



Universidade Federal do ABC



Curso de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados

Dissertação de Mestrado

CARLOS ALBERTO SOARES DOS SANTOS

POLIHIDROXIBUTIRATO PLASTIFICADO COM OLIGÔMERO DE POLIÉSTER

SANTO ANDRÉ

2023

CURSO DE PÓS - GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS AVANÇADOS

Dissertação de Mestrado

CARLOS ALBERTO SOARES DOS SANTOS

POLIHIDROXIBUTIRATO PLASTIFICADO COM OLIGÔMERO DE POLIÉSTER

**Trabalho apresentado como requisito
parcial para obtenção do título de
Mestre em Nanociências e Materiais
Avançados, sob orientação do
Professor Doutor Demétrio Jackson
dos Santos e coorientação do Doutor
Rogerio Ramos de Sousa Jr.**

SANTO ANDRE

2023

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Soares dos Santos, Carlos Alberto
POLIHIDROXIBUTIRATO PLASTIFICADO COM OLIGÔMERO DE
POLIÉSTER / Carlos Alberto Soares dos Santos. — 2023.

72 fls. : il.

Orientador: Demétrio Jackson dos Santos

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós-Graduação
em Nanociências e Materiais Avançados, Santo André, 2023.

1. Polihidroxibutirato. 2. Plastificantes. 3. Propriedades Térmicas. 4.
Propriedades Mecânicas. I. dos Santos, Demétrio Jackson. II. Programa de Pós
Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, 2023. III. Título.

Declaração de Atendimento às Observações da Banca

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca examinadora no dia da defesa, sob responsabilidade única do(a) autor(a) e com a anuência do(a) (co)orientador(a).



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

Fundação Universidade Federal do ABC

Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP
CEP 09210-580 - Fone: (11) 4996-0017

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato, CARLOS ALBERTO SOARES DOS SANTOS realizada em 05 de Junho de 2023:

Documento assinado digitalmente



ANA PAULA LEMES

Data: 07/06/2023 17:46:28-0300

Verifique em <https://validar.it6.gov.br>

Prof.(a) ANA PAULA LEMES

Documento assinado digitalmente



DANILO JUSTINO CARASTAN

Data: 02/07/2023 17:55:20-0300

Verifique em <https://validar.it6.gov.br>

Prof.(a) DANILO JUSTINO CARASTAN
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) LARA TAVARES DOS SANTOS

Prof.(a) MATHILDE JULIENNE GISELE CHAMPEAU
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Documento assinado digitalmente



DEMETRIO JACKSON DOS SANTOS

Data: 06/06/2023 13:03:49-0300

Verifique em <https://validar.it6.gov.br>

Prof.(a) DEMETRIO JACKSON DOS SANTOS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC - Presidente

“O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001”

Dedico este trabalho a todos os professores
que contribuíram até o momento em minha
caminhada ao conhecimento e ao sistema
público de educação que pavimentou este
caminho.

AGRADECIMENTOS

A presente dissertação de mestrado não seria realizada sem o precioso apoio de várias pessoas.

Em primeiro lugar, não posso deixar de agradecer ao meu orientador, Professor Doutor Demétrio Jackson dos Santos e a meu coorientador Doutor Rogerio Ramos de Sousa Jr., por todo o empenho e sentido prático com que me orientaram. Obrigado me corrigir e guiar durante o percurso e por sempre me motivar nos momentos difíceis.

Agradeço também a todos os membros da banca de qualificação e defesa, Doutora Ana Paula Lemes (UNIFESP), Doutora Julia Gouveia e Doutor Danilo Carastan, pela valiosa contribuição que possibilitou a realização desta dissertação.

Desejo igualmente agradecer a todos os meus colegas de mestrado em Nanociência e Materiais Avançados, cujo apoio e troca de conhecimentos foram imprescindíveis para a evolução desta dissertação.

Agradeço imensamente a todos dos laboratórios em especial a Marilia Mayumi e Wilson Silva pela colaboração e prestatividade.

Por fim agradeço a minha companheira de sempre Paula Alonso, por me incentivar nos momentos mais difíceis e acreditar que eu conseguiria finalizar esta dissertação.

RESUMO

Em 2021, a produção global de polímeros sintéticos à base de petróleo atingiu mais de 400 milhões de toneladas por ano. O acúmulo desses materiais não biodegradáveis, descartados indiscriminadamente no meio ambiente, tornou-se um problema global. O polihidroxibutirato (PHB) oferece muitas vantagens sobre os polímeros tradicionais à base de petróleo, pois é de origem biológica, totalmente biodegradável e não tóxico. O PHB pertence à classe dos polihidroxicanoatos (PHAs) e é obtido por síntese de CO₂ como reserva de energia na ausência de nutrientes no interior das células em inúmeras bactérias. Este polímero apresenta potencial em aplicações médicas e industriais, com propriedades comparáveis aos polímeros sintéticos. No entanto, a alta fragilidade, baixa estabilidade térmica e estreita janela de processamento no estado fundido limitam o uso do PHB. A utilização de plastificantes tem sido uma abordagem prática e de baixo custo para aumentar a tenacidade do PHB e melhorar suas propriedades térmicas. O presente trabalho propõe analisar o efeito de dois oligômeros de poliésteres alifáticos como plastificantes do PHB. As composições de PHBs plastificados foram obtidas por solução e caracterizadas por análises térmicas, testes mecânicos de tração, avaliação da estrutura cristalina e estabilidade à migração. Os resultados são discutidos em relação à interação e miscibilidade dos poliésteres na cadeia de PHB e suas influências no efeito plastificante. Ambos os plastificantes utilizados apresentaram potencial de uso como plastificantes para o PHB. O poliéster com maior razão de ligação do tipo C-O/C=O apresentou a melhor interação com o PHB e, conseqüentemente, o melhor efeito plastificante. Sua adição ocasionou a redução da cristalinidade e T_g do PHB. Além disso, proporcionou a redução do módulo elástico em até 72% e aumento no alongamento na ruptura em até 467%. Esses resultados foram observados na concentração de 20% de plastificante no PHB, definida como uma concentração otimizada para plastificação, uma vez que maiores concentrações de plastificante ocasionam a separação de fases entre o polímero e o plastificante, redução da estabilidade à migração e deterioração das propriedades mecânicas.

Palavras-chave: polihidroxibutirato; plastificante; propriedades térmicas; propriedades mecânicas.

ABSTRACT

In 2021, global production of synthetic petroleum-based polymers exceeded 400 million tons per year. The accumulation of these non-biodegradable materials, indiscriminately discarded in the environment, has become a global problem. Polyhydroxybutyrate (PHB) offers many advantages over traditional petroleum-based polymers, as it is of biological origin, fully biodegradable, and non-toxic. PHB belongs to the class of polyhydroxyalkanoates (PHAs) and is obtained by CO₂ synthesis as an energy reserve in the absence of nutrients inside the cells of numerous bacteria. This polymer has potential applications in the medical and industrial fields, with properties comparable to synthetic polymers. However, the high fragility, low thermal stability, and narrow processing window in the molten state limit the use of PHB. The use of plasticizers has been a practical and low-cost approach to increase the toughness of PHB and improve its thermal properties. This study aims to analyze the effect of two aliphatic polyester oligomers as plasticizers for PHB. The compositions of plasticized PHBs were obtained by solution and characterized by thermal analyses, mechanical tensile tests, evaluation of the crystalline structure, and migration stability. The results are discussed in relation to the interaction and miscibility of the polyesters in the PHB chain and their influences on the plasticizing effect. Both plasticizers used showed potential for use as PHB plasticizers. The polyester with a higher C-O/C=O bond ratio showed the best interaction with PHB and, consequently, the best plasticizing effect. Its addition caused a reduction in PHB crystallinity and T_g. Additionally, it provided a reduction in the elastic modulus by up to 72% and an increase in the elongation at break by up to 467%. These results were observed at a 20% concentration of plasticizer in PHB, which was defined as an optimized concentration for plasticization, as higher concentrations of plasticizer caused phase separation between the polymer and the plasticizer, reduced migration stability, and deteriorated mechanical properties.

Keywords: polyhydroxybutyrate; plasticizer; thermal properties; mechanical properties.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação de biopolímeros a partir de sua fonte de origem.....	18
Tabela 2 - Classificação de PHA em função do grupo lateral.....	19
Tabela 3 - Valores de densidade e massa molar para o PHB e Plastificantes	33
Tabela 4 - Dados de energia de ligação para os oligômeros P1 e P2	42
Tabela 5 - Parâmetros de degradação térmica do PHB e PHB plastificado	46
Tabela 6 - Principais parâmetros térmicos obtidos por DSC.....	50
Tabela 7 – Valores de exsudação para os sistemas de PHB/P1 e PHB/P2.....	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química de um PHA	19
Figura 2 - Estrutura química de um PHB	20
Figura 3- Imagens de <i>Syneschocystis</i> sp. PCC 6714: a) microscopia ótica de bactérias <i>Syneschocystis</i> sp. PCC 6714 [48], b) microscopia eletrônica de varredura (MEV) de cepas de <i>Syneschocystis</i> sp. PCC 6714 cultivadas com limitação de nitrogênio e fósforo [45], e c) microscopia ótica de <i>Syneschocystis</i> sp. PCC 6714, com formação de grânulos de PHB em seu interior indicado com setas vermelhas [47]......	21
Figura 4 - Modelo de formação de grãos de PHB: a) modelo de micela com formação intracelular e b) modelo de brotamento com formação na membrana citoplasmática [Adaptado de 50]	22
Figura 5 - Modelo da síntese de grãos de PHB: (a) enzima β -cetotiolase: 2 moléculas de acetil-CoA condensa em acetoacetil-CoA, (b) enzima acetoacetil-CoA redutase, reduz o substrato acetoacetil-CoA em 3-hidroxibutiril-CoA, (c) PHA sintase: 3-hidroxibutiril-CoA é incorporado à cadeia do polímero PHB [Adaptado de 46]	23
Figura 6 - Esquema de plastificação do PHB. a) Esferulitos a partir de microscopia ótica polarizada, b) esquema de lamelas com fases amorfas e cristalinas e c) plastificante entre as macromoléculas na fase amorfa [Adaptado de 63]	26
Figura 7 - Micrografias ópticas de PHB plastificado com diferentes concentrações de TEC: (a) 0, (b) 0,1, (c) 0,2 e (d) 0,3.....	27
Figura 8 - Índice de cristalinidade (X_C) em função da concentração de plastificante	28
Figura 9 - Curvas da derivada da massa em função da temperatura para PHB Plastificado....	29
Figura 10 - Ângulo de contato em função do tipo e concentração de plastificante.....	30
Figura 11 - Valores de (a) resistência ao impacto Izod, (b) módulo elástico e (c) resistência à tração (esquerda) e alongamento na ruptura (direita) de PHBV em função da concentração de PLAP	31
Figura 12 – Reação genérica de um poliéster alifático a partir de um diácido e um diol	31
Figura 13 - Esquema do processamento da mistura PHB e plastificantes: a) composição dos materiais, b) mistura por solução, c) homogeneização com os plastificantes, d) volatilização do solvente a temperatura ambiente, e) estufa a vácuo d) prensa hidráulica com aquecimento, e) prensagem das amostras e f) armazenamento das amostras em dessecador.....	34

Figura 14 - Esquema do teste de exsudação: a) massa inicial da amostra b) disposição dos elementos do teste c) metodologia do teste e d) massa final das amostras.	38
Figura 15 – Espectro de FTIR para P1 e P2	39
Figura 16 - Espectro de XPS dos Plastificantes P1 e P2	40
Figura 17 - Espectro XPS resolvido de C1s para os Plastificantes (a) P1 (b) P2.....	41
Figura 18 - Espectro XPS resolvido de O1s para os Plastificantes (a) P1 (b) P2.....	41
Figura 19 - Curvas de (a) TGA e (b) DTG para PHB/P1	44
Figura 20 - Curvas de (a) TGA e (b) DTG para PHB/P2	45
Figura 21 - Termogramas de DSC obtidos durante ciclo de resfriamento: a) para as concentrações de PHB/P1 e b) para as concentrações de PHB/P2.....	47
Figura 22 - Termogramas de DSC obtidos durante ciclo de aquecimento: a) para as concentrações de PHB/P1 e b) para as concentrações de PHB/P2.....	48
Figura 23 - Valores experimentais de T_g , em função da fração de plastificante, em conjunto com o modelo teórico de Fox	51
Figura 24 - Difratomogramas para PHB/P1	52
Figura 25 - Difratomogramas para PHB/P2	53
Figura 26 – Dados de raio x, picos cristalinos, halo amorfo e ajustes para PHB	54
Figura 27 – Microscopia ótica polarizada: a PHB; b,c e d para PHB/10P1, PHB/20P1 e PHB/30P1 respectivamente e e,f e g para PHB/10P2, PHB/20P2 e PHB/30P2 respectivamente	56
Figura 28 - Módulo elástico em função da concentração de Plastificante	57
Figura 30 - Máximo alongamento na ruptura em função da concentração de plastificante	58

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1. Objetivos	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1. Polihidroxialcanoato (PHA)	18
2.2. Polihidroxibutirato PHB	20
2.2.1. Síntese do PHB	20
2.2.2. Propriedades do PHB	23
2.3. Plastificação do PHB	24
2.3.1. Propriedades mecânicas e térmicas de PHB plastificado	27
2.4. Plastificantes de poliésteres alifáticos	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1. Materiais utilizados	33
3.2. Processamento	34
3.3. Caracterizações	35
3.3.1. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	35
3.3.2. Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)	35
3.3.3. Análise termogravimétrica (TGA)	35
3.3.4. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	35
3.3.5. Difração de raios-X (DRX)	36
3.3.6. Microscopia óptica de luz polarizada	37
3.3.7. Propriedades mecânicas	37
3.3.8. Teste de exsudação	37
4. RESULTADOS	39
4.1. Caracterização dos plastificantes	39
4.2. Estabilidade térmica	43
4.3. Propriedades térmicas	46
4.4. Estrutura cristalina	52
4.5. Morfologia	55
4.6. Propriedades mecânicas	56
4.7. Exsudação dos plastificantes	59
5. CONCLUSÕES	61

REFERÊNCIAS	62
Anexo A - Curvas de TGA e DTG dos plastificantes	70
Anexo B - Curvas de DSC dos plastificantes	71
Anexo C - Curvas de ensaio de tração.....	72

1. INTRODUÇÃO

Polímeros são materiais de extrema importância para a sociedade contemporânea. Suas aplicações vão desde aplicações cotidianas, como embalagens, eletrodomésticos e vestuários, até aplicações de maior precisão, como em áreas automotivas, aeroespaciais e medicinais. É inegável a relação da ampla variedade de aplicações dos materiais poliméricos com a atual melhora da qualidade de vida da civilização. Com isso, em 2021, a produção global de polímeros foi estimada em 8,3 bilhões de toneladas, sendo predominantemente composta por polímeros obtidos a partir de combustíveis fósseis, na ordem de 85% [1].

Em contraste, o uso de materiais poliméricos provenientes de materiais fósseis vem acarretando um problema mundial, devido ao esgotamento previsto das reservas de petróleo e também à natureza não biodegradável desses materiais [2,3]. Polímeros sintéticos podem levar centenas de anos para se degradar no meio ambiente [4], o que causa problemas aos diversos ecossistemas [5,6] e à saúde humana [3,7].

Os polímeros de fontes renováveis e biodegradáveis têm sido fundamentais para substituir materiais poliméricos de origem não renovável [8]. O termo “renovável” é utilizado quando o precursor (matéria-prima) adotado para a síntese do material pode ser repostado biologicamente em uma escala de tempo humano [9].

Uma importante classe de biopolímeros é a dos polihidroxialcanoatos (PHAs), que são obtidos a partir de diferentes tipos de microrganismos que fermentam matéria orgânica acumulando PHA na presença de fontes de carbono e na deficiência de nutrientes [10,11]. Polihidroxibutirato (PHB) é a forma mais comum de PHA. Trata-se de um polímero semicristalino, com alto índice de cristalinidade e alta temperatura de fusão ($T_m \approx 175^\circ\text{C}$). Apresenta certa competitividade com polímeros de origem fóssil, é completamente biodegradável e não tóxico, e possui propriedades físicas similares ao polipropileno [12–14]. Tais propriedades o tornam candidato para aplicações em embalagens e na área médica [10,11,15].

No entanto, o alto custo do PHB, derivado do baixo volume de produção, sua alta rigidez, fragilidade e estreita janela de processamento no estado fundido, são barreiras para a sua aplicação em larga escala. A alta rigidez do PHB se deve ao alto grau de cristalinidade. As altas taxas de nucleação deste material formam esferulitos não uniformes [16,17]. Além disso, o PHB sofre um processo de recristalização em temperatura ambiente. Esses fatores corroboram para uma elevada rigidez e, conseqüentemente, a fragilidade deste material. A estreita janela de processamento do PHB é oriunda de sua alta cristalinidade [16], que ocasiona uma elevada T_m

próxima da temperatura de degradação do material, tornando difícil o processamento em larga escala [16,18].

Trabalhos na literatura propõem diferentes abordagens de tenacificação do PHB, a fim de melhorar seu comportamento mecânico e processabilidade, com ênfase em blends poliméricas com outros biopolímeros [18–21] ou ainda com termoplásticos convencionais [22,23], adição de nanomateriais [15] e plastificantes [8,24,25]. Dentre esses, destaca-se a abordagem com plastificantes por se tratar de materiais de baixo custo, facilidade de incorporação e maior miscibilidade com o polímero.

Diferentes plastificantes têm sido utilizados com biopolímeros e podem ser classificados em função do tamanho de suas estruturas: baixa massa molar, como citratos, glicerol, óleos vegetais e ésteres, ou oligoméricos, como polietileno glicol, propileno glicol, poliisobutileno e poliésteres alifáticos [16,26].

Os mais efetivos como plastificantes são aqueles de menor massa molar e grupos reativos disponíveis para a interação com a matriz polimérica [27]. Eles apresentam boa miscibilidade com o PHB, proporcionando redução da temperatura de transição vítrea (T_g) e aumento da tenacidade. No entanto, plastificantes de baixa massa molar podem degradar nas temperaturas de processamento [8,28], devido a menor estabilidade térmica, além da maior probabilidade de ocorrência de migração para a superfície do PHB [28].

Oligômeros são uma alternativa viável para plastificar PHB, uma vez que possuem maior cadeia estrutural e menor mobilidade quando comparados aos plastificantes de baixa massa molar, sendo assim menos propensos à migração e possuindo maior estabilidade térmica [16]. No entanto, a maior cadeia estrutural dos oligômeros torna-se um desafio para o efetivo efeito plastificante, uma vez que se torna mais difícil a difusão do oligômero para a cadeia polimérica do PHB [16].

O presente trabalho propõe avaliar o desempenho de dois oligômeros de poliésteres alifáticos como plastificantes para o PHB. A diferença entre os plastificantes reside na razão entre as ligações do tipo C-O/C=O, que afeta o arranjo estrutural entre o plastificante e o polímero. Foram produzidas amostras de PHB plastificado em concentrações de plastificante entre 10 e 30%, e foram realizadas análises térmicas, mecânicas e de estrutura cristalina para avaliar o efeito do plastificante. Ambos os poliésteres apresentaram um desempenho satisfatório como plastificantes para o PHB, com redução da T_g do polímero e aumento da tenacidade até a concentração de 20%. Acima dessa concentração, o plastificante e o polímero tendem a se separar de fases e as propriedades mecânicas se deterioram.

1.1. Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é estudar a influência de oligômeros de poliésteres alifáticos como plastificantes do PHB. Para alcançar esse objetivo, serão avaliadas as diferentes composições de PHB com concentrações variadas de plastificantes, a fim de investigar suas propriedades térmicas, mecânicas, estrutura cristalina e estabilidade à migração. Será também discutida a interação e miscibilidade dos poliésteres alifáticos na cadeia do PHB e seus impactos no efeito plastificante.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Polihidroxialcanoato (PHA)

Os termos biopolímero e polímero biodegradável eventualmente são confundidos na literatura. Polímero biodegradável pode ser definido como um material cujas características químicas e físicas se degradam completamente quando exposto a microrganismos [29]. Enquanto biopolímeros são definidos a partir de sua fonte de obtenção, ou seja, materiais obtidos a partir de fontes renováveis [30], que podem ainda ser classificados como sintéticos ou formados em um sistema biológico [31].

Biopolímeros biodegradáveis podem ser incluídos em um dos três grandes grupos de acordo com sua fonte de origem: animal, vegetal ou microrganismo [30]. A Tabela 1 exemplifica alguns desses materiais a partir de sua fonte de origem.

Tabela 1 - Classificação de biopolímeros a partir de sua fonte de origem

Fonte de origem	Polímeros
Animal	Quitina e quitosana
Vegetal	Celulose, poli(ácido láctico) (PLA), amido e lignina
Microrganismo	Polihidroxialcanoato (PHA)

Fonte: Adaptado de [30]

O presente trabalho destaca e descreve o polihidroxibutirato (PHB), que é o principal polímero da classe dos materiais obtidos a partir de fontes microbianas denominados polihidroxialcanoatos (PHA). PHAs são biopoliésteres de alta massa molar que têm como precursores algumas classes de bactérias. São produzidos em diferentes escalas via processo de fermentação e compostos por ácidos hidroxialcanóicos (HA) [14]. A Figura 1 demonstra a estrutura química de um PHA.

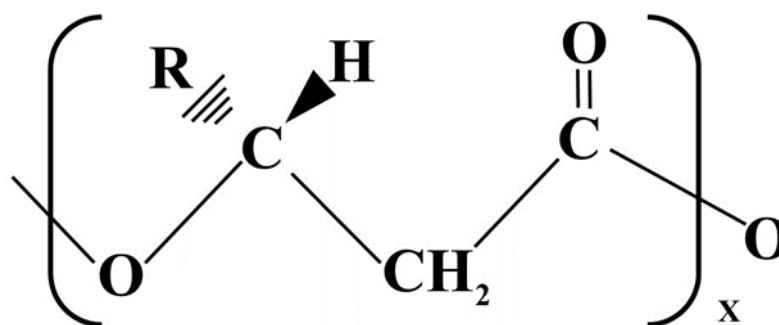


Figura 1 – Estrutura química de um PHA

Os PHAs impactam na resistência osmótica, ou seja, afetam a permeabilidade das membranas citoplasmáticas das bactérias os tornando-os excelentes materiais de reserva [32]. Eles são sintetizados e acumulados como armazenamento de carbono e energia intracelular quando existe a limitação de nutrientes (nitrogênio, fósforo ou enxofre) [33]. Aproximadamente 150 diferentes tipos de monômeros de HA podem ser combinados para produzir PHA (homopolímeros ou copolímeros) possibilitando obter diferentes propriedades físicas [34]. A Tabela 2 apresenta os principais homopolímeros de PHA a partir dos grupos funcionais (R) da cadeia polimérica.

