



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
ENGENHARIA DE MATERIAIS



TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

# Influência da Adição de Goma de Cajueiro na Cristalização do PHB

Autor: Mariane da Rosa Loureiro

Matrícula: 00262584

Orientador: Carlos Arthur Ferreira

Coorientador: Paula Cristina Dartora

Porto Alegre, maio de 2022



## AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento deste trabalho de conclusão apenas foi possível com o auxílio de diversas pessoas, dentre as quais agradeço:

Aos meus amigos, especialmente à Natalia Balbinott, Mariana Kreutz Dotto e Roberta Pacheco que me deram todo o auxílio emocional necessário durante este período.

Aos orientadores e coorientadores, especialmente a Paula Cristina Dartora que não só durante meu período como sua auxiliar de pesquisa no LaPol, mas também ao longo de toda a graduação e inclusive neste trabalho foi de suma importância na jornada para me tornar Engenheira de Materiais.

A minha família que me incentivou a sempre buscar os meus sonhos e firmar meus ideais, criando uma base forte para que eu nunca desistisse daquilo em que eu acreditasse.

Aos meus colegas de trabalho, pela compreensão.

## RESUMO

A larga utilização de polímeros biodegradáveis, como o Polihidroxibutirato (PHB), encontra restrições devido ao lento processo de cristalização deste polímero. Neste trabalho, a Goma de Cajueiro (GC) foi avaliada como possível nucleante do PHB. Foram investigados teores de 1, 5 e 10% de GC no PHB, as amostras foram feitas pelo método de *Casting* utilizando Clorofórmio como solvente. O efeito da GC na cristalização do PHB foi avaliado através de Microscopia Óptica com *Hot Stage* (MO-HT) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a biodegradação através de câmara respirométrica. Resultados de MO-HT mostraram que a adição de GC proporciona a formação de cristalitos menores quando comparados com o PHB sem adição de GC. Os resultados de DSC mostram que a adição de 1% de GC provocou um aumento de aproximadamente 10% no grau de cristalinidade do PHB e a cristalização isotérmica mostrou um aumento na constante cinética de cristalização ( $k$ ) e uma redução no  $t_{1/2}$  (tempo de meia vida). Os resultados de degradação do PHB provaram que o processo de biodegradação deste polímero libera um subproduto ácido, diminuindo o pH do meio, inibindo os microrganismos. Desse modo, GC atua como nucleante para o PHB, mas diferentes teores de GC não apresentaram diferenças entre si, sendo o teor de 1% suficiente para alcançar as características desejadas e o método de biodegradação em composteira possivelmente é o mais viável para analisar a degradação deste polímero.

**Palavras-chave:** *Polihidroxibutirato, goma de cajueiro, cristalização, biodegradação.*

## ABSTRACT

The use of biodegradable polymers, such as biodegradable polyhydroxybutes (PHB), is due to the slow crystallization process of this. Cashew Gum (GC) was evaluated as a possible nucleating agent for PHB work in the present work. Contents of 1, 5, and 10% of GC in the PHB were investigated, the samples were made by the casting methodology with Chloroformio as solvent. The effect of GC on PHB crystallization was evaluated through Hot Stage Optical Microscopy (MO-HT), differential scanning calorimetry (DSC), and biodegradation through the respirometric chamber. MO-HT results indicate that GC addition allows the formation of smaller crystals in the PHB. The DSC results showed that a 1% increase in crystallization increased an approximately 10% in the degree of crystallinity of the PHB and an isothermal crystallization showed an increase in the kinetic constant of crystallization (k) and a reduction in  $t_{1/2}$ . The degradation assay shows that the biodegradation process of PHB releases an acidic by-product, leading to acidification of the medium pH and inhibition of the microorganisms. In that sense, GC acts as a nucleating agent for PHB, but different GC contents did not show differences between them, with 1% being sufficient to achieve the desired characteristics and the biodegradation method in compost is possibly the most viable to analyze the degradation. of this polymer.

**Keywords:** *Poly(hydroxybutyrate), Cashew Gum, Crystallization, Biodegradation*

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Estrutura química do: (a) ácido (3-hidroxi-butírico) e (b) poli(hidroxi-butirato) (BUCCI; TAVARES; SELL, 2005). \_\_\_\_\_ 5
- Figura 2 – a) Estrutura helicoidal proposta para a molécula de PHB (a barra representa o eixo da cadeia polimérica); b) Projeções da célula unitária do PHB nos planos *cb* e *ab*. Fonte: (CORNIBERT, 1972 apud TADA, 2009) \_\_\_\_\_ 6
- Figura 3 - Estrutura da *Anacardium occidentale* L. R representa: D-manose, D-xilose, L-ramnose, Larabinose. R” representa: D-glicose ou ácido D-glucurônico (DE PAULA; HEATLEY; BUDD, 1998) \_\_\_\_\_ 8
- Figura 4 – Goma bruta exsudada do tronco do Cajueiro. \_\_\_\_\_ 9
- Figura 5 - Etapas do processo de isolamento da GC pelo método de Rinaudo-Milas \_\_\_\_\_ 11
- Figura 6 - Etapas de preparação dos filmes por *casting*. a) Prensagem com aquecimento b) Dissolução sob agitação. c) Solução na placa de Petry para evaporação do solvente d) Filmes no dessecador \_\_\_\_\_ 12
- Figura 7 - Célula respirométrica utilizada para biodegradação em solo simulado. \_\_\_\_\_ **Error! Bookmark not defined.**
- Figura 8 – Filmes de PHB, onde a) contém 5% de GC e b) contém 10% de GC. \_\_ 17
- Figura 9 - Dependência (a) da constante cinética, *k*, e (b) do tempo de meia vida dos cristalitos de PHB puro e PHB/GC em função da temperatura. \_\_\_\_\_ 19
- Figura 10 - Geração de CO<sub>2</sub> (em massa) pelas amostras do PHB sem e com GC e controles positivo (celulose) e negativo (polietileno) no período de 91 dias. \_\_\_\_\_ 23
- Figura 11- Geração de CO<sub>2</sub> (em massa) pelas amostras do PHB sem e com GC e controles positivo (celulose) e negativo (polietileno) no período de 91 dias com a subtração dos valores das amostras em Branco. \_\_\_\_\_ 23

---

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Nomenclatura das amostras. _____	12
Tabela 2 - Grau de cristalinidade, constante cinética de cristalização isotérmica (k) e tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) das amostras de PHB puro e PHB/GC. _____	17
Tabela 3 - Micrografias das amostras de PHB e suas blends com GC obtidas durante a cristalização isotérmica. Barra de escala: 100 $\mu\text{m}$ . _____	19

## ÍNDICE

1	Introdução	1
2	Objetivos	3
2.1	Objetivo Geral	3
2.2	Objetivos Específicos	3
3	Revisão Bibliográfica	4
3.1	Material polimérico biodegradável	4
3.2	Polihidroxibutirato (PHB)	5
3.3	Goma de Cajueiro (GC)	7
4	Procedimento Experimental	10
4.1	Materiais e Reagentes	10
4.2	Purificação da Goma de Cajueiro	10
4.3	Preparação das blendas	12
4.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	13
4.5	Microscopia Ótica com <i>Hot Stage</i> (MO-HT)	14
4.6	Biodegradação em Câmara Respirométrica	14
5	Resultados e Discussão	17
5.1	Avaliação da Cinética de Cristalização Isotérmica do PHB por DSC	18
5.2	Cinética de Cristalização Isotérmica por MO	20
5.3	Avaliação da Biodegradação do PHB Modificado com GC	22
6	Conclusões	25
7	Sugestões para Futuros Trabalhos	26
8	Referências Bibliográficas	27



## 1 Introdução

Os materiais poliméricos são utilizados em larga escala mundialmente devido ao seu balanço de propriedade, baixo custo e fácil processamento. Segundo a pesquisa da Fundação Heinrich Boll, (ZAMORA *et al.*, 2020) o Atlas do Plástico, o planeta pode atingir até 2025 a produção de mais de 600 milhões de toneladas de plástico de origem petroquímica anualmente - um aumento de 50% em relação à produção avaliada no ano em que a pesquisa foi publicada.

No Brasil os setores que mais consomem termoplásticos são a Construção Civil (23,1%), a Indústria de Alimentos (20,4%), Artigos de comércio atacado e varejo (9,1%), Automóveis e Autopeças (8,9%) e a Indústria de Bebidas (5,8%) (ABIPLAST, 2020). O mais alarmante é que do total consumido no país, 34,8% representam produtos de ciclo curto de vida útil - inferior a 1 ano, ou seja, produtos de rápido descarte que quando descartados de maneira incorreta, geram um grande impacto ambiental.

