



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DOS MATERIAIS

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
POLI(HIDROXIBUTIRATO) E MICROESFERAS DE VIDRO: PROPRIEDADES
TÉRMICAS, MORFOLÓGICAS, MECÂNICAS E BIODEGRADAÇÃO**

LUIS MIGUEL ARAQUE MORENO

Orientador (a): Prof^a. Dr^a. Renata Barbosa

Teresina - Piauí

2018

LUIS MIGUEL ARAQUE MORENO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
POLI(HIDROXIBUTIRATO) E MICROESFERAS DE VIDRO: PROPRIEDADES
TÉRMICAS, MORFOLÓGICAS, MECÂNICAS E BIODEGRADAÇÃO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito complementar à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais.

Orientador (a): Prof^a. Dr^a. Renata Barbosa

Teresina - Piauí

2018

FICHA CATALOGRÁFICA

Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco

M843o Moreno, Luis Miguel Araque.
Obtenção e caracterização de compósitos de poli(hidroxibutirato) e microesferas de vidro : propriedades térmicas, morfológicas, mecânicas e biodegradação / Luis Miguel Araque Moreno. – 2018.
86 f.

Dissertação (Ciência e Engenharia dos Materiais) –
Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2018.
“Orientadora: Profª. Drª. Renata Barbosa”.

1. Compósitos. 2. Poli(hidroxibutirato). 3. Microesferas de vidro. 4. Biodegradável. I. Título.

CDD 620.112

LUIS MIGUEL ARAQUE MORENO

**“OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
POLIHIDROXIBUTIRATO E MICROESFERAS DE VIDRO: PROPRIEDADES
TÉRMICAS, MORFOLÓGICAS, MECÂNICAS E BIODEGRADAÇÃO”**

Dissertação submetida à coordenação do curso de Pós-graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal do Piauí, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Ciência dos Materiais.

Aprovada em: 28/02/2018

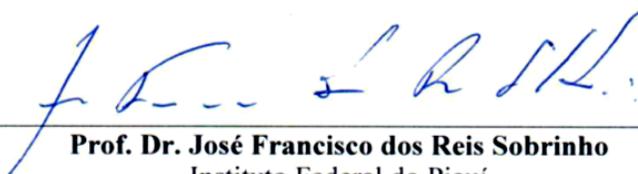
Banca Examinadora:



Profa. Dra. Renata Barbosa
Universidade Federal do Piauí
Orientadora



Profa. Dra. Tatianny Soares Alves
Universidade Federal do Piauí
Examinadora Interna



Prof. Dr. José Francisco dos Reis Sobrinho
Instituto Federal do Piauí
Examinador Externo

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meus pais e irmão que são meu maior apoio.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meus pais **Raiza e Miguel** porque graças a eles estou neste mundo, ambos tem grande influência sobre quem eu sou hoje em dia e sempre me deram muito apoio e amor. A meu irmão **Diego** quem também é um grande apoio.

Agradeço à **Prof^a. Dr^a. Renata Barbosa** por ter me aceitado como seu orientando, por me fazer parte de um excelente grupo de pesquisa, por seu apoio durante o mestrado e em especial por sua paciência e carinho. Graças a ela eu agora sei o que é ser um pesquisador.

Agradeço à **Prof^a. Dr^a. Tatianny Soares Alves** pela colaboração neste trabalho, por suas correções e aportes que foram de grande importância para o resultado final. Adicionalmente, por todo o carinho, *bullying* e tiradas de onda com meu sotaque.

Agradeço ao **Prof. Dr. José Francisco dos Reis Sobrinho** por ter aceitado o convite para participação na banca examinadora e por todas as suas contribuições.

Agradeço a minha amiga **Thainá**, que hoje faz parte de minha família e que me acompanhou ao longo do mestrado e não apenas na parte acadêmica, mas em diferentes situações. Enfim, a família que eu consegui aqui no Brasil.

Agradeço a todos meus amigos **Paloma, Julienne, Dilson, Raquel, Carol, Marcos** pela companhia, amizade e o carinho de todos vocês.

Aos companheiros de pesquisa do **LAPCON-UFPI**, “Laboratório de Polímeros e Materiais Conjugados” que contribuíram nesta pesquisa de alguma forma.

À Coordenação do Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – LIMAV (UFPI), ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais (UFPI), ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI), a

Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) pelos espaços concedidos para realização de parte da pesquisa experimental.

À PHB Industrial S/A de São Paulo pelo fornecimento da matriz polimérica (PHB) e a Professora Joyce Batista Azevedo (SENAI CIMATEC) pela doação dos aditivos.

À Organização de Países Americanos (OEA) e ao Grupo Coimbra de Universidades Brasileiras (GCUB) pela bolsa e por ter me dado a oportunidade de realizar o Mestrado aqui no Brasil.

RESUMO

O acúmulo de resíduos gerados pelo descarte inadequado de polímeros obtidos a partir do petróleo está causando sérios problemas ambientais. O desenvolvimento de materiais alternativos é de grande importância, por exemplo, polímeros biodegradáveis, em especial aqueles produzidos a partir de fontes renováveis. Contudo, os polímeros biodegradáveis apresentam algumas desvantagens como elevada fragilidade e alta permeabilidade a gases. No entanto, a formação de compósitos poliméricos oferece uma alternativa para melhorar as propriedades dos polímeros biodegradáveis. Neste trabalho foram desenvolvidos compósitos via intercalação por fusão de Poli(hidroxitirato) (PHB), Microesferas de Vidro (MV) em diferentes composições e Poli(propileno) graftizado com Anidrido Maleico (PP-g-MA), e em seguida filmes a partir dos compósitos e da matriz polimérica foram obtidos. Posteriormente, foram avaliadas as propriedades morfológicas, térmicas, mecânicas, a molhabilidade e a biodegradabilidade dos filmes por meio do teste de *Sturm*. Observou-se distribuição adequada e dispersão intermediária da fase dispersa ao longo da matriz com a formação de alguns aglomerados, e que a adesão entre os componentes não foi alcançada. As MV não afetaram significativamente as propriedades térmicas dos sistemas, pois observaram-se variações discretas na T_{onset} , T_p , T_m . Porém, o grau de cristalinidade diminuiu com a adição de MV, sendo o filme com 3 % de MV o que teve a variação acima de 11 %. Adicionalmente, percebeu-se que os compósitos com as MV sem e com o PP-g-MA apresentaram menores valores de alongamento e tensão máxima em comparação ao PHB puro. A adição de MV não apresentou efeito significativo nas molhabilidade do PHB e os valores de ângulo de contato para os filmes foram similares. Finalmente, as MV modificaram o mecanismo de biodegradação: o processo degradativo dos filmes dos compósitos ocorreu de seu interior e do filme de PHB puro ocorreu apenas na superfície; porém, não se observou modificação na taxa de biodegradação, já que as massas de CO_2 produzida pelos três sistemas foram similares.

Palavras chave: Compósitos, Poli(hidroxitirato), Microesferas de vidro, Biodegradável.

ABSTRACT

The accumulation residues from petroleum-based polymers are causing environmental problems globally. The development of alternative materials is of great importance, i.e., biodegradable polymers, especially those produced from renewable sources. However, biodegradable polymers present some disadvantages such as high brittleness and high gas permeability. Therefore, blends or composite formation offer an alternative to improve the biodegradable polymers' properties. In this work, poly(hydroxybutyrate) (PHB), hollow glass microspheres (HGM) in different compositions and poly(propylene) grafted with maleic anhydride (PP-g-MA) composites were developed by melt intercalation, and then the composites and the polymer matrix were processed via pressing to obtain them as films. Subsequently, the morphological, thermal, mechanical properties, the wettability and biodegradability by the Sturm test were evaluated. Intermediate distribution and dispersion of the dispersed phase was observed along the matrix, and adhesion between the components was not achieved. The HGM did not significantly affect the thermal properties of the systems, small variations were observed in T_{onset} , T_p , T_m . However, the degree of crystallinity decreased with the addition of HGM, and the film with 3% of HGM had the most appreciable variation. Additionally, it was noticed that the composites films with the HGM without and with the PP-g-MA had lower values of elongation and tensile strength than the pure PHB film. The addition of HGM showed no significant effect on PHB wettability, contact angle values for all three films were similar. Finally, the HGM modified the mechanism of biodegradation, the films of the composites were degraded from the interior and the PHB film from the surface, however, the HGM did not modify the rate of biodegradation, since the masses of CO_2 produced by the three systems were similar.

Keywords: Composites, Poly(hydroxybutyrate), hollow glass microspheres, biodegradable.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Estrutura geral dos poli(hidroxicanoatos). R_1 e R_2 são grupos alquilas (C_1 - C_{13}).....	8
FIGURA 2 - Estrutura química do PHB.....	9
FIGURA 3 - Esquema do goniômetro	26
FIGURA 4 - Esquema do sistema de reator biorgânico – Teste <i>Sturm</i>	27
FIGURA 5 - Micrografias (A) eletrônica de varredura das MV; (B) ópticas do PHB puro e dos compósitos com (C) 1 % e (D) 3% de MV; eletrônicas de varredura da superfície de fratura com aumento de 1000x (E) do PHB puro e dos compósitos com (F) 1% (G) 3% de MV e com aumento de 20000x dos compósitos com (H) 1% e (I) 3% de MV. (J) Esquema da interface descontínua PHB-MV.....	30
FIGURA 6 - Micrografias MEV com magnitude de 5000x da superfície de fratura dos compósitos com o compatibilizante PP-g-MA e com (A) 1% e (C) 3 % de MV e com magnitude de 20000x dos compósitos com o compatibilizante PP-g-MA e (B) 1 % e (D) 3 % de MV.	34
FIGURA 7 - Curvas (a) TG e (b) DTG do PHB puro e dos compósitos com MV.....	36
FIGURA 8 - (a)Curvas DSC do e (b) grau de cristalinidade do PHB puro e dos compósitos com MV.....	38
FIGURA 9 - Propriedades mecânicas do PHB puro e dos compósitos com MV e com o compatibilizante PP-g-MA.....	40
FIGURA 10 - (a) σ para compósitos com cargas esféricas e (b) Mecanismos de fratura de compósitos com cargas esféricas dependendo do estado de adesão. Imagem adaptada de.....	43
FIGURA 11 - Ângulo de contato estático do PHB puro e dos compósitos com 1 e 3 % de MV.....	45
FIGURA 12 - Esquema do ângulo de contato para o filme de PHB puro (A), para o filme dos compósitos (B), para o filme de PHB puro com modificação superficial e para o filme do compósito se as MV estivessem dispostas na superfície.	46
FIGURA 13 - Fotografias, micrografias óticas com aumento de 100x e micrografias MEV com aumento de 1000x do PHB puro e dos compósitos com MV antes do teste de biodegradação.....	48
FIGURA 14 - Fotografias, micrografias óticas e micrografias MEV do PHB puro e dos compósitos com MV após 15 dias (primeira retirada) do teste de biodegradação.....	49
FIGURA 15 - Esquema do processo degradativo para os filmes dos compósitos.....	51

FIGURA 16 - Fotografias, micrografias óticas e micrografias MEV do PHB puro e dos compósitos com MV após 29 dias (segunda retirada) do teste de biodegradação. 52

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Potencial de substituição de alguns polímeros provenientes de fontes fósseis por polímeros biodegradáveis.	5
TABELA 2 - Alguns polímeros biodegradáveis a partir de fontes renováveis e suas origens	7
TABELA 3 - Fabricantes de poli(hidroxitirato) em grande escala.	11
TABELA 4 - Parâmetros de estabilidade térmica do PHB puro e dos compósitos com MV.	36
TABELA 5 - Temperatura de fusão, entalpia de fusão e grau de cristalinidade do PHB puro e dos compósitos com MV.	39
TABELA 6 - Parâmetros de Tensão máxima – σ e Alongamento – ϵ do PHB puro e dos compósitos com MV e com o compatibilizante.	42
TABELA 7 - Ângulos de contato do PHB puro e dos compósitos com 1 e 3 % de MV.	46
TABELA 8 - Produção de CO ₂ durante o ensaio de biodegradação – Teste de <i>Sturm</i> para o PHB puro e os compósitos com MV.	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Al_2O_3 - Óxido de Alumínio

AlN - Nitreto de alumínio

ASTM - American Standard for Testing and Methods

Au - Ouro

BN - Nitreto de boro

C - Carbono

C=O - Carbonila

CH_3 - Metil

cm^3 - Centímetro cúbico

CO_2 - Dióxido de Carbono

D_f - Perda dielétrica

D_k - Constante dielétrica

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

DTG - Termogravimetria Derivada

g - Gramas

h - Horas

H_2O - Água

IFPI - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí

J - JOULE

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

mg - Miligrama

Min - minutos

mm - milímetro

MO - Microscopia Óptica

MPa - Mega Pascal

MV - Microesferas de vidro

N - Nitrogênio

OH - Hidroxila

PS - Poli(estireno)

PB - Paraíba

PBS - poli(butileno succinato)

PCL - Poli(ϵ -caprolactona)

PE - Poli(etileno)

PEAD - Poli(etileno) de alta densidade

PEBD - Poli(etileno) de baixa densidade

PE-g-MA - Poli(etileno-graftizado-anidrido maleico)

PET - Poli(etileno-co-tereftalato)

PHA - Poli(hidroxialcanoato)

PHB - Poli(hidroxibutirato)

PHBV - Poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato)

PHV - Poli(hidroxivalerato)

PI - Piauí

PLA - Poli(ácido láctico)

PP – Poli(propileno)

PP-g-MA - Poli(propileno-graftizado-anidrido maleico)

PVC - Poli(cloreto de vinilo)

RFID - Identificação por Radiofrequência

t - Tonelada

T_m - Temperatura de fusão

T_{onset} - Temperatura de início de degradação

T_p - Temperatura de pico

UFMG - Universidade Federal de Campina Grande

UFPI - Universidade Federal do Piauí

UV - Ultravioleta

X_c - Grau de cristalinidade

ϵ - Alongamento

σ - Resistência à tração

°C - Graus Celsius

μm - Micrômetro

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS.....	4
2.1.1. Polímeros biodegradáveis obtidos a partir de fontes fósseis	5
2.1.2. Polímeros biodegradáveis obtidos a partir de fontes renováveis	6
2.2. POLI(HIDROXIBUTIRATO) (PHB)	7
2.2.1. Produção em grande escala de poli(hidroxibutirato) (PHB)	10
2.3. MICROESFERAS DE VIDRO (MV) COMO CARGA EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	11
2.4. POLI(PROPILENO) GRAFTIZADO COM ANIDRIDO MALEICO (PP-g-MA)	12
2.5. BIODEGRADABILIDADE DE POLÍMEROS.....	13
2.5.1. Compostagem	14
2.5.2. Solos	14
2.5.3. Sistemas Aquosos	15
2.6. MÉTODOS RESPIROMÉTRICO PARA QUANTIFICAR A BIODEGRADABILIDADE	15
2.6.1. Teste de Sturm	16
2.7. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA.....	17
3. OBJETIVOS	20
3.1. OBJETIVO GERAL.....	20
3.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	20
4. MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1. MATERIAIS	21
4.1.1. Poli(hidroxibutirato) (PHB)	21
4.1.2. Microesferas de Vidro (MV)	21
4.1.3 Poli(propileno) graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA)	21

4.1.4 Solo Compostado	21
4.1.5 Reagentes	22
4.2 MÉTODOS	22
4.2.3 Obtenção dos filmes	22
4.2.3.1 Mistura via Intercalação por Fusão	22
4.2.3.2 Processamento dos Filmes	22
4.2.4 Caracterização dos Filmes	23
4.2.4.1 Morfologia.....	23
4.2.4.2 Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	24
4.2.4.3 Ensaio de Resistência à Tração	24
4.2.4.4 Ângulo de Contato	25
4.2.4.5 Estudo da Biodegradação dos Filmes.....	26
4.2.4.5.1 <i>Preparação das Amostras</i>	26
4.2.4.5.2 <i>Ensaio de Biodegradação – Teste Sturm</i>	26
4.2.4.5.3 <i>Inspeção Visual</i>	28
4.2.4.5.4 <i>Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1. MICROSCOPIA ÓPTICA (MO) E ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	30
5.2. TERMOGRAVIMETRIA (TG).....	35
5.3. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	37
5.4. ENSAIO DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO	39
5.5. ÂNGULO DE CONTATO.....	44
5.6. ENSAIO DE BIODEGRADAÇÃO – TESTE DE <i>STURM</i>	47
5.6.1 Inspeção Visual, Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	47
5.6.2 Produção de CO₂ pelo teste de Sturm	54

6. CONCLUSÕES	56
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	70

1. INTRODUÇÃO

Na atualidade, os polímeros obtidos a partir de fontes fósseis representam um segmento essencial no mercado devido a seus baixos custos e excelentes propriedades tais como: resistência química, alta resistência mecânica, baixa permeabilidade a gases e baixa absorção de água; atingindo uma produção anual que excedeu 300 milhões de toneladas em 2015 (SIRACUSA et al., 2017). Porém, o prejuízo ao meio ambiente devido às emissões de dióxido de carbono (CO₂) e ao acúmulo no ambiente por longos períodos de tempo, são desvantagens significativas. De fato, 34 milhões de toneladas de resíduos plásticos são gerados cada ano em todo o planeta e 93% desses resíduos são despejados em oceanos e aterros (PATHAK; SNEHA; MATHEW, 2014).

Visando solucionar a crise da poluição global do meio ambiente e tendo em vista a escassez de recursos petrolíferos, a pesquisa e o desenvolvimento de materiais baseados em recursos renováveis são fundamentais. Dentre as alternativas estão o desenvolvimento e produção de polímeros biodegradáveis, que devido a sua viabilidade técnica e econômica, oferecem grande potencial de expansão (BRITO et al., 2011). Os polímeros biodegradáveis podem ser produzidos a partir fontes naturais, podendo também ser sintetizados por bactérias ou derivados de fontes fósseis (RAY; BOUSMINA, 2005).

Os polímeros biodegradáveis são definidos como materiais que sofrem quebra de suas cadeias pela ação de microrganismos tendo como consequência a decomposição sob condições específicas de pH, umidade, oxigenação, e presença de metais agindo como catalisadores (RAY; BOUSMINA, 2005).

Grande parte dos polímeros biodegradáveis tem propriedades que são comparáveis às propriedades dos polímeros convencionais, mas também apresentam algumas desvantagens como elevada fragilidade e alta permeabilidade a gases, restringindo seu uso em algumas aplicações (RAY; BOUSMINA, 2005).

Dentre os polímeros biodegradáveis, o PHB tem sido explorado ao longo dos anos devido às propriedades térmicas e mecânicas relevantes e por ser obtido a partir de recursos renováveis, degradando enzimaticamente em diferentes ecossistemas como água, solos, lodo, entre outros. O PHB faz parte da família dos poli(hidroxicanoatos), sendo um poliéster semicristalino, isotático, possui propriedades mecânicas similares às do poliéster sintético poliácido láctico (PLA), mas com janela de processamento estreita, tornando-o sensível à degradação térmica (SIRACUSA et al., 2017).

Compósitos de PHB empregando uma vasta gama de cargas, tais como nanocristais de celulose (CHEN et al., 2017), fibra de agave (TORRES-TELLO et al., 2017), quitosana e catequina (ARRIETA et al., 2016), grafeno (JING; QIU, 2012), casca de ovo da Rhea americana (ROCHA et al., 2016) e argila vermiculita (DE MESQUITA et al., 2016) foram desenvolvidos ao longo dos últimos anos. Entretanto, na literatura não existem pesquisas com compósitos poliméricos de PHB como matriz e microesferas de vidro (MV) como carga, tornando esta pesquisa inédita.