Tabela 2 - Classificação de PHA em função do grupo lateral

Grupo lateral (R)	Polímero
Hidrogênio	Polihidroxipropionato
Metil	Polihidroxibutirato
Etil	Polihidroxivalerato
Propil	Polihidroxihexanoato
Pentil	Polihidroxioctanoato

Fonte: Adaptado de [34]

Os PHAs podem ainda ser classificados com base no número de átomos de carbono presentes nas unidades monoméricas [35]. Assim, os PHAs são denominados como de cadeia curta, contendo 3 a 5 átomos de carbono, média cadeia contendo de 6 a 14 átomos de carbono ou ainda de cadeia longa, acima de 14 átomos de carbono [12]. O comprimento da cadeia de carbono de um PHA é diretamente ligado ao processo de obtenção, como por exemplo a classe de bactéria precursora e a fonte de carbono (substrato) que irá impactar as propriedades físicas

do material obtido [12]. Em geral, PHAs de média cadeia possuem baixa cristalinidade e são flexíveis enquanto os de cadeia curta são altamente cristalinos, mais resistentes e frágeis [36].

2.2. Polihidroxibutirato PHB

O polihidroxibutirato (PHB) é um homopolímero que contém quatro subunidades de carbono em seu mero, conforme demonstra sua estrutura química na Figura 2. É o membro mais difundido, amplamente caracterizado e comercialmente disponível da família dos PHAs [36].

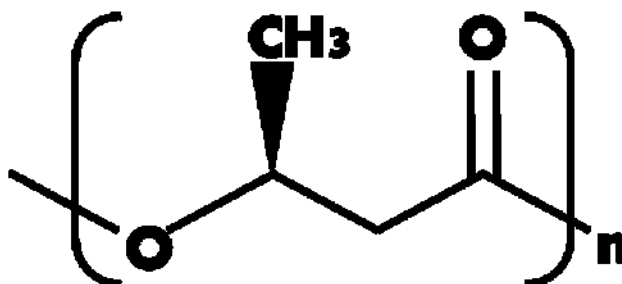


Figura 2 - Estrutura química de um PHB

O PHB tem recebido muita atenção como alternativa para substituir alguns polímeros sintéticos, especialmente o polipropileno (PP), por possuir propriedades como resistência à tração e temperatura de fusão (T_m) semelhantes a este material [23]. Propriedades funcionais como boa resistência à umidade e impermeabilidade ao oxigênio, além de total biodegradabilidade, tornam este material estrategicamente valioso para aplicações na indústria de embalagens para alimentos [37], agricultura, engenharia de tecidos e na área médica [7,37].

2.2.1. Síntese do PHB

A síntese do PHB ocorre em micro-organismos por meio de um processo chamado metabolismo secundário. Essa produção ocorre principalmente em condições desfavoráveis, tanto nutricionais quanto ambientais, como em situações de excesso de carbono e baixa disponibilidade de nutrientes. O PHB é uma forma que os micro-organismos encontram para armazenar carbono e energia quando o fornecimento de nutrientes é limitado ou desequilibrado [38]. Diversas cepas de bactérias têm a capacidade de acumular PHB em grânulos dentro de suas células, com cerca de 150 gêneros sendo capazes de realizar essa acumulação [39,40].

É importante destacar a utilização de cianobactérias, um grupo de bactérias fotossintéticas presentes na Terra há bilhões de anos [41]. Elas são utilizadas para a produção

de PHB como um composto de armazenamento intracelular de energia e carbono [42]. O termo "ciano" deriva do grego "kyanós", que significa azul, referindo-se à cor verde azulada de algumas bactérias semelhantes a microalgas [43]. As cianobactérias são adaptáveis a ambientes hostis, devido à sua baixa necessidade de nutrientes, sendo encontradas em uma ampla variedade de ambientes, incluindo ecossistemas marinhos e de água doce, solos e rochas [44]. Elas são conhecidas por sua capacidade de fixar nitrogênio e produzir oxigênio por meio da fotossíntese. Além disso, as cianobactérias convertem até 9% da energia solar em biomassa e têm uma taxa de crescimento maior que as plantas, tornando-as de baixo custo e fácil cultivo [45].

As cianobactérias apresentam vantagens relevantes para a produção de PHB em comparação com outras bactérias, incluindo uma taxa de crescimento mais rápida e maior utilização de CO₂ [46]. Elas armazenam carbono na forma de glicogênio na deficiência de nutrientes como nitrogênio e fósforo, para produzir PHB em seu interior [45,47,48]. A Figura 3 ilustra a cianobactéria do tipo *Syneshocystis* sp, seu crescimento e o acúmulo de grânulos de PHB.

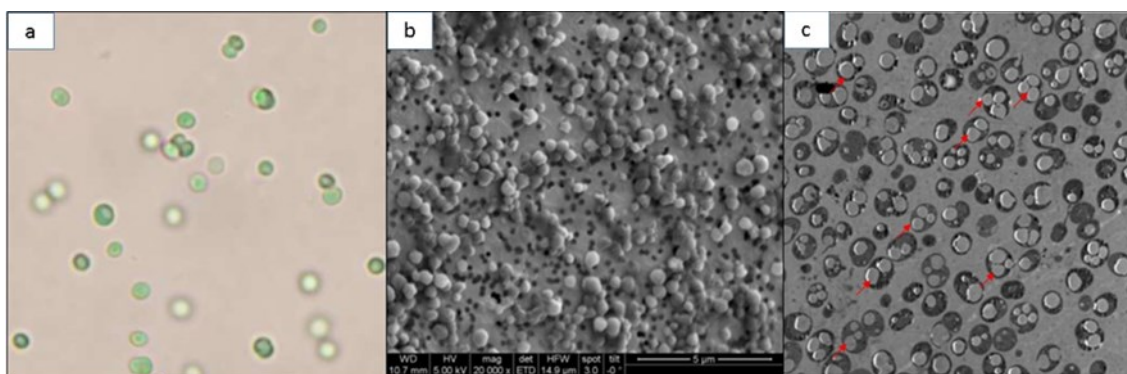


Figura 3. Imagens de *Syneshocystis* sp. PCC 6714: a) microscopia ótica de bactérias *Syneshocystis* sp. PCC 6714 [48], b) microscopia eletrônica de varredura (MEV) de cepas de *Syneshocystis* sp. PCC 6714 cultivadas com limitação de nitrogênio e fósforo [45], e c) microscopia ótica de *Syneshocystis* sp. PCC 6714, com formação de grânulos de PHB em seu interior indicado com setas vermelhas [47].

A *Syneshocystis* sp é capaz de sintetizar grânulos de PHB de aproximadamente $0,2 \pm 0,5 \mu\text{m}$ [49] em condições desfavoráveis de deficiência de nutrientes no interior de suas células [33]. Existem dois modelos propostos para determinar a formação dos grânulos de PHB: o modelo de micela, que ocorre intracelularmente no núcleo, e o modelo de brotamento, que acontece na membrana citoplasmática [50]. Ambos os modelos são ilustrados na Figura 4.

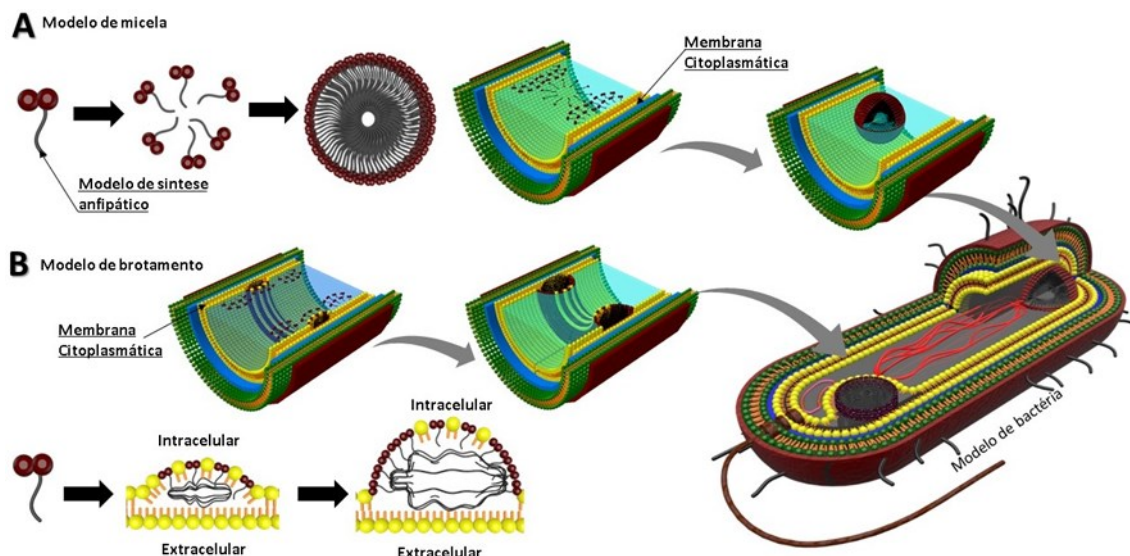


Figura 4 - Modelo de formação de grãos de PHB: a) modelo de micela com formação intracelular e b) modelo de brotamento com formação na membrana citoplasmática [Adaptado de 50]

De forma geral, a síntese do PHB ocorre por meio de uma sequência de três reações catalíticas da enzima acetil-coenzima A (acetil-CoA), fundamental para as atividades metabólicas celulares das cianobactérias. Essas reações são conduzidas pela β -cetotiolase, acetoacetil-CoA redutase e síntese de PHA [47,49]. A enzima β -cetotiolase condensa, reversivelmente, 2 moléculas de acetil-CoA em acetoacetil-CoA. Em seguida, a enzima acetoacetil-CoA redutase reduz esse substrato a R-3-hidroxibutiril-CoA, que é incorporado à cadeia de polímero pela ação da PHA sintase. A Figura 5 ilustra de forma genérica a síntese do PHA. É importante ressaltar que o tipo de PHA sintetizado no interior das bactérias está intimamente ligado ao substratos de carbono que fornecem os monômeros para a síntese, bem como às vias e especificidades técnicas utilizadas para a obtenção do mesmo [51,52].

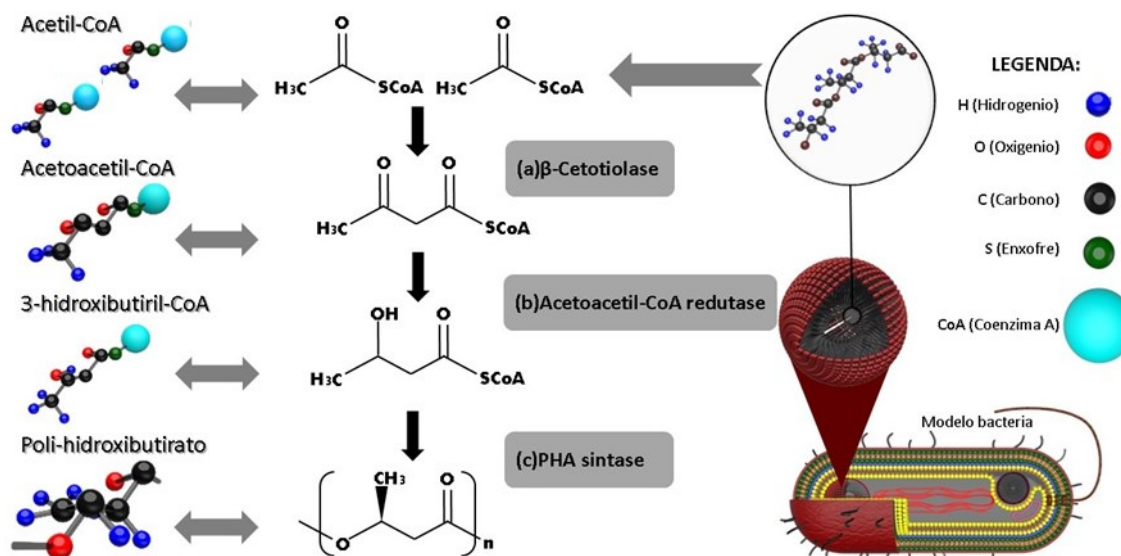


Figura 5 - Modelo da síntese de grãos de PHB: (a) enzima β -cetotilase: 2 moléculas de acetil-CoA condensa em acetoacetyl-CoA, (b) enzima acetoacetyl-CoA redutase, reduz o substrato acetoacetyl-CoA em 3-hidroxibutiril-CoA, (c) PHA sintase: 3-hidroxibutiril-CoA é incorporado à cadeia do polímero PHB [Adaptado de 46]

2.2.2. Propriedades do PHB

A cristalinidade é um dos principais fatores que impactam nas propriedades térmicas e mecânicas do PHB [40]. PHB é um polímero inerentemente frágil, possui alto valor de módulo elástico e baixo alongamento na ruptura [38], o que o torna muito frágil e limita diversas aplicações práticas. Seu alongamento na ruptura é relatado na ordem de 2 a 4%, muito inferior a polímeros convencionais como o polipropileno, com alongamento entre 100 e 600% [41], ao qual é frequentemente comparado.

A característica mecânica frágil do PHB ocorre devido a fissuras observadas no crescimento dos esferulitos obtidos a partir do estado fundido [42]. A fragilidade do PHB é evidente no armazenamento em temperatura ambiente em função do tempo [43]. A fragilização ocorre devido ao progresso da cristalização secundária no armazenamento em temperatura ambiente, onde é possível ocorrer a reorganização dos cristais lamelares obtidos na cristalização inicial. Essa cristalização inicial restringe a formação de cadeias amorfas entre os cristais [42,44]. Como alternativa, agentes externos têm sido adicionados, como agentes nucleantes e plastificantes, a fim de aumentar a taxa de cristalização [17,26].

Outra característica marcante do PHB é sua instabilidade térmica. A temperatura de fusão (T_m) do PHB é usualmente relatada entre 166 °C e 180°C, enquanto a temperatura de transição vítrea (T_g) é de aproximadamente 5 °C [45]. A proximidade da T_m com a temperatura de degradação torna o material instável em processamento no estado fundido e suscetível a

degradação térmica. Essa degradação térmica é associada ao processo de quebra de cadeia, o que resulta em uma acentuada redução da massa molar [46]. Barham et al relataram a redução da massa molar do PHB pela metade de seu valor original após cerca de 1h na temperatura de 190 °C [53].

Por outro lado, a estrutura lamelar que constitui sua fase cristalina, além de proporcionar ao PHB seus altos valores de módulo elástico e máxima resistência à tração, contribui para uma elevada propriedade de barreira a gases, tornando-o um potencial material para aplicação em embalagens [38]. Além disso, o PHB é totalmente biodegradável sob vários ambientes naturais e biologicamente ativos e se degrada em aterro sanitário sem impacto ambiental [47]. É um material de caráter sustentável, pois pode ser extraído diretamente de células de bactérias seguindo um processo de biossíntese microbiana e é um polímero biocompatível [48]. Esses fatores tornam o PHB um excelente material polimérico a ser considerado em diferentes aplicações práticas e eventualmente pode vir a ser um substituto de polímeros de fonte fóssil, como o polipropileno. Para isso, diferentes abordagens têm sido propostas a fim de reduzir o impacto da alta cristalinidade do PHB nas propriedades mecânicas e térmicas. Alguns exemplos são a mistura com outros polímeros, como em blendas poliméricas outros biopolímeros [18–21] ou ainda com termoplásticos convencionais [22,23], a obtenção de nanocompósitos [15] ou ainda a adição de plastificantes [8,24,25]. Este último possui vantagens significativas em comparação com as demais abordagens, pois se trata de materiais de baixo custo, maior miscibilidade com a cadeia polimérica devido a menor massa molar e facilidade de incorporação.

2.3. Plastificação do PHB

A plastificação do PHB é uma alternativa para contornar a natureza frágil deste material [38], proporcionando alterações favoráveis em suas propriedades mecânicas, como aumento no alongamento à ruptura, e propriedades térmicas, como aumento da T_g e da janela de processamento. É importante entender os fatores que determinam o comportamento frágil do PHB para compreender a ação dos plastificantes nele. Como descrito anteriormente, é aceito que a fragilização do PHB acontece principalmente devido ao envelhecimento físico durante a cristalização secundária característica do PHB [54,55].

No fenômeno de fragilização do PHB, embora ainda não totalmente compreendido, é assumido que as cadeias amorfas interlamelares são progressivamente congeladas, resultando no aumento da fração rígida amorfa [56]. O envelhecimento de polímeros semicristalinos, em

geral, e a cristalização secundária, no caso do PHB, são fenômenos físicos de relaxamento molecular que interferem em propriedades físicas, termodinâmicas e morfológicas, e ocorrem devido a um estado de não equilíbrio no estado vítreo [54,57]. De acordo com Scandola et al. [58], o estado de não equilíbrio e, por consequência, a fragilização do PHB, ocorre devido à reorganização das cadeias poliméricas na fase amorfa quando o material é armazenado próximo à temperatura de T_g . Neste caso, adota-se a teoria do princípio do envelhecimento físico do PHB para explicar que a fragilidade deste material acontece devido à coexistência de duas fases amorfas, uma distante das lamelas cristalinas, que não sofre perturbações, e outra próxima às lamelas cristalinas, que sofre perturbações devido à sua interação com os cristais, tendo sua mobilidade restringida com o passar do tempo de armazenamento em temperatura ambiente [55].

No entanto, De Koning et al. [75] refutam a teoria do princípio do envelhecimento físico, alegando que a fragilização do PHB acontece devido à cristalização progressiva durante o armazenamento do material em temperatura ambiente, denominada cristalização secundária, que ocorre lentamente durante o armazenamento em temperatura ambiente, dando origem a pequenos cristalitos que podem interligar as lamelas cristalinas, mas também restringir as cadeias amorfas restantes do PHB, levando à fragilização do material [55]. O trabalho de Kurusu et al. [60] avaliou o efeito do tempo de armazenamento na cristalização secundária de PHB e observou, a partir de análises térmicas e mecânicas, que esse efeito ocorre durante 14 dias, sendo mais significativo nas primeiras 24 h.

Uma alternativa para o comportamento mecanicamente frágil do PHB devido à sua alta cristalinidade é o uso de plastificantes [54]. Os plastificantes são substâncias incorporadas a materiais poliméricos com a finalidade de aumentar sua flexibilidade, processabilidade ou capacidade de alongamento [61], podendo ser internos ou externos. Os plastificantes internos são copolimerizados como parte da cadeia polimérica, enquanto os plastificantes externos são geralmente moléculas de baixa massa molar que interagem com a cadeia polimérica através de forças intermoleculares, como forças de dispersão, interação dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio [62].

Algumas teorias foram desenvolvidas para explicar o efeito plastificante, com base na plastificação de poli(cloreto de vinila) (PVC), que é amplamente utilizado plastificado como PVC flexível. Entre estas teorias, destacam-se [61,62]:

- Teoria da lubrificação: considera que o plastificante atua como um lubrificante para reduzir o atrito e facilitar a mobilidade das cadeias poliméricas umas sobre as outras;

- Teoria do gel: considera que o plastificante se posiciona entre as cadeias poliméricas, substituindo interações polímero-polímero por polímero-plastificante através de forças intermoleculares, aumentando a distância entre as cadeias e, consequentemente, reduzindo a força de ligação entre elas, promovendo maior flexibilidade;

- Teoria do volume livre: considera que os plastificantes aumentam o volume livre do material, o que explica o efeito dos plastificantes na redução da T_g .

Dessa forma, a plastificação do PHB aumenta a mobilidade de suas cadeias poliméricas, uma vez que os plastificantes possuem massa molar menor que a do polímero em questão. Isso permite que o plastificante atue na fase amorfa do PHB, reduzindo as forças secundárias entre as cadeias, alterando o espaçamento intermolecular e diminuindo a energia necessária para a movimentação molecular. A Figura 6 ilustra a acomodação dos plastificantes na região amorfa do PHB [63].