Das 145 mil toneladas de resíduos diários produzidos e descartados indevidamente na América Latina e Caribe, 11,7% representam materiais poliméricos. No Brasil, das 79 milhões de toneladas de resíduos sólidos produzidas por ano, 13,5% são de polímero, de acordo com dados da SELURB (Sindicato Nacional das Empresas de Limpeza Urbana) (SELURB, 2019). Isso faz com que o país seja um dos maiores geradores de resíduo polimérico do mundo com 11,3 milhões de toneladas por ano, indicando que a cada ano que passa, mais difícil fica reverter a situação. Diante deste cenário, cria-se um desafio ambiental relacionado ao descarte dos plásticos.

Do ponto de vista ambiental, existem em especial quatro aspectos que precisam ser mais bem trabalhados em se tratando de impactos da produção e do consumo do plástico no Brasil e no mundo:

- A extração e uso de combustíveis fósseis;
- A implementação de política nacional de resíduos sólidos;
- O combate efetivo ao desperdício no consumo de plásticos;
- A escolha de materiais poliméricos capazes de se degradar mais rapidamente quando descartados no meio ambiente, os polímeros biodegradáveis, que é a questão central discutida neste trabalho.

Os polímeros biodegradáveis mais utilizados e estudados atualmente são poliésteres, como o Poli(ácido láctico) (PLA) e o Polihidroxibutirato (PHB). Os custos envolvidos no processo de produção do PHB ainda não o tornam competitivo no mercado de embalagens descartáveis. No Brasil, o PHB é produzido com o nome comercial de Biocycle™ pela PHB Industrial. Como o PHB apresenta baixa tenacidade, ele pode ser copolimerizado com a caprolactama para produzir um material mais flexível e com ponto de fusão mais baixo (SAAD; LEE; SELIGER, 2001).

Neste trabalho, visando não alterar a biodegradabilidade do PHB, se optou pelo uso de um polímero natural, ou igualmente biodegradável, como agente de nucleação, de forma a se manter o uso de materiais ambientalmente amigáveis. Assim, blendas de PHB com Goma de Cajueiro (GC), um polissacarídeo de origem natural, foram preparadas com o objetivo de avaliar o efeito da mesma na cristalização do PHB, considerando o tipo de estrutura cíclica e rígida da cadeia macromolecular.

## **2 Objetivos**

### **2.1 Objetivo Geral**

Avaliar o uso de goma de cajueiro (GC) como um agente de nucleação, de origem natural e biodegradável, para o Polihidroxibutirato (PHB). Para tanto, foram avaliados filmes de PHB puro e contendo 1, 5 e 10% em massa de GC.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Avaliar comparativamente a cinética de cristalização isotérmica e o grau de cristalinidade do PHB puro e suas blendas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC);
- Avaliar modificações na morfologia dos cristalitos de PHB através de Microscopia Óptica-Hot Stage (MO-HT);
- Acompanhar a biodegradação em câmara respirométrica do PHB puro e suas blendas com GC.

### 3 Revisão Bibliográfica

#### 3.1 Material polimérico biodegradável

Os polímeros biodegradáveis são materiais em que a degradação resulta primariamente da ação de microrganismos, tais como fungos, bactérias e algas de ocorrência natural, gerando CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, componentes celulares e outros subprodutos, segundo estabelecido pela “American Standard for Testing and Methods” (ASTM-D-6400). Ou, de outro modo, são materiais que se decompõem em dióxido de carbono, água e biomassa, como resultado da ação de organismos vivos ou enzimas (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Limitações em seu desempenho mecânico e o alto custo dos polímeros biodegradáveis são as maiores barreiras para sua aceitação como substituinte de polímeros não biodegradáveis. O alto desempenho dos polímeros tradicionais é o resultado de anos de pesquisa; porém, os polímeros biodegradáveis são agora de grande interesse mundial devido tanto a problemas ambientais quanto ao apelo social. Seu alto custo, quando comparado aos polímeros convencionais, não se deve apenas ao valor da matéria-prima para sua síntese, mas é atribuído, sobretudo, ao baixo volume de sua produção. Esse baixo volume está ligado à pequena diversidade de aplicação e à dificuldade no processamento desses polímeros. Contudo, a medida que novas e emergentes aplicações forem atribuídas aos Polímeros Biodegradáveis, sua produção aumentará (FECHINE, 2013). De fato, o grande desafio está na melhoria do processamento e das características de produto final, de modo que atendam às necessidades exigidas pelo mercado. É possível classificar os polímeros biodegradáveis em duas classes, uma referente aos de ocorrência natural, e a outra que diz respeito aos produzidos através de sínteses (FECHINE, 2013).

Polímeros formados durante o ciclo de crescimento de organismos vivos são, então, denominados polímeros naturais. Sua síntese envolve, geralmente, reações catalisadas por enzimas e reações de crescimento de cadeia a partir de monômeros ativados, que são formados dentro das células por processos metabólicos complexos (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006). Os polímeros biodegradáveis naturais podem ser polissacarídeos (como a celulose, o amido, quitosanas, quitinas e xantanas), ácidos algínicos, polipeptídios naturais ou poliésteres bacterianos. Dentro dos

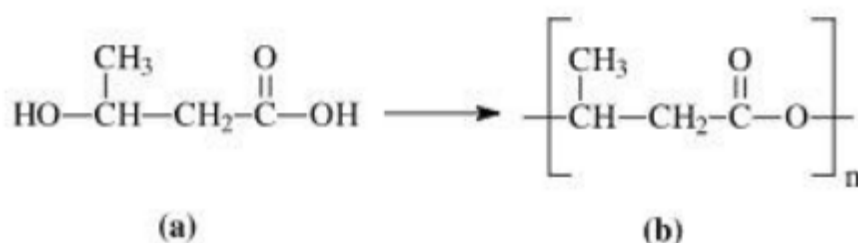
poliésteres bacterianos, destacam-se o poli( $\beta$ -hidróxibutirato) (PHB), o poli( $\beta$ -hidroxivalerato) (PHV) e o poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHB-V) os quais podem ser obtidos através de diversos tipos de microrganismos. Ainda dentro dos polímeros naturais, um heteropolissacarídeo que vem sendo explorado é a goma de cajueiro, principalmente como substituinte da goma arábica, entre outras aplicações (PESSOA; BANDEIRA, 1993).

Já os polímeros biodegradáveis sintéticos têm sido muito empregados em usos biomédicos, tais como cápsulas de liberação controlada de drogas em organismos vivos, fixadores em cirurgias (suturas, clips, pinos para ossos) e para embalagens especiais. Os polímeros biodegradáveis sintéticos mais usados têm sido poli(ácido láctico) (PLA), poli(ácido glicólico) (PGA), poli(ácido glicólico-ácido láctico) (PGLA) e poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) (DE PAULA; HEATLEY; BUDD, 1998).

### 3.2 Polihidroxibutirato (PHB)

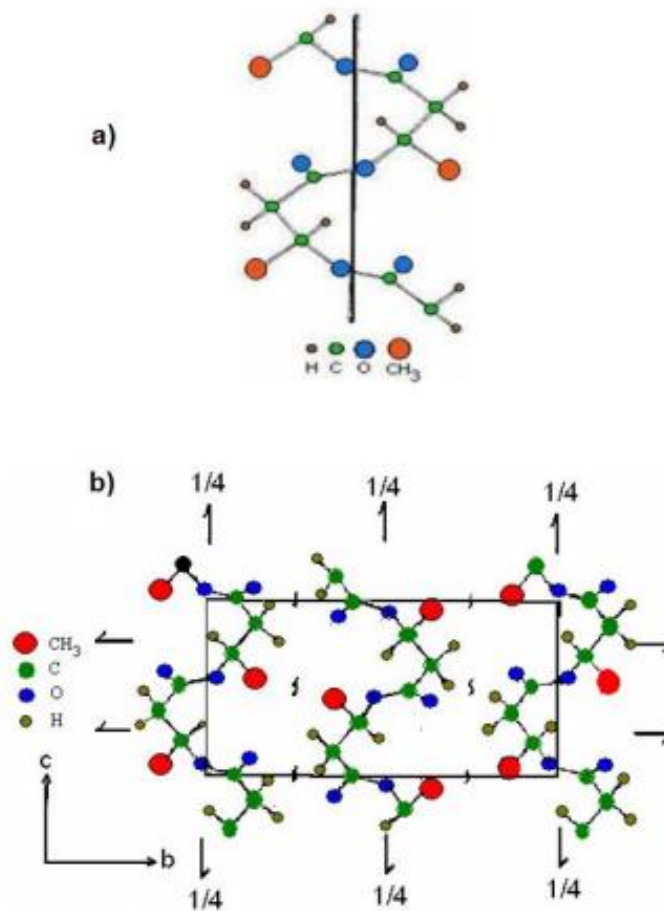
Obtido através da fermentação do ácido (3-hidroxibutírico) com microrganismos, o PHB é um polímero intrinsecamente rígido. Sua elevada rigidez deve-se principalmente à ocorrência de cristalização secundária durante seu armazenamento, aumentando ainda mais seu grau de cristalinidade. Além disso, sua baixa densidade de nucleação e lenta taxa de cristalização fazem com que sejam formados esferulitos grandes, que prejudicam as propriedades mecânicas (MOHAMED EL-HADI, 2014). As estruturas químicas do ácido (3-hidroxibutírico) e do PHB podem ser observadas na Figura 1.