As MV são um material inorgânico que consistem em uma casca de vidro rígida e de gás inerte no interior, com diâmetros entre 10 e 100 μm . Devido as características como morfologia bem definida, tamanho uniforme, baixa densidade, elevada área superficial e resistência à fratura, as MV têm sido de grande interesse científico e industrial. Ao serem usadas como cargas em compósitos poliméricos, as MV diminuem a condutividade térmica e o peso, e melhoram o processamento e a reologia (MALINOWSKI et al., 2015).

Na literatura, reporta-se a baixa compatibilidade entre as MV e diferentes matrizes poliméricas. Porém, a utilização de agentes compatibilizantes como o poli(etileno) graftizado com anidrido maleico (PE-g-MA) (PATANKAR; DAS; KRANOV, 2009), agentes de acoplamento como o Markosi® Silane HK-560 a base de 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (YUNG et al., 2009) ou a modificação superficial das MV com partículas de prata (WANG et al., 2017) ou nanofibras de

carbono (HERRERA-RAMÍREZ; CANO; GUZMAN DE VILLORIA, 2017) oferecem alternativas para aumentar a compatibilidade entre as matrizes poliméricas e as MV.

Neste trabalho foram desenvolvidos filmes de compósitos via intercalação por fusão de PHB com diferentes percentuais da carga inorgânica. Posteriormente foram avaliadas as propriedades morfológicas, térmicas, mecânicas, a molhabilidade e a biodegradabilidade por meio do teste de *Sturm*. As propriedades mecânicas e morfológicas dos compósitos PHB/PP-g-MA/MV também foram avaliadas, no intuito de verificar a influência de um compatibilizante polar.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Os polímeros convencionais são um dos materiais mais utilizados e seu consumo vem aumentando com o passar dos anos, tendo como consequência à produção de grande quantidade de resíduos no meio ambiente. Dentre as possíveis soluções para minimizar esse problema estão o reaproveitamento, a reciclagem e o uso de polímeros biodegradáveis (BRITO et al., 2011).

Na literatura científica e técnica são encontradas várias definições para os polímeros biodegradáveis:

De acordo com a norma ISO 472, um polímero biodegradável é aquele que apresenta mudanças significativas em sua estrutura química ao ser submetido a condições ambientais específicas, resultando na perda de alguma propriedade, cuja variação pode ser medida usando métodos padrões apropriados para o polímero e suas possíveis aplicações.

Segundo a norma ASTM D-883, os polímeros biodegradáveis são aqueles que conseguem ser degradados pela ação de microrganismos como bactérias ou fungos, produzindo em geral, dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), células microbianas e outros componentes.

Os polímeros biodegradáveis podem ser definidos como materiais que devido ao ataque microbiano sofrem à quebra de suas cadeias tendo como consequência a mineralização do material. Para garantir a biodegradação desses polímeros são necessárias condições específicas de pH, umidade e oxigenação. (RAY; BOUSMINA, 2005).

Esses polímeros podem ser produzidos a partir de fontes naturais como milho, celulose, batata, cana de açúcar, ou sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas como o ácido butírico, dando origem ao poli(hidroxibutirato)

(PHB), como também derivados de fonte animal, como a quitina, a quitosana ou proteínas. Outra forma de obtenção de polímeros biodegradáveis é a partir do petróleo, como as poli(caprolactonas) (PCL), as poli(esteramidas), os copoliésteres alifáticos e os copoliésteres aromáticos. Por serem ecológicos e terem um balanço de dióxido de carbono positivo, os polímeros biodegradáveis derivados de fontes renováveis têm chamado a atenção de pesquisadores e da indústria (RAY; BOUSMINA, 2005).

Alguns dos polímeros biodegradáveis produzidos a partir de fontes renováveis apresentam grande potencial para a substituição de polímeros produzidos a partir de petróleo em determinadas aplicações. Na Tabela 1 é apresentada a possibilidade de substituição de alguns polímeros convencionais por amido, ácido poli(lático), poli(hidroxiacetato) e poli(hidroxiacetato-co-poli(hidroxiacetato)) (BRITO et al., 2011).

TABELA 1 – Potencial de substituição de alguns polímeros provenientes de fontes fósseis por polímeros biodegradáveis.

Polímero	PVC	PEAD	PP	PS	PET
Amido	-	+	+	+	-
PLA	-	+	+	+	+
PHB	-	+	++	+	-
PHBHx	+	++	++	+	+

- não substituí; + substituição parcial; ++ substituição completa

Fonte: (BRITO et al., 2011)

2.1.1. Polímeros biodegradáveis obtidos a partir de fontes fósseis

São poliésteres sintéticos que possuem grupos hidrolisáveis tais como grupos ésteres ou amidas. Quando são submetidos ao ataque de microrganismos, sob adequadas condições de umidade e temperatura, os poliésteres sintéticos degradam-se rapidamente gerando dióxido de carbono, água e biomassa. Os

polímeros sintéticos apresentam as vantagens de fácil processamento e flexibilidade de modificação de sua estrutura, permitindo adaptar suas propriedades segundo os requerimentos da aplicação na qual serão usados. Além disso, eles podem ser moldados em diferentes formas e tamanhos (GINJUPALLI et al., 2017). Outros poliésteres sintéticos podem receber em suas formulações a presença de aditivos desta forma, facilitando também a degradação.

O uso de alguns aditivos é devido à resistência que os polímeros convencionais apresentam para serem degradados, esses aditivos facilitam a degradação. Um método empregado para a degradação de polímeros é a introdução de pró-oxidante nas cadeias poliméricas que reagem sob UV induzindo a degradação por foto-oxidação. Exemplos de aditivos pro-oxidantes usados são baseados em combinações de íons metálicos: Mn^{2+}/Mn^{3+} , nesse caso o polímero será degradado por meio de uma reação em cadeia de radicais livres (VROMAN; TIGHZERT, 2009).

Os polímeros com esqueletos hidrolisáveis são suscetíveis à biodegradação. Até o momento já foram desenvolvidos poliésteres alifáticos e aromáticos, poliamidas, poliuretano e polianidridos degradáveis, sendo os poliésteres alifáticos os mais estudados devido a sua grande diversidade e versatilidade no momento de serem sintetizados. Os poliésteres alifáticos podem ser sintetizados por meio de policondensação de monômeros difuncionais, obtendo polímeros com baixas massas molares; ou por meio de polimerização de abertura de anel, especialmente de lactonas com seis ou sete carbonos, obtendo polímeros com altas massas molares (VROMAN; TIGHZERT, 2009).

2.1.2. Polímeros biodegradáveis obtidos a partir de fontes renováveis

Os polímeros biodegradáveis obtidos a partir de fontes renováveis, também conhecidos como polímeros naturais, têm chamado muito a atenção nos últimos anos devido à preocupação com meio ambiente e ao esgotamento das reservas petrolíferas. O desenvolvimento de materiais que apresentam a possibilidade de formar um ciclo de vida fechado e de reduzir o volume de poluentes contribuindo

assim com a regularização do clima devido à redução do dióxido de carbono liberado no meio ambiente tem atraído o interesse acadêmico e industrial (RAY; BOUSMINA, 2005; VROMAN; TIGHZERT, 2009).

Grande parte dos polímeros biodegradáveis a partir de fontes renováveis são biocompatíveis e apresentam estruturas similares com as macromoléculas biológicas que são metabolizadas pelo corpo humano. Os polímeros naturais, também chamados de biopolímeros, podem ser de origem animal e vegetal são formados na natureza durante o ciclo de crescimentos de alguns organismos, sendo os polissacarídeos como a celulose ou o amido os mais característicos. Por outro lado, estão os polímeros produzidos por uma variedade de microrganismos, cultivados sob diferentes condições ambientais e de nutrientes, como o polihidroxibutirato (PHB), que é produzido e armazenado por bactérias dentro de suas células (GINJUPALLI et al., 2017; MERCAN et al., 2002; VROMAN; TIGHZERT, 2009). Na Tabela 2 estão apresentados alguns polímeros biodegradáveis gerador a partir de diferentes fontes naturais.

TABELA 2 – Alguns polímeros biodegradáveis a partir de fontes renováveis e suas origens

Polímero	Origem
Colágeno	Animal
Quitosana	Animal
Quitina	Animal
Amido	Vegetal
Celulose	Vegetal
Poli(hidroxibutirato)	Bactérias

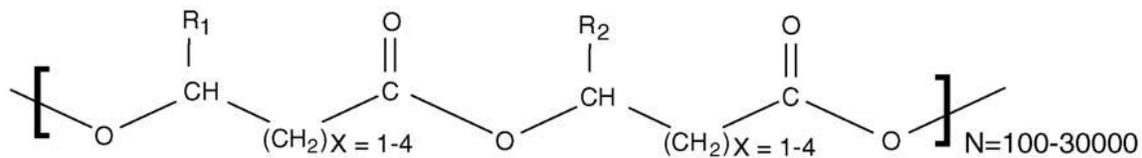
Fonte: (VROMAN; TIGHZERT, 2009)

2.2. POLI(HIDROXIBUTIRATO) (PHB)

O PHB pertence à família dos poli(hidroxicanoatos) que são poliésteres termoplásticos formados por monômeros de ácido R-hidroxicanoatos

biosintetizados por bactérias. De acordo com a estrutura esses polímeros são classificados segundo o número de átomos de carbono e o tipo de unidade monomérica, produzindo homopolímeros ou heteropolímeros. Na Figura 1 apresenta-se a estrutura química dos hidroxialcanoatos (PHILIP; KESHAVARZ; ROY, 2007).

FIGURA 1 - Estrutura geral dos poli(hidroxialcanoatos). R₁ e R₂ são grupos alquilas (C₁-C₁₃).



Fonte: (PHILIP; KESHAVARZ; ROY, 2007).

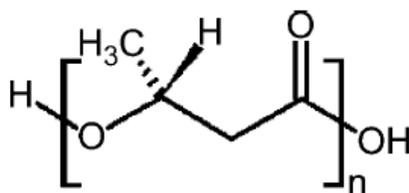
Os poli(hidroxialcanoatos) podem ser produzidos por planta ou bactéria, sendo esta última considerada como a maior fonte de produção (STEINBÜCHEL; LÜTKE-EVERSLOH, 2003). Já foi desenvolvida uma grande variedade de poli(hidroxialcanoatos) com diferentes características, contudo, a baixa produtividade e os altos custos de produção continuam sendo obstáculos para que sejam aplicados industrialmente. Atualmente, conseguiu-se atingir a produção em escala industrial apenas do poli(hidroxibutirato) (PHB), poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV) e poli(hidroxihexanoato-co-hidroxioctanoato) (PHxOh)(OJUMU; YU; SOLOMON, 2004).

As características físico-químicas dos poli(hidroxialcanoatos) dependem dos monômeros que conformam sua estrutura. Dentre os fatores que podem afetar a produção dos poli(hidroxialcanoatos) estão: i) o tipo de bactéria empregado na síntese, como as *Bacillus sp.* ou as *Pseudomonas sp.* (REDDY; GHAI; KALIA, 2003); ii) a composição do meio onde são sintetizados, como o melão (SOLAIMAN et al., 2006) ou farelo de arroz (QUILLAGUAMÁN et al., 2008); iii) as condições de fermentação, como a temperatura, a velocidade de agitação, a quantidade de nutrientes (ASENJO et al., 1995); iv) o regime de alimentação das bactérias (SUN et al., 2007); e v) o método de recuperação, como

a ruptura das paredes celulares dos microrganismos antes da extração com solventes (OJUMU; YU; SOLOMON, 2004) e a digestão enzimática (YASOTHA et al., 2006).

O poli(hidroxibutirato) (PHB) é um poliéster semicristalino, isotático, com temperatura de fusão de 175 °C, temperatura de transição vítrea de 5°C, possuindo propriedades mecânicas similares as do poliéster sintético poliácido láctico (PLA) (MERCAN et al., 2002). Por outro lado, o PHB tem sido produzido biotecnologicamente desde o ano 1925, sendo bastante estudado devido à capacidade de ser biodegradado por vários microrganismos (bactérias, fungos e algas) e em vários ambientes. Outro processo de degradação é o hidrolítico que tem como resultado a formação de ácido 3-hidroxibutírico (VROMAN; TIGHZERT, 2009). A estrutura química do PHB está apresentada na Figura 2.

FIGURA 2 – Estrutura química do PHB



Fonte: (ŠPITALSKÝ et al., 2006)

Contudo, o PHB é sensível à degradação térmica, e como consequência, a janela de processamento é relativamente estreita. De acordo a Chen et al., (2017) e Jing e Qiu, (2012) com a formação de blendas ou de compósitos poliméricos obtêm-se melhorias na estabilidade térmica do PHB, resultando numa alternativa para superar a limitação do processamento. Além disso, é conhecido que as propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas do PHB dependem do ambiente físico-químico durante o processamento e do histórico térmico (CHEN et al., 2017).

2.2.1. Produção em grande escala de poli(hidroxibutirato) (PHB)

No ano 1970, a ICI Ltda. iniciou a produção de PHB e PHBV em escala industrial por meio da mutação do microorganismo *C. necator* NCIB 11599. O processo de fermentação era realizado em cultivo de glicose e fosfato, tendo como resultado uma quantidade de biomassa final de 100 g/L com produtividade de 2.5 g/L h (BYROM, 1990). No ano 1996, a produção de poli(hidroxialcanoatos) foi adquirida pela Monsanto Company nos Estados Unidos, porém, a produção de PHB e PHBV foi paralisada no final do ano 1998 (CHEN, 2010). A Metabolix, Inc. desenvolveu o microorganismo *E. coli* K12 recombinado para a produção de PHB, conseguindo produzir 100 g/L de PHB em 40 h (LEE et al., 2004). Adicionalmente, outro processo industrial para a produção de PHB foi desenvolvido pela Biotechnologische Forschungsgesellschaft Company em Linz, Áustria, utilizando o microorganismo *A. latus* DSM1124, o qual conseguia acumular até 80% em peso de PHB durante a fermentação, que foi realizada em cultivo de sal mineral e sacarose. Porém, apesar da produção de 60 g/L a companhia deixou de produzir no ano 1993 (HARBAK, 1992). Na Tabela 3 são apresentados alguns dos fabricantes de PHB em grande escala.

Segundo Kim et al., (1994) foi desenvolvida uma estratégia para produzir PHB a partir do microorganismo *C. necator* H16 sob alimentação de glicose na faixa de concentração entre 10 e 20 g/L. Os autores reportaram que após 50 horas de cultivo foram obtidos 164,4 g/L de biomassa total da qual 76 % foram PHB (121 g/L). Diferentes fontes de carbono, além da glicose, têm sido empregadas para a produção de PHB como, por exemplo, o etanol que foi testado para a produção de PHB com o microorganismo *C. necator*, mas a maior concentração obtida foi de 47 g/L (ALDERETE; KARL; PARK, 1993).

TABELA 3 – Fabricantes de poli(hidroxibutirato) em grande escala.

Polímero	Nome comercial	Fabricante	Capacidade (Ton)
PHB	Biogreen ®	Mitsubishi Gas Chemical Company (Japan)	10000
PHB	Mirel™	Telles (EUA)	50000
PHB	Biocycle ®	PHB Industrial Company (Brasil)	50
PHB e PHBV	Biomer ®	Biomer Inc. (Alemanha)	50

Fonte: (CHANPRATEEP, 2010).

2.3. MICROESFERAS DE VIDRO (MV) COMO CARGA EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

As microesferas de vidro (MV) são um material inorgânico que consistem em uma casca de vidro rígida com gás inerte no interior e diâmetro entre 10 e 100 µm. As MV têm sido de grande interesse científico e industrial nas últimas décadas já que apresentam vantagens como morfologia definida, tamanho uniforme, baixa densidade, elevada área superficial e elevada resistência à fratura (WANG et al., 2017b; ZHU et al., 2015). Na literatura, é reportado que ao serem usadas como cargas, as MV melhoram as propriedades mecânicas dos polímeros, como o módulo de elasticidade, a resistência à tração, a dureza, etc. Durante o processamento é responsável por melhorar o fluxo do material polimérico através dos canais de escoamento (MALINOWSKI et al., 2015).

Algumas das aplicações de compósitos com MV são na indústria marítima (TAGLIAVIA; PORFIRI; GUPTA, 2010), aeroespacial (ZHANG et al., 2016), esportes, automotiva e petroquímica (HUANG; LI, 2015). A diversidade de aplicabilidade desses compósitos é devido à alta resistência específica, alta estabilidade térmica, baixa condutividade térmica e excelente tolerância à ruptura, propriedades almejadas para os compósitos poliméricos (ZHANG et al., 2016).

Adicionalmente, os compósitos poliméricos com resinas termoplásticas e microesferas de vidro como carga podem ser processados via injeção obtendo peças com baixa densidade sem comprometer suas propriedades físicas, como por exemplo, a estabilidade dimensional, e sem diminuir as propriedades mecânicas originais (DELOGU et al., 2016).

2.4. POLI(PROPILENO) GRAFTIZADO COM ANIDRIDO MALEICO (PP-g-MA)

A modificação da estrutura química de polímeros por meio da graftização é a inserção de uma nova unidade química na estrutura do material polimérico, sendo uma das principais estratégias para obter um polímero com melhores propriedades. Essa alternativa tem sido utilizada na preparação de polímeros funcionalizados e para a compatibilização de blendas ou compósitos poliméricos. O poli(propileno) (PP) já foi modificado por meio do processo de graftização com radicais livres (FINA et al., 2009). O poli(propileno) graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA) é um material de considerável importância devido a sua aplicação como copolímero precursor em blendas e como promotor da adesão interfacial de cargas em compósitos poliméricos (CENTRALE; CENTRAL, 1995). A melhora na adesão interfacial nas cargas é devido à presença de moléculas de anidrido maleico dentro da estrutura do PP que conseqüentemente, aumenta a polaridade, facilitando a interação com as moléculas da carga (KIM et al., 2007). O papel do agente compatibilizante inclui: i) a redução da tensão interfacial que leva a um aumento da adesão interfacial; ii) a estabilização da fase dispersa reduzindo a coalescência; e iii) a promoção da transferência de carga efetiva entre as fases, levando ao aumento da performance do material (PALACIOS et al., 2016). O PP-g-MA já foi utilizado como compatibilizante em compósitos com uma ampla variedade de cargas como nanosílica (PALACIOS et al., 2016), farinha de madeira e nanofibras de carbono (ZHANG et al., 2009), argilas (CHEN; BAIRD, 2012), fibras de carbono (KARSLI; AYTAC, 2011), TiO₂ (OU; LI; LIU, 2009), biomassa (GIRONES et al., 2017), entre outros.

2.5. BIODEGRADABILIDADE DE POLÍMEROS

O termo biodegradabilidade envolve atividade biológica e consiste em três passos importantes: i) a biodeterioração, que é a modificação das propriedades mecânicas, químicas, e físicas do polímero devido ao crescimento de microrganismos; ii) a biofragmentação, que é a conversão das cadeias poliméricas em oligômeros e monômeros por meio da ação de microrganismos; e iii) a assimilação, onde os microrganismos são supridos com fontes suficientes de carbono, energia e nutrientes, a partir da fragmentação das cadeias poliméricas, transformando o carbono em CO₂, água, e biomassa (LUCAS et al., 2008).

Os fatores estruturais que afetam a biodegradabilidade dos plásticos são a estrutura química, a cadeia do polímero e a cristalinidade. Geralmente, os polímeros com cadeias menores, mais amorfos, e fórmulas menos complexas, são mais susceptíveis à biodegradabilidade por microrganismos. Além disso, as condições do ambiente onde o polímero encontra-se, como o pH, a temperatura, a umidade e a quantidade de oxigênio, influenciam no processo degradativo (EMADIAN; ONAY; DEMIREL, 2017).