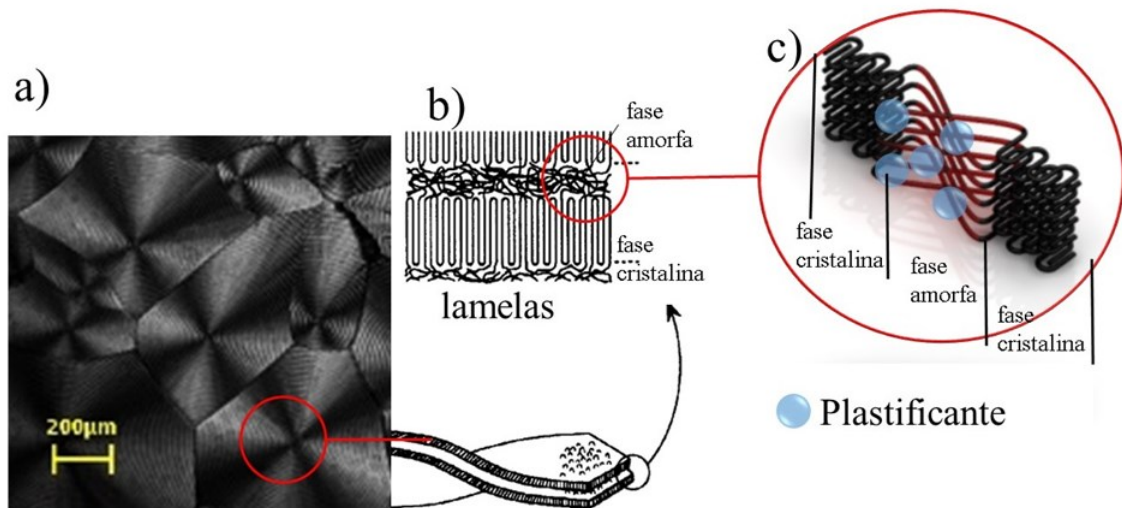


Figura 6 - Esquema de plastificação do PHB. a) Esferulitos a partir de microscopia ótica polarizada, b) esquema de lamelas com fases amorfas e cristalinas e c) plastificante entre as macromoléculas na fase amorfa [Adaptado de 63]

2.3.1. Propriedades mecânicas e térmicas de PHB plastificado

A partir dos modelos de plastificação, espera-se que o uso de plastificante no PHB cause maior mobilidade estrutural, diminuído sua T_g e viscosidade no estado fundido, bem como aumentando sua janela de processamento. Posteriormente, o efeito plastificante tende a melhorar a tenacidade do material, com o aumento do alongamento na ruptura e da resistência ao impacto. Esses efeitos refletem na estrutura cristalina do polímero. De forma geral, os plastificantes tendem a modificar a cinética de cristalização do PHB. Umemura et al. [26] avaliaram diferentes concentrações de trietil-citrato (TEC) em PHB. A Figura 7 demonstra as micrografias ópticas polarizadas isotermicamente cristalizadas na temperatura de 70 °C. Nela, é possível observar que ocorre o aumento dos raios médios dos esferulitos em função da concentração de TEC. Esse fato foi associado à redução da taxa de nucleação dos esferulitos devido a redução da temperatura de cristalização por efeito plastificante. No mesmo trabalho, é avaliada a taxa de crescimento dos esferulitos, que possui valor máximo na temperatura de 90 °C para o PHB e é reduzida para até 70 °C com adição de TEC, tendo sido associado à redução da T_m e T_g do PHB, reduzindo assim a faixa de cristalização desses materiais.

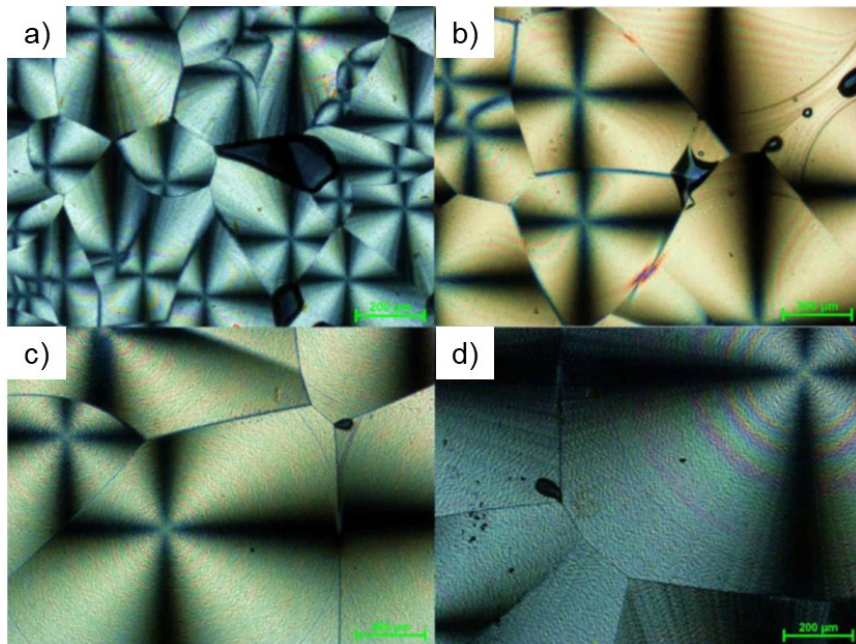


Figura 7 - Micrografias ópticas de PHB plastificado com diferentes concentrações de TEC: (a) 0, (b) 0,1, (c) 0,2 e (d) 0,3 Fonte: Adaptado de [26]

Para que isso seja efetivo, é importante que ocorra miscibilidade entre plastificante e polímero a partir da interação estrutural [59]. Nosal et al. [27] avaliaram o efeito de diferentes plastificantes em poli(hidroxibutirato-*co*-valerato) (PHBV) a partir do comportamento mecânico. Os plastificantes à base de éster metil e etileno glicol apresentaram variação na saturação e tamanho da cadeia, sendo utilizados em concentrações em massa entre 8 a 12%. Como conclusão, determinou-se que os plastificantes mais efetivos devem possuir adequada massa molar, estrutura espacial e possuir grupos funcionais disponíveis para interação com a matriz polimérica.

Plastificantes de baixa massa molar demonstram efetiva plastificação, devido à facilidade de difusão para fase amorfa do PHB. Esse fenômeno pode ser observado no trabalho realizado por Râpă et al. [24], a partir da redução do índice de cristalinidade (X_C) do PHB em função da concentração de plastificante, conforme apresentado na Figura 8. Eles utilizaram três plastificantes de baixa massa molar à base de citrato: trietil citrato (TEC – 276 g/mol), tributil citrato (TBC – 360 g/mol) e acetil tributil citrato (ATBC – 405 g/mol) e, além da redução da cristalinidade, também observaram o aumento no alongamento na ruptura e o decréscimo do módulo elástico, de forma mais significativa para o TEC, de menor massa molar.

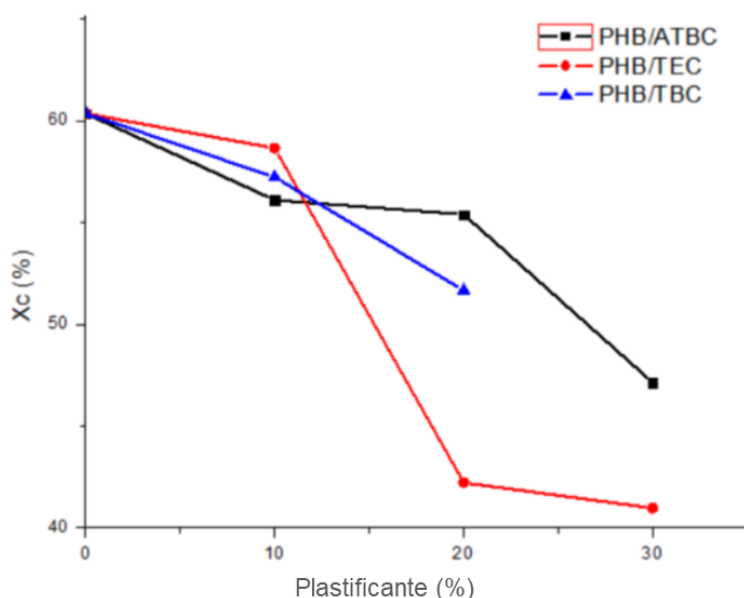


Figura 8 - Índice de cristalinidade (X_C) em função da concentração de plastificante

Fonte: Adaptado de [24]

No entanto, plastificantes de baixa massa molar tendem a apresentar baixa estabilidade térmica e tendência à exsudação, devido a maior mobilidade estrutural. Panaitescu et al. [8] avaliaram quatro diferentes plastificantes para PHB, óleo de soja epoxidado (ESO) e acetil tributil citrato (ATBC) de baixa massa molar e dois polietilenoglicóis de maior massa molar (PEG4000 e PEG6000). As curvas da derivada da massa em função da temperatura obtidas pela análise termogravimétrica (TGA) indicam o momento de máxima perda de massa durante aquecimento, conforme apresentado na Figura 9, onde é possível observar o decréscimo no valor da estabilidade térmica do PHB plastificado com ATBC e ESO.

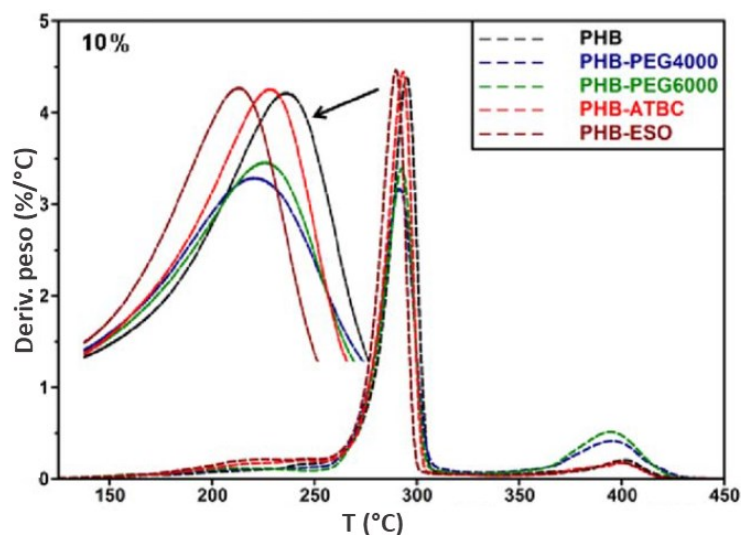


Figura 9 - Curvas da derivada da massa em função da temperatura para PHB Plastificado

Fonte: Adaptado de [8]

Frone et al. [28] observaram comportamento semelhante ao plastificarem PHB com acetil tributil citrato (denominado como TAC) e um oligômero de PHA, chamado polihidroxiocetanoato (PHO). No mesmo trabalho, eles também avaliaram a tendência de exsudação do plastificante utilizando análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e ângulo de contato. A Figura 10 mostra a variação do ângulo de contato da água em função do tipo e concentração do plastificante. Nela, o aumento da hidrofiliicidade (redução do ângulo de contato) é devido à presença de TAC na superfície do PHB.

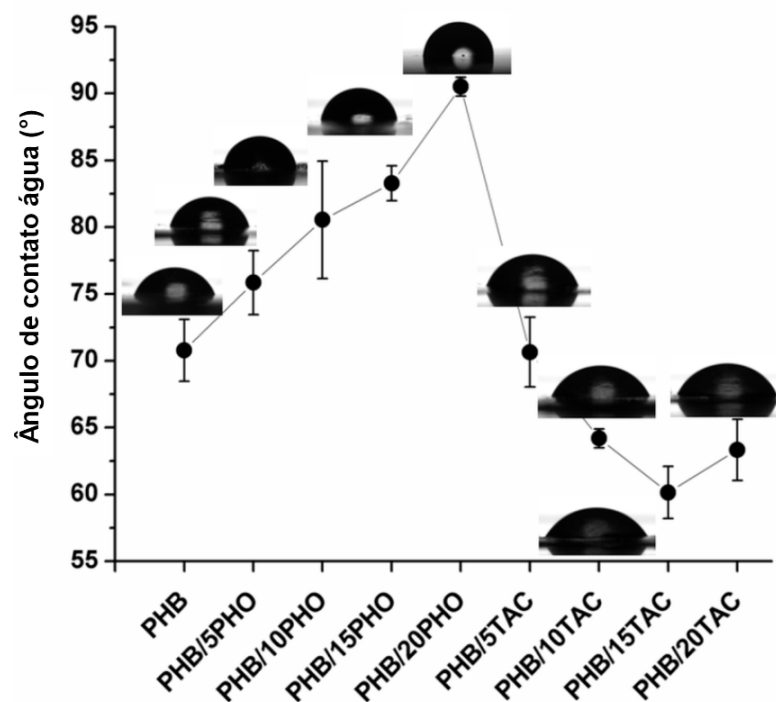


Figura 10 - Ângulo de contato em função do tipo e concentração de plastificante

Fonte: Adaptado de [28]

A utilização de oligômeros como plastificante tende a manter a estabilidade térmica da matriz polimérica e reduz a exsudação. No entanto, há um desafio maior para obter um efeito plastificante efetivo, uma vez que a maior estrutura possui maior dificuldade para penetrar a cadeia polimérica. Barbosa et al. [16] plastificaram PHBV com oligômero de poliéster alifático a base de ácido láctico (PLAP) e, devido à pouca variação observada na T_m dos materiais plastificados, não notaram variação significativa no tamanho dos esferulitos do PHBV com PLAP. Ainda assim, o efeito plastificante ocorreu a partir da redução da T_g e acompanhado pela redução do módulo elástico. No entanto, não houve variação significativa no alongamento na ruptura. Esses resultados são resumidos na Figura 11.

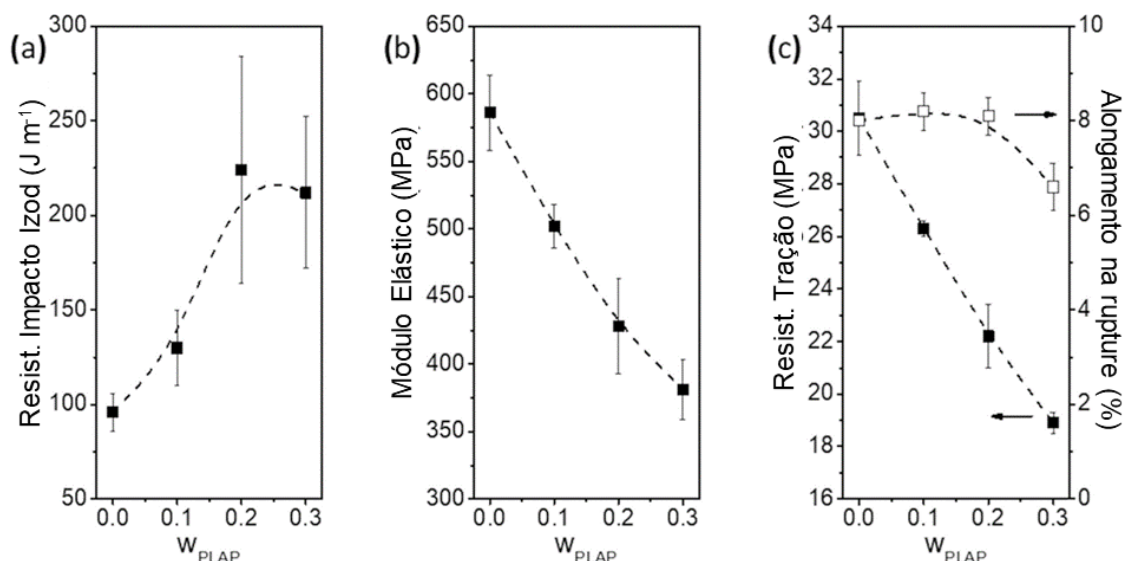


Figura 11 - Valores de (a) resistência ao impacto Izod, (b) módulo elástico e (c) resistência à tração (esquerda) e alongamento na ruptura (direita) de PHBV em função da concentração de PLAP

Fonte: Adaptado de [16]

2.4. Plastificantes de poliésteres alifáticos

Poliésteres alifáticos têm recebido especial atenção nos últimos anos devido à característica biodegradável desses materiais [64]. As ligações éster são frequentemente encontradas na natureza, e, portanto, espera-se que polímeros sintéticos com essa ligação, e uma estrutura adequada, possuam característica biodegradáveis. Um exemplo é a goma laca (shellac), um poliéster alifático natural obtido pela secreção resinosa do inseto da espécie *Laccifer lacca* [65].

Na década de 30, Carothers sintetizou e classificou uma série de poliésteres alifáticos derivados de diácidos e diois [66], estabelecendo a forma tradicional de sintetizar poliésteres por policondensação usando diois e um diácido (ou um derivado de ácido) [65]. A Figura 12 ilustra uma reação de policondensação a partir de um diácido (ácido adípico) e um diol (etileno glicol), em quantidades estequiométricas, resultando em um poli(adipato de etileno).

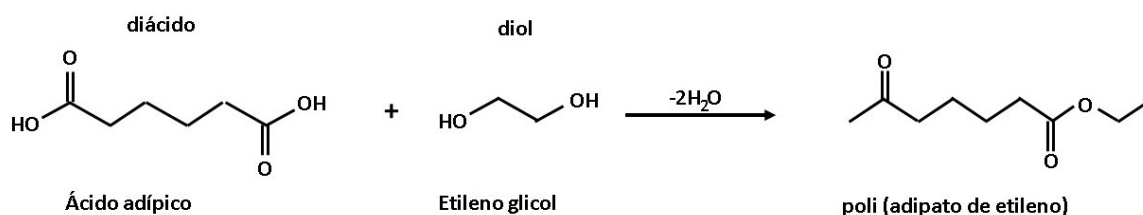


Figura 12 – Reação genérica de um poliéster alifático a partir de um diácido e um diol

Os monômeros usados nas reações de policondensação são geralmente à base de petróleo, embora alguns deles também possam ser obtidos a partir de recursos renováveis, como, por exemplo, o ácido succínico, que pode ser produzido pela fermentação de carboidratos como glicose, sacarose, maltose ou frutose, utilizando a bactéria *Anaerobiospirillum succiniciproducens* [67].

As propriedades físicas de um poliéster alifático são influenciadas por diversos fatores, tais como composição das unidades repetitivas, flexibilidade da cadeia, presença de grupos polares, massa molar e grau de ramificação [65]. Esses fatores afetam diretamente as futuras aplicações do material. Poliésteres alifáticos têm sido aplicados nas áreas médica e farmacêutica, devido à sua excelente biocompatibilidade e biodegradabilidade [64]. Além disso, também ao seu caráter biodegradável, eles também têm sido avaliados como plastificantes de polímeros biodegradáveis.

Plastificantes de poliésteres alifáticos são estudados com o intuito de modificar propriedades de poliésteres biodegradáveis como o PHB e o poliácido láctico (PLA) [68,69], sendo capazes de substituir plastificantes convencionais como os ftalatos, adipatos ou citratos [70,71]. A compatibilidade entre PHB e plastificantes de poliésteres alifáticos é governada por interações via os grupos funcionais $C=O/C=O$ ou $C=O/C-O$ [72,73]. Assim, essa ocorrência da interação entre os componentes a partir do grupo éster [74], resultando em similaridade entre seus parâmetros de solubilidade [16], ocorre na fase amorfa entre o polímero e o oligômero [75].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais utilizados

Polihidroxibutirato (PHB) foi gentilmente cedido pelo Departamento de Engenharia Industrial da Universidade de Ciências Aplicadas Technikum Wien (Viena, Áustria). O PHB foi obtido a partir da cepa cianobacteriana *Synechocystis* sp. PCC 6714, que foi cultivada em meio de cultura BG-11 modificado com pH 8,2. Para induzir a deficiência de nitrogênio, as células foram cultivadas em meio de cultura BG-11 sem nitrato e amônia, substituindo $(\text{NH}_4)_5[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]$ e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ e $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em concentrações equimolares. Para limitação de fósforo, o KH_2PO_4 foi substituído por uma concentração equimolar de KCl. O PHB foi produzido em até 16% (peso seco celular) sob limitação de nitrogênio e fósforo [76].

Dois oligômeros de poliésteres alifáticos foram utilizados a fim de avaliá-los como plastificantes para o PHB. Esses materiais foram sintetizados no grupo de pesquisa de Materiais Compósitos da Universidade Federal do ABC e utilizados como recebidos. Aqui são denominados como P1 e P2. P1 foi obtido a partir da reação de ácido adípico ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$), propileno glicol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$) e ácido láctico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$). Já a obtenção do P2 se deu pela reação de ácido adípico ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$), etileno glicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), 1,4-butanodiol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$) e 2-etil-1-hexanol ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$).

A Tabela 3 apresenta os valores de densidade e massa molar dos materiais empregados neste trabalho.

Tabela 3 - Valores de densidade e massa molar para o PHB e Plastificantes

Material	Densidade	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	(M_w/M_n)
PHB	1,23	1.051.900 ^a	316.060 ^a	3,33
P1	1,32 ^b	5.093 ^c	2.654 ^c	1,92
P2	1,27 ^b	4.684 ^c	2.382 ^c	1,97

^a. [77]; ^b. ASTM D891-18; ^c. Obtido por cromatografia de permeação em gel (GPC)

3.2. Processamento

Os materiais foram previamente secos em uma estufa a vácuo a 80 °C por 24 horas. Amostras de PHB puro e PHB plastificado foram obtidas via solução, usando clorofórmio como solvente (0,2 g/ml) e concentrações de plastificantes (P1 e P2) de 10, 20 e 30% em massa. As soluções foram mantidas em agitação contínua a 40 °C por 120 minutos, utilizando um agitador magnético com aquecimento.

As soluções foram vertidas em placas de Petri e mantidas em capela a temperatura ambiente por 48 horas e, em seguida, em estufa a vácuo a 80 °C por 24 horas para evaporação do solvente. As amostras foram moldadas utilizando uma prensa hidráulica com aquecimento Solab modelo SL-15, com molde de 80 mm de diâmetro e 0,8 mm de espessura, a 180 °C por 5 minutos e pressão de 0,5 MPa.

Posteriormente, as amostras foram armazenadas em um dessecador a vácuo por 15 dias, o tempo necessário para ocorrer a cristalização secundária do PHB [60], antes das caracterizações. A Figura 13 exemplifica o procedimento realizado para obtenção das amostras. As amostras obtidas foram denominadas como PHB, para o PHB puro, PHB/xxP1 e PHB/xxP2, onde “xx” é a fração em massa dos plastificantes utilizados.

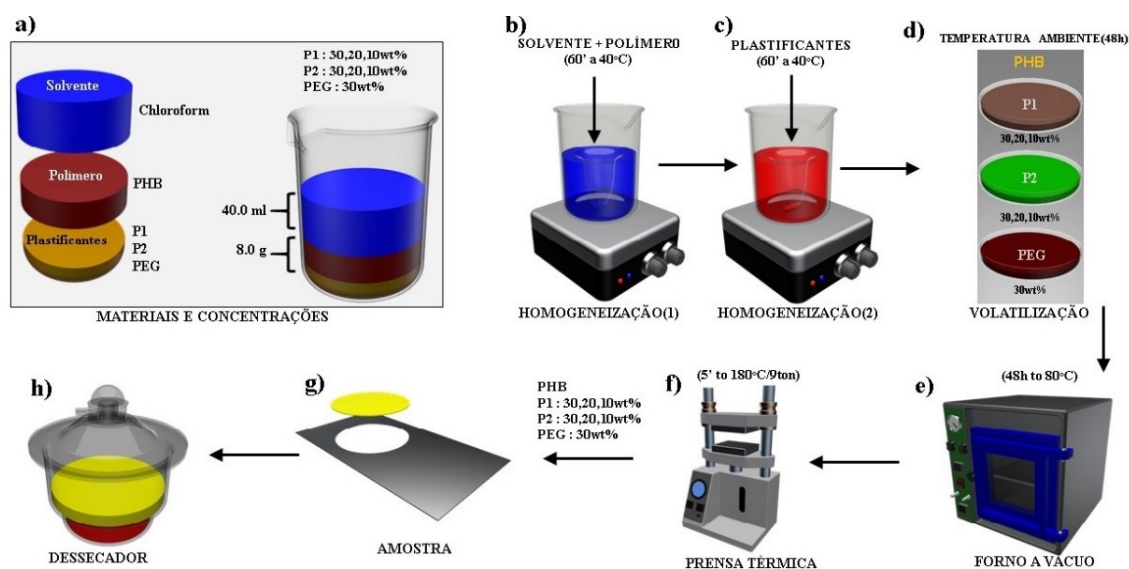


Figura 13 - Esquema do processamento da mistura PHB e plastificantes: a) composição dos materiais, b) mistura por solução, c) homogeneização com os plastificantes, d) volatilização do solvente a temperatura ambiente, e) estufa a vácuo d) prensa hidráulica com aquecimento, e) prensagem das amostras e f) armazenamento das amostras em dessecador.