Figura 1 - Estrutura química do: (a) ácido (3-hidroxibutírico) e (b) poli(hidroxibutirato) (BUCCI; TAVARES; SELL, 2005).



Estudos de difração de raios-X em fibras cristalinas de PHB demonstraram que as moléculas de PHB apresentam conformação helicoidal, conforme Figura 2. As forças básicas deste modelo conformacional são principalmente as interações de Van der Waals entre o oxigênio das carbonilas e os grupos metila. Devido à estereorregularidade do PHB, o material é altamente cristalino, sendo também opticamente ativo, com o carbono quiral sempre na configuração absoluta R, quando se trata do PHB produzido por microrganismos (NASCIMENTO, 2001; SUDESH; ABE; DOI, 2000).

Figura 2 – a) Estrutura helicoidal proposta para a molécula de PHB (a barra representa o eixo da cadeia polimérica); b) Projeções da célula unitária do PHB nos planos *cb* e *ab*. Fonte: (CORNIBERT, 1972 apud TADA, 2009)



Ao comparar o PHB com o polipropileno (PP), foi observado que, apesar da maior rigidez do PHB, ele pode ser utilizado para embalagens rígidas de alimentos, assim como o PP. Apesar de o PHB apresentar propriedades mecânicas piores em baixas temperaturas, em altas temperaturas ele apresentou melhor desempenho mecânico que o PP (BUCCI; TAVARES; SELL, 2005).

O PHB é um poliéster de alta rigidez, e apresenta cristalitas grandes principalmente devido a uma baixa densidade de nucleação e taxa de cristalização lenta (MOHAMED EL-HADI, 2014). Para contornar a baixa taxa de cristalização desses poliésteres, agentes de nucleação vêm sendo investigados, assim como a obtenção de copolímeros e blendas, visando aumentar a densidade de nucleação e taxa de cristalização do PHB. A formação de cristalitas menores aumenta a ductilidade do PHB (LUO; GRUBB; NETRAVALI, 2002). A adição no PHB de nano argilas combinadas com plastificantes teve efeito significativo nos valores de  $T_g$ ,  $T_m$  e  $T_c$  do polímero, com deslocamento da  $T_g$  e a  $T_m$  para valores inferiores devido ao plastificante, e a  $T_c$  para valores superiores devido ao efeito nucleante da nano argila (MOHAMED EL-HADI, 2014). A hidróxiapatita também foi constatada como agente de nucleação efetivo para o PHB, com deslocamento da  $T_c$  para valores superiores (SADAT-SHOJAI *et al.*, 2013). O uso de agentes de nucleação tem se mostrado promissor no processo de cristalização do PHB, com consequente melhoria de propriedades mecânicas.

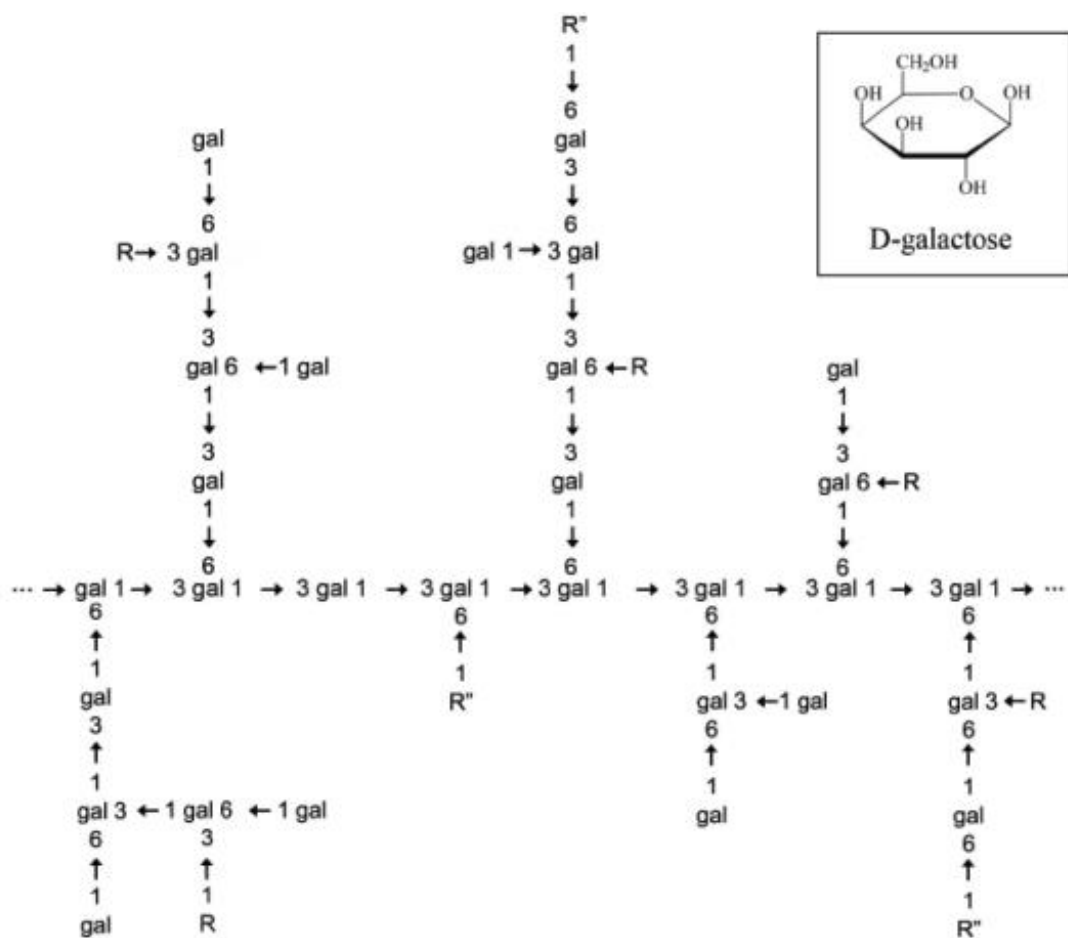
Um agente de nucleação tende a deslocar a temperatura de cristalização do polímero para valores mais elevados, acelerar a cinética de cristalização e reduzir o tamanho dos cristalitas. Um aumento da fração cristalina ou redução da fase amorfa reduz a permeabilidade ao oxigênio. O efeito na biodegradação do polímero pode variar, causando uma maior ou menor estabilidade do material, dependendo das características do nucleante e das interações deste com a matriz polimérica.

### **3.3 Goma de Cajueiro (GC)**

A goma de cajueiro, exsudada a partir do tronco e ramos da árvore do cajueiro da espécie *Anacardium occidentale* L., é um heteropolissacarídeo ácido ramificado composto por galactose, arabinose, ramnose, glicose, ácido glicurônico e pequenas quantidades de manose, xilose e ácido metilglicurônico. Sua composição depende da

sua origem (goma da Índia, da Papua ou do Brasil) (DE PAULA; HEATLEY; BUDD, 1998). Na Figura 3 podemos observar um fragmento estrutural da *Anacardium occidentale* L.

Figura 3 - Estrutura da *Anacardium occidentale* L. R representa: D-manose, D-xilose, L-ramnose, Larabinose. R" representa: D-glicose ou ácido D-glucurônico (DE PAULA; HEATLEY; BUDD, 1998)



A goma exsudada da árvore é chamada de goma bruta ( Figura 4) e para que seja possível utilizá-la é preciso que ela seja isolada (DE PAULA; HEATLEY; BUDD, 1998), neste trabalho utilizou-se o método de Rinaudo – Milas (RODRIGUES; PAULA; COSTA, 1993) por ser rápido e possuir pouca chance de contaminação da amostra gerar um produto com elevada homogeneidade.