Normas contendo definições, testes e condições para biodegradação e compostagem são estabelecidos por diferentes organizações (BRITO et al., 2011):

- Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 15448-1 e 15448-2.
- American Society for Testing and Materials ASTM D6400 e D883.
- European Standardization Committee EN13432.
- International Standards Organization ISO14855.
- German Institute for Standardization DIN 54900.

Os métodos mais empregados na literatura se baseiam em monitorar o crescimento da colônia de microrganismos em contato direto com o polímero

(FUKUSHIMA et al., 2009); medir a velocidade da liberação de CO₂ (LONGIERAS et al., 2007); e verificar mudanças na morfologia, cristalinidade e estrutura química do polímero após ter contato com compostagem, solos ou aterros e sistemas aquosos (KALE et al., 2007).

2.5.1. Compostagem

A compostagem é um processo onde a matéria orgânica é transformada em CO₂ e húmus pela atividade de microrganismos (KALE et al., 2007). Como definido pela norma ASTM D6400-04, um plástico compostável é aquele que é degradado por processos biológicos durante a compostagem produzindo CO₂, água, compostos inorgânicos, e biomassa sem a produção de resíduos tóxicos e distinguíveis visualmente (ASTM D6400-04, 2004).

Ambos os polímeros, obtidos a partir de fontes renováveis ou fósseis, são suscetíveis à biodegradabilidade por compostagem dependendo das condições ambientais. Por exemplo, Rudnik e Briassoulis, (2011) estudaram a biodegradabilidade do PLA via compostagem sob condições simuladas do lar e da indústria, tendo como resultado que sob as condições do lar a biodegradabilidade foi consideravelmente mais lenta, comportamento que foi atribuído à diferença entre as temperaturas de ensaio, já que sob condições industriais as amostras foram submetidas a temperaturas muito mais altas.

2.5.2. Solos

Como os polímeros são amplamente descartados em aterros, é de interesse avaliar a biodegradabilidade desses materiais em solos. Os solos contêm uma vasta biodiversidade de microrganismos, facilitando assim a biodegradabilidade de polímeros em comparação com outros ambientes como a água ou o ar. Em um trabalho recente, Harmaen et al., (2015) desenvolveram biocompósitos de fibras do cacho vazio de dendê/PLA e perceberam que a adição da carga aumentou a velocidade de biodegradação. Adicionalmente, Rudnik e Briassoulis, (2011) estudaram o comportamento da biodegradação do PLA sob

condições simuladas do solo mediterrâneo. Os autores observaram que o processo foi lento, resultado que foi atribuído às baixas temperaturas dos sistemas durante o experimento.

2.5.3. Sistemas Aquosos

Os polímeros também são despejados em ambientes marítimos e devido a sua alta estabilidade em ecossistemas oceânicos o acúmulo desses materiais afeta negativamente a fauna marinha (SEKIGUCHI et al., 2011). Tosin et al., (2012) sugerem que para entender a biodegradação de polímeros em ambientes marítimos, a metodologia deve incluir seis diferentes habitats: o supralitoral, litoral, sublitoral bentônico, bentônico de oceano profundo, pelágico e enterrados em sedimentos. Os autores sugeriam que a maior degradação poderia ser alcançada na interface água-sedimento, devido às condições ambientais nessa interface suportarem a atividade dos microrganismos que degradam os polímeros.

A temperatura da água também tem influência significativa na biodegradabilidade dos polímeros. Volova et al., (2010) reportaram que a velocidade de biodegradabilidade de filmes de PHB apresentou comportamento diferente em vários períodos dos anos 1999 e 2000, provavelmente devido às mudanças na temperatura da água. Outro parâmetro que pode influenciar o grau de biodegradabilidade em água do mar é o formato do polímero, Volova et al., (2010) reportaram que filmes de PHB degradaram-se mais rápido do que *pellets* do mesmo material, devido a área superficial dos filmes ser maior. Adicionalmente, uma maior interface polímero/água facilita o ataque dos microrganismos à superfície do polímero.

2.6. MÉTODOS RESPIROMÉTRICO PARA QUANTIFICAR A BIODEGRADABILIDADE

Sob condições aeróbicas os microrganismos usam o oxigênio para oxidar o carbono e formar dióxido de carbono como produto metabólico. Conseqüentemente, o consumo de oxigênio ou a produção de CO₂ são excelentes

indicadores da degradação de polímeros, sendo o método conhecido como Método Respirométrico, um dos mais usados em laboratórios para medir a biodegradabilidade de polímeros (HOFFMANN et al., 1997).

Geralmente, nos métodos respirométricos o polímero e o meio onde é avaliada a biodegradação são as únicas fontes de carbono, portanto para conhecer a quantidade de CO₂ produzida pelo polímero é preciso determinar a quantidade de CO₂ produzida apenas pelo meio de biodegradação sob as mesmas condições de ensaio, medida que é conhecida como “branco”. Particularmente, o tipo de ensaio analítico para a determinação de CO₂ tem sido modernizado, ao invés de medir a retenção do CO₂ em solução de Ba(OH)₂ seguida por a titulação manual (CALMON et al., 2000), podem-se empregar detectores de infravermelho ou paramagnéticos de O₂, para monitorar as concentrações de CO₂ e O₂ na corrente de ar (SHAH et al., 2008).

Embora, o método respirométrico seja usado originalmente em sistemas aquosos para a biodegradabilidade de polímeros, o monitoramento da quantidade de CO₂ foi também adaptado para o teste em meios sólidos como, por exemplo, nas compostagens (PAGGA, 1998), e este método foi padronizado segundo a norma ISSO 14852 (KRZAN et al., 2006). Para a degradação de polímeros em solos a detecção de CO₂ é mais complicada do que na compostagem, devido à velocidade de degradação ser mais lenta, tendo como consequência testes de longos períodos (maiores que dois anos) com produção de massas de CO₂ muito baixas.

2.6.1. Teste de *Sturm*

O teste de *Sturm* é um dos métodos respirométricos disponíveis para a avaliação do processo de assimilação de polímeros por microrganismos durante a biodegradação. O método baseia-se na análise da capacidade biodegradadora de fungos, por meio da quantificação de CO₂ produzido durante o ensaio (COELHO; ALMEIDA; VINHAS, 2008). É considerado um dos ensaios mais confiáveis para a avaliação da degradação de polímero, sendo a produção de CO₂ o parâmetro

mais importante a ser considerado, uma vez que corresponde à taxa de biodegradação do polímero (ROSA et al., 2003).

2.7. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA

O desenvolvimento de compósitos poliméricos é um campo que tem atraído a atenção de cientistas nos últimos anos, principalmente porque a formação de compósitos pode-se modificar e/ou melhorar as propriedades dos polímeros. Dependendo das necessidades, podem ser misturadas matrizes poliméricas convencionais ou biodegradáveis com cargas orgânicas ou inorgânicas e assim obter novos materiais. As microesferas de vidro são uma carga que permitem melhorias nas propriedades térmicas e mecânicas, mas são escassos os estudos disponíveis sobre compósitos poliméricos com este material como carga. Na literatura atual, estão disponíveis alguns estudos sobre compósitos poliméricos com microesferas de vidro como carga e o estudo de suas propriedades. Em seguida um resumo sobre os trabalhos mais destacados.

O efeito das MV sob as propriedades térmicas e mecânicas do poli(etileno) de alta densidade (PEAD) foi estudado por Patankar e Kranov(2010), ao desenvolverem compósitos de PEAD, o compatibilizante poli(etileno) graftizado com anidrido maleico(PE-g-MA) e MV nas concentrações de 10, 20 e 30 % em peso processados via intercalação por fusão; os autores avaliaram a morfologia, condutividade térmica e resistência à tração. Os pesquisadores observaram por meio das micrografias por MEV da superfície de fratura que as MV permaneceram intactas após o processamento. Adicionalmente, foi observado com o aumento do teor das MV, os compósitos apresentaram diminuição da condutividade térmica e aumento da resistência à tração em comparação com o polímero puro.

Li, Luo e Lin (2013) estudaram as propriedades morfológicas, térmicas, mecânicas e reológicas de compósitos de poli(butilenosuccinato) (PBS) e MV preparados com concentrações de 5, 10, 15 e 20 % em peso via intercalação por fusão em extrusora monorosa. Os autores observaram que a incorporação das MV aumentou a velocidade de cristalização e a estabilidade térmica do PBS sem

afetar a estrutura cristalina dos compósitos. Com o aumento do teor de MV até 20 % em peso os valores do módulo de armazenamento e de viscosidade complexa aumentaram continuamente. Adicionalmente, o módulo de flexão aumentou desde 330 MPa para o polímero puro até 470 MPa para o compósito com 20 % das MV.

As mudanças na densidade, nas propriedades térmicas e mecânicas do poli(ácido láctico) com a adição de MV foi estudado por Malinowski et al., (2015) para compósitos preparados com concentrações de 5, 10, 15, 20 e 25 % em peso da carga via intercalação por fusão em uma extrusoraduplarosca. Os autores observaram que com o aumento do teor das MV os valores de módulo de elasticidade e de flexão aumentaram, porém, os valores de resistência ao impacto e à flexão não foram alterados e os valores de resistência à tração diminuíram. O uso das MV não afetou significativamente as propriedades térmicas dos compósitos. De um modo geral, os compósitos obtidos apresentaram distribuição uniforme da carga ao longo da matriz polimérica.

Para seu uso como substratos na eletrônica Zhu et al., (2015) desenvolveram compósitos de poli(etileno) de baixa densidade (PEBD) e concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50 % em volume de microesferas de vidro (MV) modificadas com partículas de nitreto de alumínio ou nitreto de boro (carga híbrida) via prensagem. Foram avaliadas a condutividade térmica e as propriedades dielétricas em frequência de 1 MHz dos compósitos. Os autores observaram que a modificação superficial das MV afetou positivamente a condutividade térmica, a constante dielétrica (D_k) e a perda dielétrica (D_f) devido à boa adesão interfacial entre a carga híbrida e a matriz. Observou-se que as mudanças nas propriedades dependem do aumento no volume da carga híbrida e do tipo de nitreto empregado na modificação das MV. Os compósitos modificados com o nitreto de boro apresentaram melhores resultados de condutividade térmica, D_k e D_f .

Herrera-Ramirez, Cano e Guzman de Villoria, (2017) desenvolveram compósitos a base de resina acrílica de poliuretano e 10 % em peso de

microesferas de vidro (MV) revestidas com nanofibras de carbono, aproveitando a baixa densidade, condutividade térmica das MV e o alto desempenho mecânico e elétrico das nanofibras de carbono. Os autores reportaram que a densidade do compósito com 10 % foi de 0,823 g/cm³, condutividade térmica de 0,172 W/mk e condutividade elétrica de $7 \pm 3 \cdot 10^{-14}$ S/m. O processo de revestimento das MV permitiu que os compósitos alcançassem uma combinação de propriedades pouco comum como: baixa condutividade térmica, alta condutividade elétrica, baixa densidade e estabilidade térmica.

Visando a aplicação de compósitos poliméricos na área da eletrônica, Agrawal e Satapathy, (2017) investigaram o efeito da carga híbrida de microesferas de vidro (MV) e partículas de nitreto de alumínio (AlN) sob as propriedades térmicas e elétricas do poli(propileno) (PP). Os compósitos foram preparados via intercalação por fusão e foi observado que o compósito com 20 vol % de AlN e 10 vol % de MV apresentou o maior valor de condutividade térmica efetiva de 0,397 w/m k, sendo 261 % maior do que para o PP puro, e o máximo valor de constante dielétrica de 2,75 em comparação com o PP puro. De acordo com os resultados obtidos, os autores concluíram que os materiais desenvolvidos apresentaram potencial para uma vasta quantidade de aplicações na microeletrônica.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Desenvolver compósitos via intercalação por fusão de PHB/MV com diferentes composições, e avaliar o efeito das MV sobre as propriedades morfológicas, térmicas, mecânicas e a biodegradação dos filmes.

3.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Preparar via intercalação por fusão a matriz polimérica PHB e os compósitos de PHB em composições com 1 e 3 % das MV (PHB/MV). Adicionalmente, preparar compósitos de PHB com 5 % do agente compatibilizante PP-g-MA e 1 ou 3 % das MV (PHB/PP-g-MA/MV).
- Processar os filmes via compressão da matriz polimérica PHB, dos compósitos PHB/MV e PHB/PP-g-MA/MV.
- Caracterizar as propriedades térmicas dos filmes de PHB puro e dos compósitos PHB/MV por Termogravimetria – TG e Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC.
- Caracterizar a morfologia dos filmes de PHB e dos compósitos PHB/MV e PHB/PP-g-MA/MV por meio da microscopia óptica – MO e por microscopia eletrônica de varredura – MEV.
- Caracterizar as propriedades mecânicas dos filmes de PHB e dos compósitos PHB/MV e PHB/PP-g-MA/MV via o ensaio de resistência à tração.
- Caracterizar as propriedades superficiais dos filmes de PHB e dos compósitos PHB/MV via o ensaio de ângulo de contato.
- Avaliar a degradação dos filmes de PHB e dos compósitos PHB/MV via o teste de *Sturm*, bem como as mudanças na morfologia por meio das microscopias óptica e eletrônica de varredura.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

4.1.1. Poli(hidroxitirato) (PHB)

O PHB utilizado como matriz polimérica em forma de pó, fornecido pela PHB industrial S/A (Serrana, SP), e sintetizado por meio da fermentação aeróbica foi previamente peneirado com uma peneira de cozinha para a retirada de eventuais impurezas.

4.1.2. Microesferas de Vidro (MV)

As MV utilizadas como carga foram as *Glass Bubbles* iM16k fabricadas pela 3M (Minnesota, EUA) e doadas pelo SENAI-CIMATEC. Segundo a ficha técnica do fabricante, o diâmetro médio das MV é de 20 μm e são compostas de vidro comum e vidro borossilicato.

4.1.3 Poli(propileno) grafitizado com anidrido maleico (PP-g-MA)

O compatibilizante polar poli(propileno) grafitizado com anidrido maleico Polybond 3200 foi fornecido pela Cromton-Additives Olefin and Styrenics (São Paulo, SP), com índice de fluidez de 115g/10 min a 230°C/2,16 kg.

4.1.4 Solo Compostado

O solo compostado do tipo húmus foi adquirido por compra direta em floricultura local, apresentando os seguintes parâmetros: pH = 6,0, umidade de 50 % e 15 % de carbono orgânico, estando de acordo com o Decreto de Lei 86.955 de 1982 (Brasil, 1982) que enquadra este solo compostado orgânico.

4.1.5 Reagentes

O hidróxido de bário, o ácido clorídrico e a fenolftaleína utilizados no teste de biodegradação foram fornecidos pela Dinâmica Química Contemporânea LTDA (São Paulo, Brasil).

4.2 MÉTODOS

4.2.3 Obtenção dos filmes

4.2.3.1 Mistura via Intercalação por Fusão

A matriz polimérica de Poli(hidroxibutirato) (PHB) e as Microesferas de Vidro (MV) foram secas em estufa a 60°C durante 12 h. As composições contendo 1% e 3% em peso das MV foram misturadas por tamboreamento manual, e em seguida, processadas em extrusora monorosca marca AX Plásticos, modelo Lab16, pertencente ao Laboratório de Polímeros e Materiais Conjugados – LAPCON da Universidade Federal do Piauí, sob velocidade de rosca de 50 RPM, e perfil de temperaturas de 160, 165 e 175 °C (da 1ª a 3ª zona, respectivamente). Os sistemas foram continuamente extrudados, resfriados e granulados. Para fins de comparação, o PHB puro também foi preparado sob as mesmas condições.

Adicionalmente, para avaliar o efeito do compatibilizante na adesão entre o PHB e as MV e, conseqüentemente, sobre as propriedades mecânicas e morfológicas, foram preparados compósitos com 1 ou 3 % de MV e 5 % do PP-g-MA sob as mesmas condições.

Os percentuais da carga foram definidos de acordo com da Silva Junior et al., (2016).

4.2.3.2 Processamento dos Filmes

Os sistemas granulados tanto da matriz polimérica PHB pura quanto dos compósitos PHB/MV com 1% ou 3% da carga sem e com compatibilizante PP-g-

MA foram secos em estufa a 60 °C durante 12 h e posteriormente conformados na forma de filmes com auxílio de uma prensa hidráulica marca SOLAB, modelo SL-11 pertencente ao Laboratório de Polímeros e Materiais Conjugados – LAPCON da Universidade Federal do Piauí. As condições utilizadas na confecção dos filmes foram: pré-prensagem 1 t durante 60 segundos com temperatura de 180 °C , e em seguida pressão de 6 t durante 90 segundos para o PHB puro, 75 segundos para os sistemas com 1 % de MV sem e com compatibilizante e 60 segundos para os sistemas com 3 % de MV sem e com compatibilizante na mesma temperatura.

A simbologia utilizada para os sistemas foi:

- PHB puro
- PHB/MV 1 % - Sistema contendo 1% de microesferas de vidro
- PHB/MV 3 % - Sistema contendo 3% de microesferas de vidro
- PHB/PP-g-MA/MV 1 % - Sistema contendo 5 % do compatibilizante e 1 % das microesferas de vidro
- PHB/PP-g-MA/MV 3 % - Sistema contendo 5 % do compatibilizante e 3 % das microesferas de vidro

4.2.4 Caracterização dos Filmes

4.2.4.1 Morfologia

A avaliação morfológica da superfície dos filmes foi realizada capturando imagens por meio de um microscópio óptico da marca Leica Microsystems modelo MD500, operando no modo de transmissão, com câmera de captura ICC 50E e ampliação de 40X (500 µm). O equipamento pertence ao Laboratório de Polímeros e Materiais Conjugados – LAPCON da Universidade Federal do Piauí – UFPI.

Adicionalmente, foi avaliada a morfologia da superfície de fratura dos filmes, uma vez que as MV encontram-se abaixo da superfície dos filmes, por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV marca FEI, modelo Quanta FEG 250,

com tensão de aceleração de 5 kV, equipado com EDS de SDD (Silicon drift detectors), marca Ametek, modelo HX-1001 (detector Apollo X-SDD). As amostras foram recobertas com Au na metalizadora, marca Quorum, modelo Q150R, durante 30s, a 20 mA, e plasma gerado em atmosfera de argônio. O equipamento pertence ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – LIMAV da Universidade Federal do Piauí – UFPI.

4.2.4.2 Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As propriedades térmicas dos sistemas foram avaliadas com a finalidade de analisar a influência de MV na estabilidade térmica do PHB. As análises de TG e DSC foram realizadas em equipamento de marca TA Instruments modelo SDT Q600, operando em taxa de aquecimento de 10 °C/min a partir da temperatura ambiente até 600 °C, sob fluxo de argônio gasoso. O equipamento utilizado pertence ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – LIMAV da Universidade Federal do Piauí – UFPI.

A partir das curvas DSC foram obtidas a entalpia de fusão (ΔH_m) e a temperatura de fusão (T_m) do PHB puro e dos compósitos PHB/MV. O grau de cristalinidade foi calculado a partir da seguinte expressão:

Equação 1

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \cdot \frac{100}{\phi}$$

Onde: ΔH_m é a entalpia de fusão do sistema; $\Delta H_m^0 = 146$ J/g é o valor teórico de entalpia de fusão do PHB 100% cristalino (Barham et al., 1984) e ϕ é a fração de massa do PHB.

4.2.4.3 Ensaio de Resistência à Tração

O ensaio de resistência à tração foi realizado para avaliar o efeito de MV e do compatibilizante PP-g-MA nas propriedades mecânicas do PHB. As análises foram realizadas em equipamento EMIC modelo DL 1000 com uma célula de

carga de 20 kgf. O ensaio foi realizado de acordo a norma ASTM D882-02 para filmes poliméricos.

