



PROPRIEDADES TÉRMICAS E QUÍMICAS DE P3HB MODIFICADO POR PLASMA INDUTIVO

Samuel Victorino Oliveira da Silva

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadora: Renata Antoun Simão

Rio de Janeiro

Abril de 2017

PROPRIEDADES TÉRMICAS E QUÍMICAS DE P3HB MODIFICADO POR
PLASMA INDUTIVO

Samuel Victorino Oliveira da Silva

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof.^a Renata Antoun Simão, D.Sc.

Prof.^a Rossana Mara da Silva Moreira Thiré, D.Sc.

Prof. Marcos Lopes Dias, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

ABRIL DE 2017

Silva, Samuel Victorino Oliveira da

Propriedades térmicas e químicas de P3HB
modificado por plasma indutivo / Samuel Victorino
Oliveira da Silva. - Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XV, 49 p.; 29,7 cm.

Orientadora: Renata Antoun Simão

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/
Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais,
2017.

Referências Bibliográficas: p. 42-49.

1. Polihidroxibutirato. 2. Tratamento por plasma.
3. Polímeros biodegradáveis. I. Simão, Renata Antoun.
II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE,
Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III.
Título.

A meus pais, Josias e Jovenilda, pelo amor incondicional e todo o apoio emocional

A Renata, por ser além de orientadora, uma grande amiga

A meus irmãos, Josias Júnior, Vanessa, Juliana e Daniel

A Vinicius, companheiro de todos os momentos

A Jennifer, amiga inseparável

A Suelen e Rafael, amigos que transcendem tempo e distância

Agradecimentos

À Força Maior do Universo, isso que não pode ser definido nem mensurado, mas que torna o mistério por trás de todas as coisas mais instigante.

À Vida, essa coisa efêmera e preciosa, da qual devemos valorizar cada pequeno momento, pois é uma dádiva sem igual.

Aos meus pais Josias e Jovenilda, por todo carinho e dedicação ao longo de toda a minha vida, além de todos os momentos nos quais eu sei que ainda hão de me apoiar.

Aos meus irmãos Josias Junior, Vanessa, Juliana e Daniel, por todos os momentos de alegria proporcionados.

À minha orientadora Renata, por ser um modelo para mim.

Aos professores Rossana e Marcos, por aceitarem fazer parte da banca e por seus comentários pertinentes durante a minha qualificação.

A todos os amigos que conquistei na COPPE e adjacências, como Jennifer, Jéssica, Cynthia, Renata, Maria Elisa, Carolina, Isabella, Thays, Meigga, Aline, William, Emanuel, Javier, Mahyar, Heleno, Pedro, José, Felipe, Rafael e tantos outros que tornaram essa jornada menos árdua ao longo desses dois anos.

Aos amigos de longa data, Wilamim, Rafael e Suelen, cuja amizade continua firme apesar da distância e do tempo que não nos vemos.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

PROPRIEDADES TÉRMICAS E QUÍMICAS DE P3HB MODIFICADO POR PLASMA INDUTIVO

Samuel Victorino Oliveira da Silva

Abril/2017

Orientadora: Renata Antoun Simão

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho caracteriza os efeitos do tratamento por plasma nas propriedades térmicas e químicas do poli-3-hidroxi-butirato (P3HB), um poliéster biodegradável, utilizando FTIR, TGA, DRX e DSC. Dois gases foram utilizados para tratamentos por plasma distintos: ar atmosférico e ácido acético glacial. As amostras tratadas por plasma de ácido acético apresentaram um aumento considerável na temperatura de degradação do material, assim como redução da temperatura de fusão, o que pode afetar positivamente a processabilidade do polímero. O tratamento por plasma de ar atmosférico, por sua vez, reduziu o grau de cristalinidade do polímero enquanto manteve o desempenho térmico. Indícios apontam para a possibilidade do estabelecimento de uma forma para-cristalina nas amostras tratadas por plasma em ambos os casos.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

THERMAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF P3HB MODIFIED BY PLASMA
TREATMENT

Samuel Victorino Oliveira da Silva

April/2017

Advisor: Renata Antoun Simão

Department: Metallurgical and Materials Engineering

In this work, the characterization of the plasma treatment effects on the chemical and thermal properties of poly-3-hydroxybutyrate (P3HB), a biodegradable polyester, has been done using FTIR, TGA, XRD and DSC. Two gases were used to provide different plasma treatments: atmospheric air and glacial acetic acid. Samples treated by acetic acid plasma presented notable increase on the degradation temperature as well as reduction of the melting temperature, enough to positively affect the processability of the polymer. The atmospheric air plasma treatment decreased the degree of crystallinity of the polymer while maintaining its thermal performance. Evidences point toward the possibility of the establishment of a paracrystalline form in the plasma-treated samples.

