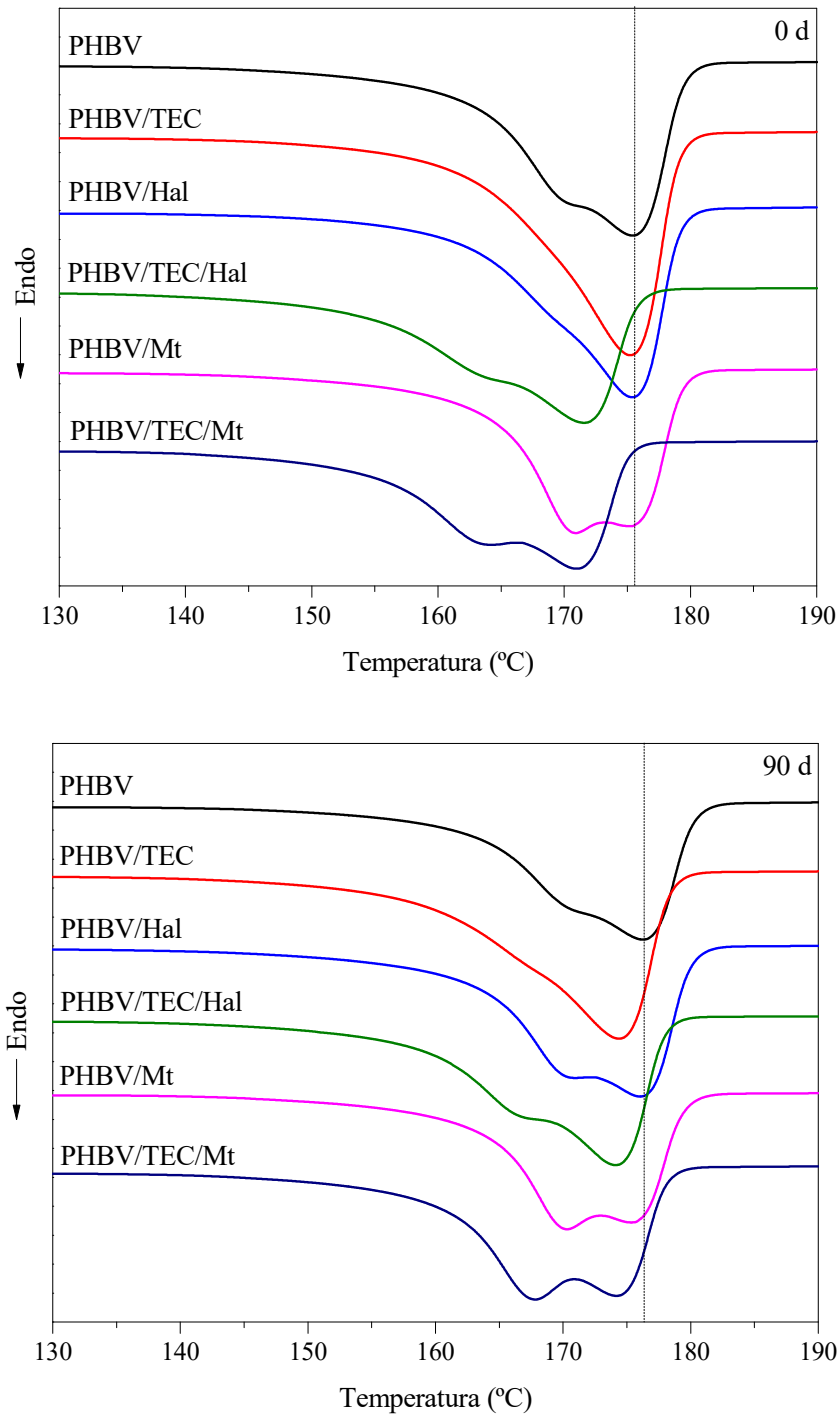
#### 4.2.3. Análise da cristalinidade

As diferenças na taxa de biodegradação podem estar associadas às mudanças estruturais que resultaram do ataque de microrganismos (Brunel *et al.*, 2014). Portanto, análises de DSC foram realizadas para avaliar a variação no grau de cristalinidade ( $X_c$ ) durante o teste de biodegradação. A Figura 15 apresenta as curvas de aquecimento do ensaio de DSC para as amostras no tempo inicial e após o término do ensaio de biodegradação.

Os valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ) não sofreram alterações significativas após o processo de degradação para todas as amostras. Algumas amostras apresentaram dois picos de  $T_m$ , o que provavelmente é consequência da presença de cristalitos de

PHBV com menor perfeição/espessura que fundem em temperaturas inferiores (Carli, 2012).

**Figura 15.** Curvas de aquecimento do ensaio de DSC para as amostras no tempo 0 e após 90 dias em solo.

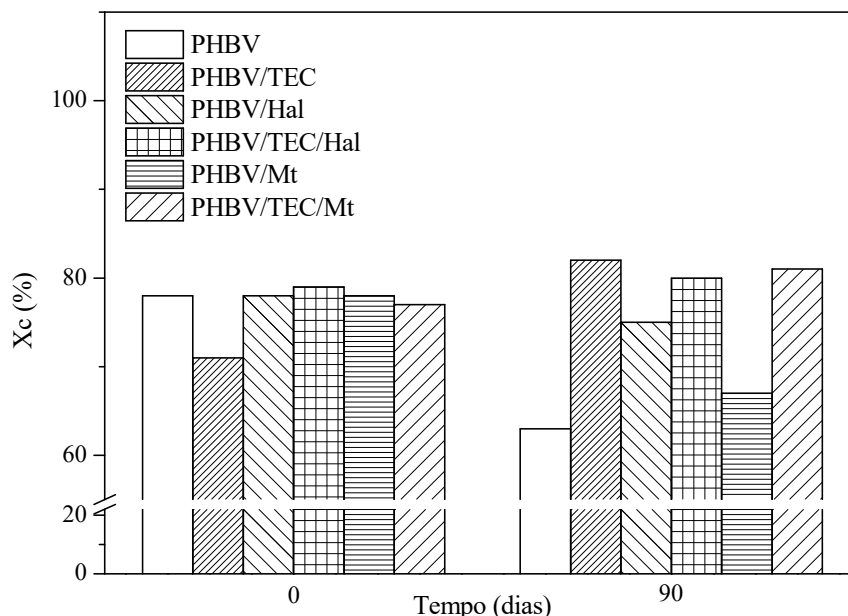


**Fonte:** Elaborada pelo Autor.



Os resultados obtidos quanto ao grau de cristalinidade das amostras no tempo inicial e após os 90 dias em solo estão demonstrados na Figura 16.

**Figura 16.** Grau de cristalinidade das amostras no tempo inicial e após o ensaio de biodegradação.



**Fonte:** Elaborada pelo Autor.

O PHBV puro e os nanocompósitos de PHBV (PHBV/Hal e PHBV/Mt) apresentaram uma diminuição em  $X_c$ , enquanto este valor aumentou para a amostra de PHBV/TEC. O aumento em  $X_c$  pode indicar um consumo da fase amorfa durante o processo de biodegradação (Kumar; Maiti, 2015).