3.3. Caracterizações

3.3.1. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A análise estrutural dos plastificantes foi realizada por FTIR. As análises foram conduzidas utilizando o equipamento Perkin Elmer Spectrum Two UATR, no modo de reflexão total atenuada (ATR), com 64 varreduras no intervalo de comprimento de onda entre 4000 a 500 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

3.3.2. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

A composição dos plastificantes foi analisada por meio da técnica de XPS. As análises foram realizadas utilizando o espectrômetro K-Alpha+ XPS System da Thermo Fisher Scientific, com radiação Al- $k\alpha$ (1486,6 eV), passo de energia de 200 eV para o espectro total e 50 eV para os espectros de alta resolução, e tamanho de feixe de 400 μm . A operação foi realizada em pressão de 10^{-7} Pa.

O tratamento dos espectros foi realizado a partir do *software* CasaXPS (versão 2.3.25). A linha base foi subtraída utilizando método *Shirley*, e a resolução dos picos de fotoemissão foi realizada utilizando uma função *Gaussian-Lorentzian*.

A concentração atômica foi determinada a partir da proporção relativa das áreas dos picos obtidos, após correção das energias de ligação. A energia da componente relacionada ao C1s foi considerada como 284,8 eV, e o fator de sensibilidade atômica utilizado foi o de Scofield [78].

3.3.3. Análise termogravimétrica (TGA)

Análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas no PHB, plastificantes, e PHB plastificados para verificar a estabilidade térmica do sistema plastificado. Para isso, foi utilizado o equipamento TA Q500, com ciclo de aquecimento de 40 °C a 600 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera inerte de nitrogênio.

3.3.4. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise de DSC foi realizada em um equipamento TA Q200. Foram utilizados cadinhos de alumínio hermeticamente fechados com amostras na ordem de 10 mg. Um primeiro ciclo de aquecimento foi realizado até 200 °C e uma isoterma de 3 min para apagar o histórico

térmico da amostra. Em seguida, um ciclo de resfriamento até -80 °C e reaquecimento até 210 °C foram realizados. Todos os ciclos foram realizados com taxa de 10 °C/min e atmosfera inerte de nitrogênio.

O segundo ciclo de aquecimento foi utilizado para obter informações sobre as transições térmicas das amostras, como T_g e T_m , enquanto a temperatura de cristalização (T_c) foi obtida no ciclo de resfriamento. Os plastificantes também foram submetidos à análise de DSC para obter os valores de T_g . Para isso, um procedimento similar ao utilizado com o PHB plastificado foi empregado, porém com primeiro ciclo de aquecimento até 100 °C, resfriamento até -80 °C e reaquecimento até a temperatura ambiente.

O índice de cristalinidade por DSC (X_{DSC}) foi obtido a partir da área da entalpia de fusão, de acordo com a Equação 1 [79]:

$$X_{DSC}(\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0 \times (1 - \omega_i)} \times 100 \quad (1)$$

Onde ΔH_m é a entalpia de fusão do PHB ou PHB plastificado, ΔH_m^0 a entalpia de fusão teórica para o PHB 100% cristalino, ΔH_{cc} é a entalpia de cristalização e ω_i a fração em massa do plastificante utilizado. ΔH_m^0 tem o valor de 146 J/g [74].

3.3.5. Difração de raios-X (DRX)

A técnica de DRX foi utilizada a fim de avaliar a estrutura cristalina do PHB com adição dos plastificantes. As análises foram realizadas em um difratômetro Stoe Stadi-P com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154$ nm), com varredura de 2θ de 5° a 30° a uma taxa de varredura de 1°/min.

O tratamento dos padrões de difração foi realizado utilizando o *software* de código aberto *Fityk* (versão 1.3.1). A linha base foi determinada com um modelo linear e a deconvolução dos picos cristalinos e do halo amorfo foi realizada empregando um modelo gaussiano para o melhor ajuste do padrão resultante.

O índice de cristalinidade dos padrões de DRX (X_{DRX}) foi obtido a partir dos ajustes realizados, conforme Equação 2:

$$X_{DRX}(\%) = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \quad (2)$$

Onde A_c é o somatório das áreas dos picos de difração cristalina e A_a é a área do halo amorfo.

3.3.6. Microscopia óptica de luz polarizada

A influência dos plastificantes na cristalização do PHB foi observada por microscopia óptica de luz polarizada (POM), utilizando o microscópio Carl Zeiss modelo Axio Scope A1, acoplado a um módulo de aquecimento Linkam modelo T95 HS. Todas as imagens foram adquiridas com uma câmera Carl Zeiss AxioCam ICc5 acoplada ao microscópio.

As amostras, na ordem de 4 mg, foram depositadas entre uma lâmina e uma lamínula de vidro, aquecidas até a temperatura de 210 °C e mantidas em isoterma por 3 minutos. No segundo minuto de isoterma, foi aplicada uma pequena pressão na superfície da lamínula para uniformizar a espessura de cada película analisada. Em seguida, as amostras foram resfriadas a uma taxa de resfriamento de aproximadamente 15 °C/min até a temperatura de 60 °C, em que foram mantidas em isoterma durante 1 hora e obtidas as micrografias durante crescimento dos esferulitos.

3.3.7. Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas foram determinadas por ensaios de tração, obtendo informações a respeito da resistência à tração (σ), módulo elástico (E) e alongamento na ruptura (ϵ). As análises foram realizadas em uma máquina universal de ensaios mecânicos, Instron modelo 3369, com célula de carga de 50 kN, taxa de deslocamento de 2 mm/min e utilizando um vídeo extensômetro para controle da deformação. Os corpos de prova possuíam geometria de 40 x 6 x 0,8 mm e foram testados em triplicatas.

3.3.8. Teste de exsudação

O procedimento para determinar a exsudação dos plastificantes foi baseado na norma ASTM D2199 com modificações de acordo com os trabalhos de Garcia et al. [54] e Li et al. [81]. As amostras foram pesadas em uma balança analítica e, em seguida, envoltas entre duas folhas de papel absorvente e duas placas de vidro. O sistema foi mantido sob peso de 5 kg em uma estufa de circulação de ar na temperatura de 50 °C por 48 horas. Após esse período, as amostras foram cuidadosamente secas com as folhas de papel absorvente e mantidas em temperatura ambiente por 2 horas. Posteriormente, foram novamente pesadas. A Figura 14

ilustra o procedimento experimental do teste de exsudação. A perda por exsudação foi calculada de acordo com a Equação 3:

$$Exsudação (\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad (3)$$

Onde W_1 é a massa inicial da amostra e W_2 a massa final.

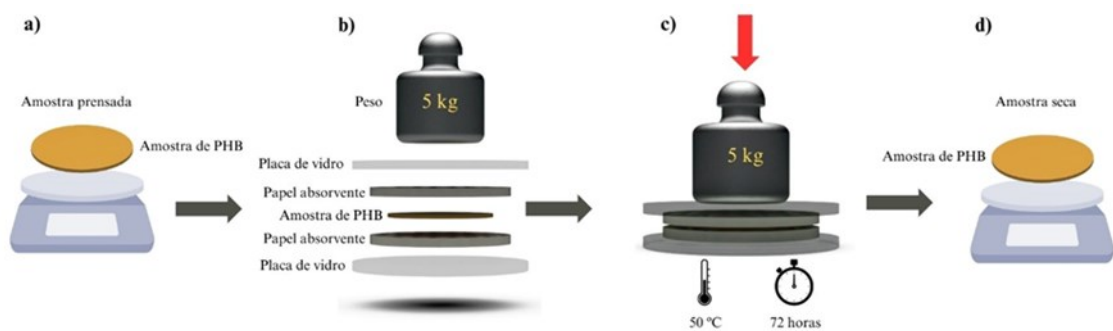


Figura 14 - Esquema do teste de exsudação: a) massa inicial da amostra b) disposição dos elementos do teste c) metodologia do teste e d) massa final das amostras.

4. RESULTADOS

4.1. Caracterização dos plastificantes

Para uma análise efetiva da influência dos plastificantes (oligômeros) no PHB, é importante conhecer a estrutura dos oligômeros empregados, para que seja possível relacionar qualitativamente a composição química do oligômero com os resultados de ensaios mecânicos, térmicos e morfológicos. A Figura 15 mostra os espectros de FTIR para os plastificantes P1 e P2. Em ambos, é possível identificar os picos de absorção na região de 2982 a 2973 cm^{-1} , que correspondem ao estiramento do grupo C-H. Além disso, outros dois principais picos de absorção são identificados nas regiões de 1730 cm^{-1} e 1170 cm^{-1} , que são atribuídos aos estiramentos de C=O e C-O, respectivamente, que compõem o grupo éster [64,82,83].

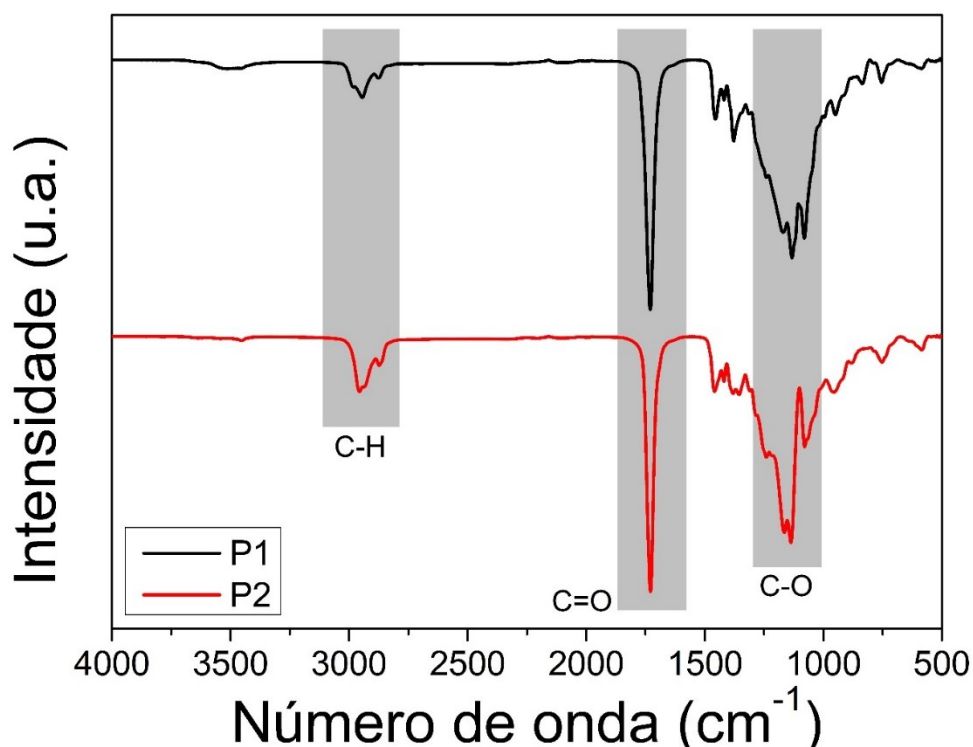


Figura 15 – Espectro de FTIR para P1 e P2

Para obter informações sobre a composição da superfície dos plastificantes poliésteres, foi realizada uma análise por XPS. A Figura 16 apresenta os espectros obtidos por XPS, onde é possível observar as fotoemissões de C(1s) e O(1s).

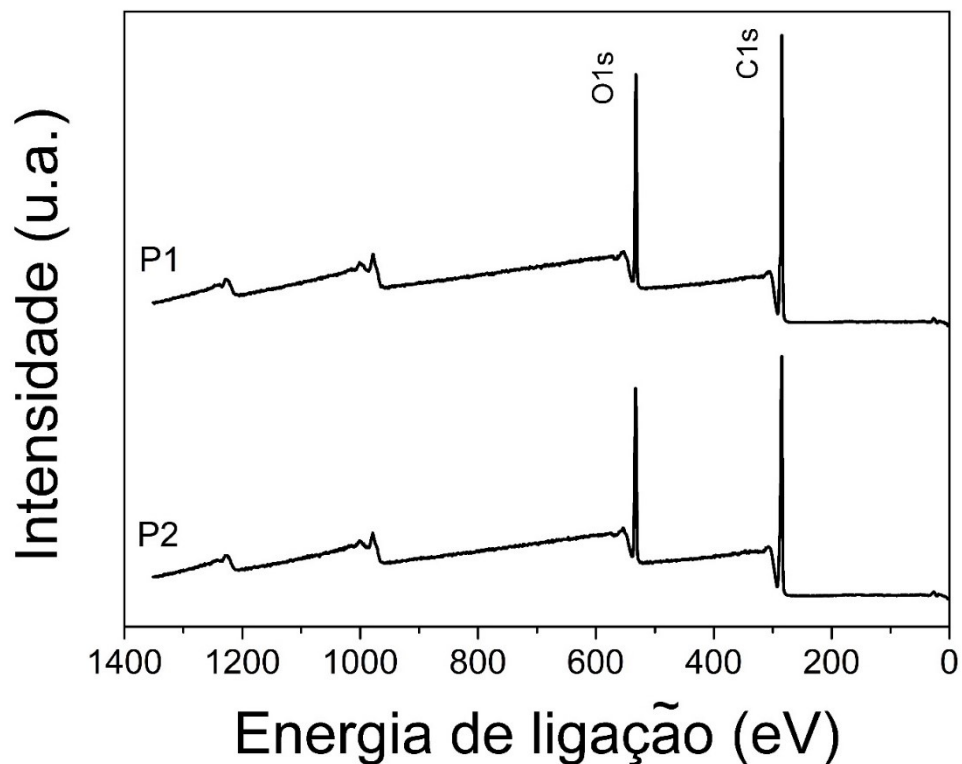


Figura 16 - Espectro de XPS dos Plastificantes P1 e P2

O espectro de alta resolução resolvido de C1s para o plastificante P1 (Figura 17a) mostra três picos de fotoemissão: 284,78 eV, 286,35 eV e 288,71 eV, que correspondem às ligações C-C, C-O, e C=O [84], respectivamente. A deconvolução de cada pico de ligação é graficamente demonstrada em linhas pontilhadas, enquanto o envelope de ajuste do espectro resolvido é plotado como uma linha cheia vermelha. Já o espectro resolvido de O1s do mesmo plastificante (Figura 18a) mostra dois picos de fotoemissão, 531,91 eV e 533,26 eV, que se referem a C=O e C-O [84], respectivamente.

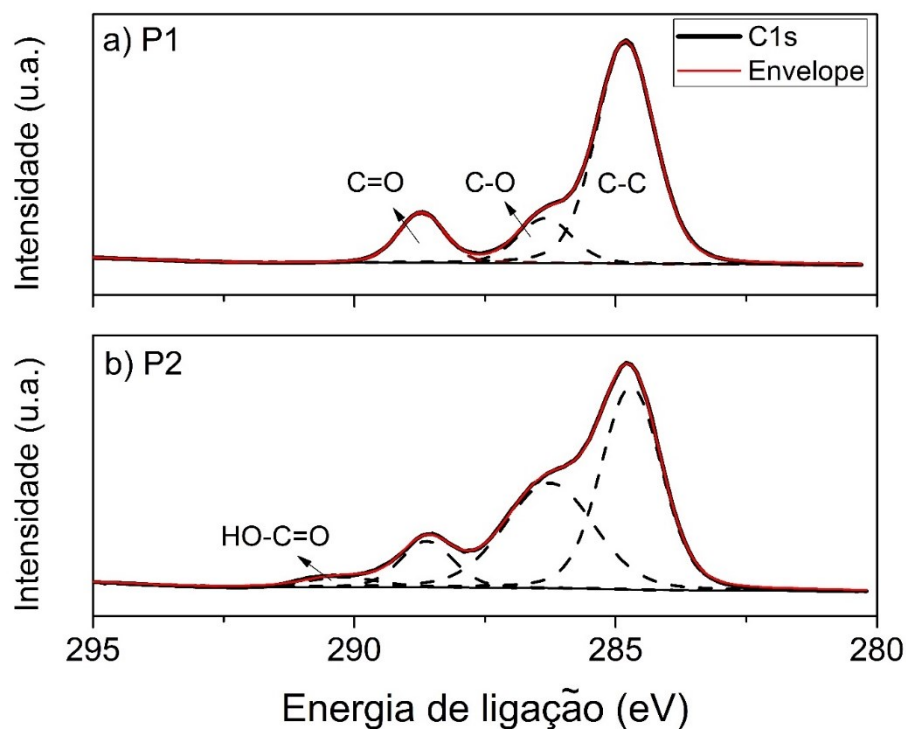


Figura 17 - Espectro XPS resolvido de C1s para os Plastificantes (a) P1 (b) P2

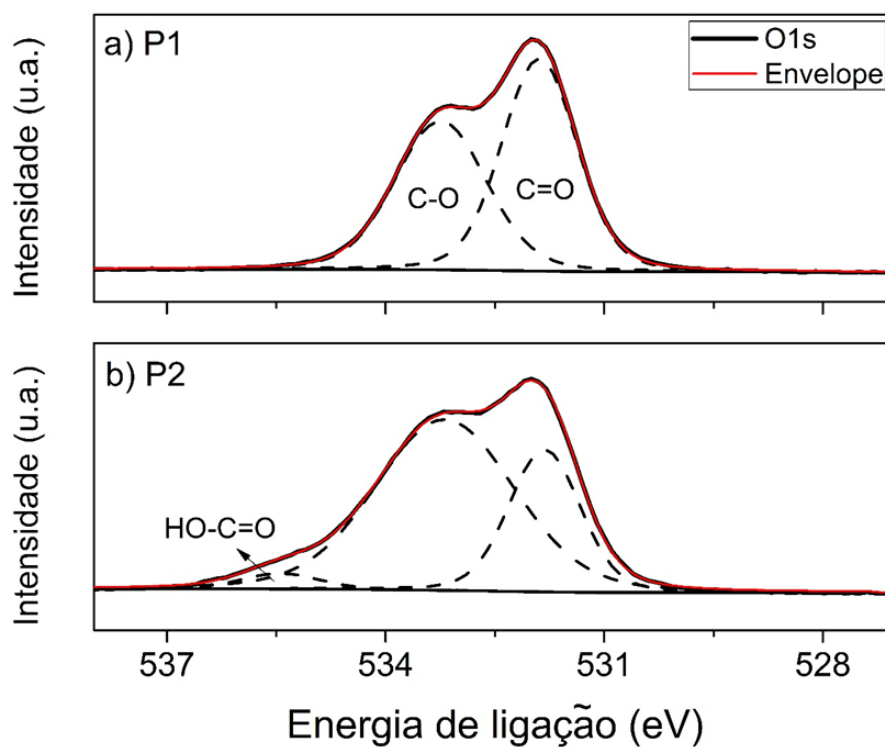


Figura 18 - Espectro XPS resolvido de O1s para os Plastificantes (a) P1 (b) P2

Os espectros de alta resolução resolvidos, C1s e O1s, da amostra P2 são mostrados nas Figuras 17b e 18b, respectivamente. Em C1s, além dos picos correspondentes a C-C, C-O e

C=O, observados nas energias de ligação 284,72, 286,26 e 288,59 eV, respectivamente, um quarto pico de fotoemissão foi observado em 290,22 eV. Este quarto pico provavelmente corresponde a uma ligação de fim de cadeia HO-C=O, ou mesmo HO-C(O)-O, originado do 2-etil-1 hexanol utilizado como agente de terminação para a obtenção do P2, que, devido a sua maior eletronegatividade, tem uma distância maior para a ligação C-C/C-H [84]. Da mesma forma, o espectro resolvido de O1s (Figura 17b) apresenta três picos, os dois correspondentes a C=O e C-O em 531,8 e 533,18 eV, respectivamente, e um pico adicional em 535,21 eV. A Tabela 4 resume os valores de energia de ligação e a área de cada tipo de ligação.

Tabela 4 - Dados de energia de ligação para os oligômeros P1 e P2

P1			
C1s	eV	Área	Razão O/C
C-C	284,78	253.860	0,34
C-O	286,36	55.794	
C=O	288,71	49.917	
O1s			
C=O	531,92	201.597	
C-O	533,27	199.786	
P2			
C1s	eV	Área	Razão O/C
C-C	284,78	153.484	0,31
C-O	286,36	120.513	
C=O	288,71	33.677	
HOC=O	290,22	9.883	
O1s			
C=O	531,92	85.402	
C-O	533,27	188.690	
HOC=O	535,21	11.023	

A razão atômica O/C entre os plastificantes apresenta valores similares, 0,34 para o P1 e 0,31 para o P2. A principal diferença entre eles ocorre na proporção de cada tipo de ligação. Ao avaliar a razão atômica do espectro resolvido de O1s, constatou-se que P1 possui uma razão aproximada de 52% de ligações C=O e 48% de ligações C-O. Isso significa que, para cada ligação envolvendo O, há a formação de um grupo éster. O grupo éster é formado a partir da reação estequiométrica entre ácido dicarboxílico (ácido adípico), diol (propileno glicol) e ácido carboxílico e grupos hidroxilas presentes no ácido láctico.