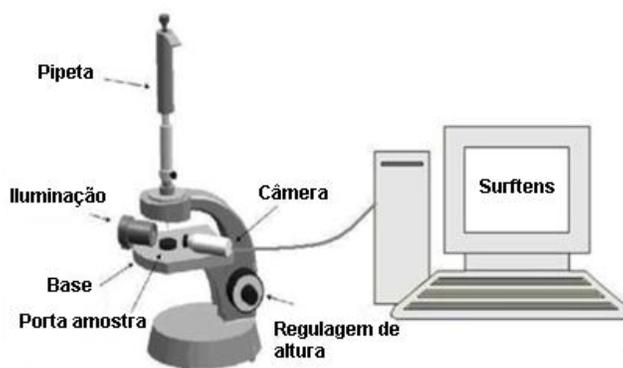
O equipamento pertence ao Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal Campina Grande – UFCG. Previamente, as amostras foram cortadas em dimensões de 100 mm de comprimento, 10 mm de largura e espessuras de aproximadamente 0,150 mm. Os ensaios foram realizados com velocidade do travessão de 50 mm/min com uma separação das garras de 50 mm.

4.2.4.4 Ângulo de Contato

Para analisar o ângulo de contato utilizou-se o método da Gota Sessão, depositando uma gota de um líquido sobre a superfície plana dos filmes. O líquido selecionado para o ensaio foi água destilada. O ensaio foi realizado por meio de um goniômetro com adaptações conforme o esquema da Figura 3.

As amostras dos filmes foram fixadas em umabase plana e, em seguida, sobre a superfície dos filmes foi depositada uma gota de 10 µL de água destilada. O procedimento foi acompanhado em tempo real por meio de uma câmera da marca Logitech, modelo HD 1080p e registrado em um computador com o software *Media Player Classic*. As análises foram realizadas em triplicata e para processar as imagens obtidas das gotas no tempo zero, utilizou-se o software *Suften* versão 4.5. O equipamento pertence ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Federal de Piauí – IFPI.

FIGURA 3 – Esquema do goniômetro



Fonte: MACÊDO et al., (2012)

4.2.4.5 Estudo da Biodegradação dos Filmes

4.2.4.5.1 *Preparação das Amostras*

Os filmes de cada sistema foram dimensionados em 21 X 21 mm, com espessura média de 0,15 mm. Em seguida foram lavados com água destilada e secos em estufa a 40 °C por 24 horas.

4.2.4.5.2 *Ensaio de Biodegradação – Teste Sturm*

A avaliação do processo de biodegradação foi realizada por meio do monitoramento da produção de CO₂ em reator de biodegradação baseada na técnica de retrotitulação com HCL, seguindo adaptações de normas técnicas para biodegradação de polímeros como a ASTM D5338-11 e a OECD 301 B. O monitoramento da produção de CO₂ foi realizado a partir do sistema apresentado na Figura 4 composto por compressor de ar (X) do mesmo tipo que se utiliza em aquários ornamentais, marca BOYU modelo U-2800, um reator (B), dois recipientes coletores de CO₂, um colocado antes (A) e outro (C) após o reator, todos conectados por mangueiras e um recipiente (D) com água no final da mangueira. Os testes foram realizados em duplicatas no Laboratório de Polímeros e Materiais Conjugados pertencente à Universidade Federal do Piauí – UFPI.

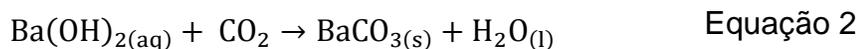
FIGURA 4 – Esquema do sistema de reator biorgânico – Teste *Sturm*



Fonte: da COSTA REIS et al., (2017)

O teste foi realizado dentro de uma capela ao abrigo da luz, em temperatura ambiente de aproximadamente 27,5 °C e umidade do ar em torno de 45 %. A injeção de ar no reator (recipiente B) foi realizada utilizando um compressor de ar e para evitar a entrada de CO₂ no reator, originário do compressor, foram colocados 400 mL da solução de hidróxido de bário [Ba(OH)₂] no recipiente A.

A composição da compostagem onde ocorreu a degradação foi preparada com 600 g de húmus e 60 mL de água destilada. Foram introduzidos aproximadamente 0,500 g dos filmes, a modo que permaneceram submersos no solo no recipiente B. No recipiente C foram colocados 200 mL de solução de [Ba(OH)₂] para quantificar o CO₂ gerado na biodegradação dos sistemas no reator. O conteúdo do recipiente C foi filtrado à vácuo, e titulado com HCL 1 M. A produção de CO₂ foi determinada por diferença do Ba(OH)₂ em excesso e consequentemente a obtenção do Ba(OH)₂ precipitado como BaCO₃, que é diretamente proporcional ao CO₂ produzido, de acordo com as equações 2 e 3:



As titulações foram realizadas a cada 24 horas nos primeiros 7 dias, e três vezes por semanas desde o 7° até o 29° dia. Durante o decorrer do teste a concentração da solução de $[\text{Ba}(\text{OH})_2]$ no recipiente C foi aumentada devido ao crescimento da produção de CO_2 no recipiente B. Adicionalmente, a quantidade de CO_2 foi então determinada, através das Equações 4 e 5, em períodos pré-determinados, durante 28 dias de ensaio à temperatura ambiente:

$$\frac{m_{\text{BaCO}_3}}{M_{\text{BaCO}_3}} = \frac{\Delta m_{\text{Ba}(\text{OH})_2}}{M_{\text{Ba}(\text{OH})_2}} \quad \text{Equação 4}$$

$$\frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} = \frac{m_{\text{BaCO}_3}}{M_{\text{BaCO}_3}} \quad \text{Equação 5}$$

Onde: m_{BaCO_3} = Massa (g) de BaCO_3 produzida

M_{BaCO_3} = Massa molar (g mol^{-1}) de BaCO_3

$\Delta m_{\text{Ba}(\text{OH})_2}$ = Massa inicial subtraído da massa final (g) de $\text{Ba}(\text{OH})_2$

$M_{\text{Ba}(\text{OH})_2}$ = Massa molar (g mol^{-1}) do $\text{Ba}(\text{OH})_2$

m_{CO_2} = Massa (g) do CO_2 produzido

M_{CO_2} = Massa molar (g mol^{-1}) do CO_2

Também foi realizado o teste do branco sem a presença dos filmes, o qual continha as mesmas proporções de húmus e água. As mesmas condições de ensaio foram mantidas.

4.2.4.5.3 Inspeção Visual

Com o objetivo de avaliar o estado macroscópico dos filmes no decorrer da biodegradação foram registradas imagens com o auxílio de uma câmera digital 8.0 Megapixels, no início do ensaio de biodegradação e após 14 e 29 dias do teste.

4.2.4.5.4 Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia superficial dos sistemas foi analisada por meio de um microscópio óptico da marca Leica Microsystems modelo MD500, operando no modo de transmissão, com câmera de captura ICC 50E e ampliação de 40X (500 µm). O equipamento pertence ao Laboratório de Polímeros e Materiais Conjugados – LAPCON da Universidade Federal do Piauí – UFPI.

Adicionalmente, a morfologia superficial dos sistemas foi analisada por meio de um microscópio eletrônico de varredura marca FEI, modelo Quanta FEG 250, com tensão de aceleração de 5 kV, equipado com EDS de SDD (Silicon drift detectors), marca Ametek, modelo HX-1001 (detector Apollo X-SDD). As amostras foram recobertas com ouro (Au) na metalizadora, marca Quorum, modelo Q150R, durante 30s, a 20 mA, e plasma gerado em atmosfera de argônio. O equipamento pertence ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – LIMAV da Universidade Federal do Piauí – UFPI.

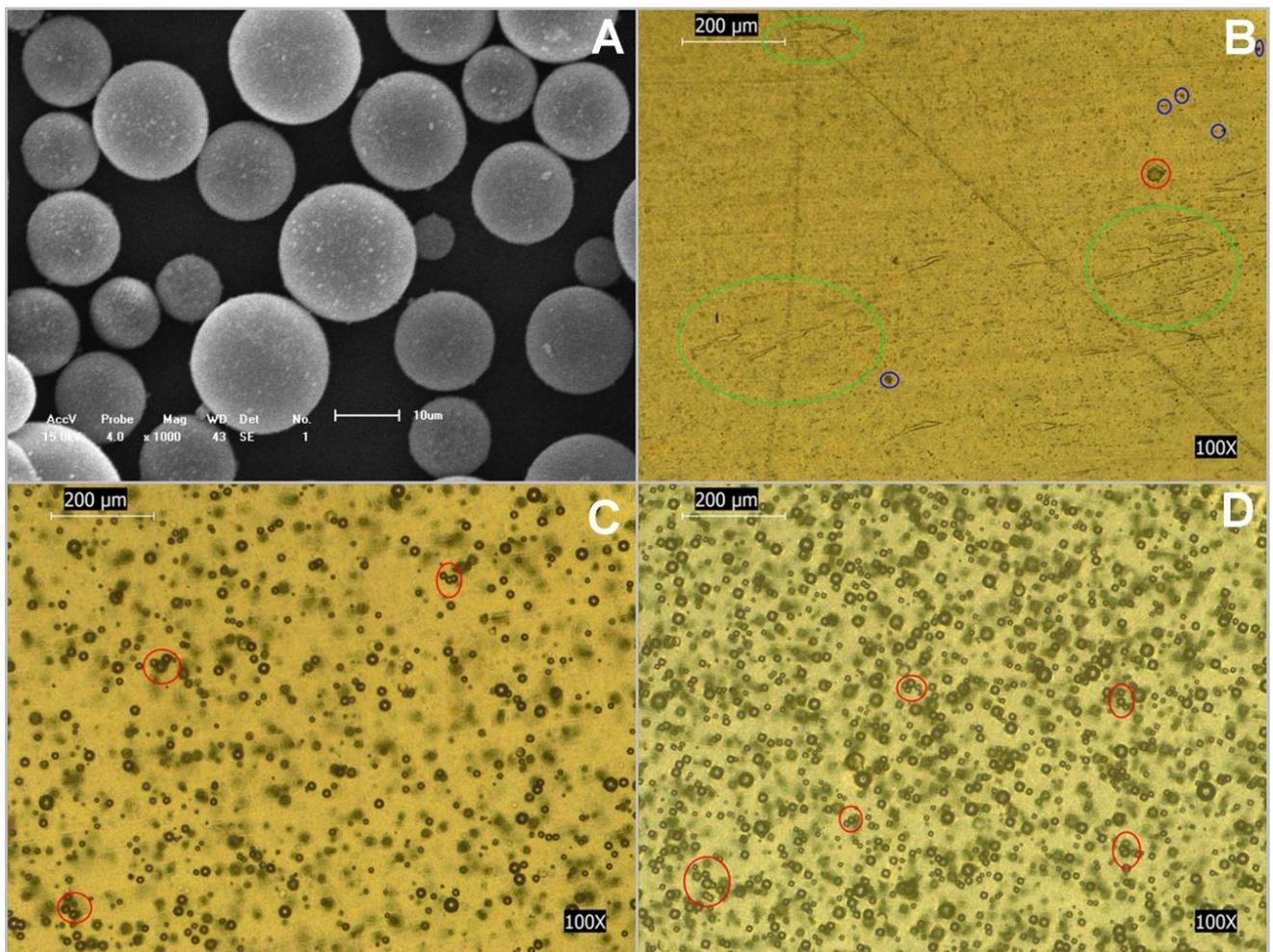
As análises foram realizadas para as amostras antes do teste de biodegradação e após 15 e 29 dias.

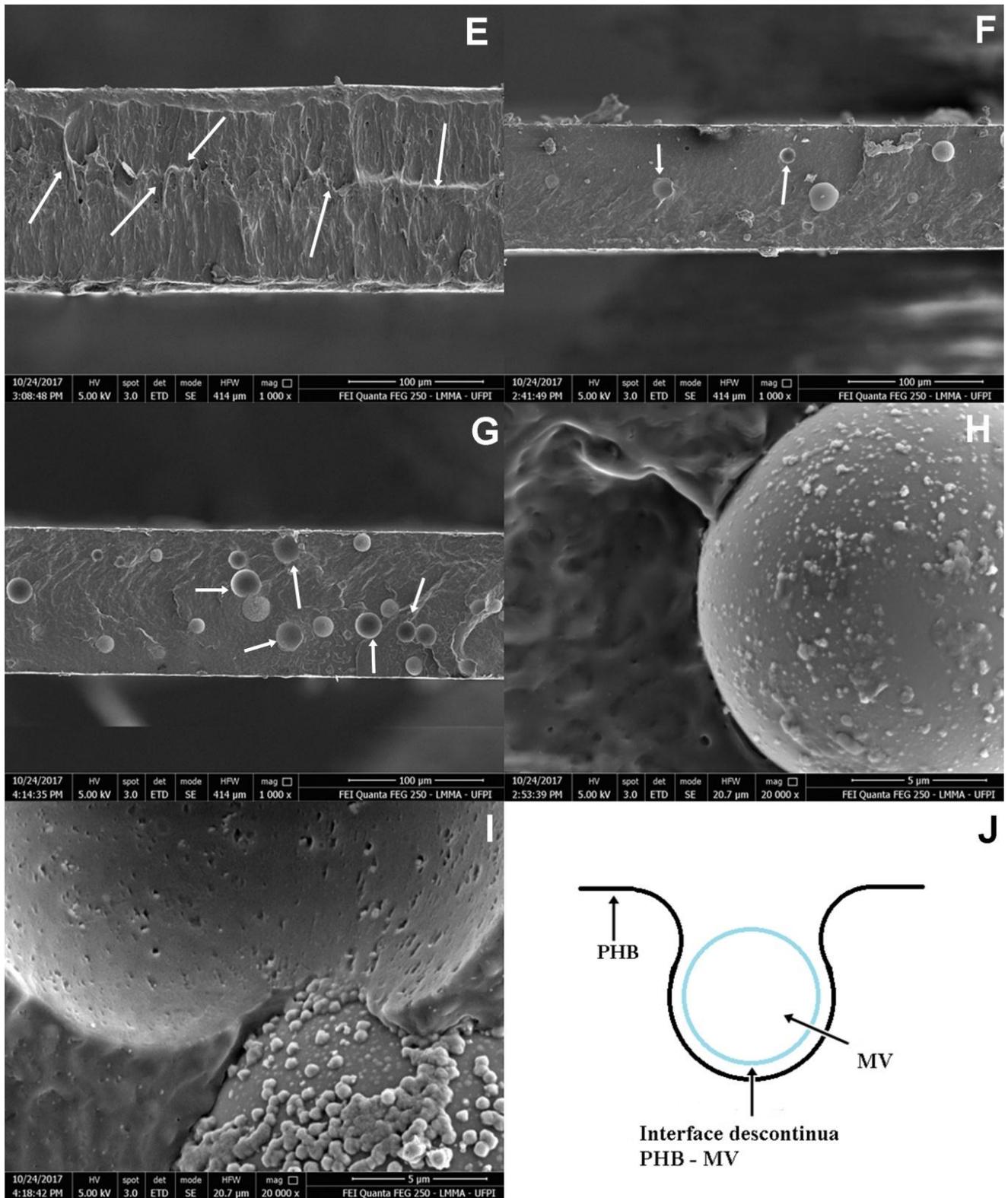
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. MICROSCOPIA ÓPTICA (MO) E ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As micrografias ópticas com aumento de 100x e eletrônica de varredura com aumento de 1000x ou 20000x das MV, do PHB puro e dos compósitos PHB/MV são ilustradas na Figura 5.

FIGURA 5 – Micrografias (A) eletrônica de varredura das MV; (B) ópticas do PHB puro e dos compósitos com (C) 1 % e (D) 3% de MV; eletrônicas de varredura da superfície de fratura com aumento de 1000x (E) do PHB puro e dos compósitos com (F) 1% (G) 3% de MV e com aumento de 20000x dos compósitos com (H) 1% e (I) 3% de MV; (J) Esquema da interface descontínua PHB-MV.





Na imagem de MEV das MV (Figuras 5.A) percebe-se a geometria e distribuição de tamanhos uniformes, bem como a ausência de MV quebradas ou

com defeitos. Na micrografia óptica do filme de PHB puro (Figura 5.B) observaram-se pontos mais densos onde provavelmente a fusão não foi completa (círculos vermelhos); zonas pretas devido à presença de impurezas (círculos azuis); e linhas paralelas e diferenças de relevo (círculos verdes) devido às marcas das placas de alumínio que foram utilizadas no processo de compressão. Nas imagens dos filmes dos compósitos (Figuras 5.C e 5.D) observou-se que mesmo sendo baixo o teor de MV (1 e 3 %) obteve-se distribuição uniforme da carga ao longo da matriz de PHB com a formação de alguns aglomerados (círculos vermelhos), sendo o compósito com 3 % de MV o que apresentou maior quantidade de aglomerados. Este resultado evidencia distribuição adequada e dispersão intermediária de MV na matriz de PHB, devido à utilização de uma extrusora monorosca.

Como era esperado, a micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura do PHB puro (Figura 5.E) apresentou apenas uma fase. Observaram-se padrões de escoamentos semelhantes a frentes de ondas (setas brancas), sugerindo que a fratura foi plástica. Por meio das micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura dos compósitos com 1 e 3 % de MV (Figuras 5.F e 5.G) percebeu-se que a maioria das MV permaneceram intactas depois dos processos de extrusão e de fratura. Observou-se também que a falta de escoamento indicou que o mecanismo de fratura foi modificado com a adição de MV para uma fratura mais frágil; e por último, que as MV que ficaram aderidas na superfície de fratura do outro fragmento do filme geraram cavidades circulares (setas brancas), indicando deficiência na adesão entre o PHB e as MV.

A adesão interfacial da matriz polimérica com a carga também foi estudada através das micrografias de MEV da superfície de fratura dos compósitos com aumento de 20000x e (Figuras 5.H e 5.I). Para ambos os compósitos a adesão interfacial matriz-carga não foi alcançada, uma vez que foram observados espaços entre as MV e a matriz, ou seja, não houve formação de ligações entre os grupos-OH do borossilicato das MV e os grupos do PHB, como consequência, durante o processo de quebra, a fratura propagou-se ao longo da interface descontínua PHB

– MV. A Figura 5.J ilustra um esquema da interface descontínua carga – matriz para cargas esféricas quando a adesão não é conseguida. Finalmente, outra evidência da baixa adesão entre os componentes dos sistemas é a ausência de resíduos da matriz na superfície de MV, como foi melhor observado nas micrografias com aumento de 20000x.

Resultados similares foram reportados para compósitos com MV e outras matrizes poliméricas. Malinowski et al., (2015) desenvolveram compósitos poliméricos de PLA e MV através de intercalação por fusão em extrusora dupla rosca com concentrações de 5, 10, 15, 20 e 25 % em peso de MV. Os autores perceberam por meio das imagens de MEV que os compósitos apresentaram boa distribuição e dispersão de MV ao longo da matriz de PLA. Da mesma forma, Dumbia et al., (2015), por meio de imagens de MEV da superfície de fratura de compósitos de poli(propileno) de alto impacto (HIPP) e diferentes tipos de MV processados via intercalação por fusão, os autores observaram boa distribuição e dispersão de MV na matriz polimérica e a falta de adesão entre os componentes, evidenciado pela falta de resíduos da matriz na superfície de MV.