Para as composições contendo a combinação plastificante/argila, nenhuma variação perceptível foi encontrada, evidenciando um comportamento intermediário como consequência do efeito oposto dos aditivos. Este resultado sugere que as fases amorfa e cristalina se degradaram na mesma taxa, sem alteração em  $X_c$  (Iggui *et al.*, 2015). As amostras contendo argilas com plastificante tiveram menor biodegradação comparada as amostras de PHBV puro e PHBV/TEC, bem como menor alteração da cristalinidade.

#### 4.2.4. Massa molar

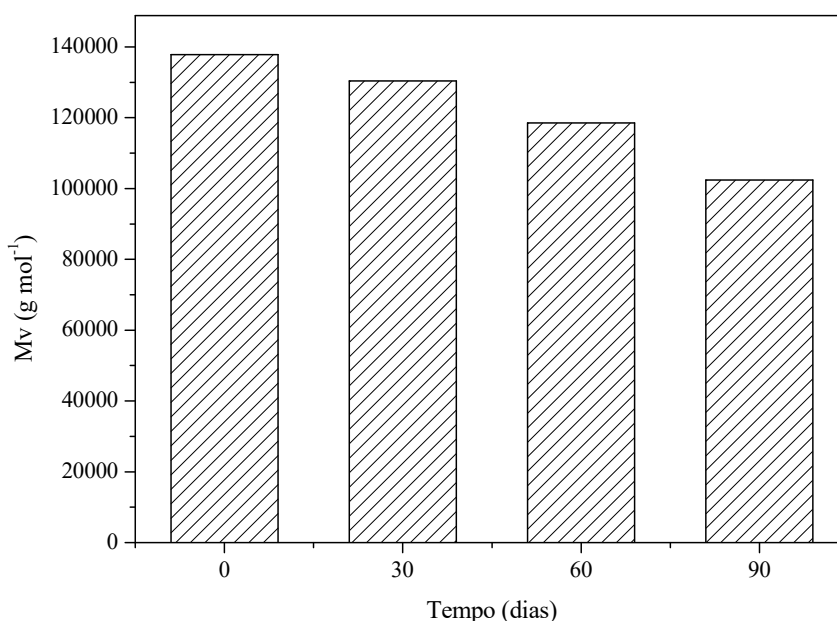
Um dos parâmetros que indica a ocorrência da degradação do polímero é a alteração da massa molar do mesmo. Sendo uma das primeiras etapas da biodegradação,

a despolimerização ocorre através da ação dos microrganismos que liberam agentes catalíticos capazes de clivar moléculas poliméricas gerando oligômeros, dímeros e monômeros, assim, reduzindo progressivamente sua massa molar (Lucas *et al.*, 2008).

Comparando-se com a massa molar viscosimétrica do polímero utilizado ( $450000\text{ g mol}^{-1}$ ), ocorreu uma redução drástica durante o processamento, uma vez que a massa molar após o processamento no estado fundido é de aproximadamente  $140000\text{ g mol}^{-1}$  (Figura 17). Dessa forma, apenas no processamento o PHBV teve uma redução de cerca de 69%, o que remete a elevada instabilidade térmica do polímero.

Durante os 90 dias em solo, o PHBV manteve uma redução gradativa da massa molar, chegando a reduzir 25% do valor no inicial até o término do período analisado. Isso comprova o processo de despolimerização do PHBV, onde ocorre a quebra de ligações gerando oligômeros, dímeros e monômeros.

**Figura 17.** Massa molar viscosimétrica média em relação ao tempo de biodegradação para o PHBV puro, determinada a  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Fonte:** Elaborada pelo Autor.

Para validar os resultados da massa molar viscosimétrica, foi determinada a concentração de *overlap*, de modo a garantir que os resultados foram obtidos com uma solução diluída sem que tivesse a sobreposição das cadeias poliméricas. Os resultados dos cálculos estão demonstrados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Valores da concentração de *overlap* para as amostras de PHBV nos tempos 0, 30, 60 e 90 dias.

<b>Amostra</b>	<b>Tempo (dias)</b>	<b>C* (g mL<sup>-1</sup>)</b>
<b>PHBV</b>	0	0,008
	30	0,009
	60	0,009
	90	0,010

**Fonte:** Elaborada pelo Autor.

A concentração utilizada para a realização da medida de viscosidade para todas as amostras foi de 0,001 g mL<sup>-1</sup>. De acordo com a Tabela 4, a concentração utilizada está abaixo dos valores de C\*. Dessa forma, a solução de polímero utilizada é considerada diluída, ou seja, as cadeias de polímero são separadas e comportam-se mais ou menos independentemente. A cadeia do polímero interage primeiramente com as moléculas dos solventes, com um comportamento próximo de uma solução ideal (Belletini, 2007).

Uma vez que a concentração de *overlap* possui influência da massa molar, é possível verificar uma diferença nos valores ao longo dos dias em solo. Isso indica que houve alterações nos valores da massa molar. Isso justifica a realização da determinação da massa molar do PHBV no tempo zero e ao longo de 90 dias em solo com amostragens mensais (Figura 17).

### **4.3. DEGRADAÇÃO HIDROLÍTICA**

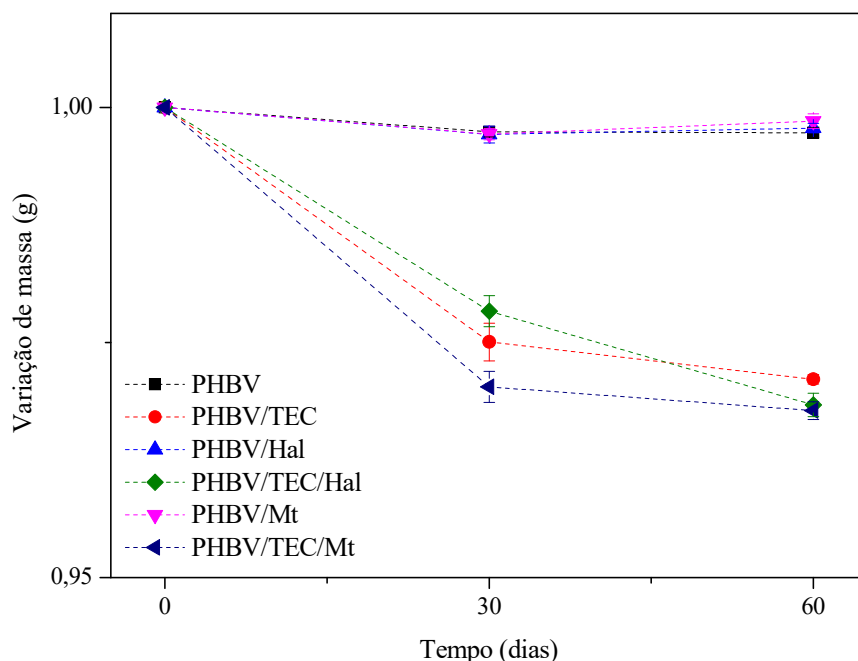
#### *4.3.1. Perda de massa*

Durante o ensaio de degradação hidrolítica foram feitas medições de massa nas amostras no tempo 0, 30 e 60 dias (Figura 18). As amostras de PHBV puro e PHBV com as nanopartículas de argila não tiveram uma variação de massa significativa durante o ensaio. A amostra de PHBV puro teve uma variação de massa de 0,27% ao longo dos 60 dias na água. No mesmo contexto, as amostras de PHBV/Hal e PHBV/Mt tiveram uma perda de massa de cerca de 0,22% e 0,15%, respectivamente.