Por outro lado, o plastificante P2 possui uma proporção maior de ligações C-O em comparação com as ligações C=O, cerca de 69% e 31%, respectivamente. Nesse caso,

proporcionalmente, existe uma ligação adicional do tipo C-O para cada grupo éster formado. Isso ocorre devido a reação do ácido adípico (ácido dicarboxílico) com dois dióis, etileno glicol e 1,4-butanodiol.

4.2. Estabilidade térmica

Uma das maiores limitações de uso do PHB é a baixa resistência térmica [85]. Os plastificantes utilizados em sistemas poliméricos tendem a possuir baixa estabilidade térmica devido à reduzida massa molar, e por vezes podem ocasionar a redução da temperatura de degradação térmica do polímero [35]. As curvas de TGA e derivada da perda de massa em função da temperatura (DTG) mostram informações sobre o efeito dos plastificantes na estabilidade e degradação térmica do PHB plastificado.

As Figuras 19a e 20a demonstram a perda de massa em função da temperatura para os sistemas PHB/P1 e PHB/P2, respectivamente. As Figuras 19b e 20b apresentam a DTG para esses mesmos sistemas. Os plastificantes também foram analisados individualmente e as curvas de TGA estão disponíveis no Anexo A. Os principais resultados são apresentados na Tabela 5 em conjunto com os parâmetros das demais composições.

O PHB puro apresenta um único evento de perda de massa, sendo o pico desse momento obtido por DTG (T_{d1}) no valor de 288 °C, e a temperatura referente a perda de 5% de massa ($T_{5\%}$) foi observada em 268 °C. Esse mesmo comportamento térmico foi observado na literatura [14,62] e pode ser atribuído à cisão aleatória da cadeia na ligação éster do PHB [85].

A adição dos plastificantes não alterou de forma significativa as temperaturas de análise do PHB. Para as amostras com P1 (Figura 19) $T_{5\%}$ manteve-se praticamente constante ($T_{5\%} \approx 269$ °C) e com P2, houve uma pequena variação entre 266 e 269 °C.

A diferença entre PHB e PHB plastificado ocorreu nos momentos de perda de massa. Enquanto o PHB puro apresentou um único momento (T_{d1}) as amostras de PHB plastificado possuem dois momentos de perda de massa, denominados, a partir dos picos de DTG, como T_{d1} e T_{d2} , respectivamente. O PHB plastificado demonstrou valor de T_{d1} entre 284 e 287 °C, próximo ao valor do PHB puro, e T_{d2} entre 351 e 368 °C com adição de P1 e 383 e 390 °C com adição de P2.

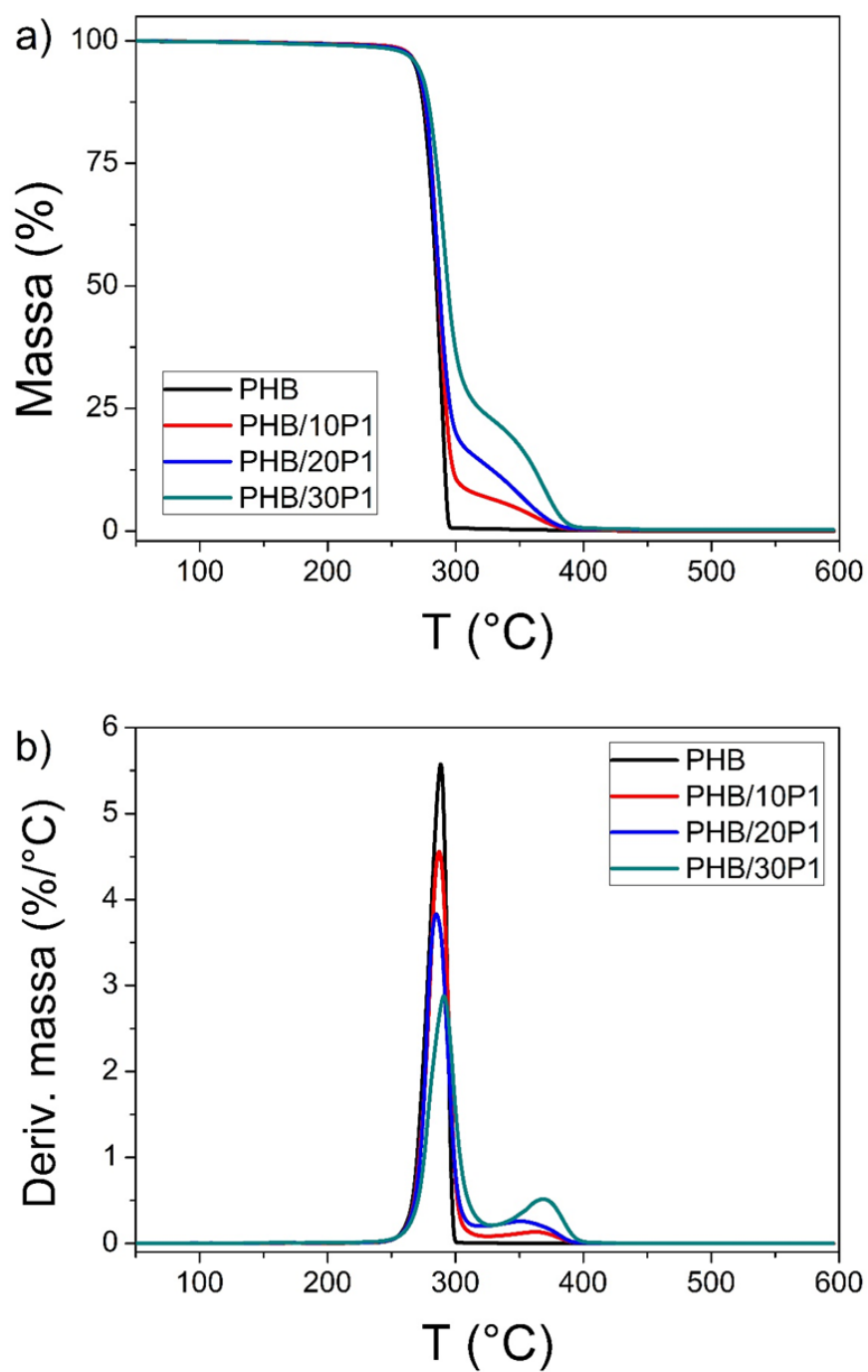


Figura 19 - Curvas de (a) TGA e (b) DTG para PHB/P1

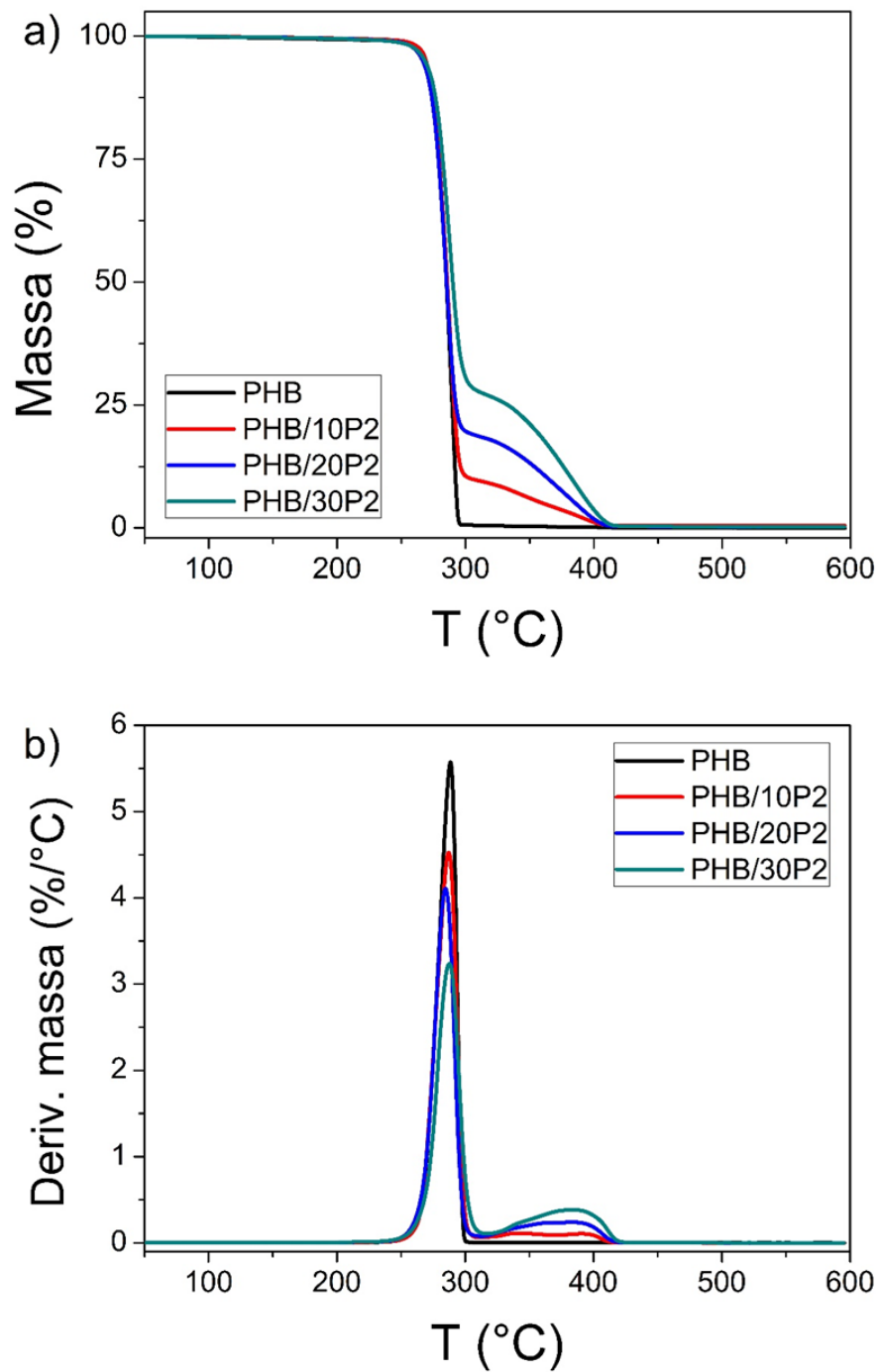


Figura 20 - Curvas de (a) TGA e (b) DTG para PHB/P2

Assim, de acordo com os valores associados e a proporção da área de DTG de cada amostra, é correto afirmar que T_{d1} nos PHBs plastificados permanece associado a degradação térmica do PHB, enquanto T_{d2} é o momento de degradação do plastificante utilizado. Com isso, é correto afirmar que os plastificantes utilizados não reduzem a estabilidade térmica do PHB.

Tabela 5 - Parâmetros de degradação térmica do PHB e PHB plastificado

Material	T_{5%} (°C)	T_{d1} (°C)	T_{d2} (°C)
PHB	268,41	288,37	-
P1	243,48	377,63	-
P2	302,98	414,91	-
PHB/10P1	269,52	287,27	363,47
PHB/20P1	269,35	284,97	351,81
PHB/30P1	269,94	290,86	368,41
PHB/10P2	269,25	287,17	390,82
PHB/20P2	266,62	284,72	383,96
PHB/30P2	268,37	287,54	383,38

4.3. Propriedades térmicas

Foram realizadas análises de DSC para avaliar a dependência das propriedades térmicas das misturas de PHB com os plastificantes P1 e P2 em diferentes concentrações. As curvas de DSC para PHB/P1 e PHB/P2 estão representados nas Figuras 21a e 21b, para os ciclos de resfriamento e de reaquecimento, respectivamente. Os dados dos parâmetros térmicos, tais como T_g , T_c , T_m e o índice de cristalinidade por DSC (X_{DSC}) são apresentados na Tabela 6.

A partir das curvas de resfriamento das amostras, o pico exotérmico foi determinado como T_c , que para o PHB puro correspondeu a 68 °C. A adição de P1 (Figura 22a) demonstrou uma relação não linear entre a concentração do plastificante e T_c da mistura. Em menores concentrações, houve uma redução da T_c em comparação ao PHB puro. No entanto, em maiores concentrações de P1, a T_c tende a aumentar, sendo que a mistura PHB/30P1 atingiu $T_c = 72$ °C. Esses resultados podem ser associados à interação entre PHB e poliéster alifático, que tendem a apresentar miscibilidade no estado fundido e parcial miscibilidade após a cristalização [16], gerando um comportamento complexo durante a cristalização.

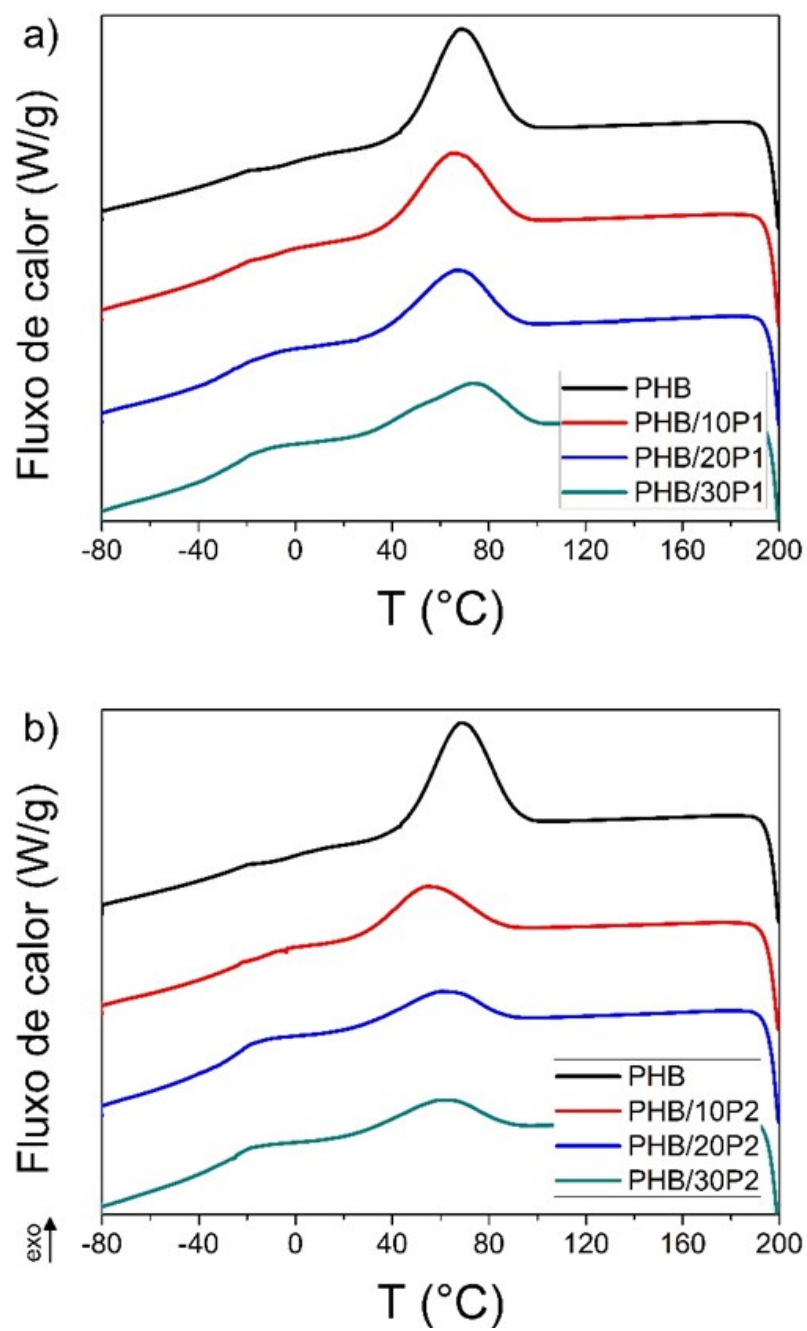


Figura 21 - Termogramas de DSC obtidos durante ciclo de resfriamento: a) para as concentrações de PHB/P1 e b) para as concentrações de PHB/P2

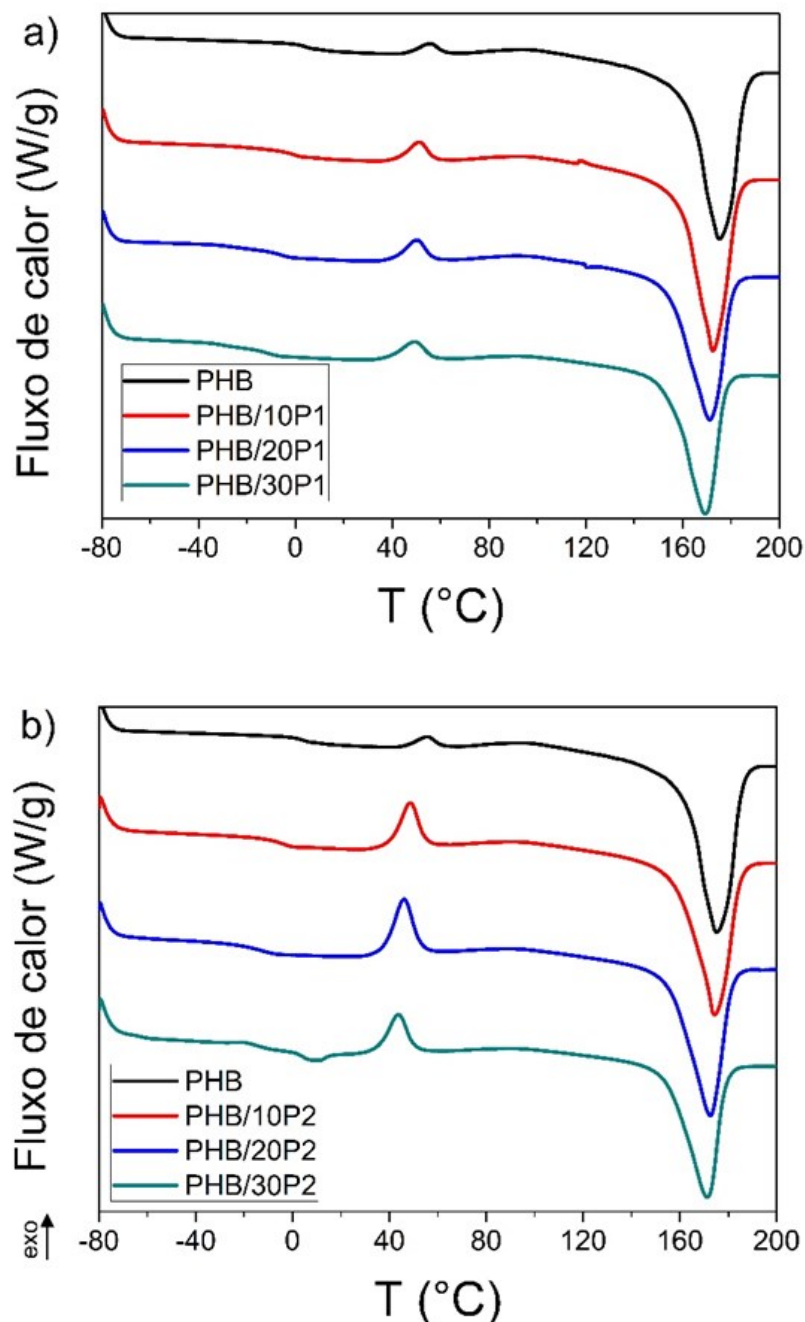


Figura 22 - Termogramas de DSC obtidos durante ciclo de aquecimento: a) para as concentrações de PHB/P1 e b) para as concentrações de PHB/P2

Por outro lado, a adição de P2 (Figura 22b) demonstrou um decréscimo mais significativo da T_c . A amostra PHB/10P2 apresentou valor de 53 °C e maiores concentrações (20 e 30%) demonstram um aumento a partir desse valor e de forma constante ($T_c = 59$ °C), mas ainda inferior quando comparado ao PHB puro. A redução da T_c indica um efeito de plastificação do sistema [8], em que a adição do plastificante, e a interação com a matriz polimérica dificultam a cristalização do PHB. A variação no comportamento plastificante entre

P1 e P2 pode ocorrer devido a uma possível conformação estrutural do P2, em função da ligação tipo C-O na cadeia, permitindo um melhor arranjo entre as cadeias de PHB, uma vez que o arranjo espacial é uma das variáveis que afetam a plastificação do PHB [27].

Nas curvas obtidas a partir do segundo ciclo de aquecimento (Figura 22) é possível observar um pequeno pico exotérmico na faixa entre 40 a 60 °C. Esses picos estão associados ao fenômeno de cristalização a frio (T_{cc}), usualmente observados em PHB e ocorrem acima da T_g do material, permitindo mobilidade suficiente das cadeias para que ocorra a cristalização [25]. Com adição de ambos os plastificantes, ocorreu um decréscimo da T_g , fato que será discutido adiante, o que favoreceu a ocorrência do fenômeno de cristalização a frio nos PHBs plastificados.

O PHB puro apresentou uma temperatura de fusão (T_m) de 175 °C (Figura 22). A adição de plastificante resultou em um leve decréscimo na T_m , proporcional à concentração de cada plastificante, atingindo valores de $T_m = 169$ °C para PHB/30P1 e $T_m = 171$ °C para PHB/30P2.

Comportamento térmico similar foi observado na literatura utilizando PHB plastificado com o plastificante de baixa massa molar acetil tributyl citrato (TAC). A adição de TAC induziu o decréscimo nos valores de T_m do PHB, com redução de 5 a 13 °C. Por outro lado, no mesmo trabalho, a adição de polihidroxiocetanoato (PHO), oligômero da mesma família do PHB, mas de maior comprimento de cadeia, não ocorreu alteração na T_m devido à baixa influência do PHO na mobilidade das cadeias de PHB [28]. Assim, os valores observados até aqui indicam que os plastificantes utilizados favorecem a mobilidade de cadeias devido à compatibilidade PHB-plastificante.

A partir da área de fusão de cada amostra, foi calculada a ΔH_m e, utilizando a Equação 1, o X_{DSC} . Ambos os valores são reportados na Tabela 6. Os valores de ΔH_m apresentam um decréscimo proporcional à concentração de cada plastificante. No entanto, os valores de X_{DSC} mostram tendências distintas na cristalinidade do PHB em função de cada plastificante. As composições com P1 permanecem praticamente inalteradas, enquanto as composições com P2 demonstram a redução da cristalinidade do PHB plastificado, demonstrando maior efeito plastificante. A adição de plastificante em PHB pode ocasionar ambos os fenômenos: o decréscimo da cristalinidade, devido à incorporação do plastificante na fase amorfa do polímero e consequente redução da fração cristalina, ou o aumento da cristalinidade devido ao efeito de redução da viscosidade no estado fundido, ocasionando maior difusão de cadeia e uma taxa de cristalização mais rápida [16,25].