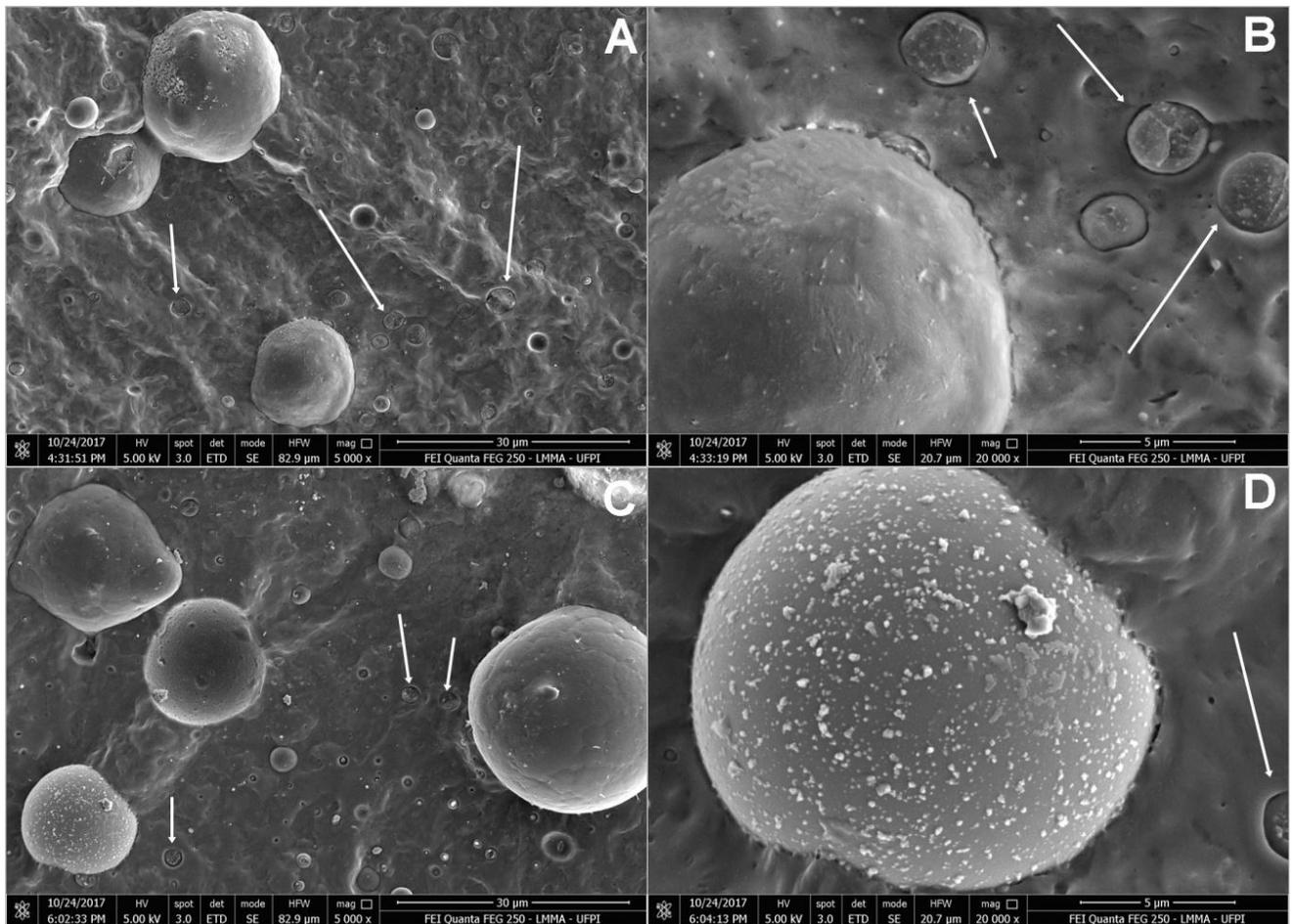
Li, Luo e Lin, (2013) desenvolveram compósitos de poli(butileno succinato) (PBS) com 5, 10, 15 e 20 % em peso de MV e por meio da análise morfológica observaram que os compósitos apresentaram dispersão e distribuição adequada da carga ao longo da matriz, a ausência de MV quebradas após o processo de extrusão, e a baixa adesão entre as MV e o PBS devido à ausência de MV fragmentadas na superfície de fratura.

Adicionalmente, Liang, (2014) desenvolveu compósitos de PP e dois tipos de MV (TK35 e TK70) nas concentrações 5, 10, 15 e 20 % em peso via extrusão. Por meio de imagens de MEV da superfície de fratura dos compósitos, o autor observou que a carga apresentou adequada distribuição e dispersão ao longo da matriz polimérica.

Na Figura 6 são apresentadas as micrografias com aumento de 5000x e 20000x para a superfície de fratura dos compósitos com a presença do

compatibilizante. Em todas as micrografias, observou-se que o PP-g-MA não atuou como compatibilizante entre o PHB e as MV, uma vez que formou uma nova fase na forma de pequenos discos com geometria irregular (setas brancas), indicando imiscibilidade com o PHB. Percebeu-se novamente, a falta de escoamentos, portanto, a adição do compatibilizante não alterou o mecanismo de fratura dos compósitos, que continuou sendo de modo de uma fratura frágil. Nas micrografias com aumento de 20000x, Figuras 6.B e 6.D, percebeu-se que os compósitos apresentaram a formação da interfase descontínua PHB – MV, indicativo da falta de adesão entre os componentes.

FIGURA 6 - Micrografias MEV com magnitude de 5000x da superfície de fratura dos compósitos com o compatibilizante PP-g-MA e com (A) 1 % e (C) 3 % de MV e com magnitude de 20000x dos compósitos com o compatibilizante PP-g-MA e (B) 1 % e (D) 3 % de MV.



Comportamento similar foi reportado por Pachekoski, Agnelli e Belem, (2009) ao desenvolverem blendas de PHB (90, 75 e 50 % em peso) e PP via extrusão. Os autores observaram por meio de micrografias MEV a formação de duas fases, indicando que os polímeros foram imiscíveis. A fase do PP apresentou formas circulares ocas ao longo da matriz de PHB, devido à extração do PP com tolueno.

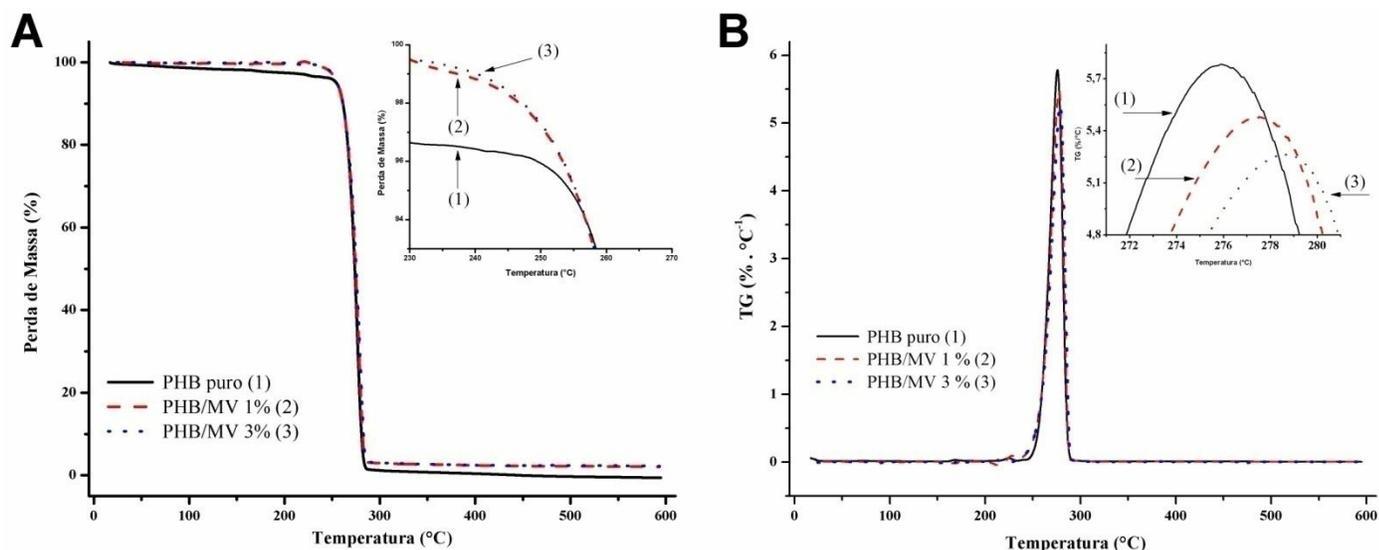
Na literatura são encontrados trabalhos onde os autores utilizaram compatibilizantes ou modificadores da superfície nas microesferas de vidro visando melhorar a adesão com as matrizes poliméricas. Patankar e Kranov, (2010) desenvolveram compósitos de poli(etileno) de alta densidade (PEAD), o compatibilizante poli(etileno) graftizado com anidrido maleico (PE-g-MA) e MV como carga nas concentrações de 10, 20 e 30 % em peso, por meio do processo de intercalação por fusão. Os autores observaram nas imagens de MEV da superfície de fratura que no compósito com 10 % as MV apresentaram-se bem distribuídas e dispersas ao longo da matriz polimérica. Adicionalmente, observaram a ausência de MV destruídas na superfície de fratura e associaram à falta de adesão entre a carga e a matriz.

Similarmente, Herrera-Ramírez, Cano e Guzman De Villoria, (2017) desenvolveram compósitos de resina acrílica de poliuretano e microesferas de vidro sem tratamento e revestidas com nanofibras de carbono. Os autores observaram por meio de imagens de MEV da superfície de fratura que os compósitos apresentaram distribuição e dispersão intermediária da carga ao longo da matriz, com formação de poucos aglomerados. Adicionalmente, perceberam a presença de cavidades circulares que foram geradas pelas MV.

5.2. TERMOGRAVIMETRIA (TG)

O efeito de MV nas propriedades térmicas do PHB foi investigado por meio de medidas termogravimétricas, cujas curvas TG e DTG estão apresentadas na Figura 7.A e 7.B, respectivamente, e os principais parâmetros térmicos obtidos estão resumidos na Tabela 4.

FIGURA 7 – Curvas (a) TG e (b) DTG do PHB puro e dos compósitos com MV.



Não foram observadas mudanças significativas nas propriedades térmicas do PHB com a adição de MV. O processo de degradação do filme PHB puro foi iniciado em aproximadamente 266 °C, já para os filmes dos compósitos os valores obtidos apresentaram mínimas variações que podem ser atribuídos a erros experimentais. Similarmente, os compósitos não apresentaram mudanças significativas na temperatura de pico (T_p). Adicionalmente, os três sistemas apresentaram valores de temperatura final de decomposição (T_{endset}) iguais em 282 °C; e a adição da carga na matriz polimérica não alterou o perfil de decomposição do polímero, o PHB continua decompondo em apenas uma única etapa.

TABELA 4 – Parâmetros de estabilidade térmica do PHB puro e dos compósitos com MV.

Compósito	$T_{onset}(^{\circ}C)$	$T_{endset}(^{\circ}C)$	$T_p(^{\circ}C)$
PHB puro	266	282	275,86
PHB/MV 1 %	265	282	277,60
PHB/MV 3 %	263	282	278,72

T_{onset} – temperatura inicial de degradação; T_{endset} – temperatura final de decomposição; T_p – temperatura de pico

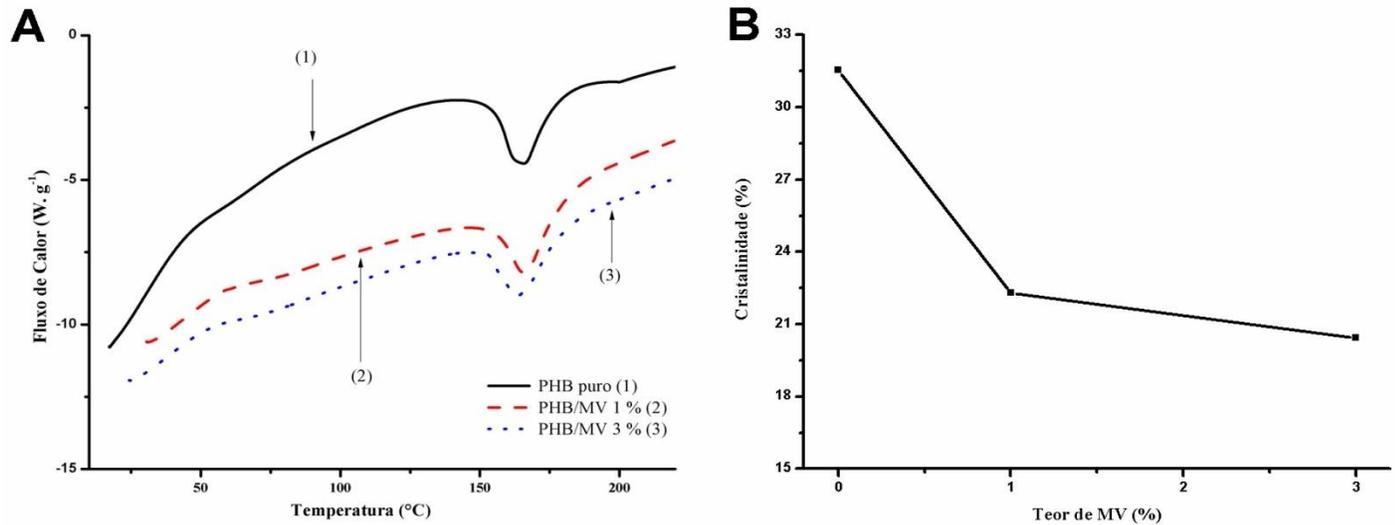
Este comportamento já era esperado, uma vez que na literatura é reportado em vários trabalhos que a adição de MV nas matrizes poliméricas não modifica significativamente suas propriedades térmicas. Herrera-Ramírez, Cano e Villoria (2017) reportaram que a T_{onset} da resina acrílica de poliuretano não foi afetada significativamente com a adição de microesferas de vidro revestidas com nanofibras de carbono em concentrações de 2, 5 e 10 % em peso. A T_{onset} do diminuiu de 357 °C da resina pura para 355 °C do compósito com 10 % da carga. Adicionalmente, os autores observaram que com o aumento do teor da carga de carbono aumentava a difusividade térmica dos sistemas, fenômeno atribuído à capacidade de difundir energia térmica do gás no interior de microesferas de vidro e de nanofibras de carbono.

Por outro lado, Li, Luo e Lin (2013) quando estudaram o efeito que tinham as MV nas propriedades térmicas do polímero biodegradável poli(butileno succinato) (PSB), perceberam um aumento na T_{onset} de 367 °C do polímero puro para 376,62 °C do compósito com 20 % de MV, concluindo que com a incorporação de MV na matriz de PBS a estabilidade térmica dos sistemas aumentou. Além disso, os autores perceberam que as MV não alteraram o perfil de decomposição do polímero que continuou sendo em apenas uma única etapa, tal comportamento foi observado no presente estudo.

5.3. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

O efeito das MV no comportamento da temperatura de fusão - T_m e do grau de cristalinidade - X_c do PHB puro foi estudado por meio da calorimetria exploratória diferencial, na Figura 8.A e 8.B, estão representadas as curvas de DSC e X_c , respectivamente, do PHB e dos compósitos com MV e os parâmetros obtidos a partir delas estão resumidos na Tabela 5.

FIGURA 8 – (a) Curvas DSC e (b) grau de cristalinidade do PHB puro e dos compósitos com MV.



Observou-se que as MV não promoveram efeito significativo sobre a temperatura de fusão do filme de PHB. Para o filme de PHB puro a T_m foi registrada em 155,16 °C, com a adição de 1 % de MV a T_m diminuiu 1,44 % e com a adição de 3 % de MV houve um aumento de 0,48 %. Já para os valores da cristalinidade (X_c) observou-se diminuição de 9,25 e 11,11 % para os filmes dos compósitos com 1 e 3 % de MV, respectivamente. Esse resultado pode ser atribuído à presença de MV, que apesar de ser um agente nucleante restringem a mobilidade das cadeias poliméricas e desaceleram a cristalização, devido à formação de aglomerados, como foi observada na análise morfológica, afetando negativamente os processos de formação e crescimento dos cristalitos, uma vez que diminui a interface entre as cadeias do polímero e as MV.

Malinowski et al., (2015) desenvolveram compósitos de PLA e MV via intercalação por fusão em extrusora duplarrosca com composições de 5, 10, 15, 20 e 25 % de MV. Por meio das curvas DSC, os autores observaram que as MV não afetaram a temperatura de fusão do PLA, mantendo-se na faixa entre 154,0 – 154,4 °C no primeiro aquecimento e na faixa entre 153,6 – 153,9 °C no segundo aquecimento. Esse resultado foi atribuído ao processo lento de nucleação, tendo como consequência à formação de poucos cristalitos.

Similarmente, Li, Luo e Lin (2013) observaram que a temperatura de fusão e o grau de cristalinidade do PBS não apresentaram variações significativas com a adição de MV. Os autores atribuíram esses comportamentos à formação de aglomerados, que resulta na diminuição da capacidade das cargas inorgânicas de agir como agente nucleante; ao aumento na viscosidade devido à adição de MV, afetando negativamente o processo de crescimento dos cristalitos; e ao efeito de barreira de MV, que restringe a mobilidade das cadeias do polímero impedindo o crescimento dos cristalitos.

Os sistemas desenvolvidos por Arencón et al., (2004) apresentaram comportamentos similares. Os autores desenvolveram compósitos com diferentes matrizes poliméricas tais como: PP, blenda PP/PP-g-MA, o copolímero PP/co-PE e a blenda PP/PP-g-MA/co-PE; e microesferas de vidro tratadas com xilano e sem tratamento. Os autores avaliaram a microestrutura e as propriedades termomecânicas e observaram que a adição de ambas as cargas não afetou significativamente a temperatura de fusão ou os graus de cristalinidade das matrizes poliméricas. Os comportamentos observados foram atribuídos ao aumento na velocidade de cristalização, que tem como consequência baixo crescimento dos cristalitos

TABELA 5 – Temperatura de fusão, entalpia de fusão e grau de cristalinidade do PHB puro e dos compósitos com MV.

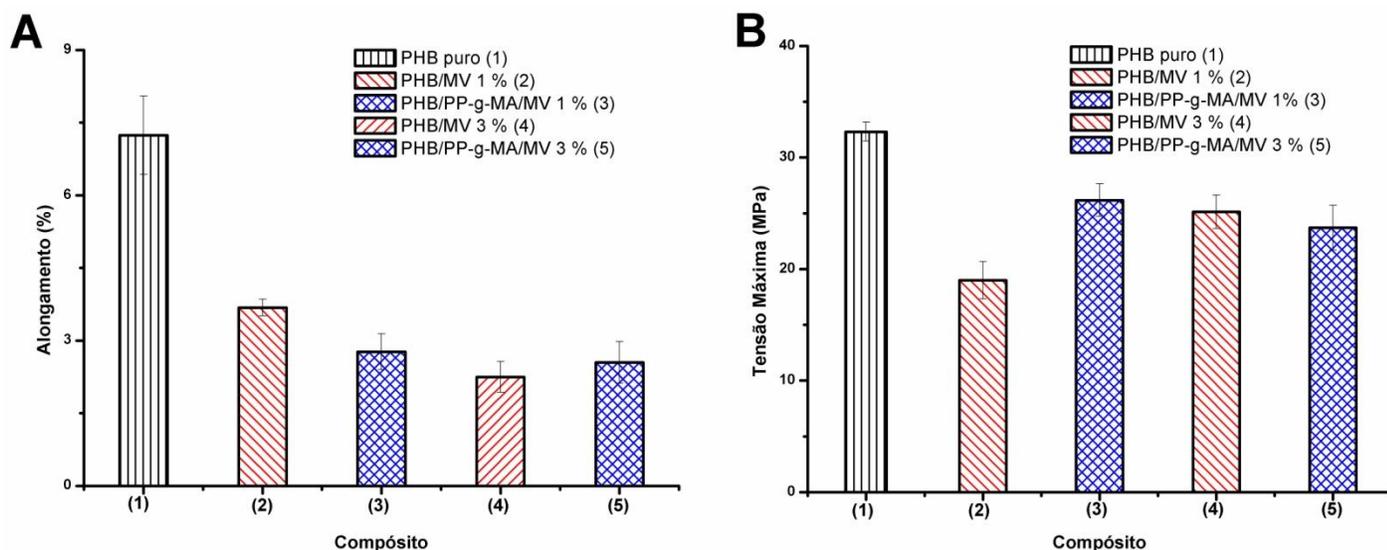
Compósito	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PHB puro	155,16	46,06	31,55
PHB/MV 1 %	152,96	32,23	22,30
PHB/MV 3 %	156,43	28,95	20,44

5.4. ENSAIO DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

O efeito de MV e do compatibilizante nas propriedades mecânicas do PHB foi investigado por meio do ensaio de resistência à tração e os principais

parâmetros obtidos do gráfico de Tensão-Deformação estão representados na Figura 9: Alongamento (ϵ) Figura 9.A; Tensão máxima (σ_m) Figura 9.B e resumidos na Tabela 6.