Entretanto, as amostras contendo TEC tiveram uma variação de massa nos primeiros 30 dias de ensaio de aproximadamente 2,5%. Após os 60 dias em água, a amostra de PHBV/TEC perdeu em média 2,9% de massa, e os nanocompósitos contendo plastificante perderam cerca de 3,2% de massa. Esses resultados demonstram que a

presença do TEC possui influência na perda de massa das amostras ao decorrer do ensaio de degradação hidrolítica, uma vez que todas as amostras que possuíam o plastificante na composição sofreram perda de massa durante o ensaio.

**Figura 18.** Perda de massa das amostras durante o ensaio de degradação hidrolítica a 25 °C.

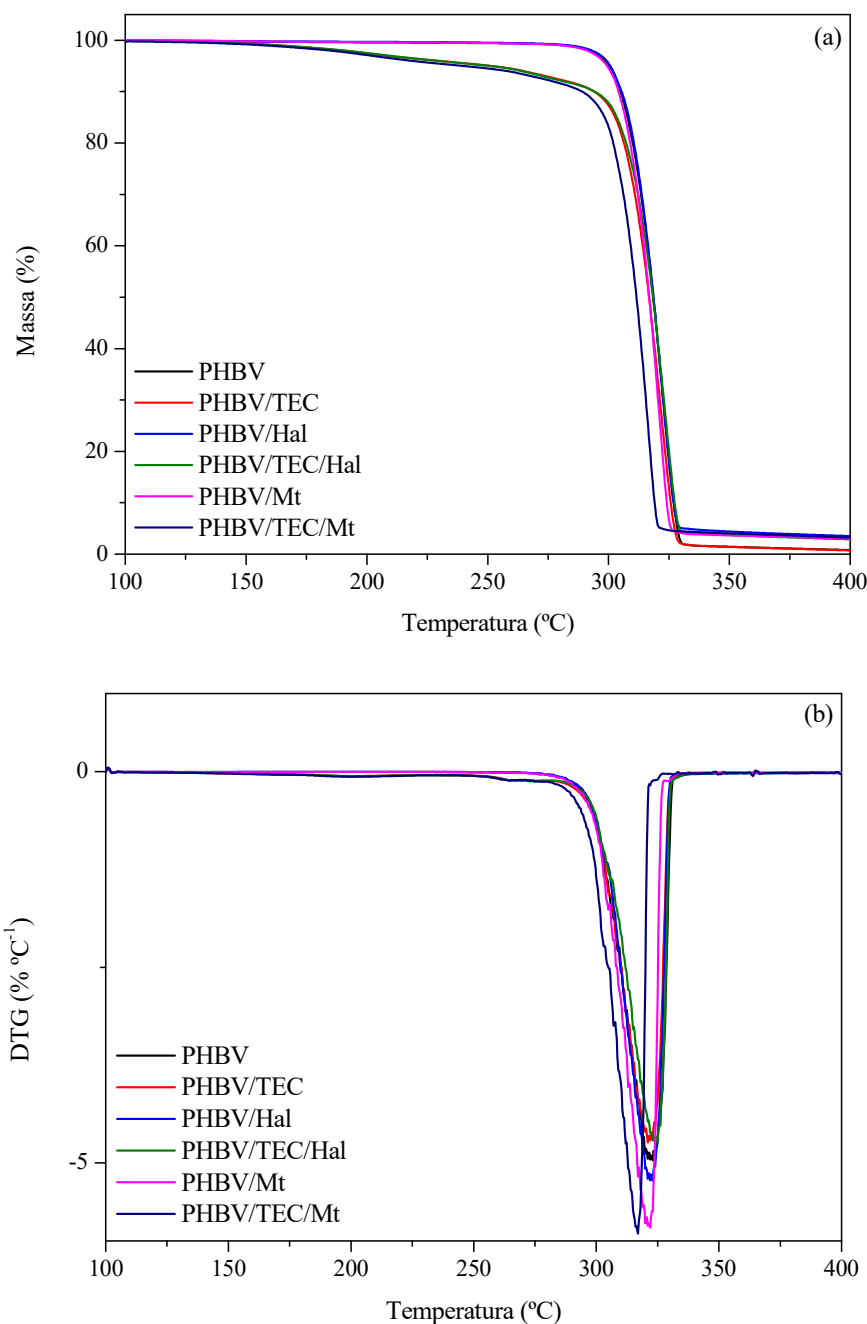


**Fonte:** Elaborada pelo Autor.

A Figura 19 representa as curvas obtidas no ensaio de TGA para as amostras no tempo inicial. Através dessas curvas foram obtidas informações que indicaram o comportamento do PHBV e das combinações antes do ensaio de degradação hidrolítica.

Na Figura 19a nota-se que as amostras de PHBV/TEC, PHBV/TEC/Hal e PHBV/TEC/Mt começam a reduzir o seu percentual de massa em temperaturas acima de 150 °C, diferentemente das demais amostras em que esse fenômeno ocorre após a temperatura de 280 °C. Essa perda de massa em temperaturas menores acontece devido a degradação do plastificante, que por sua vez, possui temperatura de degradação menor do que o PHBV. Além disso, na curva de DTG (Figura 19b) é possível ver que a amostra de PHBV/TEC/Mt possui pico em temperatura menor que as demais amostras.

**Figura 19.** Curvas obtidas pelo ensaio de TGA para as amostras no tempo inicial (a) massa *versus* temperatura (b) curva de DTG *versus* temperatura.



**Fonte:** Elaborada pelo Autor.

Para facilitar a interpretação das curvas, foram quantificados os resíduos a 280 °C, que se referem ao percentual de massa restante após a degradação do plastificante, bem como os resíduos a 400 °C, que se referem aos resíduos da degradação do PHBV e o percentual de nanopartículas presentes nas amostras. Também foram obtidas as temperaturas características de degradação –  $T_{5\%}$ , que é a temperatura inicial de

decomposição para 5% de perda de massa, e  $T_p$ , que é temperatura de máxima taxa de degradação (obtida a partir do pico da DTG). Os valores encontrados para as amostras no tempo 0 estão apresentados na Tabela 5.

No processamento, a proporção de TEC utilizada nas amostras foi de 10% em massa. Em análise ao resíduo a 280 °C, a perda de 7,8% em massa da amostra PHBV/TEC se refere à degradação do plastificante. Essa diferença na proporção de TEC indica uma perda do plastificante durante o processamento das amostras e a moldagem dos filmes.