Figura 4 – Goma bruta exsudada do tronco do Cajueiro.



Uma vez isolada a goma, suas aplicações vão desde cola para papel e estabilização de espuma de cerveja até a fabricação de cápsulas de comprimidos para sistemas de liberação controlada de drogas (DE PAULA; HEATLEY; BUDD, 1998).

## 4 Procedimento Experimental

Nesta sessão é apresentada a lista dos materiais e reagentes utilizados no estudo, e o processo prévio de purificação da Goma de Cajueiro (GC). São apresentadas as técnicas e metodologias utilizadas na avaliação do efeito da GC no Polihidroxibutirato (PHB) quanto ao comportamento térmico e as propriedades ópticas e de biodegradação.

### 4.1 Materiais e Reagentes

Neste estudo foram utilizados os seguintes materiais e reagentes:

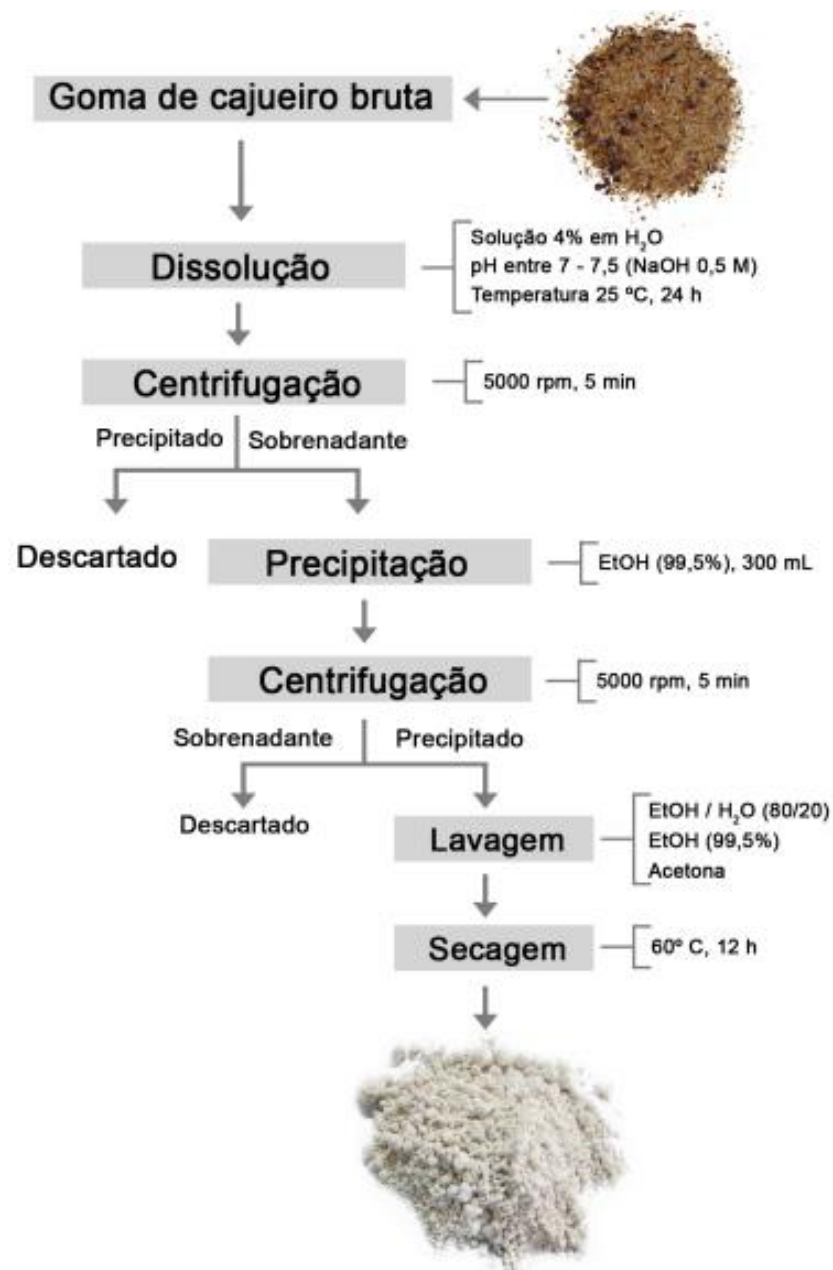
- Polihidroxibutirato (PHB) densidade 1,20 g/cm<sup>3</sup>, índice de fluidez 6,5 g/10 min (190 °C, 2,16 kg) e massa molar 6,0 x 10<sup>5</sup> g/mol (PHB INDUSTRIAL, 2022), doado pela Biocycle;
- Goma de Cajueiro (GC) bruta (sólido amarelo-alaranjado), doada pela EMBRAPA, Pacajus/CE (extraída em agosto de 2011), massa molar de 9,5 x 10<sup>4</sup> g/mol (DE PAULA; HEATLEY; BUDD, 1998);
- Reagentes: acetona p.A. (99,5%) adquirida da NEON Reagentes Analíticos, álcool etílico absoluto P.A. (99,5%) adquirido da Dinâmica Química Contemporânea Ltda. e clorofórmio P.A. (99,8%) adquirido da Anidrol Produtos para Laboratórios Ltda., usados conforme recebidos.

### 4.2 Purificação da Goma de Cajueiro

A Goma de Cajueiro (GC) bruta foi purificada de acordo com método de Rinaudo-Milas, descrito por Costa, Rodrigues & de Paula (COSTA; RODRIGUES; PAULA, 1996). Para a purificação, 4 g de GC bruta foram dissolvidos em 100 mL de água destilada a temperatura ambiente por 24 horas, em pH neutro. Para o ajuste do pH foi utilizada uma solução aquosa de NaOH 0,5 M. Após a dissolução da goma, o sistema foi submetido às seguintes etapas: 1 – Centrifugação; 2- precipitação em etanol 99,5%; 3- centrifugação e; 4- lavagem do precipitado com diferentes soluções de etanol/água (80:20 v/v); etanol P.A (99,5%) e acetona P.A (99,5%). Neste trabalho

foram feitas modificações na etapa de filtração sendo substituída pela centrifugação. Na Figura 5 pode-se observar a representação esquemática do método de purificação.

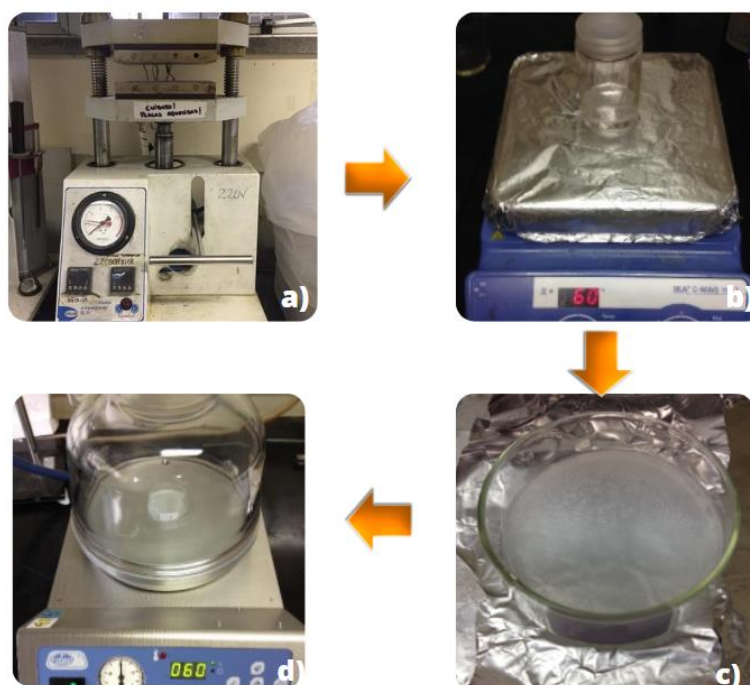
Figura 5 - Etapas do processo de isolamento da GC pelo método de Rinaudo-Milas



### 4.3 Preparação das blendas

Os filmes de PHB puro e contendo 1, 5 e 10% em massa de GC purificada foram preparados por vazamento (*casting*) em placa de Petry, utilizando como solvente clorofórmio. Usualmente, agentes de nucleação são adicionados em teores entre 1 e 5%, mas neste trabalho foi utilizado 10% para fim de comparação e extrapolação. Para o preparo das amostras foi necessário prensar previamente o PHB em pó com aplicação de temperatura, visto que, as partículas de pó possuíam elevada cristalinidade, necessitando assim, aplicar uma temperatura próxima a de fusão do material par sua dissolução. Após a prensagem, o PHB foi dissolvido em clorofórmio a 60 °C sob agitação por 24 h e, nas amostras com GC, obteve-se uma suspensão, uma vez que a GC não é solúvel em clorofórmio. Em seguida, foram vertidas em placa de Petry e o solvente foi evaporado em capela por 24 h. Para garantir a total remoção do solvente, os filmes foram mantidos a 60 °C em um dessecador sob vácuo de -40 cm de Hg por 6 h. A sequência da preparação dos filmes é mostrada na Figura 6.