FIGURA 9– Propriedades mecânicas do PHB puro e dos compósitos com MV e com o compatibilizante PP-g-MA.



Observou-se que a adição de MV não resultou em aumento das propriedades mecânicas do filme de PHB puro, comportamento que era esperado, assim que o PHB é um material que apresenta natureza frágil e a MV é um tipo de carga rígida, que atua como um concentrador de tensão.

O alongamento para o filme de PHB puro foi de $7,24 \pm 0,81$ %, valor que foi diminuído, quase apresentando uma queda exponencial, com a adição das MV e do compatibilizante. Para os compósitos sem o compatibilizante (PHB/MV), observou-se que os valores de alongamento diminuíram com o aumento do teor da carga, sendo 49 e 69 % menor para os compósitos com 1 e 3 % de MV, respectivamente, do que para o PHB puro. Além disso, os valores de alongamento para ambos os compósitos com o compatibilizante (PHB/PP-g-MA/MV) não apresentaram diferenças significativas entre si.

Esses resultados são previsíveis e podem ser atribuídos à interface descontínua carga-matriz que os compósitos sem ou com o compatibilizante apresentaram, como foi observado na análise morfológica, devido à adesão ineficaz entre o PHB e as MV. Como é ilustrado na Figura 10.A, a interface entre matrizes poliméricas e cargas esféricas é perpendicular à direção da tensão de tração, portanto, quando o material é tracionado são produzidos deslocamentos e as MV atuam como um ponto de falha e não como um reforço. O PHB já é um material com baixa capacidade de alongamento, ao adicionar as MV os compósitos são ainda mais frágeis.

A resistência à tração para o filme de PHB puro foi de $32,31 \pm 0,86$ MPa, valor que foi diminuído com a adição das MV e do compatibilizante. Os valores de resistência à tração dos filmes dos compósitos com 1 ou 3 % das MV apresentaram diferença significativa entre si e foram 41,19 e 22,22 % menores, respectivamente, em comparação com o PHB. Adicionalmente, os compósitos com o PP-g-MA e 1 ou 3 % de MV apresentaram diferenças entre si e foram 19,09 e 66,59 % menores, respectivamente, do que para o filme de PHB.

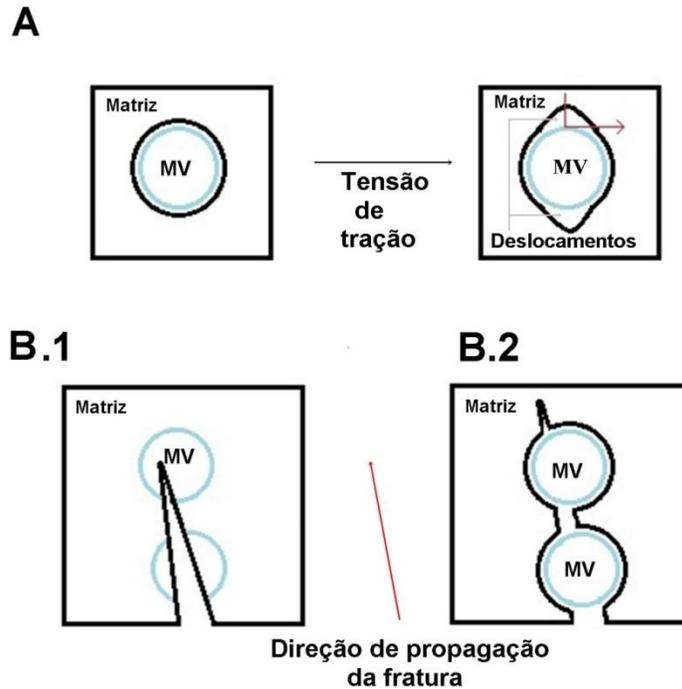
Esse comportamento pode ser atribuído a vários fatores tais como: i) Por serem concentradores de tensão, quando submetidas a esforços de tração, as MV restringem e diminuem a mobilidade das cadeias do polímero produzindo um material mais frágil em comparação com o polímero puro ii) como foi encontrado através da análise por DSC, a cristalinidade do PHB foi reduzida com a adição de MV, tendo como consequência uma diminuição na resistência à tração dos filmes dos compósitos em comparação com o filme de PHB puro; A adesão interfacial ineficaz entre as MV e o PHB e a formação de aglomerados da carga, como foi observado na análise morfológica, reduzindo também a resistência a tração dos compósitos; e iii) por meio da análise morfológica, encontrou-se a formação de alguns aglomerados e a adesão entre a matriz e a carga não foi alcançada, comprometendo as propriedades mecânicas dos filmes, uma vez que a tensão não é transferida e propagada pela carga, mas pela interface descontínua PHB-MV.

TABELA 6 – Parâmetros de Tensão máxima – σ e Alongamento – ϵ do PHB puro e dos compósitos com MV e com o compatibilizante.

Compósito	σ(MPa)	ϵ(%)
PHB puro	32,31 \pm 0,86	7,24 \pm 0,81
PHB/MV 1 %	19,01 \pm 0,86	3,68 \pm 0,81
PHB/MV 3 %	25,13 \pm 1,52	2,25 \pm 0,32
PHB/PP-g-MA/ MV 1 %	26,17 \pm 1,46	2,77 \pm 0,37
PHB/PP-g-MA/MV 3 %	23,72 \pm 2,01	2,55 \pm 0,43

A compatibilidade entre os componentes tem grande influência nas propriedades mecânicas de compósitos poliméricos, e no caso de cargas esféricas, a interface carga-matriz é perpendicular à direção da tensão como pode á ilustrado na Figura 10.A. Portanto, quando a adesão não é alcançada, o esforço é transferido pela interface descontinua matriz-carga, promovendo deslocamentos e deformando a matriz sem afetar as MV, como é ilustrado na Figura 10.B. 2, comprometendo assim o desempenho mecânico do material. No entanto, quando o material é tracionado e se tem adesão interfacial adequada, o esforço é transferido entre a matriz e a carga, a fratura é produzida e propagada nas duas fases, como é ilustrado na Figura 10.B.1, aumentando a resistência e melhorando o desempenho mecânico do material (LIANG, 2013; ZHANG et al., 2016; Fu et al., 2008).

FIGURA 10– Esquema de transferência de tensão em compósitos com cargas esféricas que apresentam baixa adesão (A); Mecanismos de fratura de compósitos com cargas esféricas dependendo do estado de adesão (B). Imagem adaptada de (LIANG, 2013; ZHANG et al., 2016; Fu et al., 2008).



Na literatura são encontrados resultados similares para compósitos com MV. Dombia et al., (2015) desenvolveram compósitos poliméricos de polipropileno de alto impacto (PPAI) e MV *iMk30* em concentrações de 11 e 22,4 % em peso, processados via intercalação por fusão. Os autores observaram que com o aumento do teor da carga de 0 % para 22,4 % a resistência à tração e o alongamento dos compósitos diminuíram. Os autores atribuíram o comportamento da resistência a tração à tensão gerada pelas MV na matriz polimérica que se encontrava nas imediações e à formação de aglomerados. Além disso, a diminuição do valor de alongamento foi atribuída ao deslocamento que é produzido na interface entre as cargas esféricas e a matriz polimérica quando a adesão não é adequada.

Similarmente, Li, Luo e Lin, (2013) observaram que a resistência à tração de compósitos de poli(butileno succinato) (PBS) com MV diminuiu com o aumento do teor de MV, desde 30,21 MPa para o polímero puro, até 18,13 MPa para o

compósito com 20 % de MV. O resultado foi atribuído à formação de aglomerados e à diminuição da cristalinidade ocasionada pela adição de MV.

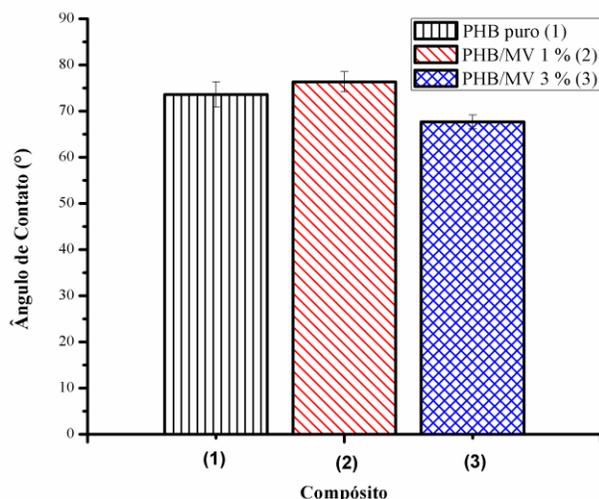
Agrawal e Satapathy (2017), ao estudarem a resistência à tração de compósitos de PP, nitreto de alumínio e microesferas de vidro, encontraram que com o aumento do teor das cargas híbridas a resistência à tração dos sistemas diminuiu. Este comportamento pode ser atribuído à baixa afinidade química entre os componentes, formando uma ligação fraca entre a matriz e a carga, que não é adequada para a transferência do esforço.

Por outro lado, Patankar, Das e Kranov, (2009) perceberam que a resistência a tração de compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD), 10, 20 e 30 % de MV e 1 % de polietileno graftizado com anidrido maléico (PE-g-MA) apresentaram maiores valores em comparação com o polietileno puro e os compósitos sem o compatibilizante. O comportamento foi atribuído à melhoria da compatibilidade e da adesão entre os componentes dos compósitos devido à presença do PE-g-MA.

5.5. ÂNGULO DE CONTATO

O efeito de MV sobre a molhabilidade do PHB foi estudado por meio do ensaio do ângulo de contato estático. Os valores do ângulo de contato para o PHB puro e os compósitos com 1 e 3 % de MV estão representados na Figura 11 e resumidos na Tabela 7 .

FIGURA 11 – Ângulo de contato estático do PHB puro e dos compósitos com 1 e 3 % de MV



O ângulo de contato para o filme de PHB puro foi de $73,59 \pm 2,73$ °. Os valores de ângulo de contato para os filmes dos compósitos apresentaram variações discretas, portanto, pode ser inferido que as MV não apresentaram efeito significativo sobre o ângulo de contato do PHB. Esse foi um resultado esperado, já que como foi observado por meio das micrografias ópticas e eletrônicas de varredura, as MV estão dispostas no interior dos filmes e a superfície dos três sistemas estava composta apenas pelo PHB. Sendo assim, a gota de água apenas interagiu com a matriz polimérica de PHB, como é ilustrado nas Figuras 12.A e 12.B, como consequência não foram observadas mudanças nos valores de ângulo de contato para os compósitos. Caso contrário, se os filmes tivessem sido submetidos a algum tratamento superficial como, por exemplo, via plasma, ou as MV tivessem estado dispostas na superfície dos filmes, como é ilustrado na Figura 12.C e 12.D.

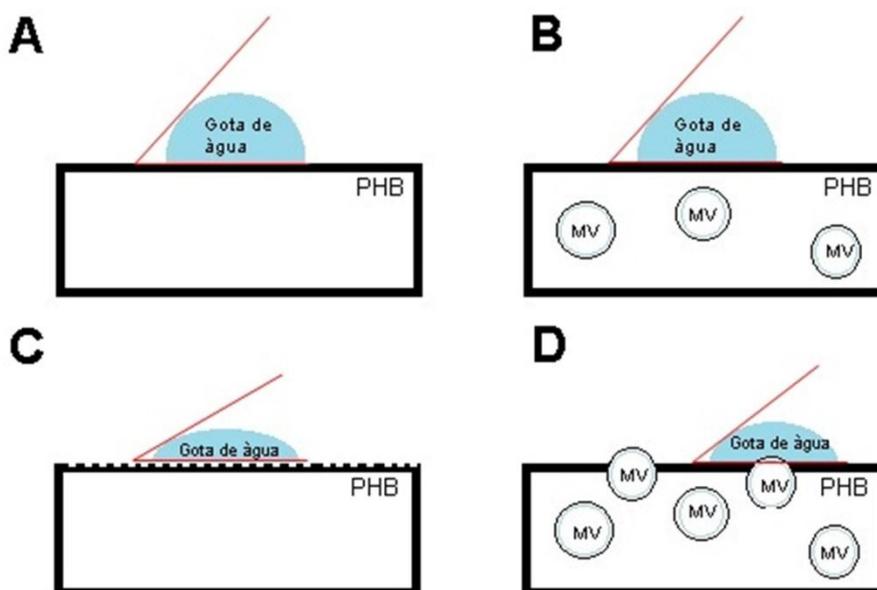
As variações discretas do valor de ângulo de contato para os compósitos podem ser enquadradas dentro de erros experimentais e atribuídas a defeitos superficiais, já que como foi observado por meio das micrografias ópticas e eletrônicas de varredura, as superfícies dos filmes apresentaram alguns defeitos

como linhas paralelas e vazios devido às placas de alumínio usadas no processo de compressão.

TABELA 7 – Ângulos de contato do PHB puro e dos compósitos com 1 e 3 % de MV.

Compósito	Ângulo de Contato (°)
PHB puro	73,59 ± 2,73
PHB/MV 1 %	76,31 ± 2,19
PHB/MV 3 %	67,65 ± 1,48

FIGURA 12 - Esquema do ângulo de contato para o filme de PHB puro (A), para o filme dos compósitos (B), para o filme de PHB puro, (C) para o filme com modificação superficial e (D) para o filme do compósito se as MV estivessem dispostas na superfície.



Valores similares de ângulo de contato para o PHB foram reportados em vários trabalhos. Wang, Wu e Chen, (2003) quando estudaram a molhabilidade de filmes de PHB obtidos via *casting* e pré-tratados com ácido hialurônico e Lipolase 100. Os autores encontraram que o ângulo de contato do filme de PHB puro foi de

aproximadamente 65° e com ambos os tratamentos o valor diminuiu, indicando que a hidrofiliabilidade do PHB aumentou.

Shishatskaya, Khlusov e Volova, (2006) desenvolveram compósitos de PHB e hidroxiapatita via moldagem ao frio e observaram que o ângulo de contato para o PHB puro foi de 72 °, valor que diminuiu com a adição da carga, concluindo que a hidrofiliabilidade dos compósitos aumentou. Esse resultado foi atribuído às interações químicas entre os grupos da carga e as moléculas da água; e a estrutura granulada dos compósitos devido à formação de poros e vazios.

Zhijiang e Zhihong, (2007) estudaram copolímeros graftizados de PHB e de polietileno glicol (PEG) com porcentagens de graftizado de 5, 12 e 22% e observaram que o ângulo de contato para o PHB puro foi de aproximadamente 65 °, valor que diminuiu para os copolímeros graftizados com o aumento do teor do PEG.

5.6. ENSAIO DE BIODEGRADAÇÃO – TESTE DE *STURM*

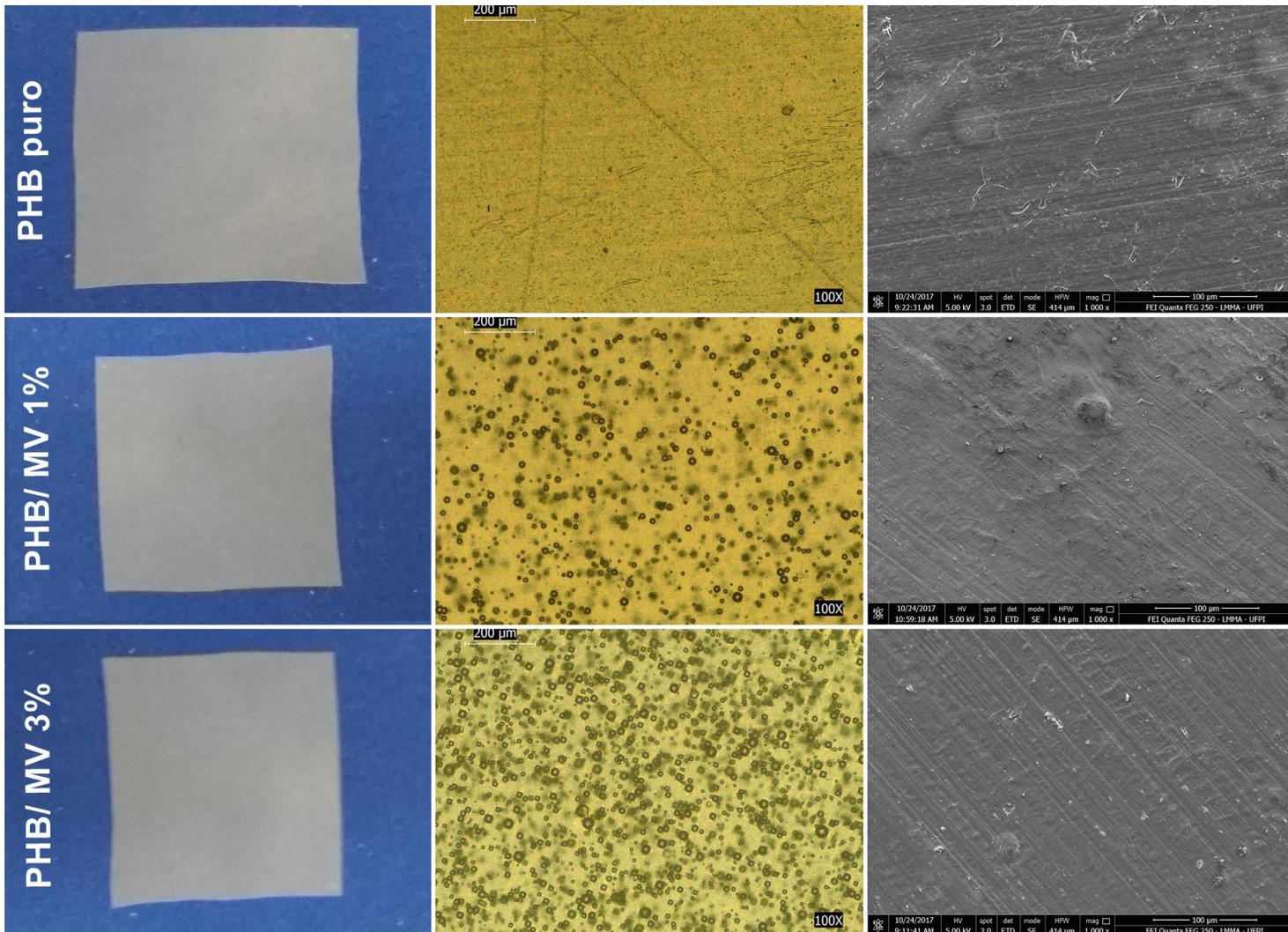
5.6.1 Inspeção Visual, Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A mudança de superfície e morfologia dos filmes de PHB puro e dos compósitos (PHB/MV) ao longo do teste de biodegradação foram registradas por meio de fotografias, micrografias óticas (MO) e micrografias eletrônicas de varredura (MEV).