**Tabela 5.** Características de degradação das amostras no tempo inicial obtidas pelo ensaio de TGA.

Amostras	t = 0 d			
	$T_{5\%}$ (°C)	$T_p$ (°C)	Resíduo a 280°C (%)	Resíduo a 400°C (%)
PHBV	300	316	99.0	0.8
PHBV/TEC	251	315	92.2	0.7
PHBV/Hal	301	316	99.1	3.5
PHBV/TEC/Hal	251	318	92.0	2.9
PHBV/Mt	299	315	99.0	3.0
PHBV/TEC/Mt	240	311	91.5	3.2

**Fonte:** Elaborada pelo Autor.

Para a amostra de PHBV/TEC/Hal e PHBV/TEC/Mt, o resíduo a 280 °C foi de 8,0% e 8,5%, respectivamente. Nesse caso também houve a perda de plastificante durante o processamento das amostras e a moldagem dos filmes. A  $T_{5\%}$  para o caso das amostras contendo plastificante reforça o fato de que a degradação deste ocorre em temperaturas menores que o polímero.

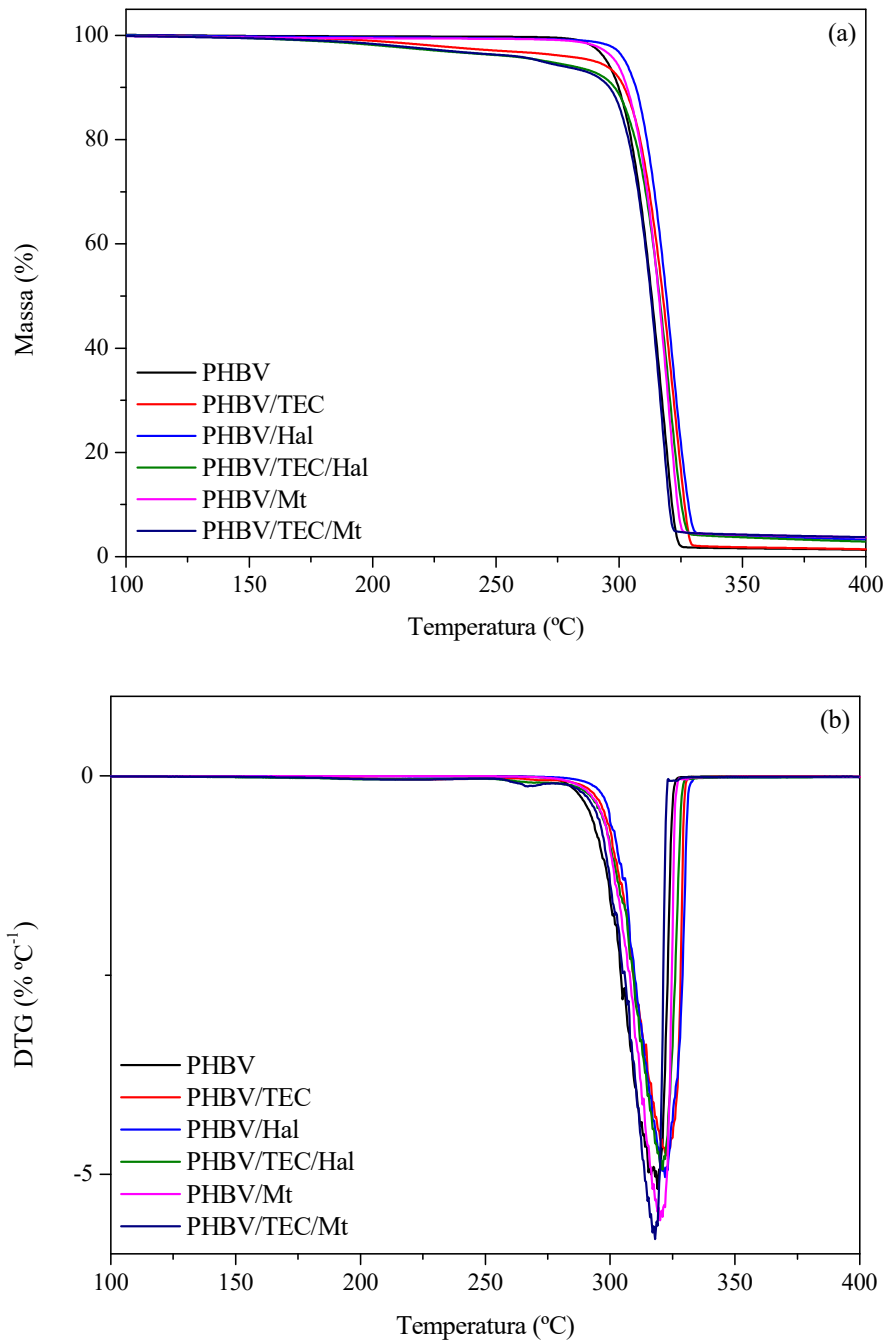
Em termos da  $T_p$ , foi possível validar o comportamento da amostra de PHBV/TEC/Mt que degradou em temperaturas menores que o PHBV puro. Já a amostra de PHBV/TEC/Hal deslocou a temperatura de degradação para um valor maior. Esse acontecimento pode estar ligado a dispersão das nanopartículas na presença do TEC, que no caso da Hal foi facilitada, enquanto que no caso da Mt houve a formação de aglomerados.

Os valores do resíduo a 400 °C para a amostra de PHBV e PHBV/TEC são característicos do polímero. Já nas amostras de PHBV contendo nanopartículas de argila, além do resíduo característico do polímero também há a presença das nanopartículas ao

fim do ensaio. Esse valor se aproxima do percentual em massa de argila acrescentado nas composições durante o processamento (3%).

O ensaio de TGA também foi realizado para as amostras após o ensaio de degradação hidrolítica. As curvas obtidas estão apresentadas na Figura 20.

**Figura 20.** Curvas obtidas pelo ensaio de TGA para as amostras 60 dias em água (a) massa *versus* temperatura (b) curva de DTG *versus* temperatura.



**Fonte:** Elaborada pelo Autor.

Ao avaliar o gráfico da Figura 20a, em comparação ao gráfico da Figura 19a é possível verificar uma diferença nos comportamentos das curvas, o que indica que houve uma mudança nas amostras durante o ensaio de degradação hidrolítica. Os valores característicos do ensaio de TGA estão apresentados na Tabela 6 para uma melhor análise das amostras após os 60 dias em água.

**Tabela 6.** Características das amostras após 60 dias em água obtidas pelo ensaio de TGA.

Amostras	t = 60 dias			
	T <sub>5%</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	Resíduo a 280°C (%)	Resíduo a 400°C (%)
PHBV	295	313	99.3	1.3
PHBV/TEC	290	317	95.9	1.4
PHBV/Hal	302	316	99.1	3.3
PHBV/TEC/Hal	271	315	94.2	2.9
PHBV/Mt	299	315	98.9	3.7
PHBV/TEC/Mt	268	312	93.8	3.7

**Fonte:** Elaborada pelo Autor.

Em comparação com a amostra no tempo 0, o PHBV teve uma redução nas temperaturas T<sub>5%</sub> e T<sub>p</sub>, indicando que o polímero iniciou o processo de degradação em temperaturas relativamente menores.