Tabela 6 - Principais parâmetros térmicos obtidos por DSC

Material	T _g (°C)	T _c (°C)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	ΔH _{cc} (J/g)	X _{DSC} (%)
PHB	4,38	68,11	175,24	90,20	2,75	59,90
P1	-34,20	-	-	-		-
P2	-64,90	-	-	-		-
PHB/10P1	-1,10	64,63	172,48	86,64	5,28	61,92
PHB/20P1	-6,06	66,04	171,21	76,80	6,05	60,57
PHB/30P1	-11,27	72,30	169,23	68,20	5,96	60,90
PHB/10P2	-3,23	53,64	174,40	82,38	12,68	53,04
PHB/20P2	-13,07	59,40	172,68	76,23	16,17	51,42
PHB/30P2	-14,71	59,47	171,21	64,56	11,22	52,19

Ainda avaliando o segundo ciclo de aquecimento por DSC, a mudança da linha base caracteriza a T_g do material. Classicamente, a T_g é usada para avaliar tanto o efetivo efeito plastificante de um material polimérico quanto a miscibilidade entre as misturas [16]. A partir dos valores obtido de T_g, reportados na Tabela 6, é possível verificar o decréscimo em função da concentração dos plastificantes. O decréscimo da T_g é reflexo da interação do plastificante na fase amorfa do polímero, conferindo maior espaçamento e possibilitando maior mobilidade entre as cadeias poliméricas [18].

Para estimar a T_g das misturas obtidas e avaliar o efeito da miscibilidade entre os materiais, foi utilizado o modelo de mistura de Fox [16]. A T_g de cada plastificante foi obtida por DSC e reportada na Tabela 6, enquanto as curvas de DSC podem ser conferidas no Anexo B. Com isso, a equação de Fox foi utilizada para calcular o valor teórico da T_g de cada mistura de acordo com a Equação 4:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_{PHB}}{T_{g\ PHB}} + \frac{1 - w_{PHB}}{T_{g\ Plastificante}} \quad (4)$$

Onde, w_{PHB} é a fração de massa de PHB, e T_{g PHB} e T_{g Plastificante} são as temperaturas de transição vítrea do PHB e de cada plastificante, respectivamente.

A Figura 23 apresenta os valores experimentais de T_g do PHB plastificado em comparação com o modelo de Fox. Como já discutido, o decréscimo na T_g indica efetiva plastificação do PHB, o que ocorre a partir de parâmetros adequados do plastificante, como massa molar, estrutura e concentração de grupos funcionais [27]. Nesse caso, os plastificantes utilizados possuem cadeias alifáticas como espaçadores, proporcionando mobilidade estrutural, e o grupo éster como segmento de interação com a cadeia polimérica [86].

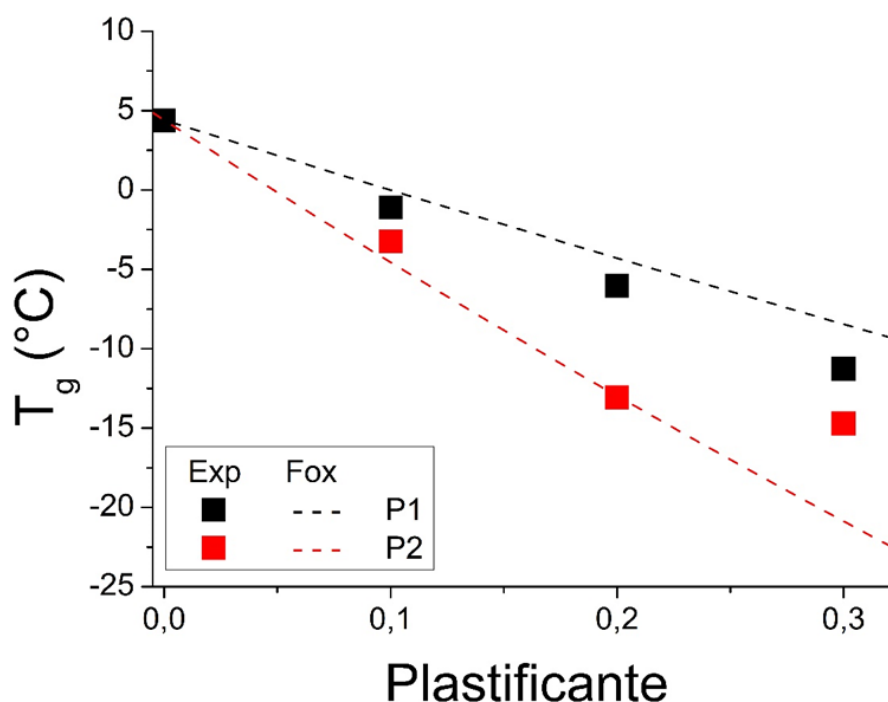


Figura 23 - Valores experimentais de T_g , em função da fração de plastificante, em conjunto com o modelo teórico de Fox

Além disso, é possível observar que o modelo de Fox descreve bem a variação da T_g para ambos os plastificantes até a concentração de 20%. Comparativamente, o melhor ajuste ocorre para a mistura PHB/P2, demonstrando maior interação entre os componentes. Na concentração de 30% de ambos plastificantes, ocorre o desvio do valor teórico em relação ao valor experimentalmente obtido, o que pode indicar imiscibilidade com a matriz polimérica [16].

Assim, os resultados obtidos a partir de DSC demonstram miscibilidade entre os componentes até a concentração de 20%. A redução do X_{DSC} do PHB/P2 pode indicar um efeito plastificante melhor quando comparado à composição PHB/P1. O decréscimo dos valores de T_m e T_g , além de indicarem efeito plastificante, também indicam uma possível melhoria no

processamento no estado fundido do PHB plastificado, uma vez que aumenta a janela de processabilidade do material.

4.4. Estrutura cristalina

Análises de DRX foram realizadas a fim de verificar a mudança da estrutura cristalina do PHB com adição dos plastificantes. As Figuras 24 e 25 apresentam os difratogramas obtidos para o PHB/P1 e PHB/P2, respectivamente.

Os picos cristalinos exibidos no espectro de DRX representam uma típica estrutura cristalina do PHB [87]. Todas as amostras apresentaram dois picos cristalinos mais intensos em aproximadamente 13,5°, atribuídos ao plano (020), e em 17°, ao plano (110) da célula unitária ortorrômbica. Além disso, foi possível observar a presença de picos em aproximadamente 20°, relacionado ao plano (021), indicando que as amostras apresentam uma pequena quantidade de cristais ortorrômbicos na forma β com conformação em ziguezague [28]. Assim, a estrutura cristalina do PHB não foi modificada pela adição dos plastificantes.

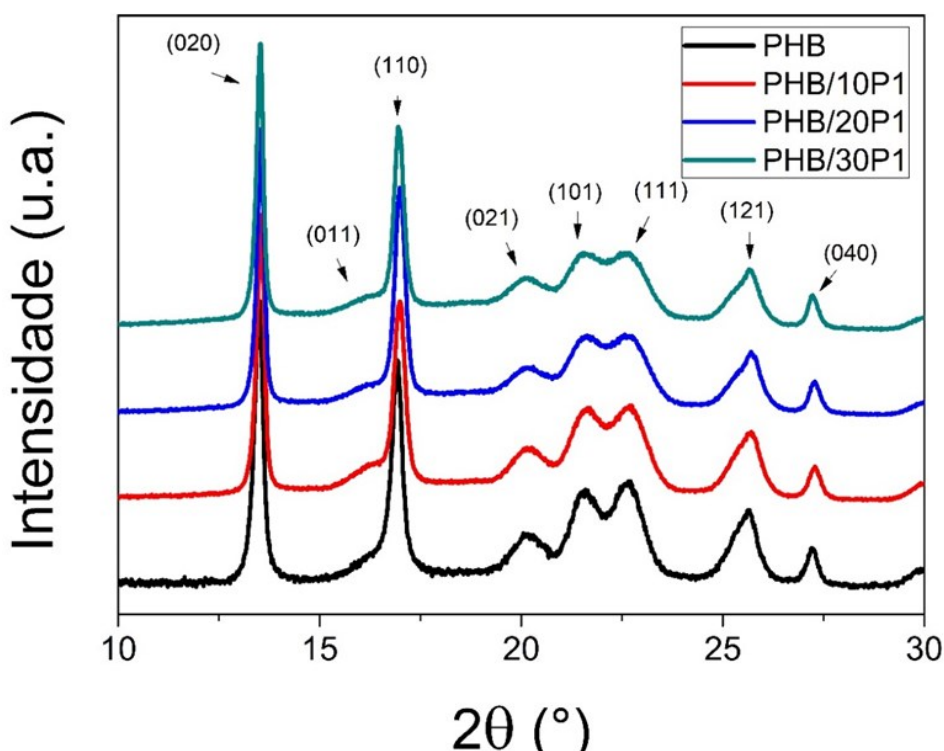


Figura 24 - Difratogramas para PHB/P1

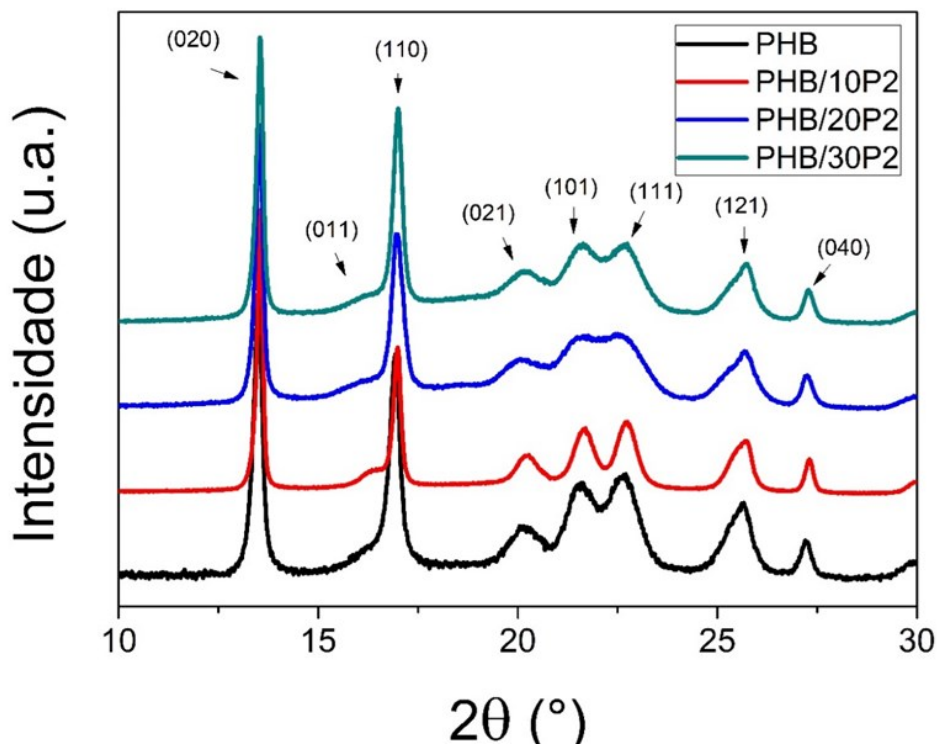


Figura 25 - Difratoigramas para PHB/P2

A Figura 26 apresenta o difratograma do PHB em conjunto com as deconvoluções dos picos cristalinos e halo amorfo (procedimento descrito em materiais e métodos), demonstrando o procedimento aplicado e o espectro resultante. Com isso, o índice de cristalinidade por DRX (X_{DRX}) das amostras foi calculado utilizando a Equação 2, e os resultados são comparados com o X_{DSC} na Tabela 7.

A cristalinidade do PHB obtida por DRX foi de 70,17%, em comparação aos 59,9% obtidos a partir do X_{DSC} . No entanto, a principal diferença ocorreu nas tendências observadas. A partir dos valores de X_{DRX} , observou-se um decréscimo da cristalinidade em todas as composições plastificadas. Por outro lado, como já discutido a partir dos dados de DSC, o mesmo comportamento só foi observado nas amostras obtidas com P2, que indicaram até aqui maior efeito plastificante no PHB.

Em geral, o decréscimo do índice de cristalinidade ocorre devido à interação do plastificante com a fração amorfa do PHB, consequentemente resultando em um decréscimo da cristalinidade[88]. Por outro lado, a mesma interação com a fase amorfa do PHB aumenta a mobilidade da estrutura, refletindo na redução da T_g e, consequentemente, na diminuição da viscosidade no estado fundido e resultando em uma maior taxa de cristalização[85]. É importante mencionar que há uma diferença entre as cristalinidades associadas aos métodos; o

DRX enfatiza a cristalinidade da superfície, enquanto o DSC representa o comportamento do volume do material [28].

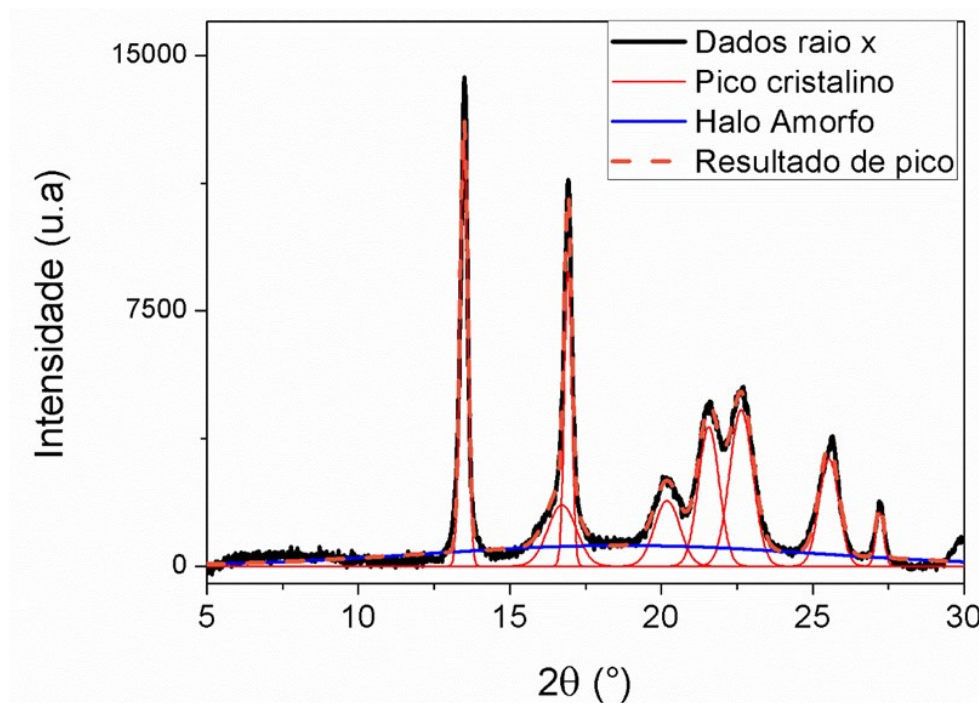


Figura 26 – Dados de raio x, picos cristalinos, halo amorfo e ajustes para PHB

Tabela 7 - Comparativo de índices de cristalinidade obtidos por DSC (X_{DSC}) e DRX (X_{DRX})

Material	X_{DSC} (%)	X_{DRX} (%)
PHB	59,90	70,17
PHB/10P1	61,92	64,22
PHB/20P1	60,57	58,75
PHB/30P1	60,90	53,78
PHB/10P2	53,04	67,76
PHB/20P2	51,42	59,30
PHB/30P2	52,19	56,24

4.5. Morfologia

Micrografias obtidas por microscopia óptica de luz polarizada foram realizadas a fim de verificar o comportamento de cristalização do PHB plastificado a partir de sua morfologia esferulítica. A Figura 27 a mostra as micrografias obtidas para o PHB puro e os sistemas PHB/P1 e PHB/P2, cristalizadas em temperatura isotérmica de 60 °C estão representados na Figura 27.

O PHB puro possui uma morfologia esferulítica com a geometria de cruz de malta. Essa morfologia é tipicamente observada em PHB em condições de resfriamento controlado, e os esferulitos podem apresentar dimensões na ordem de 350 a 500 μm [74]. Nesse caso, PHB apresenta esferulitos com variação de tamanho entre 68 μm e 598 μm e um valor médio de 209 μm .

A presença de plastificantes pode alterar o tamanho dos esferulitos a partir da variação na taxa de nucleação [26]. Esse comportamento pode ser observado na sequência de micrografias de PHB plastificado. As amostras de PHB/P1 (Figura 27a, 27b e 27c) mostram aumento no tamanho médio dos esferulitos, com valores na ordem de 249 μm , 270 μm e 290 μm para as misturas de 10 a 30% de plastificante, respectivamente. Já as amostras de PHB/P2 (Figura X) apresentam esferulitos maiores quando comparados ao PHB e PHB/P1, com variação do tamanho médio dos esferulitos de 274 μm , 339 μm e 628 μm , para as misturas de 10 a 30% de plastificante, respectivamente.

A adição dos plastificantes promoveu a redução da taxa de nucleação e, consequentemente, o aumento médio dos esferulitos. Esse efeito é mais evidenciado com a adição de P2, que pode estar associado com a maior afinidade deste plastificante na estrutura do PHB em comparação com P1, e converge com os resultados apresentados a partir de DSC, principalmente para a variação de cristalinidade e T_c . Um fenômeno similar foi observado na plastificação de PHB com acetil tributil citrato [87].

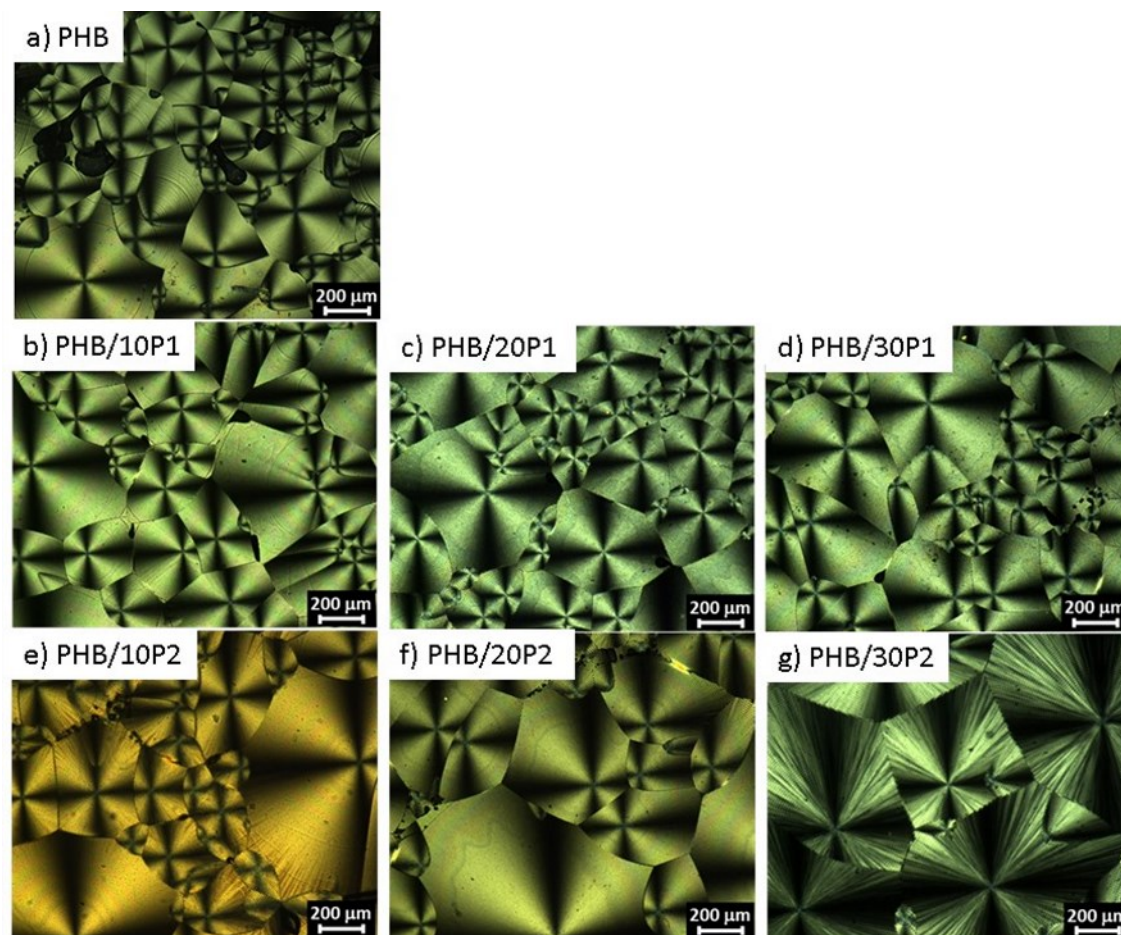


Figura 27 – Microscopia ótica polarizada: a) PHB; b,c e d para PHB/10P1, PHB/20P1 e PHB/30P1 respectivamente e e,f e g para PHB/10P2, PHB/20P2 e PHB/30P2 respectivamente

4.6. Propriedades mecânicas

O PHB é um material frágil e de alta rigidez devido ao seu alto grau de cristalinidade [74], o que resulta em um material de alto módulo elástico e baixo alongamento na ruptura. Em contrapartida, os plastificantes proporcionam maior volume livre ao atuarem entre as cadeias das macromoléculas poliméricas por meio de interações de van der Waals, reduzindo os contatos polímero-polímero e proporcionando maior flexibilidade à estrutura. Dessa forma, os polímeros plastificados tendem a apresentar decréscimo no módulo elástico e aumento no alongamento na ruptura [19,26]. Portanto, a análise das propriedades mecânicas é uma forma eficaz de avaliar a efetiva plastificação do polímero. Para isso, as Figuras 28 a 30 apresentam os valores médios de módulo elástico (E), tensão máxima em tração (σ) e alongamento na ruptura (ϵ), respectivamente.