Figura 6 - Etapas de preparação dos filmes por *casting*. a) Prensagem com aquecimento b) Dissolução sob agitação. c) Solução na placa de Petry para evaporação do solvente d) Filmes no dessecador



A nomenclatura adotada para as amostras, na forma de filmes produzidos por *casting*, pode ser visualizada na Tabela 4, cuja designação leva em consideração o teor de goma de cajueiro adicionada ao polímero, o qual variou de 1 a 10% em massa.

Tabela 4 – Nomenclatura das amostras

<b>Amostra</b>	<b>% PHB</b>	<b>% GC</b>
<b>PHB</b>	100	-
<b>PHBGC1</b>	99	1
<b>PHBGC5</b>	95	5
<b>PHBGC10</b>	90	10

#### 4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC das amostras de PHB puro e das misturas com GC foram realizadas em um equipamento de DSC Q20 da TA Instruments. Foram utilizados 5 mg de amostra e fluxo de N<sub>2</sub> de 50 mL/min. Foram utilizadas duas metodologias de análise, uma para determinar as transições térmicas e o grau de cristalinidade e outra para avaliação do processo de cristalização isotérmica.

Para a avaliação da cinética de cristalização isotérmica, as amostras foram aquecidas até 210 °C com taxa de 10 °C/min e mantidas nesta temperatura por 5 min para garantir completa destruição da história térmica da amostra e sua fusão total. Em seguida, as amostras foram resfriadas com a função “Jump” (resfria-se da maneira mais rápida possível) até ser atingida a temperatura de interesse (isoterma) para a cristalização isotérmica da amostra. Cada amostra foi submetida a 3 temperaturas de cristalização isotérmica, definidas com base na curva gerada no estudo de cinética dinâmica com taxa de 10 °C/min. Definida a primeira temperatura, procurou-se variar 2 °C acima e abaixo da temperatura definida para início dos estudos. A partir desses resultados, utilizou-se a equação de Avrami (Equação 1), para avaliar a cinética de cristalização das amostras (LORENZO *et al.*, 2007).

Equação 1

$$X(t) = 1 - e^{-kt^n}$$

Onde,

$X(t)$  = fração cristalizada no tempo  $t$ ;

$k$  = constante cinética de cristalização;

$n$  = expoente de Avrami.

#### **4.5 Microscopia Ótica com *Hot Stage* (MO-HT)**

A análise de microscopia ótica com *Hot Stage* foi conduzida em um microscópio Zeiss, modelo Scope A1, com uma câmera QImaging, modelo Fast 1394 e um *Hot Stage* Linkam. Foram utilizados filmes com aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  de espessura. As amostras foram aquecidas até a temperatura de 100 °C, com taxa de 10 °C/min, e foram mantidas nessa temperatura por 5 min. Em seguida, foram resfriadas com taxa de 10 °C/min até a temperatura de isoterma para análise e foram mantidas na isoterma por 10 min. Imagens foram adquiridas pelo software Linksys32 automaticamente durante a isoterma em intervalos de 15 s com uma lente de aumento de 10 vezes. A magnitude do aumento final é de 100 vezes, sendo 10x da lente e 10x da câmera.

#### **4.6 Biodegradação em Câmara Respirométrica**

O ensaio de degradação das amostras de PHB e misturas de GC foi feito através da atividade respirométrica em solo simulado. A célula respirométrica adaptada é composta por um Erlenmeyer de 250 mL, contendo aproximadamente 60 g de solo, 6g de perlita, 35 mL de água deionizada e 0,5 g da amostra a ser analisada, tampado com um frasco do tipo Falcon com 20 mL de solução de NaOH 0,25 M, conforme ilustrado na Figura 7. O frasco Falcon possui furos para a captura do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) produzido do processo de biodegradação. As células respirométricas foram vedadas e mantidas a 60 °C em estufa por 91 dias.

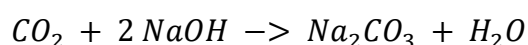
Figura 7 – Célula respirométrica utilizada para biodegradação.



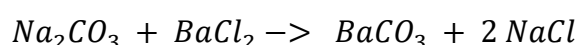
A determinação da concentração de gás carbônico foi realizada por meio de titulação de uma alíquota de NaOH recolhido dos frascos Falcon com solução de ácido clorídrico (HCl) 0,15 M, sendo a fenolftaleína utilizada como indicador. Previamente à titulação era adicionado 1 mL de solução de Cloreto de Bário ( $BaCl_2$ ), à solução de NaOH a fim de promover a precipitação de Carbonato de Bário ( $BaCO_3$ ). No primeiro mês, as titulações foram realizadas duas vezes por semana e a partir do segundo mês apenas uma vez por semana pois a emissão de  $CO_2$  foi reduzida a partir do segundo mês.

A biodegradação das amostras foi comparada com um controle positivo, a celulose, com um meio contendo apenas amostra de solo e água, sendo este utilizado como branco e um meio contendo um polímero não biodegradável, neste caso o Polietileno, o controle negativo. As amostras foram analisadas em triplicata. O teor de  $CO_2$  produzido a partir do metabolismo de espécies vivas presentes no meio foi calculado seguindo o fato de que o  $CO_2$ , quando em contato com a solução básica (NaOH), reage formando  $Na_2CO_3$ , o qual é precipitado com uma solução aquosa de  $BaCl_2$  formando  $BaCO_3$ , conforme a Equação 2 e Equação 3.

Equação 2

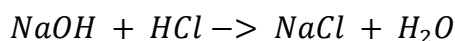


Equação 3



A quantidade de NaOH que não reage com o produto gasoso (CO<sub>2</sub>) reage com igual quantidade de HCl da solução ácida da titulação, conforme a Equação 4.

Equação 4



A determinação da quantidade de CO<sub>2</sub> liberado foi então calculada através da Equação 5, conforme a norma DIN EM ISO 17556/2005.

Equação 5

$$m = \left[ \frac{(2 \times cs \times vso)}{CA} - \left( VA \times \frac{VST}{VSZ} \right) \right] \times CS \times 22$$

Onde,

m = massa de CO<sub>2</sub> liberada (g);

CS = concentração padronizada da solução inicial de NaOH (mol/L);

CA = concentração padronizada da solução de HCl (mol/L);

VSO = volume da solução de NaOH no início do experimento (L);

VST = volume da solução de NaOH no tempo t anterior a titulação (L);

VSZ = volume da alíquota da solução de NaOH utilizado na titulação (L);

VA = volume da solução de HCl utilizada na titulação;

22 = metade da massa molar do CO<sub>2</sub>.

Para a determinação da massa de CO<sub>2</sub> liberada por cada amostra, subtrai-se a massa de CO<sub>2</sub> emitida pelo branco, que contém apenas o solo sem nenhuma amostra enterrada. As amostras, assim como o branco e os controles positivo (celulose de papelão) e controle negativo (polietileno) foram analisadas em triplicata.



## 5 Resultados e Discussão

Esta sessão aborda a preparação dos filmes de PHB com Goma de Cajueiro (GC), escolhida como agente de nucleação por ser um polissacarídeo com estrutura macromolecular rígida uma vez que a unidade repetitiva é cíclica e que possui afinidade com o PHB.

Os filmes de PHB em sua maioria ficaram retorcidos após a evaporação do solvente como pode-se observar na Figura 8, sendo necessário otimizar o processo de evaporação do solvente. Isso ocorre pois, quanto maior a % de GC adicionada ao filme mais tensionado ele fica, o que lhe dá características mais quebradiças. Também é possível observar que ao aumentar a concentração de GC os filmes ficaram visualmente mais opacos.

Os filmes foram avaliados quanto ao comportamento térmico, características ópticas e de degradação em câmara respirométrica.

Figura 8 – Filmes de PHB, onde a) contém 5% de GC e b) contém 10% de GC.