A quantidade de resíduo a 280 °C da amostra PHBV/TEC após 60 dias em água foi reduzida para 4,1 %. Essa diferença de 3,7% em relação à amostra no tempo inicial demonstra que durante o ensaio em água houve a liberação de plastificante, reforçando os resultados do gráfico de perda de massa. A amostra de PHBV/TEC também teve um aumento em ambas as temperaturas devido à redução do percentual de plastificante da amostra, caracterizando uma maior estabilidade térmica.

Os nanocompósitos de PHBV com plastificante e nanopartículas de argila seguiram o mesmo comportamento da amostra de PHBV/TEC, onde a T<sub>5%</sub> sofreu um aumento ao longo dos 60 dias. Da mesma forma, houve uma perda de plastificante durante o período de análise da degradação hidrolítica, sendo de 2,2 % para o PHBV/TEC/Hal e 2,0 % para a amostra de PHBV/TEC/Mt.

A liberação do TEC para o meio está associada ao fato do plastificante ser solúvel em água. Sendo assim, o percentual de plastificante presente na parte mais externa das amostras interagiu com a água, ocorrendo a solubilização. O restante do plastificante



ainda presente nas amostras, como mostra o ensaio de TGA, se refere ao TEC que está no interior do polímero que não teve contato ainda com a água.

Os valores dos resíduos a 400 °C do PHBV e PHBV/TEC após o ensaio de degradação hidrolítica não tiveram variações expressivas comparados as amostras no tempo inicial. Isso também ocorreu para as amostras contendo as nanopartículas de argila, onde o percentual restante continuou em torno de 3%.

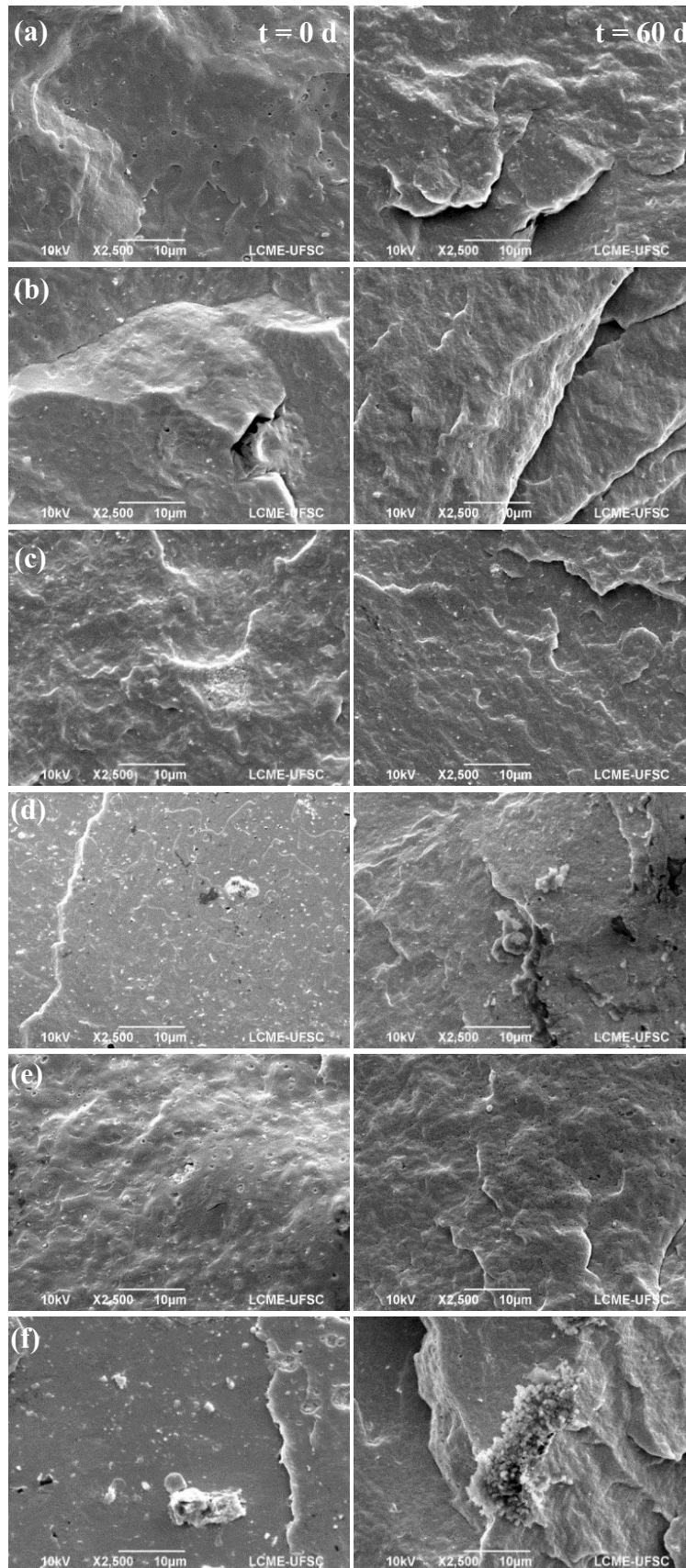
#### 4.3.2. *Morfologia*

A morfologia das amostras foi analisada com o intuito de verificar algum indicio de degradação após 60 dias em água. Em análise às imagens (Figura 21), percebe-se que as amostras no tempo 0 possuem uma superfície mais homogênea comparada às amostras do tempo 60 dias. Isso é um indicativo da ocorrência de uma mudança da estrutura das amostras, deixando-as em camadas.

As amostras de PHBV com as nanopartículas de argila tiveram menos diferenças em sua estrutura quando comparadas as imagens do início e do final do ensaio de degradação hidrolítica. Esse resultado vai de encontro ao fato de que essas amostras tiveram a menor perda de massa durante todo o ensaio.

As amostras contendo TEC tiveram perda massa significativa ao longo dos 60 dias em água. Essa perda de massa, comprovada através das informações de TGA, foi devido à liberação de plastificante em água. Já as amostras do polímero puro e com as nanopartículas de argila não apresentaram variações significativas de massa no tempo analisado, demonstrando que a degradação do PHBV sob as condições estudadas necessita de mais tempo para acontecer.

**Figura 21.** Morfologia das amostras no tempo 0 após os 60 dias em água. (a) PHBV (b) PHBV/TEC (c) PHBV/Hal (d) PHBV/TEC/Hal (e) PHBV/Mt (f) PHBV/TEC/Mt.



**Fonte:** Elaborada pelo Autor.

## CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram obtidos nanocompósitos de PHBV utilizando nanopartículas de argila (Hal e Mt) combinadas com plastificante (TEC) através do processamento no estado fundido. A adição de plastificante auxiliou no processamento das amostras, reduzindo a energia mecânica necessária no processo. Em análise às propriedades de barreira, a combinação de PHBV/TEC/Hal foi a que obteve os melhores resultados, sendo que ao adicionar TEC na amostra de PHBV/Hal, os resultados de permeabilidade ao oxigênio tiveram uma melhora significativa. Isso indica que o TEC possui boa interação com a Hal e o PHBV, além do fato de o plastificante atuar de forma positiva na dispersão das nanopartículas de argila, como foi comprovado na análise da morfologia dos nanocompósitos.