Para fins de comparação, na Figura 13 são apresentadas as imagens dos sistemas antes da exposição à biodegradação. Como foi descrito na seção 5.1, por meio das micrografias óticas e de varredura observou-se que a superfície dos filmes são lisas e que os três sistemas são translúcidos. Adicionalmente, por meio das imagens obtidas por MEV percebeu-se que as MV de vidro estão dispostas no interior dos filmes, assim como a formação de linhas paralelas e pequenas

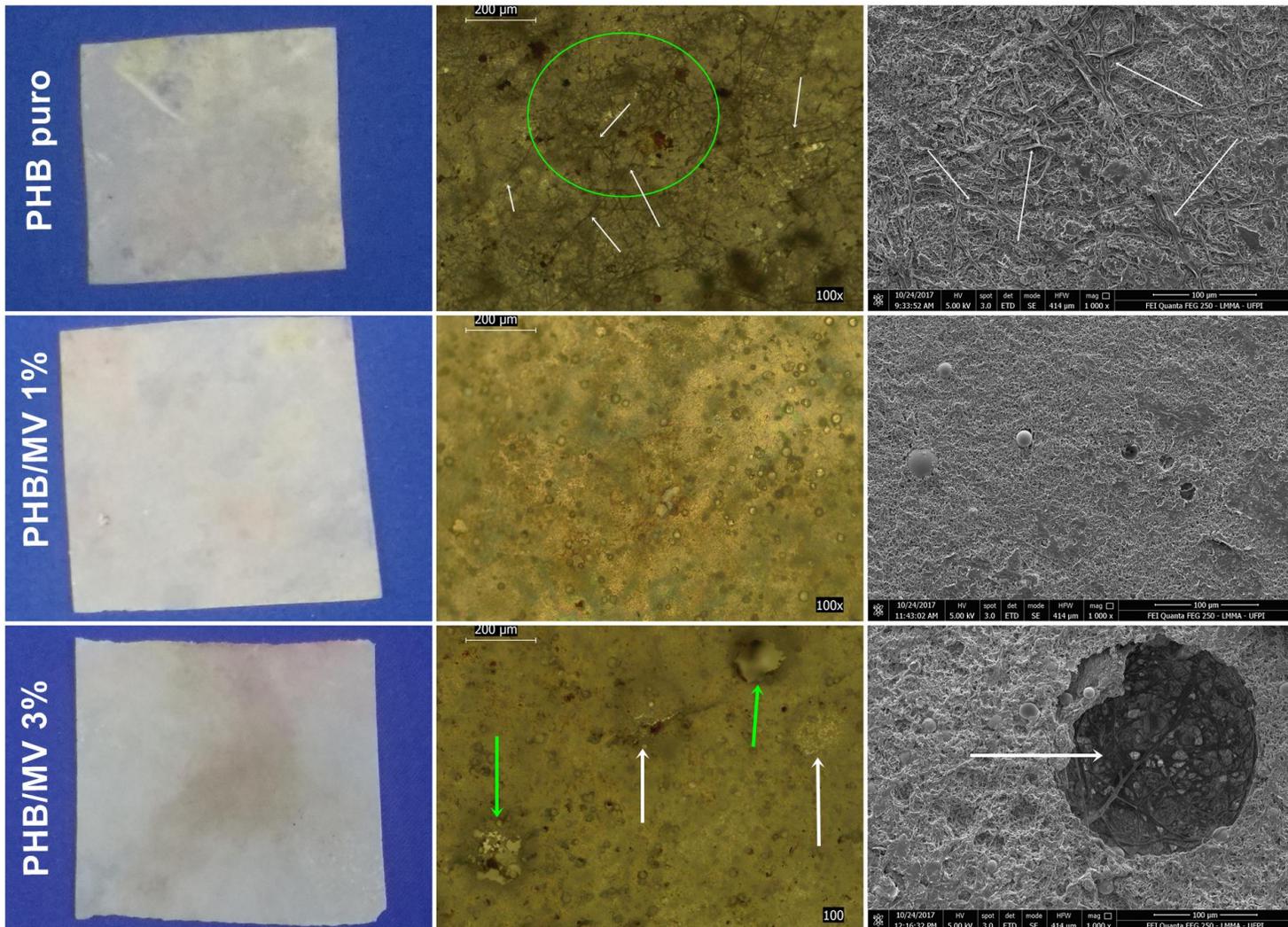
cavidades, devido à superfície das placas utilizadas durante o processo de prensagem.

FIGURA 13 – Fotografias, micrografias óticas com aumento de 100x e micrografias MEV com aumento de 1000x do PHB puro e dos compósitos com MV antes do teste de biodegradação.



Na Figura 14 são apresentadas as fotografias, micrografias óticas e MEV dos filmes de PHB puro e dos compósitos (PHB/MV) após serem submetidos a 15 dias de biodegradação.

FIGURA 14 – Fotografias, micrografias óticas e micrografias MEV do PHB puro e dos compósitos com MV após 15 dias (primeira retirada) do teste de biodegradação



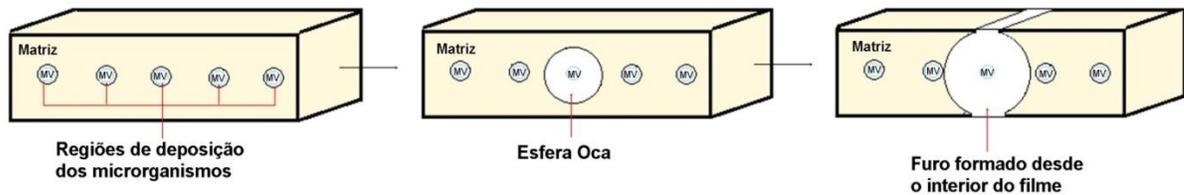
A partir das fotografias obtidas pode-se verificar que os filmes expostos ao teste de biodegradação foram modificados, quanto à perda da translucidez e o surgimento de manchas ao longo da superfície todos os sistemas. Já nas micrografias óticas e MEV as mudanças são mais perceptíveis, na micrografia ótica do PHB puro, nota-se que o processo degradativo é predominantemente na superfície do filme com a presença de hifas (setas brancas) formando redes de micélios (círculos verdes) e algumas zonas onde o material ainda apresenta translucidez. No entanto, para os compósitos percebeu-se que o processo degradativo ocorreu no interior do filme, uma vez que por meio da micrografia

óptica do filme do compósito com 3 % de MV foi observado que o processo degradativo do material ocorre desde o interior formando esferas ocas (setas brancas) que se expandem até chegarem à superfície e formarem furos ou cavidades (setas verdes).

Nas micrografias por MEV o estado de degradação dos filmes é mais evidente, as superfícies dos materiais apresentando-se ásperas com a presença de fissuras e vazios. No entanto, percebe-se a diferença no processo degradativo, na superfície do filme de PHB puro nota-se a formação de rede compacta micélios (setas brancas) evidenciando a colonização e o ataque de microorganismos. Já nas micrografias por MEV dos compósitos, percebeu-se que apesar da superfície estar erodida e apresentar cavidades, o processo degradativo ocorre predominantemente no interior dos filmes, uma vez que a rede micélios encontra-se no interior dos filmes, dentro das cavidades (seta branca) como é observado na micrografia do filme do compósito com 3 % de MV.

A diferença entre os processos degradativos do filme de PHB e dos compósitos pode ser atribuída à interface descontínua que apresentaram os compósitos devido à fraca adesão entre seus componentes, como foi observado na análise morfológica. O espaço vazio entre as MV e o PHB disponibilizou regiões para a deposição e o ataque dos microrganismos, como é ilustrado na Figura 15, conseqüentemente, o polímero é degradado formando esferas ocas (como foi observado na micrografia óptica do compósito com 3% de MV) que vão sendo desenvolvidas até formar o vazio. Portanto, pode-se supor que o ataque microbiano aos filmes dos compósitos ocorre na superfície externa e mais agressivamente no interior dos mesmos. Segundo Emadian, Onay e Demirel, (2017) e Gunning et al., (2013) um dos parâmetros que afeta a degradação é a área superficial, já que o primeiro estágio do processo envolve o ataque à superfície do polímero.

FIGURA 15 - Esquema do processo degradativo para os filmes dos compósitos.

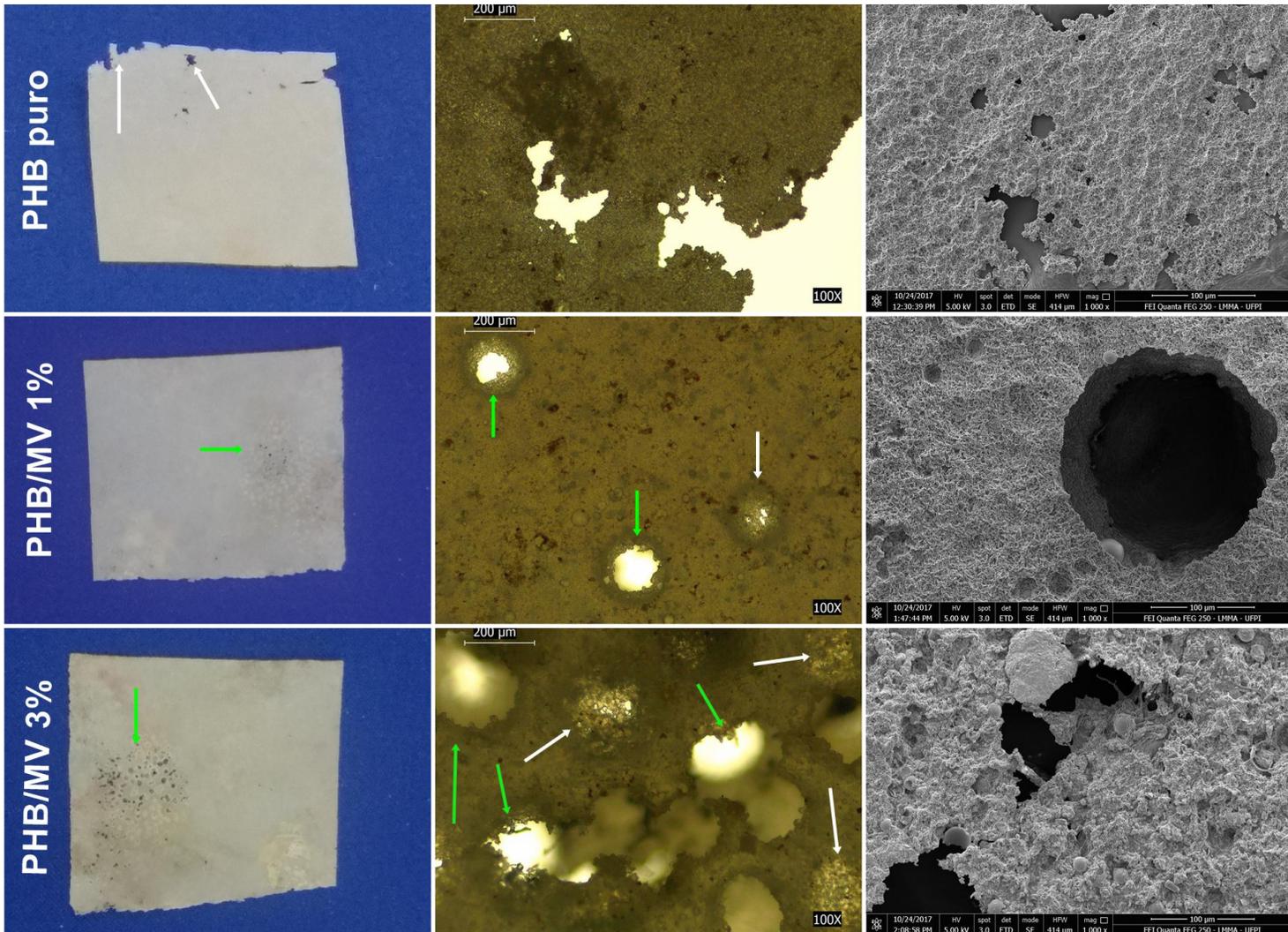


Segundo Lucas et al., (2008) a biodeterioração é um dos passos da biodegradação onde acontece a degradação superficial do polímero, que modifica as propriedades mecânicas, físicas e químicas do material, sendo principalmente o resultado do crescimento de microorganismo na superfície e/ou no interior do material. Segundo Gu, (2003) os microorganismos atuam por meios mecânicos, químicos e/ou enzimáticos. Os microorganismos envolvidos na biodeterioração são diversos e pertence aos grupos das bactérias, protozoários, algas, fungos e eles têm a capacidade de formar consórcios com uma organização estruturada conhecida como biofilme.

Masood et al., (2018) desenvolveram filmes de nanocompósitos com PHB e sepiolita via *casting* que posteriormente foram submetidos a radiação Gama e avaliados quanto a biodegradação por meio de compostagem. Nas micrografias de MEV após o processo de degradação os autores observaram que os filmes de PHB puro e nanocompósitos irradiados apresentaram superfícies altamente porosas devido à fragmentação das cadeias do PHB pelos microorganismos. Adicionalmente, as superfícies dos nanocompósitos apresentaram a formação de biofilme, aglomerados e células bacterianas, resultados que confirmaram a degradação dos materiais. Segundo os autores, a formação de biofilmes na superfície de polímeros ocorre devido à utilização de fontes de carbono que estão presentes no material, como o polímero, aditivos contaminantes, etc.

Na Figura 16 são apresentadas as fotografias, micrografias ópticas e micrografias MEV dos filmes de PHB puro e dos compósitos (PHB/MV) após serem submetidos a 29 dias de biodegradação.

FIGURA 16 – Fotografias, micrografias óticas e micrografias MEV do PHB puro e dos compósitos com MV após 29 dias (segunda retirada) do teste de biodegradação.



A partir de todas as imagens obtidas para os três sistemas após a segunda retirada percebe-se o avanço do processo degradativo. Nas fotografias além de apresentarem manchas, os filmes continuam furos e vazios que são visíveis à olho nu. É percebida novamente a diferença nos mecanismos de degradação, assim

que para o filme de PHB puro a degradação gerou furos com formas irregulares (setas brancas), e para os filmes dos compósitos a degradação gerou cavidades circulares (setas verdes). A partir das micrografias ópticas nota-se o avanço da degradação para todos os sistemas e a diferença entre os processos degradativos do PHB puro e dos compósitos. Nas micrografias dos filmes dos compósitos observa-se como o material é degradado formando esferas ocas no interior (setas brancas) até a geração de vazios (setas verdes). Nas micrografias por MEV corrobora-se com mais detalhe o avanço da degradação dos três sistemas já que se apresentam mais erodidos e com diminuição da espessura. Na micrografia do filme de PHB puro nota-se a mudança na espessura do filme e as perdas do material gerando vazios e furos com formas irregulares, nas micrografias dos filmes dos compósitos, também se observa a mudança nas espessuras e a morfologia circular dos furos.

Segundo Lucas et al., (2008) após o processo de biodeterioração seguem os processos de biofragmentação e assimilação. Como os polímeros são moléculas com alto peso molecular, são impedidos de passar pelas paredes ou membranas citoplasmáticas dos microorganismos, por isso a biofragmentação é necessária. No processo de biofragmentação ocorre a cisão das cadeias poliméricas por meio de diferentes mecanismos como a hidrólise enzimática, oxidação enzimática e a oxidação via radicais. Adicionalmente, no processo de assimilação as cadeias do polímero são reintegradas às células dos microorganismos, provendo fontes de energia que permitirão o crescimento e reprodução das mesmas. Segundo Krzan et al., (2006) a assimilação é geralmente estimada por métodos respirométricos avançados, como é o caso do método de *Sturm*, teste escolhido neste trabalho.

Wei; Liang e Mcdonald, (2015) estudaram, por meio de micrografias ópticas e MEV, o comportamento da biodegradação de compósitos de PHB e resíduo de casca de batata fermentada preparados via intercalação por fusão. Os autores observaram que a adição da carga modificou a velocidade de degradação e os resultados foram atribuídos à vários fatores: a casca de batata era degradada

antes do que o polímero, deixando maior superfície de PHB livre para o ataque microbiano e conseqüentemente, aumentando assim a área superficial; a adição da carga e a cristalinidade dos compósitos diminuíram favorecendo assim o processo degradativo.

5.6.2 Produção de CO₂ pelo teste de *Sturm*

Para estudar o comportamento da biodegradabilidade em condições aeróbicas do PHB puro e dos compósitos com MV foi aplicado o teste de *Sturm*. A Tabela 8 apresenta os valores da massa de CO₂ produzidas durante o teste de biodegradabilidade pelo PHB puro e dos compósitos com 1 e 3 % de MV, já considerando excluída a massa de CO₂ liberada pelo *húmus* utilizado como meio de cultura (branco).

TABELA 8 – Produção de CO₂ durante o ensaio de biodegradação – Teste de *Sturm* para o PHB puro e os compósitos com MV.

Dia	Produção de CO ₂ (g)			Dia	Produção de CO ₂		
	PHB puro	PHB/MV 1%	PHB/MV 3%		PHB puro	PHB/MV 1%	PHB/MV 3%
1	0,1130	0,1064	0,1020	15	0,3946	0,4034	0,3638
2	0,1152	0,1196	0,1402	17	0,4504	0,4460	0,4548
3	0,1969	0,1870	0,2046	19	0,5090	0,4782	0,4914
4	0,3579	0,3491	0,3888	22	0,5662	0,5266	0,5575
5	0,3154	0,2890	0,3550	24	0,4386	0,3814	0,4245
8	0,4342	0,3242	0,4210	26	0,4592	0,4108	0,4988
10	0,4196	0,3976	0,4152	29	0,6029	0,6117	0,6249
12	0,3888	0,3403	0,3579				

Percebeu-se que as MV de vidro não tiveram efeito significativo no comportamento da biodegradabilidade do PHB, uma vez que os valores de produção de CO₂ para os três sistemas são similares durante todo o período do teste. A biodegradação é influenciada pela hidrofobicidade, e por meio das

análises de ângulo de contato encontrou-se que os três sistemas apresentaram hidrofobicidades similares.

A produção de CO₂ apresentou oscilações na faixa entre 0,100 g no início e 0,6500 g no final do teste. A partir dos resultados obtidos nota-se que entre os 10° e o 17° dias houve uma queda na produção de CO₂, possivelmente devido ao consumo de CO₂ pelos microorganismos e as diferenças na velocidade de produção de CO₂ no reator. Segundo Weytjens, Van Ginneken e Painter, (1994) durante do teste de *Sturm* a taxa de coleta do CO₂ na solução alcalina pode variar com à taxa de produção, além disso, o CO₂ produzido pode ser utilizado pelos microorganismos no processo de reprodução e crescimento celular. Adicionalmente, os resultados obtidos corroboram com as fotografias da inspeção visual, micrografias ópticas e pelas micrografias MEV registradas para o PHB puro e dos compósitos com MV durante o teste de degradação, que indicaram o avanço da degradação no final do teste.

Resultados similares foram reportados por Rosa et al., (2003) ao estudarem a biodegradabilidade de PHB, poli(hidroxibutirato-co-valerato) P(HB-HV) e poli(caprolactona) (PCL) por meio do teste de *Sturm*. Os autores observaram que a massa de CO₂ produzida nos primeiro dias foi baixa, apresentando uma velocidade média de produção de CO₂ de 0,66 g dia⁻¹. Os autores atribuíram esse comportamento à morfologia do polímero que dificulta a cisão da ligação ester pelos microorganismos.

Na literatura também foram encontrados resultados diferentes, da Costa Reis et al., (2017) desenvolveram bionanocompósitos com PHB-HV e argila vermiculita via intercalação por fusão e avaliaram a biodegradabilidade dos sistemas por meio do teste de *Sturm*. Os autores observaram que a massa de CO₂ produzida aumentou de forma constante até o final do teste, quando os sistemas estavam degradados quase na sua totalidade, e que o PHB puro a produção foi maior. Os autores atribuíram esse comportamento nos compósitos a presença das lamelas da argila que dificultava o ataque microbiano

6. CONCLUSÕES

Neste estudo foram desenvolvidos filmes de compósitos de PHB, MV e PP-g-MA através da técnica de intercalação por fusão, com a finalidade de avaliar as propriedades do material por meio das técnicas de caracterização morfológica, térmica, mecânica, de molhabilidade e a degradação dos sistemas por meio do teste de *Sturm*. A técnica de intercalação por fusão confere a vantagem de causar menor impacto ao meio ambiente pelo fato de não precisar de solventes.