A partir dos valores de E em função da concentração de plastificante (Figura 28), é possível verificar o decréscimo do módulo elástico com a adição de cada plastificante. Inicialmente, esse comportamento é mais pronunciado para o plastificante P2, porém, à medida que os teores de plastificante aumentam, o valor de E para ambos se iguala, atingindo uma diminuição de 72% em E para amostras com 30% de plastificante quando comparadas ao PHB puro.

A máxima resistência à tração (Figura 29) apresentou aumento apenas para amostras com 10% de P2 e não houve alterações significativas para misturas de PHB com 10% de P1. À medida que a concentração de plastificante aumenta, o valor de σ para ambas as misturas diminui de forma proporcional. O aumento de σ em baixas concentrações de P2 indica uma melhor interação entre o plastificante e o PHB, reforçando os resultados previamente apresentados por DSC e POM. Já em maiores concentrações, prevalece o efeito mecânico da ação plastificante.

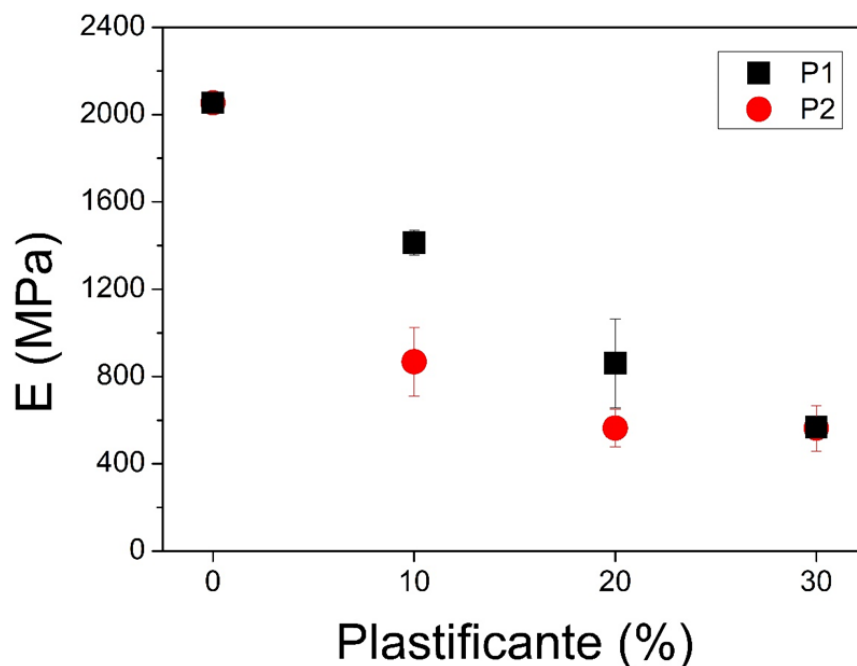


Figura 28 - Módulo elástico em função da concentração de plastificante

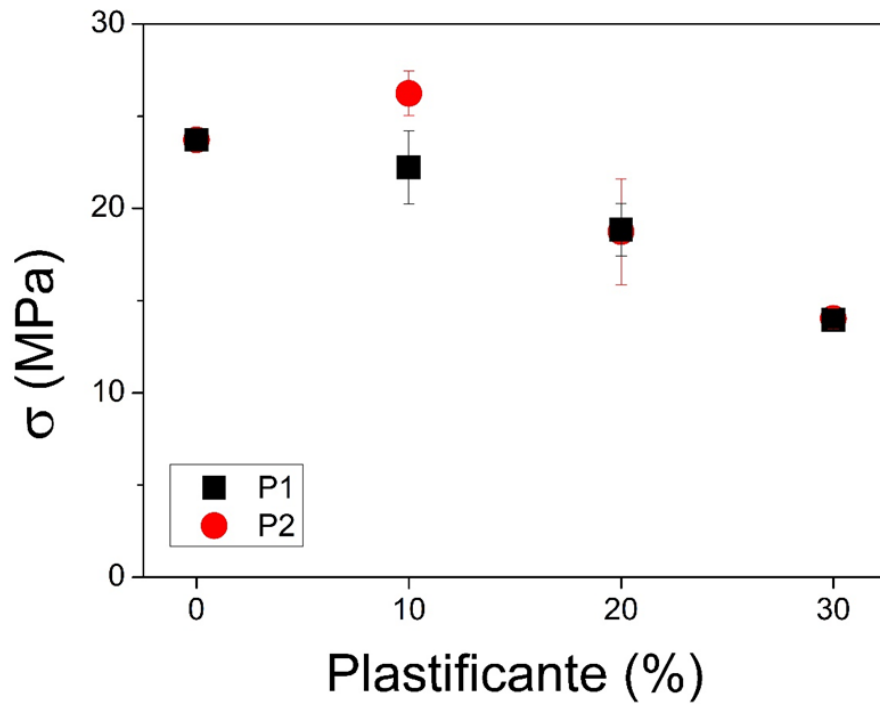


Figura 29 - Máxima resistência à tração em função da concentração de plastificante

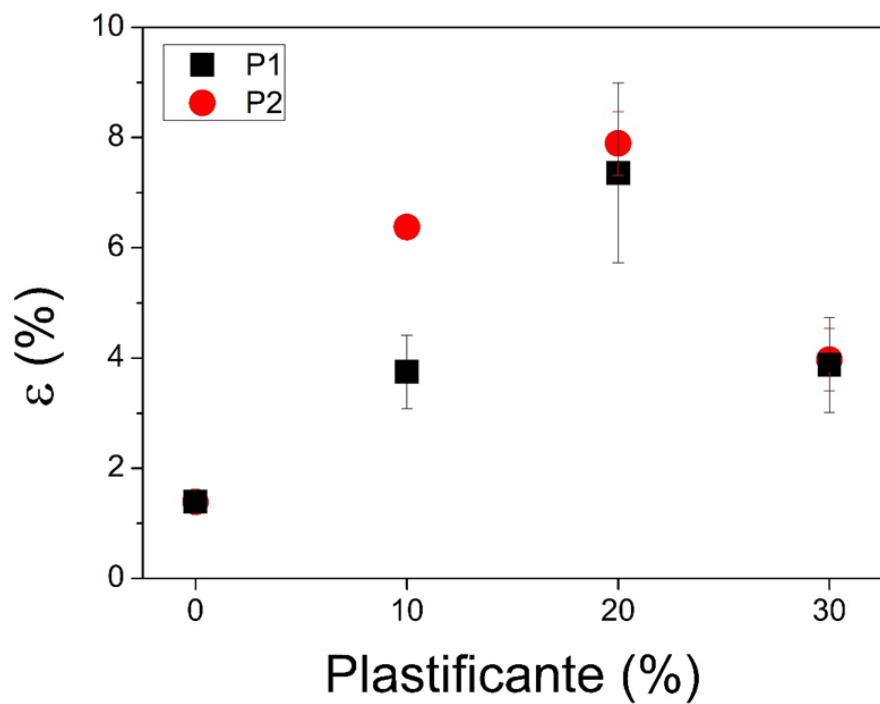


Figura 29 - Máximo alongamento na ruptura em função da concentração de plastificante

Os efeitos da concentração de plastificante no alongamento na ruptura são apresentados na Figura 30. O valor de ϵ para o sistema plastificado aumenta para todas as concentrações de plastificante analisadas neste trabalho em relação ao PHB puro. A adição de 10% de P2 resultou

em um aumento de 359% no alongamento na ruptura, enquanto a mesma concentração de P1 apresentou um aumento de 170%. Com 20% de cada plastificante, ϵ aumentou aproximadamente 450%, independentemente do plastificante adicionado. Por fim, amostras com 30% de plastificante apresentaram um decréscimo no valor máximo de alongamento quando comparados ao valor máximo alcançado nas condições com 20% de plastificante. Esse comportamento também é observado em outros sistemas de PHB plastificado [14,19] e é atribuído à alta cristalinidade do PHB, que dificulta a difusão das cadeias dos plastificantes nas regiões cristalinas do polímero, ocasionando uma saturação da concentração de plastificante no sistema e deteriorando suas propriedades mecânicas. Esses resultados suportam a hipótese de separação de fases gerada a partir dos resultados de T_g para amostras com a adição de 30% de plastificante.

Assim, a partir dos resultados mecânicos, ambos os poliésteres, P1 e P2, são eficazes quando usados como plastificantes para PHB, sendo que o plastificante P2 indica melhores propriedades mecânicas que o plastificante P1. A concentração ótima de plastificante pode ser determinada em função das propriedades desejadas, dentro da concentração crítica de 20%, pois concentrações maiores podem apresentar saturação de plastificante no sistema e, conseqüentemente, deterioração das propriedades mecânicas.

4.7. Exsudação dos plastificantes

O PHB plastificado tem um enorme potencial de uso na indústria de embalagens. Para isso, é importante que o plastificante utilizado para alterar as propriedades térmicas e mecânicas deste polímero tenha boa estabilidade à migração. A estabilidade à migração pode ser definida pela quantidade de plastificante que migra do material para líquidos (teste de lixiviação), sólidos (exsudação) e gases (volatilidade) [81]. Essa estabilidade está relacionada à efetividade da plastificação, uma vez que depende de fatores como a compatibilidade do plastificante com o polímero, a presença de grupos polares e da estrutura do plastificante para interação com o polímero, além da temperatura e das condições do meio ambiente em que o material plastificado será inserido [89]. Do ponto de vista prático, a falta de retenção do plastificante pela cadeia polimérica significa a perda da característica conferida de flexibilidade, o que pode inviabilizar uma aplicação. Além disso, prevenir a migração de plastificantes tem um impacto considerável no meio ambiente e na saúde humana [90]. A Tabela 7 apresenta os valores obtidos no teste de exsudação a partir da Equação 3.

Tabela 7 – Valores de exsudação para os sistemas de PHB/P1 e PHB/P2

Amostra	Exsudação (%)	Amostra	Exsudação (%)
PHB	-		
PHB/10P1	$0,23 \pm 0,11$	PHB/10P2	$0,34 \pm 0,09$
PHB/20P1	$1,49 \pm 0,09$	PHB/20P2	$0,30 \pm 0,12$
PHB/30P1	$2,22 \pm 0,64$	PHB/30P2	$2,90 \pm 0,24$

A amostra de PHB puro não apresentou qualquer valor de exsudação. As amostras plastificadas com 10% de plastificante apresentaram baixos valores de exsudação, entre 0,2 e 0,3%. A principal diferença ocorre a partir de 20% de plastificante. Enquanto a amostra PHB/20P2 possui baixo valor de exsudação (0,3%), a amostra PHB/20P1 apresenta valor na ordem de 1,49%. Esse comportamento demonstra menor interação entre P1 e PHB quando comparado a P2 e PHB, além de corroborar com os efeitos observados nas análises térmicas de DSC, T_c e índice de cristalinidade. Uma possível causa pode ser associada à conformação estrutural do plastificante P2 devido à ligação adicional do tipo C-O em sua estrutura, permitindo melhor arranjo estrutural entre as cadeias de P2 e PHB.

Por fim, as amostras com 30% de plastificantes apresentaram os maiores valores de exsudação. Esse comportamento era esperado devido à possível separação de fase que ocorre entre PHB e os plastificantes nessa concentração, como demonstrado a partir da análise de T_g , facilitando o processo de exsudação.

5. CONCLUSÕES

Os poliésteres alifáticos foram caracterizados em relação à sua variação estrutural. Foi constatada uma variação da razão de ligações C-O/C=O entre eles, sendo que o plastificante P2 possui uma ligação adicional do tipo C-O. Os poliésteres foram incorporados ao PHB para avaliar o efeito plastificante, e ambos não demonstraram deterioração térmica do material. Ainda avaliando o comportamento térmico, P2 mostrou ter maior potencial de plastificação do PHB, considerando o maior decréscimo ocasionado na T_c e no índice de cristalinidade.

Os dois plastificantes reduziram a T_g do PHB, um efeito de plastificação no polímero. Os valores obtidos de T_g foram avaliados utilizando o modelo de mistura de Fox, em que foi possível constatar a miscibilidade entre os componentes até a concentração de 20% de cada plastificante, definindo assim uma concentração crítica de plastificante, a máxima concentração em que o efeito plastificante ocorre. Maiores concentrações demonstram um efeito de separação de fase.

Posteriormente, essa concentração crítica foi confirmada a partir dos testes mecânicos de tração. A adição dos plastificantes ocasionou a redução do módulo elástico e o aumento do alongamento na ruptura, até a concentração de 20%. Maior concentração ocasionou a deterioração das propriedades mecânicas. A única composição que demonstrou aumento na resistência à tração foi a adição de P2, em menor concentração, o que indica uma maior interação com o PHB.

Além disso, P2 demonstrou um aumento mais significativo no diâmetro médio dos esferulitos, observados por microscopia óptica polarizada, indicando a redução da taxa de nucleação dos esferulitos. Houve também um menor grau de migração do polímero abaixo da concentração de 20%, em comparação ao plastificante P1, indicando uma maior interação com o PHB.

Portanto, os oligômeros de poliésteres alifáticos utilizados neste trabalho apresentam efeito plastificante ao PHB, com a redução da T_g e o aumento da tenacidade do polímero. A concentração crítica foi definida como 20%. Maior concentração ocasiona separação de fase entre os componentes e deterioração das propriedades mecânicas. O plastificante P2, que possui maior razão de ligação C-O/C=O, possui maior interação com o PHB, o que foi demonstrado pelo maior aumento dos raios médios dos esferulitos e menor migração do plastificante no polímero.

REFERÊNCIAS

1. Volume Share of Plastics Worldwide in **Statista Market** 2019 and 2030 by
Disponível em: www.statista.com/statistics/1135484/market-volume-share-plastics-worldwide-by-feedstock. Acesso em 01/10/2022.
2. ALI, M.; SALEHI, S.; MADADI, R.; HEJABI, F. Current Research in Green and Sustainable Chemistry Biochar as a sustainable product for remediation of petroleum contaminated soil. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, vol.4, p100055, 2021. doi:10.1016/j.crgsc.2021.100055
3. THOMPSON, R.C.; MOORE, C.J.; SAAL, F.S.V.; SWAN, S.H. Plastics, the environment and human health: Current consensus and future trends. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, vol.364, p.2153–2166, 2009. doi:10.1098/rstb.2009.0053
4. AGARWAL, S.; Biodegradable Polymers: Present Opportunities and Challenges in Providing a Microplastic-Free. **Macromolecular Chemistry and Physics**, vol.221, 2020. doi:10.1002/macp.202000017
5. HUNTER, G.W.; SAGOE, G.; VETTORATO, D.; JIAYU, D. Sustainability of low carbon city initiatives in China: A comprehensive literature review. **Sustainability**, vol.11 p.1–37, 2019. doi:10.3390/su11164342
6. WU, H.H. A Study on transnational regulatory governance for marine plastic debris: Trends, challenges, and prospect. **Mar Policy**, vol.136, p.103988 2022. doi:10.1016/j.marpol.2020.103988
7. TALSNESS, CE.; ANDRADE, A.J.M.; KURIYAMA, S.N.; TAYLOR, J.A.; SAAL, F.S.V. Components of plastic: Experimental studies in animals and relevance for human health. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, vol.364, p.2079–2096. 2009. doi:10.1098/rstb.2008.0281
8. PANAITESCU, D.M.; NICOLAE, C.A.; FRONE, A.N.; CHIULAN, I.; STANESCU, P.O.; DRAGHICI, C. Plasticized poly(3-hydroxybutyrate) with improved melt processing and balanced properties. **Journal of Applied Polymer Science**, vol.134, p.1–14, 2017. doi:10.1002/app.44810
9. GANDINI, A.; LACERDA, T.M. From monomers to polymers from renewable resources: Recent advances. **Progress in Polymer Science**, vol.48, p.1–39, 2015. doi:10.1016/j.progpolymsci.2014.11.002
10. DARIE-NIȚĂ, R.N.; RÂPĂ, M.; FRĂCKOWIAK, S. Special Features of Polyester-Based Materials for Medical Applications. **Polymers**, vol.14:, p1–49, 2022. doi:10.3390/polym14050951
11. BUCCI, D.Z.; TAVARES, L.B.B.; SELL, I. Biodegradation and physical evaluation of PHB packaging. **Polymer Testing**, vol.26, p.908–915, 2007. doi:10.1016/j.polymertesting.2007.06.013
12. SILVA, F.; M, MARIANA.; PEREIRA, B.; RALO, C.; PEQUITO, D.; MARQUES, N. An integrated process for mixed culture production of 3-hydroxyhexanoate-rich polyhydroxyalkanoates from fruit waste. **Chemical Engineering Journal**, vol.427, 2022.

13. CORRE, Y.M.; BRUZAUD, S.; AUDIC, J.L.; GROHENS, Y. Morphology and functional properties of commercial polyhydroxyalkanoates: A comprehensive and comparative study. **Polymer Testing**, vol.31, p.226–235, 2012. doi:10.1016/j.polymertesting.2011.11.002
14. VERLINDEN, R.A.J.; HILL, D.J.; KENWARD, M.A.; WILLIAMS, C.D.; RADECKA, I. Bacterial synthesis of biodegradable polyhydroxyalkanoates. **Journal of Applied Microbiology**, vol.102, p.1437–1449, 2007. doi:10.1111/j.1365-2672.2007.03335.x
15. USURELU, C.D.; BADILA, S.; FRONE, A.N.; PANAITESCU, D.M. Poly(3-hydroxybutyrate) Nanocomposites with Cellulose Nanocrystals. **Polymers**, vol.14, 2022. doi:10.3390/polym14101974
16. BARBOSA, J.L.; PERIN, G.B.; FELISBERTI, M.I. Plasticization of Poly(3-hydroxybutyrate-co -3-hydroxyvalerate) with an Oligomeric Polyester: Miscibility and Effect of the Microstructure and Plasticizer Distribution on Thermal and Mechanical Properties. **ACS Omega**, vol.6, p.3278-3290, 2021. doi:10.1021/acsomega.0c05765
17. BARHAM, P.J.; KELLER, A. The relationship between microstructure and mode of fracture in polyhydroxybutyrate. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, vol.24, p.69–77, 1986. doi:10.1002/polb.1986.180240108
18. BIBERS, I.; TUPUREINA, V.; DZENE, A.; KAININS M. Improvement of the deformative characteristics of poly-hydroxybutyrate by plasticization As is known , the main shortcoming of the biodegradable thermoplastic polymer poly-13-hydroxybutyrate (PHB) is its brittleness [1-4]. Due to the small value. **Mechanics of Composite Materials**, vol.35, p.357–364, 1999
19. CHOI, J.S.; PARK, W.H. Effect of biodegradable plasticizers on thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate). **Polymer Testing**, vol.23, p.455–460, 2004. doi:10.1016/j.polymertesting.2003.09.005
20. GODWIN, A.D. Plasticizers. In **Applied Polymer Science: 21st Century**, p.157–175, 2000.
21. MOUSAVIOUN, P.; HALLEY, P.J.; DOHERTY, W.O.S. Thermophysical properties and rheology of PHB/lignin blends. **Industrial Crops and Products**, vol.50, p.270–275, 2013. doi:10.1016/j.indcrop.2013.07.026
22. BURLEIN, G.; ROCHA, M. Mechanical and morphological properties of LDPE/PHB blends filled with castor oil pressed cake. **Materials Research**, vol.17, p.97–105, 2014. doi:10.1590/S1516-14392013005000196
23. PACHEKOSKI, W.; AGNELLI, J.; BELEM, L. Thermal, mechanical and morphological properties of poly (hydroxybutyrate) and polypropylene blends after processing. **Materials Research**, vol.12, p.159–164, 2009. doi:10.1590/S1516-14392009000200008
24. RÂPĂ, M.; DARIE-NIȚĂ, R.N.; GROSU, E.; TĂNASE, E.E.; TRIFOI, A.R.; PAP, T. Effect of plasticizers on melt processability and properties of PHB. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, vol.17, p.1778–1784, 2015.
25. SEOANE, I.T.; MANFREDI, L.B.; CYRAS, V.P. Effect of two different plasticizers on the properties of poly(3-hydroxybutyrate) binary and ternary blends. **Journal of Applied Polymer Science**, vol.135, p.1–12, 2018. doi:10.1002/app.46016

26. UMEMURA, R.T.; FELISBERTI, M.I. Plasticization of poly(3-hydroxybutyrate) with triethyl citrate: Thermal and mechanical properties, morphology, and kinetics of crystallization. **Journal of Applied Polymer Science**, vol.138, p.1–14, 2021. doi:10.1002/app.49990
27. NOSAL, H.; MOSER, K.; WARZAŁA, M.; HOLZER, A.; STAŃCZYK, D.; SABURA, E. Selected Fatty Acids Esters as Potential PHB-V Bioplasticizers: Effect on Mechanical Properties of the Polymer. **Journal of Polymers and the Environment**, vol.9, p.47-225, 2020. doi:10.1007/s10924-020-01841-5
28. FRONE, A.,NICOLAE, C; EREMIA M.; TOFAN, V.; GHIUREA, M.; CHIULAN, I. Low Molecular Weight and Polymeric Modifiers as Toughening Agents in Poly (3-Hydroxybutyrate) Films. **Polymers**, vol.12, p.2446, 2020. doi:10.3390/polym12112446
29. CHEN, G.; PATEL, M. Plastics derived from biological sources: Present and future: A technical and environmental review. **Chemical Reviews**, vol.112, p.2082–2099, 2012. doi:10.1021/cr200162d
30. ABHILASH, M.; THOMAS, D. Biopolymers for Biocomposites and Chemical Sensor Applications. **Biopolymer Composites in Electronics**, p.405-435, 2017. doi:10.1016/B978-0-12-809261-3.00015-2
31. POLMAN, E.; GRUTER, G.; PARSONS, J.; TIETEMA, A. Comparison of the aerobic biodegradation of biopolymers and the corresponding bioplastics: A review. **Science of the Total Environment**, vol.753, p.141953, 2021 doi:10.1016/j.scitotenv.2020.141953
32. KAHAR, P.; TSUGE, T.; TAGUCHI, K.; DOI, Y. High yield production of polyhydroxyalkanoates from soybean oil by *Ralstonia eutropha* and its recombinant strain. **Polymer Degradation and Stability**, vol.83, p.79–86, 2004. doi:10.1016/S0141-3910(03)00227-1
33. KELLERHALS, M.; HAZENBERG, W.; WITHOLT, B. High cell density fermentations of *Pseudomonas oleovorans* for the production of mcl-PHAs in two-liquid phase media. **Enzyme and Microbial Technology**, vol.24, p.111–116, 1999. doi:10.1016/S0141-0229(98)00113-6
34. ANNUAR, M.; TAN, I.; IBRAHIM, S.; RAMACHANDRAN, K. A kinetic model for growth and biosynthesis of medium-chain-length poly-(3 -hydroxyalkanoates) in *Pseudomonas putida*. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, vol.25: p.217–228, 2008. doi:10.1590/S0104-66322008000200001
35. VOLOVA, T.; KISELEV, E.; NEMTSEV, I.; SUKOVATYI, A.; KUZMIN, A. Properties of degradable polyhydroxyalkanoates with different monomer compositions. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol.182, p.98–114. doi:10.1016/j.ijbiomac.2021.04.008
36. MUTHURAJ, R.; VALERIO, O.; MEKONNEN, T. Recent developments in short- and medium-chain- length Polyhydroxyalkanoates: Production, properties, and applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol.187, p.422–440, 2021. doi:10.1016/j.ijbiomac.2021.07.143