Os resultados obtidos através da exsudação foram positivos pois não houve liberação de TEC para o meio indicando uma boa interação do plastificante com o PHBV. Pelo ensaio de degradação hidrolítica não foi observado uma degradação significativa no polímero, entretanto, durante o período analisado, as amostras que continham TEC em sua composição apresentaram uma diminuição da massa. Essa variação de massa das amostras está atrelada a liberação de TEC para o meio aquoso.

A adição do plastificante favoreceu o processo de biodegradação, o qual iniciou-se pela fase amorfa. Já as composições de PHBV com as argilas sofreram uma diminuição da cristalinidade em relação ao tempo, sugerindo o consumo da parte cristalina no processo de biodegradação. A combinação de plastificante/nanopartículas com o PHBV resultou em amostras que mantiveram percentuais intermediários de perda de massa no solo, assim como valores constantes de cristalinidade, indicando o consumo tanto da parte amorfa quanto da fração cristalina no processo de biodegradação. A presença das nanopartículas de argilas, tanto a Hal como a Mt, foram os elementos que tiveram maior influência no processo de biodegradação.

Portanto, através dos resultados positivos obtidos em termos de propriedades com a combinação de PHBV/TEC/Hal permite a sua utilização em embalagens descartáveis além de permitir um controle maior na biodegradação do polímero.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKITA, S.; EINAGA, Y.; MIYAKI, Y.; FUJITA, H. Solution Properties of Poly(D- $\beta$ -hydroxybutyrate). 1. Biosynthesis and Characterization. **Macromolecules**. v. 9, 1976, p. 774-780.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**. v. 28, 2000, p. 1-63.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL (ASTM). ASTM D 883 – 00. **Standard Terminology Relating to Plastics**. West Conshohocken, PA, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL (ASTM). ASTM F1927 – 07. **Standard test method for determination of oxygen gas transmission rate, permeability and permeance at controlled relative humidity through barrier materials using a coulometric detector**. West Conshohocken, PA, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL (ASTM). ASTM G160 – 03. **Standard practice for evaluating microbial susceptibility of nonmetallic materials by laboratory soil burial**. West Conshohocken, PA, 2003.

AMORIM, S. A. C. **Desenvolvimento de Nanocompósitos para Embalagens para Aplicações Médicas**. 2009. 95f. Dissertação (Mestrado em Química Medicinal) – Escola de Ciências, Universidade do Minho, 2009.

ASHORI, A.; JONOBI, M.; AYRILMIS, N.; SHAHREKI, A.; FASHAPOYEH, M. A. Preparation and characterization of polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) as green composites using nano reinforcements. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 136, 2019, p. 1119-1124.

AVELLA, M.; LA ROTA, G.; MARTUSCELLI, E.; RAIMO, M.; SADOCCO, P.; ELEGIR, G.; RIVA, R. Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and wheat straw fibre composites: thermal, mechanical properties and biodegradation behaviour. **Journal of Materials Science**. v. 35, 2000, p. 829-836.

AVEROUS L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review. **Journal of Macromolecular Science**. vol. C44, 2004, p. 231-274.

AZEVEDO, H. S.; REIS, R. L. Understanding the enzymatic degradation of biodegradable polymers and strategies to control their degradation rate. **Biodegradable systems in tissue engineering and regenerative medicine**. 2005, p. 177-201.

- BASTIOLI, C. **Handbook of Biodegradable Polymers**. Shawbury, UK: Rapra Technology, 2005.
- BELLETTINI, I. C. **Caracterização de complexos supramoleculares entre um policátion e surfactantes aniônicos em soluções aquosas diluídas**. 2007. 40f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- BORDES, P., POLLET, E., AVÉROUS, L., Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. **Progress in Polymer Science**. v. 34, 2009, p. 125-155.
- BORDES, P.; HABLOT, E.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Effect of clay organomodifiers on degradation of polyhydroxyalkanoates. **Polymer Degradation and Stability**. v. 94, 2009, p. 789-796.
- BRANCIFORTI, M. C.; CORREA, M. C. S.; POLLET, E.; AGNELLI, J. A. M.; NASCENTE, P. A. P.; AVEROUS, L. Crystallinity study of nano-biocomposites based on plasticized poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) with organo-modified montmorillonite. **Polymer Testing**. v. 32, 2013, p. 1253–1260.
- BRANDOLT, S. D. F. **Influência do uso de plastificante nas propriedades térmicas e mecânicas de nanocompósitos de poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato)**. 2015. 63 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015.
- BRANDOLT, S. D. F.; DAITX, T. S.; MAULER, R. S.; ORNAGHI JUNIOR, H. L.; CRESPO, J. S.; CARLI, L. N. Synergistic Effect Between Different Clays and Plasticizer on the Properties of PHBV Nanocomposites. **Polymer Composites**. 2019.
- BRAUNEGG, G.; LEFEBVRE, G.; GENSER, K. F. Review article: Polyhydroxyalkanoates, biopolyesters from renewable resources: Physiological and engineering aspects. **Journal of Biotechnology**. v. 65, 1998, p. 127-61.
- BRUNEL, D. G.; PACHEKOSKI, W. M.; DALMOLIN, C.; AGNELLI, J. A. M. Natural additives for poly (hydroxybutyrate - CO - hydroxyvalerate) - PHBV: effect on mechanical properties and biodegradation. **Materials Research**. v. 17, 2014, p. 1145-1156.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Tradução de Sérgio M. Stamile Soares. Revisão técnica de José R. Moraes d’Almeida. Rio de Janeiro: LTC, 2015.

- CAMARGO, F. A. **Obtenção, caracterização e estudo de biodegradação de blendas de poli(3-hidroxi-butirato-co-valerato)/PHBV com lignina de bagaço de cana de açúcar.** 2003. 115f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2003.
- CARLI, L. N. **Nanocompósitos poliméricos biodegradáveis à base de poli(hidroxi-butirato-co-hidroxi-valerato).** 2012. 133f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
- CARLI, L. N.; CRESPO, J. S.; MAULER, R. S. PHBV nanocomposites based on organomodified montmorillonite and halloysite: The effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical properties. **Composites: Part A** .v. 42, 2011, p. 1601-1608.
- CARLI, L. N.; DAITX, T. S.; GUÉGAN, R.; GIOVANELA, M.; CRESPO, J. S.; MAULER, R. S. Biopolymer nanocomposites based on poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) reinforced by a non-ionic organoclay. **Polymer International**. v. 64, 2015, p. 235-241.
- CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable Polymers. **Progress in Polymer Science**. v. 23, 1998, p. 1273-1335.
- CHOI, J. S.; PARK, W. H. Effect of biodegradable plasticizers on thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate). **Polymer Testing**. v. 23, 2004, p. 455-460.
- CORRÊA, M. C. S. **Processamento e caracterização de nano-biocompósitos de poli(hidroxi-butirato-co-hidroxi-valerato)/montmorilonita modificada organicamente (PHBV/OMMT) com a adição de plastificante.** 2010. 283f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- CORRÊA, M. C. S.; BRANCIFORTI, M. C.; POLLET, E.; AGNELLI, J. A. M.; NASCENTE, P. A. P.; AVÉROUS, L. Elaboration and Characterization of Nano-Biocomposites Based on Plasticized Poly(Hydroxybutyrate-Co-Hydroxyvalerate) with Organo-Modified Montmorillonite. **Journal of Polymers and the Environment**. v. 20, 2012, 283–290.
- DA SILVA, M. A.; VIEIRA, M. G. A.; MAÇUMOTO, A. C. G.; BEPPU, M. M. Polyvinylchloride (PVC) and natural rubber films plasticized with a natural polymeric plasticizer obtained through polyesterification of rice fatty acid. **Polymer Testing**. v. 30, 2011, p. 478-484.