### 5.1 Avaliação da Cinética de Cristalização Isotérmica do PHB por DSC

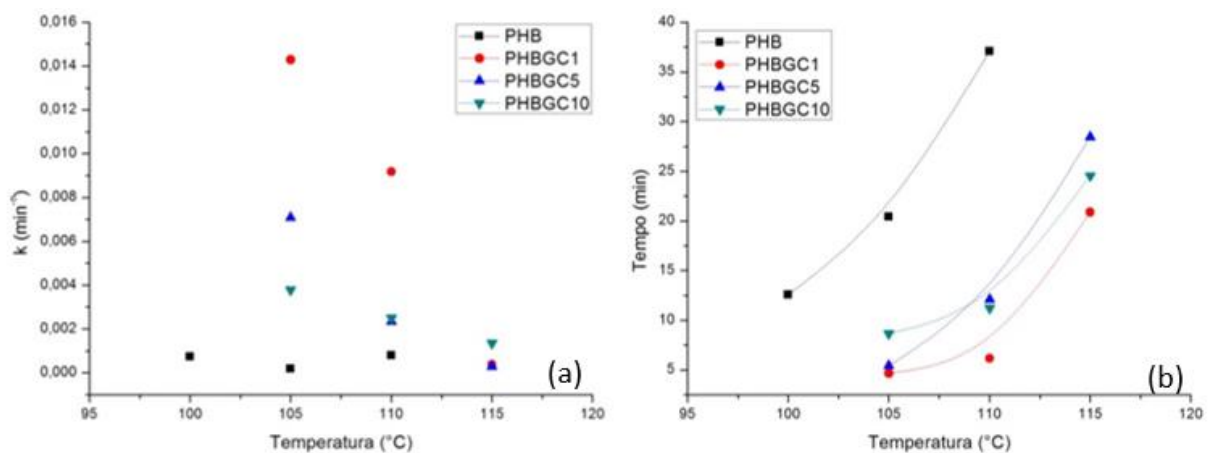
A cinética de cristalização isotérmica das amostras foi avaliada utilizando a Relação de Avrami (Equação 1). As temperaturas das isotermas foram escolhidas de modo que a cristalização não se iniciasse antes da Temperatura da isoterma ser atingida. Para que isso fosse possível, foi preciso utilizar temperaturas próximas à temperatura inicial de cristalização ( $T_{\text{onset}}$  de cristalização) das amostras.

A Tabela 5 apresenta os valores de grau de cristalinidade obtidos com taxa de aquecimento de 10 °C/min no segundo aquecimento e os valores da constante cinética de cristalização isotérmica ( $k$ ) e tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) da cristalização isotérmica do PHB puro e modificado com GC (PHB/GC), obtidos por DSC. A Figura 9 apresenta comparativamente a variação da taxa de cristalização ( $k$ ) e tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) com a temperatura das amostras. A constante  $k$  inclui contribuições da nucleação e do crescimento dos cristalitos e o parâmetro  $n$  está relacionada com a estrutura cristalina formada. Pode-se considerar que o índice  $n$  é formado pela soma de dois termos:  $n_d$  e  $n_n$ , onde  $n_d$  representa a dimensionalidade do cristal em crescimento, podendo ter apenas três valores: 1, 2 ou 3, que correspondem a entidades formadas em uma, duas ou três dimensões, respectivamente. Para polímeros, costuma-se observar os valores de 2 ou 3, que seriam estruturas axiais (em duas dimensões) ou esferulitos (em três dimensões). Já  $n_n$  representa a dependência da nucleação com o tempo, onde deveria se observar os valores de 0 (nucleação instantânea) ou 1 (nucleação esporádica). Como a nucleação costuma estar em algum ponto entre totalmente espontânea e totalmente esporádica, pode se observar valores não-inteiros para o índice de Avrami. A nucleação esporádica ocorre quando a temperatura de cristalização e a temperatura de fusão são muito próximas, de modo que a instabilidade dos núcleos formados é muito grande (LORENZO *et al.*, 2007).

Tabela 5 - Grau de cristalinidade, constante cinética de cristalização isotérmica (k) e tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) das amostras de PHB puro e PHB/GC.

Amostra	$X_c$ (%)	$T_{\text{isoterma}}$ (°C)	k ( $\text{min}^{-n}$ )	$t_{1/2}$ (min)
PHB	45	100	0,000743	12,6
		105	0,000176	20,4
		110	0,000802	37,1
PHBGC1	56	105	0,014290	4,7
		110	0,009180	6,1
		115	0,000379	20,9
PHBGC5	58	105	0,007080	5,4
		110	0,002350	12,1
		115	0,000289	28,5
PHBGC10	55	105	0,003780	8,6
		110	0,002490	11,2
		115	0,001350	24,5

Figura 9 - Dependência (a) da constante cinética, k, e (b) do tempo de meia vida dos cristalitos de PHB puro e PHB/GC em função da temperatura.



Conforme os dados da Tabela 5 e da Figura 9, ao observar cada amostra individualmente, uma maior temperatura de isoterma implica em uma constante de

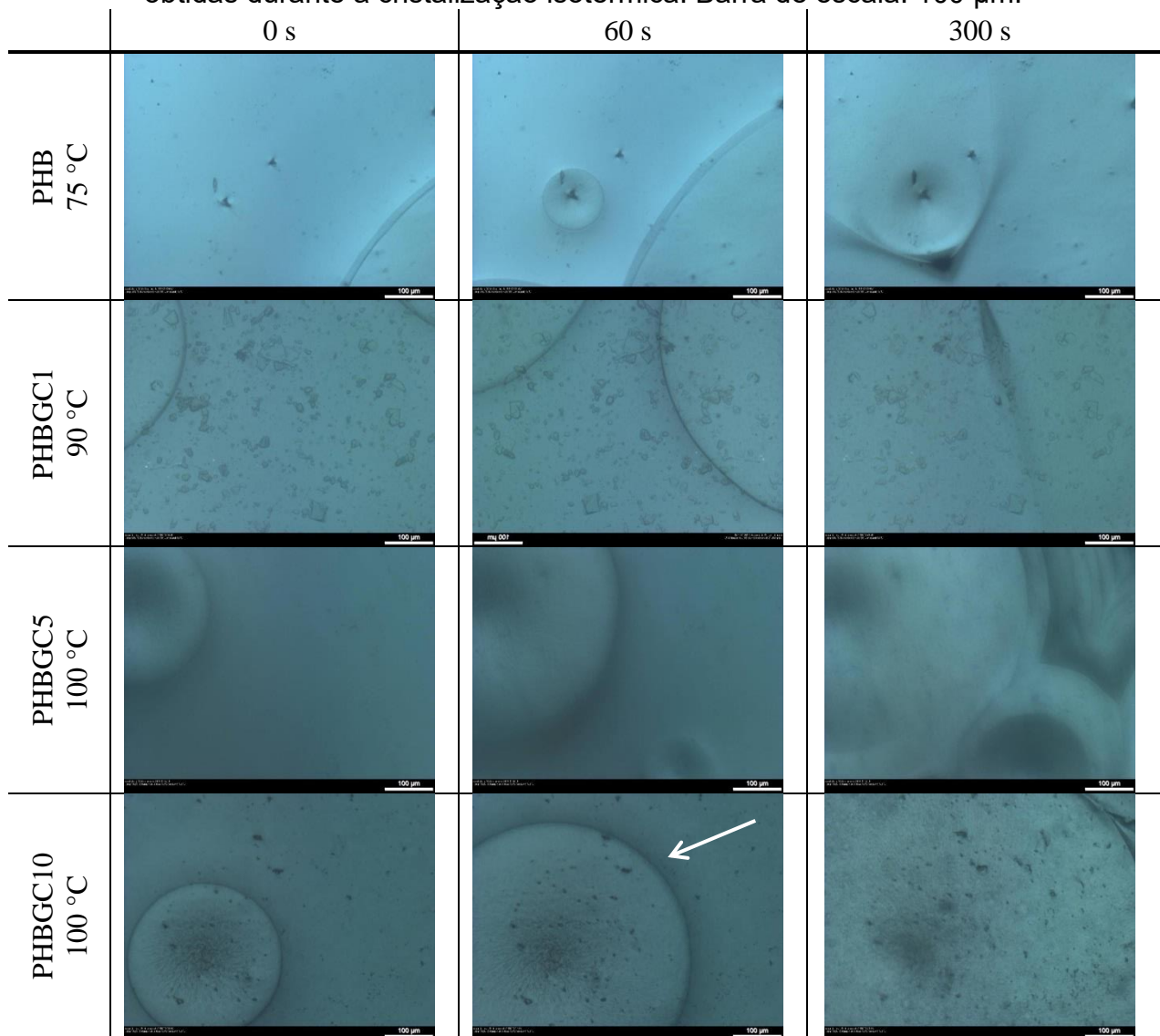
cristalização ( $k$ ) menor e um tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) maior. Este comportamento é esperado, uma vez que, em temperaturas mais elevadas, a energia térmica do sistema é alta e as cadeias apresentam maior mobilidade, o que leva a uma desestabilização dos núcleos de cristalização (ROESE; SILVA; FORTE, 2003).