A morfologia dos sistemas foi avaliada através da microscopia ótica e MEV e percebeu-se que nos compósitos a fase dispersa apresentou boa distribuição ao longo da matriz polimérica e dispersão intermediária com a formação de alguns aglomerados. Também se observou que o PHB e o PP-g-MA não foram miscíveis e que a adesão interfacial matriz-carga não foi alcançada.

As MV não afetaram significativamente a T_m , T_p e T_{endset} do PHB. Adicionalmente, observou-se que o perfil de degradação não foi modificado com a adição de MV.

As MV não afetaram significativamente a temperatura de fusão do PHB, porém, diminuíram a cristalinidade dos filmes.

A adição de MV e do PP-g-MA afetou negativamente as propriedades mecânicas do filme de PHB, os valores tanto da tensão máxima quanto do alongamento dos filmes dos compósitos com MV e com ou sem PP-g-MA foram menores do que para o PHB puro.

A adição de MV não apresentou efeito significativo na molhabilidade do PHB, os valores de ângulo de contato para os três filmes foram similares.

Por meio de inspeções visuais, micrografias óticas e MEV percebeu-se que a adição de MV modificou o mecanismo de degradação do PHB, sendo na

superfície para o filme PHB puro e no interior dos filmes para os compósitos com MV. Porém, a adição de MV não modificou a taxa de degradação, os três sistemas apresentaram valores similares de massas de CO₂ produzidas durante o teste de *Sturm*.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRAWAL, A.; SATAPATHY, A. Mechanical, thermal and dielectric behavior of hybrid filler polypropylene composites. **Composites Communications**, v. 5, n. June, p. 36–39, 2017.

ALDERETE, J. E.; KARL, D. W.; PARK, C. H. Production of poly (hydroxybutyrate) homopolymer and copolymer from ethanol and propanol in a fed-batch culture. **Biotechnology progress**, v. 9, n. 5, p. 520–525, 1993.

ARENCON, D. et al. Poly(propylene)/poly(ethylene terephthalate-co-isophthalate) blends and glass bead filled composites: Microstructure and thermomechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 94, n. 4, p. 1841–1852, 2004.

ARRIETA, M. P. et al. Effect of chitosan and catechin addition on the structural, thermal, mechanical and disintegration properties of plasticized electrospun PLA-PHB biocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 132, p. 145–156, 2016.

ASENJO, J. A. et al. Effect of single nutrient limitation of poly- β -hydroxybutyrate molecular weight distribution in *alcaligenes europus*. **Biotechnology and bioengineering**, v. 46, n. 5, p. 497–502, 1995.

ASTM D5338-11: “*Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions, Incorporating Thermophilic Temperatures*” - Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, 2011.

ASTM D6400-04: “*Standard Specification for Compostable Plastics*” - Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, 2004.

ASTM D882-02: "Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting" - Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, 2002.

BARHAM, P. L. et al. Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate. **Journal of Material Science**. vol. 19. p. 2781-2794, 1984.

BRITO, G. F. et al. Biopolímeros , Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127–139, 2011.

BYROM, D. Industrial production of copolymer from *Alcaligenes eutrophus*. In: **Novel biodegradable microbial polymers**. [s.l.] Springer, 1990. p. 113–117.

CALMON, A. et al. An automated test for measuring polymer biodegradation. **Chemosphere**, v. 41, n. 5, p. 645–651, 2000.

CENTRALE, D.; CENTRAL, L. Molecular Characterization of Maleic Anhydride-Functionalized Polypropylene. v. 33, p. 829–842, 1995.

CHANPRATEEP, S. Current trends in biodegradable polyhydroxyalkanoates. **Journal of bioscience and bioengineering**, v. 110, n. 6, p. 621–632, 2010.

CHEN, C.; BAIRD, D. G. Dispersion of nano-clay at higher levels into polypropylene with carbon dioxide in the presence of maleated polypropylene. **Polymer**, v. 53, n. 19, p. 4178–4186, 2012.

CHEN, G.-Q. Plastics completely synthesized by bacteria: polyhydroxyalkanoates. In: **Plastics from bacteria**. [s.l.] Springer, 2010. p. 17–37.

CHEN, J. et al. Effect of surface modification of cellulose nanocrystal on nonisothermal crystallization of poly(β -hydroxybutyrate) composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1821–1829, fev. 2017.

COELHO, N. S.; ALMEIDA, Y. M. B.; VINHAS, G. M. A biodegradabilidade da blenda de poli(β -Hidroxibutirato-co-Valerato)/amido anfótero na presença de microrganismos. **Polímeros**, v. 18, n. 3, p. 270–276, set. 2008.

DA COSTA REIS, D. C. et al. Biodegradability of and interaction in the packaging of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)–vermiculite bionanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 15, p. 1–9, 2017.

DE MESQUITA, P. J. P. et al. Thermal evaluation of PHB/PP-g-MA blends and PHB/PP-g-MA/vermiculite bionanocomposites after biodegradation test. **Polymer Engineering & Science**, v. 56, n. 5, p. 555–560, 2016.

DELOGU, M. et al. Environmental and economic life cycle assessment of a lightweight solution for an automotive component: A comparison between talc-filled and hollow glass microspheres-reinforced polymer composites. **Journal of Cleaner Production**, v. 139, p. 548–560, 2016.

DOUMBIA, A. S. et al. Hollow microspheres - Poly-(propylene) blends: Relationship between microspheres degradation and composite properties. **Polymer Degradation and Stability**, v. 114, p. 146–153, 2015.

EMADIAN, S. M.; ONAY, T. T.; DEMIREL, B. Biodegradation of bioplastics in natural environments. **Waste Management**, v. 59, p. 526–536, 2017.

FINA, A. et al. POSS grafting on PPgMA by one-step reactive blending. **Polymer**, v. 50, n. 1, p. 218–226, 2009.

FU, S.-Y. et al. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 39, n. 6, p. 933–961, set. 2008.

FUKUSHIMA, K. et al. Biodegradation of poly (lactic acid) and its nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 10, p. 1646–1655, 2009.

GINJUPALLI, K. et al. Poly(α -hydroxy acid) based polymers: A review on material and degradation aspects. **Polymer Degradation and Stability**, v. 144, p. 520–535, out. 2017.

GIRONES, J. et al. Crystallization of polypropylene in the presence of biomass-based fillers of different compositions. **Polymer**, v. 127, p. 220–231, 2017.

GU, J.-D. Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances. **International biodeterioration & biodegradation**, v. 52, n. 2, p. 69–91, 2003.

GUNNING, M. A. et al. Mechanical and biodegradation performance of short natural fibre polyhydroxybutyrate composites. **Polymer Testing**, v. 32, n. 8, p. 1603–1611, 2013.

HARBAK, O. Industrial production of polyhydroxybutyrate. **FEMS Microbiological Review**, v. 103, p. 251-256, 1992.

HARMAEN, A. et al. Thermal and biodegradation properties of poly(lactic acid)/fertilizer/oil palm fibers blends biocomposites. **Polymer Composites**, v. 36, p. 576-583, 2015.

HERRERA-RAMÍREZ, L. C.; CANO, M.; GUZMAN DE VILLORIA, R. Low thermal and high electrical conductivity in hollow glass microspheres covered with carbon nanofiber–polymer composites. **Composites Science and Technology**, v. 151, p. 211–218, out. 2017.

HOFFMANN, J. et al. Manometric determination of biological degradability of substances poorly soluble in aqueous environments. **International biodeterioration & biodegradation**, v. 39, n. 4, p. 327–332, 1997.

HUANG, R.; LI, P. Elastic behaviour and failure mechanism in epoxy syntactic

foams: The effect of glass microballoon volume fractions. **Composites Part B: Engineering**, v. 78, p. 401–408, 2015.

JING, X.; QIU, Z. Effect of low thermally reduced graphene loadings on the crystallization kinetics and morphology of biodegradable poly(3-hydroxybutyrate). **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 42, p. 13686–13691, 2012.

KALE, G. et al. Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions. **Polymer Testing**, v. 26, n. 8, p. 1049–1061, 2007.

KARSLI, N. G.; AYTAC, A. Effects of maleated polypropylene on the morphology, thermal and mechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites. **Materials & Design**, v. 32, n. 7, p. 4069–4073, 2011.

KIM, B. S. et al. Production of polyhydroxybutyrate by fed batch with glucose concentration control in *Ralstonia eutropha*. **Biotechnol. Bioeng**, v. 43, p. 892–898, 1994.

KIM, H. et al. The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP) on the interfacial adhesion properties of bio-flour-filled polypropylene composites. v. 38, p. 1473–1482, 2007.

KRZAN, A. et al. Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics. **Polymer degradation and stability**, v. 91, n. 12, p. 2819–2833, 2006.

LEE, T.-R. et al. PhaQ, a new class of poly- β -hydroxybutyrate (PHB)-responsive repressor, regulates phaQ and phaP (phasin) expression in *Bacillus megaterium* through interaction with PHB. **Journal of bacteriology**, v. 186, n. 10, p. 3015–3021, 2004.

LI, J.; LUO, X.; LIN, X. Preparation and characterization of hollow glass microsphere reinforced poly(butylene succinate) composites. **Materials and Design**, v. 46, p. 902–909, 2013.

LIANG, J. Z. Reinforcement and quantitative description of inorganic particulate-filled polymer composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 51, p. 224–232, 2013.

LIANG, J. Z. Estimation of thermal conductivity for polypropylene/hollow glass bead composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 56, p. 431–434, 2014.

LIU, L. et al. Synergistic flame retardant effects between hollow glass microspheres and magnesium hydroxide in ethylene-vinyl acetate composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 104, n. 1, p. 87–94, 2014.

LONGIERAS, A. et al. Compostability of poly (lactide): degradation in an inert solid medium. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 15, n. 3, p. 200–206, 2007.

LUCAS, N. et al. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques – A review. **Chemosphere**, v. 73, n. 4, p. 429–442, set. 2008.

MACÊDO, M. O. C. et al, Estudo comparativo da modificação superficial de membranas de quitosana tratadas por plasma de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio; **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7.2, p. 95-103, 2012.

MALINOWSKI, R. et al. Influence of glass microspheres on selected properties of polylactide composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 76, p. 13–19, jul. 2015.

MASOOD, F. et al. Biodegradation of gamma irradiated poly-3-hydroxybutyrate/sepiolite nanocomposites. **International Biodeterioration &**

Biodegradation, v. 126, p. 1–9, jan. 2018.

MERCAN, N. et al. Production of poly- β -hydroxybutyrate (PHB) by some Rhizobium bacteria. **Turkish Journal of Biology**, v. 26, p. 215–219, 2002.

OECD 301 B: “*Ready Biodegradability - 301 B: CO₂ Evolution (Modified Sturm Test)*” - Guideline for Testing of Chemicals, Paris, 1992.

OJUMU, T. V; YU, J.; SOLOMON, B. O. Production of polyhydroxyalkanoates, a bacterial biodegradable polymers. **African journal of Biotechnology**, v. 3, n. 1, p. 18–24, 2004.

OU, B.; LI, D.; LIU, Y. Compatibilizing effect of maleated polypropylene on the mechanical properties of injection molded polypropylene/polyamide 6/functionalized-TiO₂ nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 3, p. 421–426, 2009.

PACHEKOSKI, W. M.; AGNELLI, J. A. M.; BELEM, L. P. Thermal, mechanical and morphological properties of poly (hydroxybutyrate) and polypropylene blends after processing. **Materials Research**, v. 12, n. 2, p. 159–164, 2009.

PAGGA, U. Biodegradability and compostability of polymeric materials in the context of the European packaging regulation. **Polymer degradation and stability**, v. 59, n. 1–3, p. 371–376, 1998.

PALACIOS, J. K. et al. Tailoring the properties of PP/PA6 nanostructured blends by the addition of nanosilica and compatibilizer agents. **European Polymer Journal**, v. 85, p. 532–552, 2016.

PATANKAR, S. N.; DAS, A.; KRANOV, Y. A. Interface engineering via compatibilization in HDPE composite reinforced with sodium borosilicate hollow glass microspheres. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**,

v. 40, n. 6–7, p. 897–903, 2009.

PATANKAR, S. N.; KRANOV, Y. A. Hollow glass microsphere HDPE composites for low energy sustainability. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, n. 6, p. 1361–1366, 2010.

PATHAK, S.; SNEHA, C. L. R.; MATHEW, B. B. Bioplastics: Its timeline based scenario & challenges. **Journal of Polymer and Biopolymer Physics Chemistry**, v. 2, n. 4, p. 84–90, 2014.

PHILIP, S.; KESHAVARZ, T.; ROY, I. Polyhydroxyalkanoates: biodegradable polymers with a range of applications. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 82, n. 3, p. 233–247, 2007.

QUILLAGUAMÁN, J. et al. Poly (3-hydroxybutyrate) production by *Halomonas boliviensis* in fed-batch culture. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 78, n. 2, p. 227–232, 2008.

RAY, S. S.; BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. **Progress in Materials Science**, v. 50, n. 8, p. 962–1079, 2005.

REDDY, C. S. K.; GHAI, R.; KALIA, V. Polyhydroxyalkanoates: an overview. **Bioresource technology**, v. 87, n. 2, p. 137–146, 2003.

ROCHA, Y. C. DO N. et al. **Carnauba and Rhea Americana Eggshell Powder Incorporation in PHB Bionanocomposites**. Materials Science Forum. **Anais Trans Tech Publ**, 2016

ROSA, D. . et al. The biodegradation of poly- β -(hydroxybutyrate), poly- β -(hydroxybutyrate-co- β -valerate) and poly(ϵ -caprolactone) in compost derived from municipal solid waste. **European Polymer Journal**, v. 39, n. 2, p. 233–237, 2003.

RUDNIK, E.; BRIASSOULIS, D. Comparative biodegradation in soil behaviour of two biodegradable polymers based on renewable resources. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 19, p. 18-39, 2011.

SEKIGUCHI, T. et al. Biodegradation of aliphatic polyesters soaked in deep seawaters and isolation of poly (ϵ -caprolactone)-degrading bacteria. **Polymer degradation and stability**, v. 96, n. 7, p. 1397–1403, 2011.

SHAH, A. A. et al. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 3, p. 246–265, maio 2008.

SHISHATSKAYA, E. I.; KHLUSOV, I. A.; VOLOVA, T. G. A hybrid PHB-hydroxyapatite composite for biomedical application: Production, in vitro and in vivo investigation. **Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition**, v. 17, n. 5, p. 481–498, 2006.

SIRACUSA, V. et al. Gas transport and characterization of poly(3 hydroxybutyrate) films. **European Polymer Journal**, v. 91, n. April, p. 149–161, 2017.

SOLAIMAN, D. K. Y. et al. Conversion of agricultural feedstock and coproducts into poly (hydroxyalkanoates). **Applied microbiology and biotechnology**, v. 71, n. 6, p. 783–789, 2006.

ŠPITALSKÝ, Z. et al. Controlled degradation of polyhydroxybutyrate via alcoholysis with ethylene glycol or glycerol. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 4, p. 856–861, 2006.

STEINBÜCHEL, A.; LÜTKE-EVERSLOH, T. Metabolic engineering and pathway construction for biotechnological production of relevant polyhydroxyalkanoates in microorganisms. **Biochemical Engineering Journal**, v. 16, n. 2, p. 81–96, 2003.

SUN, Z. et al. Fermentation process development for the production of medium-

chain-length poly-3-hydroxyalkanoates. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 75, n. 3, p. 475–485, 2007.

TAGLIAVIA, G.; PORFIRI, M.; GUPTA, N. Analysis of flexural properties of hollow-particle filled composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 41, n. 1, p. 86–93, 2010.

TORRES-TELLO, E. V. et al. Effect of agave fiber content in the thermal and mechanical properties of green composites based on polyhydroxybutyrate or poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate). **Industrial Crops and Products**, v. 99, p. 117–125, 2017

TOSIN, M. et al. Laboratory test methods to determine the degradation of plastics and manufacture of bioplastics. **Front Microbiological**, vol. 3, p. 1-9, 2012.

VOLOVA, T. et al. Biodegradation of polyhydroxyalkanoates (PHAs) in tropical coastal waters and identification of PHA-degrading bacteria. **Polymers Degradation and Stability**, v. 95, p. 2350-2359, 2010.

VROMAN, I.; TIGHZERT, L. Biodegradable polymers. **Materials**, v. 2, n. 2, p. 307–344, 2009.

WANG, Y. et al. Ultralow content silver densely-coated glass microsphere for high performance conducting polymer-matrix composites. **Composites Science and Technology**, v. 140, p. 89–98, 2017a.

WANG, Y. et al. Ultralow content silver densely-coated glass microsphere for high performance conducting polymer-matrix composites. **Composites Science and Technology**, v. 140, p. 89–98, 2017b.

WANG, Y. W.; WU, Q.; CHEN, G. Q. Reduced mouse fibroblast cell growth by increased hydrophilicity of microbial polyhydroxyalkanoates via hyaluronan coating.

Biomaterials, v. 24, n. 25, p. 4621–4629, 2003.

WEI, L.; LIANG, S.; MCDONALD, A. G. Thermophysical properties and biodegradation behavior of green composites made from polyhydroxybutyrate and potato peel waste fermentation residue. **Industrial Crops and Products**, v. 69, p. 91–103, 2015.

WEYTJENS, D.; VAN GINNEKEN, I.; PAINTER, H. The recovery of carbon dioxide in the Sturm test for ready biodegradability. **Chemosphere**, v. 28, n. 4, p. 801–812, 1994.

YASOTHA, K. et al. Recovery of medium-chain-length polyhydroxyalkanoates (PHAs) through enzymatic digestion treatments and ultrafiltration. **Biochemical engineering journal**, v. 30, n. 3, p. 260–268, 2006.

YUNG, K. C. et al. Preparation and properties of hollow glass microsphere-filled epoxy-matrix composites. **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 2, p. 260–264, 2009.

ZHANG, X. et al. The effect of strain rate and filler volume fraction on the mechanical properties of hollow glass microsphere modified polymer. **Composites Part B: Engineering**, v. 101, p. 53–63, 2016.

ZHANG, Y. et al. Flexural properties and micromorphologies of wood flour/carbon nanofiber/maleated polypropylene/polypropylene composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, n. 6, p. 948–953, 2009.

ZHIJIANG, C.; ZHIHONG, W. Preparation of biodegradable poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and poly(ethylene glycol) (PEG) graft copolymer. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 14, p. 5886–5890, 2007.

ZHU, B. L. et al. Investigation of thermal conductivity and dielectric properties of

LDPE-matrix composites filled with hybrid filler of hollow glass microspheres and nitride particles. **Composites Part B: Engineering**, v. 69, p. 496–506, 2015.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista os resultados, discussões e conclusões relatadas nesta pesquisa, algumas sugestões para trabalhos futuros são abordados a seguir:

- Utilizar diferentes granulometrias das MV e outros tipos de polímeros biodegradáveis e, posteriormente, observar a influencia nas propriedades dos compósitos;
- Utilizar diferentes métodos de modificação superficial das MV e estudar o efeito sob as propriedades dos compósitos;
- Averiguar a biodegradabilidade dos compósitos através de diferentes ensaios de biodegradação, como por exemplo: degradação hidrolítica ou em meio aquoso;
- Misturar os compósitos via outros métodos de processamento: extrusão dupla rosca e/ou misturador interno.
- Realizar as caracterizações eletromagnéticas para avaliar a aplicabilidade dos filmes como substrato de etiquetas para a tecnologia de identificação por radio frequência (RFID).