- DAITX, T. S.; GIOVANELA, M.; CARLI, L. N.; MAULER, R. S. Biodegradable polymer/clay systems for highly controlled release of NPK fertilizer. **Polymers for Advanced Technologies**. v. 30, 2019, p. 631–639.
- DE PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 1 ed. São Paulo: Artliber, 2009.
- ERCEG, M., KOVAČIĆ, T., KLARIĆ, I. Thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate) plasticized with acetyl tributyl citrate. **Polymer Degradation and Stability**. v. 90, 2005, p. 313-318.
- FALCONE, D.M.B., AGNELLI, J.A.M., FARIA, L.I.L. Panorama Setorial e Perspectivas na Área de Polímeros Biodegradáveis. **Polímeros**. v. 17, 2007, p. 5-9.
- FERREIRA, B. M. P.; STEFFEN, A. M.; CARDOSO, T. P.; CARMO ALBERTO-RINCON, M.; DUEK, E. A. R. Haste Intramedular Polimérica Bioreabsorvível (PLLA/PHBV) para Uso na Recuperação de Fraturas Ósseas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 18, 2008, p. 312-319.
- FORLIN, F. J.; FARIA, J. A. F. Considerações Sobre a Reciclagem de Embalagens Plásticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 12, 2002, p. 1-10.
- GIRDTHEP, S.; WORAJITTIPHON, P.; LEEJARKPAI, T.; MOLLOY, R.; PUNYODOM, W. Effect of silver-loaded kaolinite on real ageing, hydrolytic degradation, and biodegradation of composite blown films based on poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). **European Polymer Journal**. v. 82, 2016, p. 244-259.
- GOGOLEWSKI, S.; JOVANOVIĆ, M.; PERREN, S. M.; DILLON, J. G.; HUGHES, M. K. The effect of melt-processing on the degradation of selected polyhydroxyacids: polylactides, polyhydroxybutyrate, and polyhydroxybutyrate-co-valerates. **Polymer Degradation & Stability**. v. 40, 1993, p. 313-322.
- GONÇALVES, S. P. C. **Biodegradação de filmes de PHBV, PCL, PP e blendas pela ação de microrganismos de solo**. 2009. 157f. Tese (Doutorado em Microbiologia Aplicada) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências de Rio Claro. Rio Claro, 2009.
- GÖPFERICH, A. Mechanisms of polymer degradation and erosion. **Biomaterials**. v. 17, 1996, p. 103-114.
- HA, C.-S.; CHO, W.-J. Miscibility, properties, and biodegradability of microbial polyester containing blends. **Progress in Polymer Science**. v. 27, 2002, p. 759-809.

HASIRCI, V.; LEWANDROWSKI, K.; GRESSER, J.D.; WISE, D.L.; TRANTOLO, D. J. Versatility of biodegradable polymers: degradability and in vivo application. **Journal of Biotechnology**. v. 86, 2001, p. 135-150.

HOMMINGA, D.; GODERIS, B.; HOFFMAN, S.; REYNAERS, H.; GROENINCKX, G. Influence of shear flow on the preparation of polymer layered silicate nanocomposites. **Polymer**. v. 46, 2005, p. 9941-9954.

HUANG, S. J.; ELDEMAN, P.G. An overview of biodegradable polymers and biodegradation of polymers. **Degradable Polymers**. 1995, p.18-28.

IGGUI, K.; LE MOIGNE, N.; KACI M.; CAMBE, S.; DEGORCE-DUMAS J.; BERGERET, A. A biodegradation study of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/organoclay nanocomposites in various environmental conditions. **Polymer Degradation and Stability**. v.119, 2015, p. 77-86.

KANSIZ, M.; DOMÍNGUEZ-VIDAL, A.; MCNAUGHTON, D.; LENDL, B. Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy for monitoring and determining the degree of crystallization of polyhydroxyalkanoates (PHAs). **Analytical and Bioanalytical Chemistry**. v. 388, 2007, p. 1207-1213.

KENNOUCHE, S.; LE MOIGNE, N.; KACI, M.; QUANTIN, J.-C.; CARO-BRETELLE, A.-S.; DELAITE, C.; LOPEZ-CUESTA, J.-M. Morphological characterization and thermal properties of compatibilized poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/poly(butylene succinate) (PBS)/halloysite ternary nanocomposites. **European Polymer Journal**. v. 75, 2016, p. 142-162.

KIM, Y.; WHITE, J. L. Modeling of polymer/clay nanocomposite formation. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 101, 2006, p. 1657–1663.

KUMAR, A. P.; DEPAN, D.; TOMER, N. S.; SINGH, R. Nanoscale Particles for Polymer Degradation and Stabilization—Trends and Future Perspectives. **Progress in Polymer Science**. v. 34, 2009, p. 479-515.

KUMAR, S.; MAITI, P. Understanding the controlled biodegradation of polymers using nanoclays. **Polymer**. v. 76, 2015, p. 25-33.

LABRECQUE, L.V., KUMAR, R.A., DAVÉ, V., GROSS, R.A., MCCARTHY, S.P. Citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid). **Journal of Applied Polymer Science**. v. 66, 1997, p. 1507-1513.

LEMES, A.P., **Nanocompósitos de poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) e nanotubos de carbono**. 2010. 176 f. Tese (Doutorado em Química), Departamento de Físico-Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.



LENZ, R. W.; MARCHESSAULT, R. H. Bacterial Polyesters: Biosynthesis, Biodegradable Plastics and Biotechnology. **Biomacromolecules**. v. 6, 2005.

LIU, Q.-S.; ZHU, M.-F.; WU, W.-H.; QIN, Z.-Y. Reducing the formation of six-membered ring ester during thermal degradation of biodegradable PHBV to enhance its thermal stability. **Polymer Degradation and Stability**. v. 94, 2009, p.18-24.

LUCAS, N.; BIENAIME, C.; BELLOY, C.; QUENEUDEC, M.; SILVESTRE, F.; NAVA-SAUCEDO, J. E. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques. **Chemosphere**. v. 73, 2008, p. 429-442.