A adição de GC ao PHB provoca um aumento das constantes de cristalização, inclusive permitindo a cristalização isotérmica a 115 °C, que não foi possível para o PHB puro pela instabilidade dos núcleos em elevadas temperaturas. O  $t_{1/2}$  das amostras com GC é significativamente menor do que o  $t_{1/2}$  do PHB puro, mostrando mais um indício da aceleração do processo de cristalização do PHB pela adição de GC. Ao comparar os diferentes teores de GC, observam-se diferenças pequenas, indicando que a adição de 1% de GC já é suficiente para acelerar o processo de cristalização do PHB, sendo desnecessário utilizar quantidades maiores. Os resultados de DSC não-isotérmico mostram um aumento de aproximadamente 10% no grau de cristalinidade do PHB após a adição da GC como visto na Tabela 5, com pouca ou nenhuma diferença entre os diferentes teores de GC.

## 5.2 Cinética de Cristalização Isotérmica por MO

O tamanho e forma final dos cristalitos foram avaliados por Microscopia Óptica com *Hot Stage* (MO-HOS) a fim de observar quais modificações o aditivo causa na morfologia do material. Poliésteres, como o PHB, tem como característica um lento processo de cristalização, principalmente devido à não formação de núcleos estáveis. A utilização de um agente de nucleação visa não só aumentar o grau de cristalinidade, como também deslocar a temperatura inicial de cristalização para valores superiores, bem como reduzir o tamanho dos cristalitos.

Nas micrografias obtidas por microscopia ótica (MO) mostradas na Tabela 6, pode ser observado o comportamento do crescimento dos cristalitos de PHB puro e misturas com GC, quando mantidos em diferentes isoterms por 300s. As temperaturas indicadas na tabela representam as temperaturas aonde foi possível observar o início do aparecimento dos cristalitos para cada uma das amostras na etapa de resfriamento.

Tabela 6 - Micrografias ópticas das amostras de PHB e suas blends com GC obtidas durante a cristalização isotérmica. Barra de escala: 100  $\mu\text{m}$ .

Se observa que os cristalitos de PHB (formato semelhante a um círculo apontados pela flecha) são muito grandes para serem observados por MO ao final do processo de cristalização, mesmo ao se utilizar a menor lente de aumento. Ao se observar as amostras, percebe-se uma maior população de cristalitos com menor diâmetro quando o teor de GC aumenta. Além da redução no diâmetro, maior teor de GC implicou em maior temperatura de isoterma para o processo de cristalização para que fosse possível acompanhar o crescimento dos cristalitos.

Em trabalhos anteriores, foi observada uma redução no tamanho dos cristalitos quando nano argilas foram adicionadas ao PHB, indicando que ele pode ter seu processo de cristalização acelerado pela nucleação heterogênea (MOHAMED EL-HADI, 2014). No presente trabalho houve uma redução no tamanho dos cristalitos, mas não foi tão significativa quando comparado à trabalhos anteriores com nano argilas como agentes de nucleação.

### **5.3 Avaliação da Biodegradação do PHB Modificado com GC**

O comportamento do PHB após adição de GC com relação ao processo de biodegradação em solo foi conduzida por análise de biodegradação em câmara respirométrica onde a emissão de CO<sub>2</sub> das amostras foi monitorada ao longo de 91 dias. A emissão de CO<sub>2</sub> em massa (mg) das amostras de PHB sem e com GC e dos controles negativo (polietileno) e positivo (celulose) neste período pode ser analisada na

Figura 10, enquanto na Figura 11 é possível observar os mesmos dados com a subtração dos valores emitidos pelo solo (amostra Branco). O ensaio tinha duração prevista de 180 dias, porém foi necessário encerrar o ensaio aos 91 dias devido a estabilização entre os valores de CO<sub>2</sub> emitidos pelo PHB puro e suas misturas com GC e o Polietileno, indicando que não houve evolução na degradação do PHB, quando comparado a celulose, provavelmente devido a acidez final do meio.

Figura 10 - Geração de CO<sub>2</sub> (em massa) pelas amostras do PHB sem e com GC e controles positivo (celulose) e negativo (polietileno) no período de 91 dias.

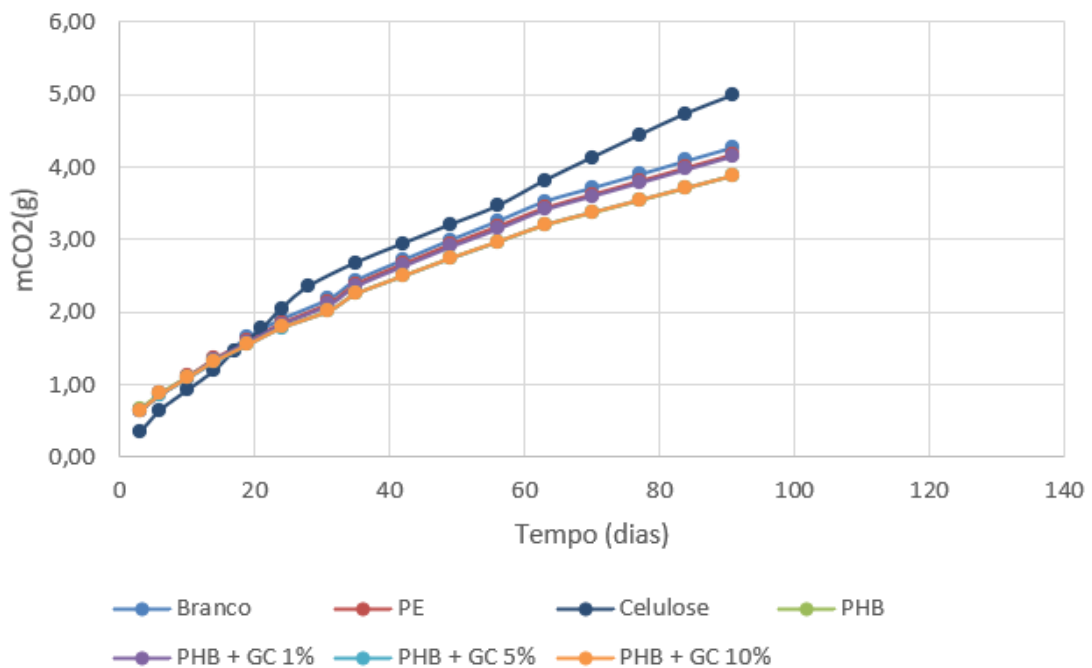
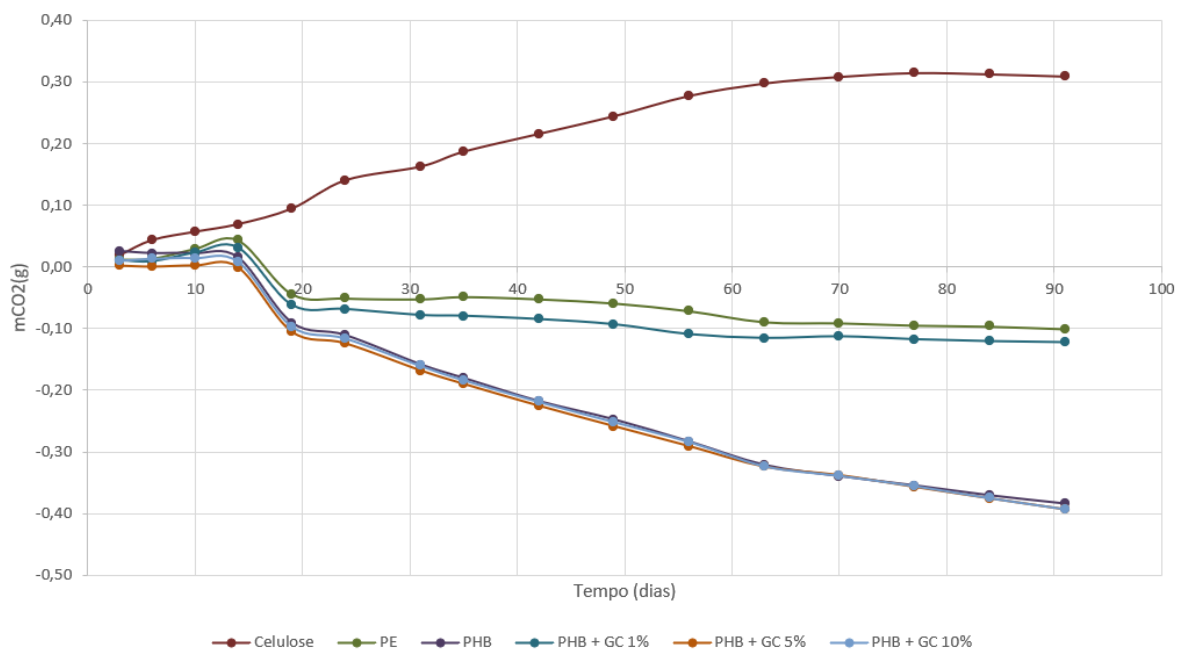


Figura 11- Geração de CO<sub>2</sub> (em massa) pelas amostras do PHB sem e com GC e controles positivo (celulose) e negativo (polietileno) no período de 91 dias com a subtração dos valores das amostras em Branco.