37. YEO, J.; MUIRURI, J.; THITSARTARN, W.; LI Z, C. Recent advances in the development of biodegradable PHB-based toughening materials: Approaches, advantages and applications. **Materials Science and Engineering C**, vol.92, p.1092–1116, 2018. doi:10.1016/j.msec.2017.11.006
38. FOURNET, M.; MCDONALD, P.; MOJICEVIC, M. Production of Polyhydroxybutyrate (PHB) and Factors Impacting Its Chemical and Mechanical Characteristics. **Polymers**, vol.12, p.2908, 2020. doi:10.3390/polym12122908
39. AKARAONYE, E.; KESHAVARZ, T.; ROY, I. Production of polyhydroxyalkanoates : the future green materials of choice. **Wiley Interscience**, vol.85 p.732–743, 2010. doi:10.1002/jctb.2392
40. STEINBÜCHEL, A.; LÜTKE,T. Metabolic engineering and pathway construction for biotechnological production of relevant polyhydroxyalkanoates in microorganisms. **Biochemical Engineering Journal**, vol.16, p.81–96, 2003. doi:10.1016/S1369-703X(03)00036-6
41. CHARPY, L.; CASARETO, B.; LANGLADE, M.; SUZUKI, Y. Cyanobacteria in Coral Reef Ecosystems : A Review. **Journal of Marine Biology**, vol.2012 p.422-8529, 2012. doi:10.1155/2012/259571
42. TROSCHL, C.; MEIXNER, K.; FRITZ, I.; LEITNER, K.; PALACIOS, A.; KOVALCIK, A. Pilot-scale production of poly- β -hydroxybutyrate with the cyanobacterium *Synechocystis* sp . CCALA192 in a non-sterile tubular photobioreactor. **Algal Research**, vol.34, p.116–125, 2018. doi:10.1016/j.algal.2018.07.011
43. WU, G.; WU, Q.; SHEN, Z. Accumulation of poly- β -hydroxybutyrate in cyanobacterium *Synechocystis* sp . PCC6803. **Bioresource Technology**, vol.76, p. 85–90, 2001.
44. WHITTON, B.; POTTS, M. Introduction to the Cyanobacteria. **Springer Science+Business Media B.V**, p.1–13, 2012. doi:10.1007/978-94-007-3855-3
45. KAMRAVAMANESH, D.; LACKNER, M.; HERWIG C. Bioprocess engineering aspects of sustainable polyhydroxyalkanoate production in cyanobacteria. **Bioengineering**, vol.5, p.1–18, 2018. doi:10.3390/BIOENGINEERING5040111
46. MARKL, E.; GRÜNBICHLER, H.; LACKNER, M. Cyanobacteria for PHB Bioplastics Production : A Review. **Algae**, p.1–10, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.81536>
47. KOCH, M.; BRUCKMOSER, J.; SCHOLL, J.; HAUF, W.; RIEGER, B.; FORCHHAMMER, K. Maximizing PHB content in *Synechocystis* sp. PCC 6803: a new metabolic engineering strategy based on the regulator PirC. **Microbial Cell Factories**, vol.19, p.1–12, 2020. doi:10.1186/s12934-020-01491-1
48. MARTETSCHLÄGER, L.; THESIS, M. **Developing a sustainable PHB extraction method from *Synechocystis* sp . grown on whey**. Under the supervision of: Associate Prof. Dipl.-Ing. Dr.nat.techn. Oliver Spadiut. Master Thesis Developing- Master Thesis- Institute of Chemical, Environmental and Bioscience Engineering. TU WIEN.2020

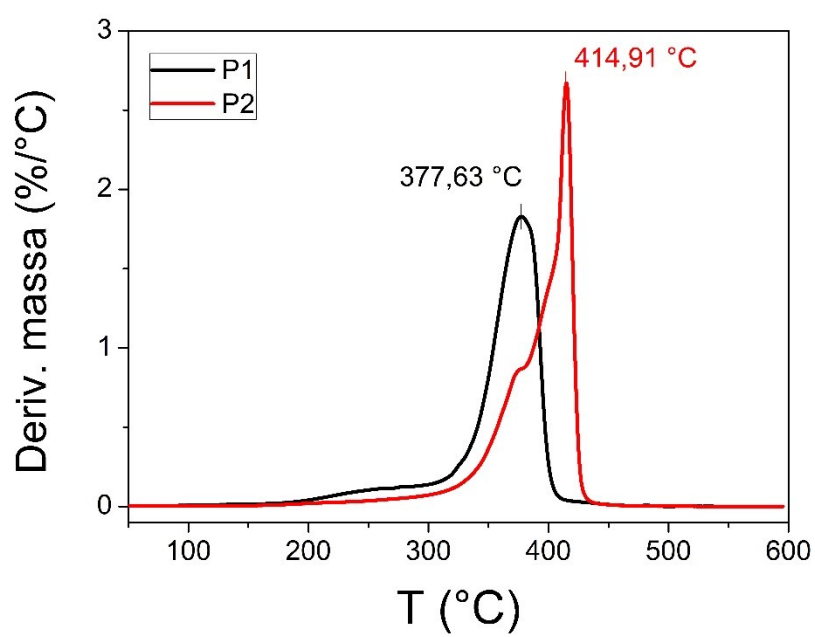
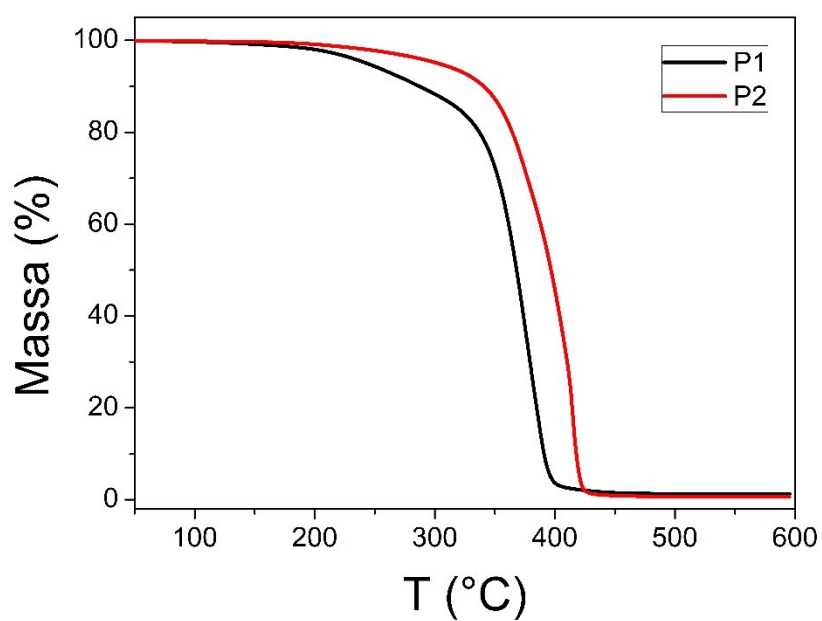
49. NANDA, N.; BHARADVAJA, N. Algal bioplastics: current market trends and technical aspects. **Clean Technologies and Environmental Policy**, vol.24, p.2659–2679, 2022. doi:10.1007/s10098-022-02353-7
50. STUBBE, J.; TIAN, J. Polyhydroxyalkanoate (PHA) homeostasis : the role of the PHA synthase. **The Royal Society of Chemistry**, vol.20 p.445–457, 2003. doi:10.1039/b209687k
51. ANNUAR, M.; TAN I.; IBRAHIM, S.; RAMACHANDRAN, K. Production of medium-chain-length poly(3-hydroxyalkanoates) from crude fatty acids mixture by *Pseudomonas putida*. **Food and Bioproducts Processing**, vol.85, p104–119, 2007. doi:10.1205/fbp06017
52. LOO, C.; LEE, W.; TSUGE, T.; DOI, Y.; SUDESH, K. Biosynthesis and characterization of poly(3-hydroxybutyrate-co-3- hydroxyhexanoate) from palm oil products in a *Wautersia eutropha* mutant. **Biotechnology Letters**, vol.27, p.1405–1410, 2005. doi:10.1007/s10529-005-0690-8
53. BARHAM, P.; KELLER, A.; OTUN, E.; HOLMES, PA. Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate. **Journal of Materials Science**, vol.19, p.2781–2794, 1984. doi:10.1007/BF01026954
54. GARCIA, D.; QUILES, L.; BALART, R.; TORRES, S.; ARRIETA, M. Innovative solutions and challenges to increase the use of Poly (3-hydroxybutyrate) in food packaging and disposables. **European Polymer Journal**. vol.178, p.111505, 2022. doi:10.1016/j.eurpolymj.2022.111505
55. CRÉTOIS, R.; CHENAL, J.; SHEIBAT, N.; MONNIER, A.; MARTIN, C.; ASTRUZ, O. Graphical abstract. **Polymer**, 2016. doi:10.1016/j.polymer.2016.09.017
56. LAURA, M.; LORENZO, D.; CRISTINA, M. Effect of thermal history on the evolution of crystal and amorphous fractions of poly [(R) -3-hydroxybutyrate] upon storage at ambient temperature. **European Polymer Journal**, vol.49: p.510–517, 2013. doi:10.1016/j.eurpolymj.2012.11.004
57. BOX, P.; DELFT A. The mechanical and physical ageing of semicrystalline p o l y m e r s : **Plastics and Rubber Research Institute TNO**, vol.28, p.1521–1533, 1987.
58. SCANDOLA, M.; CECCORULLI, G.; PIZZOLI, M. The physical aging of bacterial. **Makromolecule Chemical Rapid Community**, vol.50, p.47–50, 1989.
59. KURUSU, R.; SILIKI, C.; DAVID, É.; DEMARQUETTE, N.; GAUTHIER, C.; CHENAL, J. Incorporation of plasticizers in sugarcane-based poly(3-hydroxybutyrate)(PHB): Changes in microstructure and properties through ageing and annealing. **Industrial Crops and Products**, vol.72, p.166–174, 2015. doi:10.1016/j.indcrop.2014.12.040
60. KURUSU, R.; DEMARQUETTE, R.; GAUTHIER, C.; CHENAL, J. Effect of ageing and annealing on the mechanical behaviour and biodegradability of a poly (3-hydroxybutyrate) and poly (ethylene- co -methyl-acrylate- co -glycidyl-methacrylate) blend. **Society of Chemical Industry** vol.63, p.1085-1093, 2013. doi:10.1002/pi.4616
61. NUNES, L.; RODOLFO, A. Tecnologia do PVC. **ProEditores / Braskem**, 2º edição, São Paulo, 2006. ISBN 85-7165-014-4

62. MEKONNEN, T.; MUSSONE, P.; KHALIL, H.; BRESSLER, D. Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications. **Journal of Materials Chemistry A**, vol.1, p.13379–13398, 2013. doi:10.1039/c3ta12555f
63. JACOBSEN, S. Plasticizing Polylactide-The Effect of Different Plasticizers on the Mechanical Properties. **Polymer Engineering and Science**, vol.39 p.1303–1310, 1999.
64. TANG, J.; ZHANG, Z.; SONG, Z.; CHEN, L. POLYMER Synthesis and characterization of elastic aliphatic polyesters from sebacic acid , glycol and glycerol, **European Polymer Journal**, vol.42: p.3360–3366, 2006. doi:10.1016/j.eurpolymj.2006.09.008
65. BOARD, E. Advances in Polymer Science. Degradable Aliphatic Polyesters. Advances in Polymer Science, **Springer**, 2002 , Berlin. ISBN 3-540-42249-8
66. TSAI, C.; CHANG, W.; CHEN, C.; LU, H.; CHEN, M. Synthesis and characterization of polyesters derived from succinic acid , ethylene glycol and 1 , 3-propanediol, **European Polymer Journal journal**, vol.44, p.2339–2347, 2008. doi:10.1016/j.eurpolymj.2008.05.002
67. NGHIEM, N.; DAVLSON, B.; SUTTLE, B.; RICHARDSON, G. Production of Succinic Acid by Anaerobiospirillum succiniciproducens. **Applied Biochemisrlry and Biotechnology**, vol63, p.565-576, 2008.
68. HSIEH, Y.; WOO, E. Phase diagrams in blends of poly(3-hydroxybutyric acid) with various aliphatic polyesters. **Express Polymer Letters**. vol.5, p.570–580, 2011. doi:10.3144/expresspolymlett.2011.56
69. CICOONA, F.; COIAL, S.; MONTE, C.; SPINIELLO, R.; FIORI, S.; BRACA, F. PLA plasticized with low molecular weight polyesters: structural, thermal and biodegradability features. 2017
70. BURGOS, N.; TOLAGUERA, D.; FIORI, S.; JIME, A. Synthesis and Characterization of Lactic Acid Oligomers : Evaluation of Performance as Poly (Lactic Acid) Plasticizers. **Journal Polymer Environment**; vol.22, p.227–235, 2014. doi:10.1007/s10924-013-0628-5
71. OTTENBRITE, R.; JAVAN, R. Biological Structures. **Biological Structures**, p.99–108, 2005.
72. CNR, R.; TOIANO, V. Oxide blends : phase diagram , thermal and crystallization behaviour. **Polymer Paper**, vol 29, p.1731-1737, 1988.
73. NAPOLI, A. The fractionated crystallization phenomenon in poly (3-hydroxybutyrate)/ poly (ethylene oxide) blends. **Polymer**, vol.34, p.3234–3240, 1993.
74. BARHAM, P.; BARKER, P.; ORGAN, S. Physical properties of poly(hydroxybutyrate) and copolymers of hydroxybutyrate and hydroxyvalerate. **FEMS Microbiology Letters**, vol.103, p-289–298, 1992. doi:10.1016/0378-1097(92)90322-F
75. DE KONING, G.; LEMSTRA, P. Crystallization phenomena in bacterial poly[(R)-3-hydroxybutyrate]: 2. Embrittlement and rejuvenation. **Polymer**, vol34, p-4089–4094, 1993. doi:10.1016/0032-3861(93)90671-V

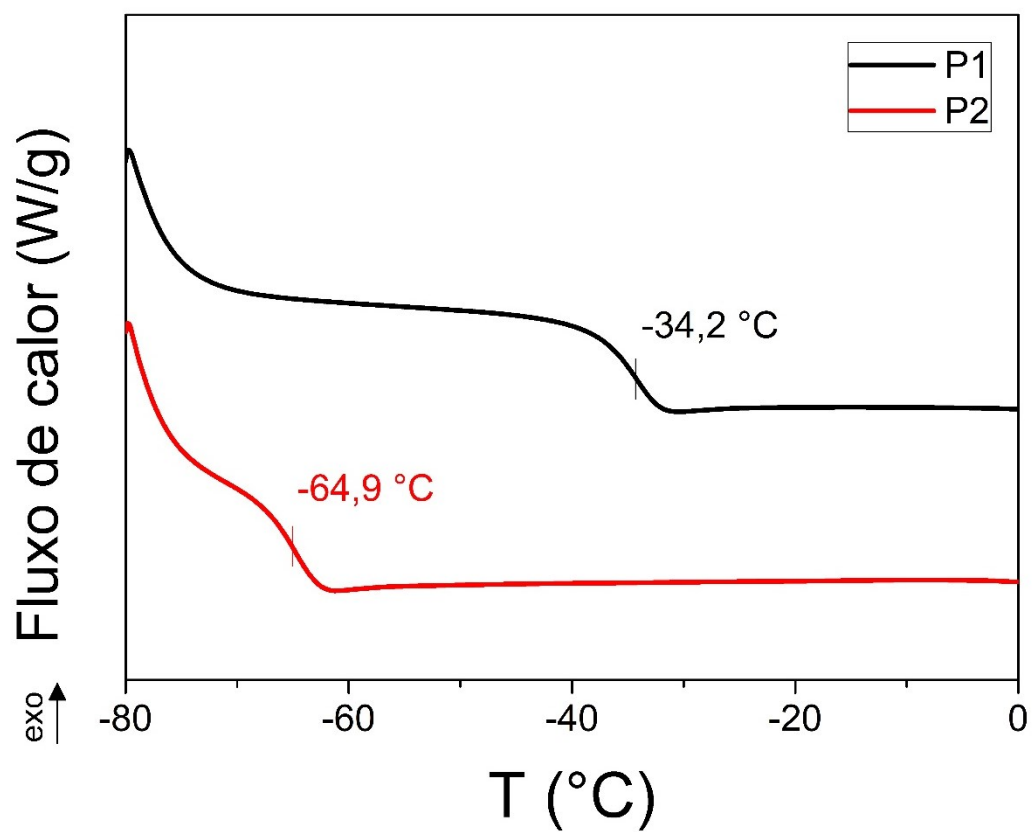
76. KAMRA, D.; SLOUKA, C.; LIMBECK, A.; LACKNER, M.; HERWIG, C. Bioresource Technology Increased carbohydrate production from carbon dioxide in randomly mutated cells of cyanobacterial strain *Synechocystis* sp . PCC 6714 : Bioprocess understanding and evaluation of productivities. **Bioresource Technology**, vol.273, p.277–287, 2019. doi:10.1016/j.biortech.2018.11.025
77. LACKNER, M.; KAMRA, D.; KRAMPL, M.; PAULIK, C.; CHODAK, I.; HERWIG, C. Characterization of photosynthetically synthesized poly (3-hydroxybutyrate) using a randomly mutated strain of *Synechocystis* sp . PCC 6714. **International Journal of Biobased Plastics**, vol.1, p.48–59, 2019. doi:10.1080/24759651.2019.1688603
78. STOBINSKI, L.; LESIAK, B.; MALOLEPSZY, A.; MAZURKIEWICZ, M.; MIERZWA, B.; ZEMEK, J. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, vol.195, p.145–154, 2014. doi:10.1016/j.elspec.2014.07.003
79. LE DELLIOU, B.; VITRAC, O.; CASTRO, M; BRUZAUD, S.; DOMENEK, S. Characterization of a new bio-based and biodegradable blends of poly-1, **Journal of Applied Polymer Science**, vol.139, p.2-13, 2022
80. ALTENHOFEN, M.; GURGEL, M.; VIEIRA, A.; COSTA, A.; MAÇUMOTO, G.; BEPPU M. Polyvinylchloride (PVC) and natural rubber fi lms plasticized with a natural polymeric plasticizer obtained through polyesterification of rice fatty acid. **Polymer Testing**, vol.30, p.478–484, 2011. doi:10.1016/j.polymertesting.2011.03.008
81. LI M, L.; XIA, J.; DING, C.; WANG, M.; XU, L. Tung oil based plasticizer and auxiliary stabilizer for poly (vinyl chloride). **Materials & Design**, vol.122, p.366–375, 2017. doi:10.1016/j.matdes.2017.03.025
82. CAI, Y.; LV, J.; FENG, J. Spectral Characterization of Four Kinds of Biodegradable Plastics : Poly (Lactic Acid), Poly (Butylenes Adipate- and Poly (Butylenes Succinate) with FTIR and Raman Spectroscopy. **Journal Polymer Environment** vol.21, p.108–114, 2013. doi:10.1007/s10924-012-0534-2
83. SILVERSTEIN, R.; WEBSTER, F.; KIEMLE, D - Spectrometric Identification of Organic Compounds, **John Wiley & Sons**, , p.251-257, 1976
84. VICKERMAN, J.; GILMORE, I. Surface Analysis - The Principal Techniques: Second Edition. Surface Analysis - The Principal Techniques: Second Edition. **A John Wiley and Sons**, ed.2th, 2009. doi:10.1002/9780470721582
85. WEINMANN, S.; BONTEN, C. Thermal and rheological properties of modified polyhydroxybutyrate (PHB). **Polymer Engineering and Science**, vol.59, p-1057–1064, 2019. doi:10.1002/pen.25075
86. BOCQUÉ, M.; VOIRIN, C.; LAPINTE, V.; CAILLOL, S.; ROBIN, J. Petro-based and bio-based plasticizers: Chemical structures to plasticizing properties. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, vol.54, p.11–33, 2016. doi:10.1002/pola.27917
87. UMEMURA, R.; FELISBERTI, M. Modeling of the properties of plasticized poly(3-hydroxybutyrate) as a function of aging time and plasticizer content. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, vol.25: p.101439, 2020. doi:10.1016/j.mtcomm.2020.101439

88. ABDELWAHAB, M.; FLYNN, A.; CHIOU, B.; IMAM, S.; ORTS, W.; CHIELLINI, E. Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA-PHB blends. **Polymer Degradation and Stability**, vol.97, p.1822–1828, 2012. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.036
89. KOVAC, T. The kinetic parameters for the evaporation of plasticizers from plasticized poly (vinyl chloride). **Thermochimica Acta**, vol.381, p.49-60 2002.
90. RAHMAN, M.; BRAZEL, C. The plasticizer market : an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. **Progress in Polymer Science**, vol.29, p.1223–1248, 2004. doi:10.1016/j.progpolymsci.2004.10.001

Anexo A - Curvas de TGA e DTG dos plastificantes



Anexo B - Curvas de DSC dos plastificantes



Anexo C - Curvas de ensaio de tração