LVOV, Y., AEROV, A., FAKHRULLIN, R. Clay nanotube encapsulation for functional biocomposites. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 207, 2014, p. 189-198.

MARCILLA, A., GARCIA, S., GARCIA-QUESADA, J.C. Migrability of PVC plasticizers. **Polymer Testing**. v. 27, 2008, p. 221-233.

MEKONNEN, T.; MUSSONE, P.; KHALIL, H.; BRESSLER, D. Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications. **Journal of Materials Chemistry A**. v. 1, 2013, p. 13379-13398.

MONTORO, S. R. RÉ, M. I.; SANTOS, A. M. DOS; SORDI, M. L. T. DE; SHIGUE, C. Y. Estudo cinético da redução da massa molar do poli(3-hidroxi butirato-co-3 hidroxi valerato) (PHBHV). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 20, 2010, p.19-24.

MUHAMAD, I. I.; LEE, K. J.; AZEMI, M. N. M. Comparing the Degradation of Poly- $\beta$  (hydroxybutyrate), Poly- $\beta$ -(hydroxybutyrate-co-valerate)(PHBV) and PHBV/Cellulose Triacetate Blend. **Malaysian Polymer Journal**. v. 1, 2006, p. 39-46.

NEVES, A. A.; PIRES, C. F. **Biodegradação de materiais poliméricos por fungos filamentosos**. 2011. 87f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, 2011.

PALMISANO, A. C.; PETTIGREW, C. A. Biodegradability of Plastics. **Bioscience**. v. 42, 1992, p. 680-685.

PARK, H.-M., MISRA, M., DRZAL, L.T., MOHANTY, A.K. “Green” Nanocomposites from Cellulose Acetate Bioplastic and Clay: Effect of Eco-Friendly Triethyl Citrate Plasticizer. **Biomacromolecules**. v. 5, 2004, p. 2281-2288.

PAUL, D.R., ROBESON, L.M., Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**. v. 49, 2008, p. 3187-3204.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C.D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. **Progress in Polymer Science**. v. 33, 2008, p.1119 – 1198.

- RABELLO, M.S. **Aditivção de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2000.
- RAHMAN, M.; BRAZEL, C. S. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. **Progress in Polymer Science**. v. 29, 2004, p. 1223-1248.
- RATNER, B.D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. **Biomaterials Science: an introduction to materials in medicine**. 2nd ed. San Diego: Elsevier Academic Press, 2004.
- REDDY, C.S.K.; GHAI, G.; KALIA, V.C. Polyhydroxyalkanoates: an overview. **Bioresource Technology**. v. 87, 2003, p. 137-146.
- RENARD, E.; WALLS, M.; GUÉRIN, P.; LANGLOIS, V. Hydrolytic degradation of blends of polyhydroxyalkanoates and functionalized polyhydroxyalkanoates. **Polymer Degradation and Stability**. v. 85, 2004, p. 779-787.
- ROSA, D. S.; PANTANO FILHO, R. P. **Biodegradação: um ensaio com polímeros**. Itatiba: Moara Editora, 2003.
- SANTOS, K.S. **Avaliação das propriedades finais dos nanocompósitos de polipropileno com diferentes argilas organofílicas**. 2007. 112f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química. Porto Alegre, 2007.
- SEJIDOV, F.T.; MANSOORI, Y.; GOODARZI, N. Esterification reaction using acid catalysts under solvent-less condition. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 240, 2005, p. 186-190.
- SIGMA-ALDRICH. Triethyl citrate, Disponível em: [sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/w308307?lang=pt&region=BR](http://sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/w308307?lang=pt&region=BR).
- SILVA, M.A., VIEIRA, M.G.A., MAÇUMOTO, A.C.G., BEPPU, M.M., Polyvinylchloride (PVC) and natural rubber films plasticized with a natural polymeric plasticizer obtained through polyesterification of rice fatty acid. **Polymer Testing**. v.30, 2011, p. 478-484.
- SINHA RAY, S., BOUSMINA, M., Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. **Progress in Materials Science**. v. 50, 2005, p. 962-1079.
- SINHA RAY, S., OKAMOTO, M., Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**. v. 28, 2003, p. 1539-1641.

SIRACUSA, V.; ROCCULI, P.; ROMANI, S.; ROSA, M. D. Biodegradable polymers for food packaging: a review. **Trends in Food Science & Technology**. v. 19, 2008, p. 634-643.

SLONGO, M. D.; BRANDOLT, S. D. F.; DAITX, T. S.; MAULER, R. S.; GIOVANELA, M.; CRESPO, J. S.; CARLI, L. N. Comparison of the Effect of Plasticizers on PHBV-and Organoclay-Based Biodegradable Polymer Nanocomposites. **Journal of Polymers and the Environment**. v. 26, 2018, p. 2290-2299.

SOLOMON, O. F.; CIUTA, I. Z. Determination de la Viscosite Intrinseque de Solutions de Polymeres par une Simple Determination de la Viscosite. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 24, 1962, p. 683-686.

SUDESH, K.; ABE, H.; DOI, Y. Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters. **Progress in Polymer Science**. v. 25, 2000, p. 1503-1555.

THOMPSON, A.; BIANCHI, O.; AMORIM, C. L. G.; LEMOS, C.; TEIXEIRA, S. R.; SAMIOS, D.; GIACOMELLI, C.; CRESPO, J. S.; MACHADO, G. Uniaxial compression and stretching deformation of an i-PP/EPDM/organoclay nanocomposite. **Polymer**. v. 52, 2011, p. 1037-1044.

VEERABADRAN, N. G.; PRICE, R. R.; LVOV, Y. M. Clay Nanotubes for Encapsulation and Sustained Release of Drugs. **NANO: Brief Reports and Reviews**. v. 2, 2007, p. 115-120.

VIECELLI, N. C.; LOVATEL, E. R.; CARDOSO, E. M.; FILHO, I. N. Quantitative analysis of plasticizers in a wastewater treatment plant: influence of the suspended solids parameter. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 22, 2011, p. 1150-1155.

VIEIRA, M.G.A., SILVA, M.A., SANTOS, L.O., BEPPU, M.M, Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal**. v. 47, 2011, p. 254-263.

WANG, S.; SONG, C.; CHEN, G.; GUO, T.; LIU, J.; ZHANG, B.; TAKEUCHI, S. Characteristics and biodegradation properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/organophilic montmorillonite (PHBV/OMMT) nanocomposite. **Polymer Degradation and Stability**. v. 87, 2005, p. 69-76.

WILLIAMS, D.F.; ZHONG, S.P. Biodeterioration/biodegradation of polymeric medical devices in situ. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v. 34, 1994, p. 95-130.

ZAGAR, E., KRZAN, A., ADAMUS, G., KOWALCZUK, M. Sequence distribution in microbial poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) co-polyesters determined by NMR and MS. **Biomacromolecules**. v. 7, 2006, p. 2210-2216.

ZENKIEWICZ, M.; RICHERT, J. Permeability of polylactide nanocomposite films for water vapour, oxygen and carbon dioxide. **Polymer Testing**. v. 27, 2008, p. 835-840.