A biodegradação de um material ocorre quando ele é usado como nutriente por um determinado conjunto de microrganismos (bactérias, fungos ou algas) existentes no meio ambiente onde o material vai ser degradado. Para que essa colônia de microrganismos cresça usando o material como nutriente, é necessário que eles produzam as enzimas adequadas para quebrar alguma das ligações químicas da cadeia principal do polímero. Além disso, é necessário ter as condições adequadas de temperatura, umidade, pH e disponibilidade de oxigênio. A velocidade de crescimento da colônia de microrganismos vai determinar a velocidade com a qual o material está sendo biodegradado. Naturalmente, que a escala de tempo na qual ocorre a biodegradação é uma das variáveis mais importantes a serem consideradas. De um modo geral, a escala de tempo adequada é da ordem de semanas ou meses (DE PAOLI, 2009).

O PHB, ao degradar, libera ácido (3-hidroxi-butírico) (BUCCI; TAVARES; SELL, 2005), diminuindo o pH do meio e, conseqüentemente, inibindo a atividade dos microrganismos responsáveis pela biodegradação, além de não favorecer a reação de hidrólise do éster, que é uma etapa de suma importância na biodegradação do PHB. Uma maneira de contornar este problema seria a biodegradação pelo método de compostagem, pois durante o processo de compostagem há uma rápida elevação do pH, que se explica pela hidrólise das proteínas e liberação de amônia. Assim, normalmente o pH se mantém alcalino (7,5 - 9,0) (FERNANDES, 1999), sendo possível, desta maneira, neutralizar a acidez causada pela degradação do PHB.

Vale ressaltar que as diferenças na biodegradação destes materiais podem ser atribuídas aos diferentes valores de cristalinidade dos polímeros e às estruturas químicas deles.



## 6 Conclusões

A partir dos resultados obtidos é possível concluir que:

- A Goma de Cajueiro (GC) mostrou ser um agente de nucleação efetivo para o PHB, com redução do tamanho dos cristalitos e aumento do grau de cristalinidade.
- Há um aumento da constante cinética de cristalização ( $k$ ) enquanto há uma redução do tempo de meia vida da cristalização isotérmica.
- Não houve diferença significativa nos resultados devido aos diferentes teores de GC, indicando que 1% de GC já é suficiente para acelerar o processo de cristalização do PHB.
- O método de biodegradação do PHB em câmara respirométrica não é o mais indicado, visto que não foi possível concluir a análise de biodegradação.

## **7 Sugestões para Futuros Trabalhos**

- Comparar a GC com outros agentes de nucleação de fonte renovável para o PHB e outros poliésteres biodegradáveis;
- Avaliar a GC em sistemas de liberação controlada de fármacos;
- Avaliar a degradação do PHB em composteira;
- Avaliar o uso de outros agentes nucleantes para o PHB.

## 8 Referências Bibliográficas

ABIPLAST. Preview 2020: A Indústria de Transformação e Reciclagem de Plástico no Brasil. [s. l.], p. 2, 2020. Disponível em: [http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2021/05/PREVIEW\\_ABIPLAST\\_2020.pdf](http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2021/05/PREVIEW_ABIPLAST_2020.pdf).

BUCCI, D. Z.; TAVARES, L. B. B.; SELL, I. PHB packaging for the storage of food products. **Polymer Testing**, [s. l.], v. 24, n. 5, p. 564–571, 2005.

COSTA, S. M. O.; RODRIGUES, J. F.; PAULA, R. C. M. De. Monitorização do Processo de Purificação de Gomas Naturais: Goma do Cajueiro Sônia. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, [s. l.], p. 0–3, 1996.

DE PAOLI, M.-A. Degradação E Estabilização De Polímeros. [s. l.], p. 286, 2009.

DE PAULA, R. C. M.; HEATLEY, F.; BUDD, P. M. Characterization of Anacardium Occidentale exudate polysaccharide. **Polymer International**, [s. l.], v. 45, n. 1, p. 27–35, 1998.

FECHINE, G. J. M. **Polímeros Biodegradáveis: Tipos, Mecanismos, Normas Mercado Mundial**. [S. l.]: Editora Mackenzie, 2013.

FERNANDES, F. Manual prático para a compostagem de Biossólidos. **Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação**, [s. l.], p. 84, 1999. Disponível em: <http://www.mcti.gov.br/finep>.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS – UMA SOLUÇÃO PARCIAL PARA DIMINUIR A QUANTIDADE DOS RESÍDUOS PLÁSTICOS. **Química Nova**, [s. l.], v. 29, n. 4, p. 811–816, 2006.

LORENZO, A. T. *et al.* DSC isothermal polymer crystallization kinetics measurements and the use of the Avrami equation to fit the data: Guidelines to avoid common problems. **Polymer Testing**, [s. l.], v. 26, n. 2, p. 222–231, 2007.

LUO, S.; GRUBB, D. T.; NETRAVALI, A. N. The effect of molecular weight on the lamellar structure, thermal and mechanical properties of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerates). **Polymer**, [s. l.], v. 43, n. 15, p. 4159–4166, 2002.

MOHAMED EL-HADI, A. Investigation of the effect of nano-clay type on the non-isothermal crystallization kinetics and morphology of poly(3(R)-hydroxybutyrate) PHB/clay nanocomposites. **Polymer Bulletin**, [s. l.], v. 71, n. 6, p. 1449–1470, 2014.

PESSOA, P. F. A. dePaula; BANDEIRA, C. T. Goma do cajueiro: nova alternativa de renda para a cajucultura nordestina. **Caju informativo**, [s. l.], p. 10–11, 1993.

PHB INDUSTRIAL. **BICYCLE® 1000 Properties**. [S. l.], 2022.

RODRIGUES, J. F.; PAULA, R. C. M. De; COSTA, S. M. O. Métodos de Isolamento de Gomas Naturais: Comparação Através da Goma do Cajueiro ( *Anacardium occidentale* L ). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, [s. l.], v. 16, p. 31–36, 1993.

Roese PB, da Silva FOM, Forte MMC. EFEITO DA ADIÇÃO DE COPOLÍMEROS EM BLOCO TIPO SBS E SEBS NA CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DO POLIPROPILENO ISOTÁTICO. *IX Simposio Latino Americano de Polimeros*. 2004. 109. Scharnesky, CC. Influência de Nanocargas na Degradação de Artefatos de Borracha Natural. *Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia de Materiais*. Porto Alegre - RS : Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

SAAD, G. R.; LEE, Y. J.; SELIGER, H. Synthesis, and characterization of biodegradable poly(ester-urethanes) based on bacterial poly(R-3-hydroxybutyrate). **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 83, n. 4, p. 703–718, 2001.

SADAT-SHOJAI, M. *et al.* Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. **Acta Biomaterialia**, [s. l.], v. 9, n. 8, p. 7591–7621, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2013.04.012>.

SELURB. Índice De Sustentabilidade Da Limpeza Urbana. [s. l.], v. 4, n. 3, p. 51, 2019.

SUDESH, K.; ABE, H.; DOI, Y. Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, [s. l.], v. 25, n. 10, p. 1503–1555, 2000.

TADA, E. S. **Blendas com poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e copolímeros aleatórios: comportamentos de fases e cinética de cristalização**, 2009, 247f., Dissertação (Doutorado em Ciências), Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas,

Campinas, 2009.

ZAMORA, A. M. *et al.* **Atlas do Plástico**. [S. l.: s. n.], 2020. *E-book*. Disponível em: <https://br.boell.org/sites/default/files/2020-11/Atlas do Plástico - versão digital - 30 de novembro de 2020.pdf>.