Sumário

	Página
1 – Introdução.....	1
2 – Revisão bibliográfica.....	3
2.1 – Polímeros.....	3
2.1.1 – Fontes de matéria-prima para polímeros.....	4
2.2 – Polímeros biodegradáveis.....	5
2.2.1 – Biodegradabilidade.....	6
2.2.2 – Polihidroxicanoatos (PHAs).....	10
2.2.3 – Polihidroxibutirato (P3HB).....	13
2.2.4 – Cristalinidade.....	14
2.2.5 – Modificação das propriedades do P3HB.....	17
2.3 – Tecnologia de plasma.....	18
2.3.1 – Alteração por plasma.....	19
3 – Materiais e métodos.....	22
3.1 – Reator de plasma.....	22
3.2 – Difractometria de Raios X.....	24
3.3 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	25
3.4 – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	26
3.5 – Análise Termogravimétrica (TGA).....	27

	Página
4 – Resultados e discussão.....	28
4.1 – Difractometria de Raios X.....	28
4.2 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	32
4.3 – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	35
4.4 – Análise Termogravimétrica (TGA).....	37
4.5 – Considerações finais.....	38
5 – Conclusão.....	40
6 – Trabalhos futuros.....	41
7 – Referências bibliográficas.....	42

Lista de Figuras

	Página
Figura 2.1 – Estrutura química geral dos polihidroxicanoatos. O radical R pode assumir diferentes aspectos, modificando as propriedades do material consideravelmente.	10
Figura 2.2 - Esquema mostrando a mineralização aeróbica e anaeróbica. O metano é produzido apenas em condições anaeróbicas.	12
Figura 2.3 – Estrutura química do poli(3-hidroxiбутирато). Este foi o primeiro PHA descoberto e atualmente o mais abundante.	13
Figura 2.4 – Esquema da estrutura helicoidal do poli[(D)3-hidroxiбутирато]. O material apresenta duas formas já documentadas: α , a termodinamicamente mais estável e amplamente estudada; β , a que apresenta melhores propriedades mecânicas, mas termodinamicamente menos estável.	16
Figura 3.1 – Configuração do reator de plasma utilizado para o tratamento dos grãos de P3HB. O tempo efetivo de tratamento do material corresponde a cerca de 15 % do tempo total de tratamento.	23
Figura 3.2 – Parâmetros do porta-amostras: h é a altura ocupada pela amostra quando o tubo se encontra estático; l é o comprimento do recipiente e R é o raio do cilindro.	24
Figura 4.1 – Difractograma obtido para amostra tratada por plasma de ácido acético glacial (HOAc). Acima de cada pico estão indicados os índices de Miller respectivos.	28
Figura 4.2 – Tamanho médio estimado dos cristalitos de P3HB em diferentes direções cristalográficas antes e após os tratamentos por plasma.	29

	Página
Figura 4.3 – Grau de cristalinidade calculado para diferentes amostras de P3HB.	30
Figura 4.4 – Modificação da razão entre a intensidade dos picos (0 2 1) e (0 2 0) (barras, escala à esquerda) e o distanciamento interplanar para o plano (0 2 1) (pontos, escala à direita) para as diferentes amostras de P3HB.	31
Figura 4.5 – Espaçamento interplanar estimado de diferentes planos cristalográficos das amostras.	32
Figura 4.6 – Curvas de DSC após a subtração da linha de base para amostra sem tratamento e após ambos os tratamentos para o primeiro aquecimento (superior esquerda), resfriamento (superior direita) e segundo aquecimento (inferior esquerda). Na parte inferior à direita vemos uma comparação entre o grau de cristalinidade apresentado pelo P3HB no primeiro e no segundo aquecimento.	33
Figura 4.7 – Picos da transição de fusão (ícones pretos, escala à esquerda) e vale da transição de cristalização (triângulos, escala à direita) para o P3HB antes e após tratamento por plasma.	34
Figura 4.8 – Curvas de absorvância no espectro infravermelho para as amostras de P3HB. As variações percentuais estão relacionadas à razão entre o referido pico e o pico da ligação C=O éster em comparação com o gráfico da amostra não tratada.	36
Figura 4.9 – Comparação da alteração percentual da razão entre dado pico e o pico do grupo carbonila em ligação éster.	37
Figura 4.10 – Curvas TGA e DTG para a amostra sem tratamento (superior esquerda), ATM (superior direita) e HOAc (inferior esquerda). Na parte inferior direita foi feita a comparação das temperaturas de cristalização (branco), temperatura de fusão (hachura diagonal), temperatura de início da degradação (hachura vertical) e temperatura de máxima degradação (hachuras diagonais cruzadas).	38

Lista de Abreviaturas

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedade Americana de Ensaaios e Materiais, em tradução livre)
ATM	Ar atmosférico, também podendo se referir ao tratamento por plasma desse gás ou mesmo às respectivas amostras tratadas
ATP	Trifosfato de adenosina
cP3HB	Poli-3-hidroxi-butarato complexado
DC	<i>Direct current</i> (corrente contínua ou direta)
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria Exploratória Diferencial)
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i> (Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier)
HOAc	Ácido acético glacial, também podendo se referir ao tratamento por plasma desse gás ou mesmo às respectivas amostras tratadas
HV	Hidroxivalerato
ISO	<i>International Organization for Standardization</i> (Organização Internacional de Normalização)
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Ressonância Magnética Nuclear)
OECD	<i>Organisation for Economic Co-operation and Development</i> (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico)
P3HB	Poli-3-hidroxi-butarato

pH	Potencial hidrogeniônico
PHA	Polihidroxialcanoato
PHBV	Poli-3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato
RF	Radiofrequência
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> (Análise Termogravimétrica)
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X)
XRD	<i>X-ray Diffractometry</i> (Difratometria de Raios X, DRX)

Lista de Símbolos

a	Absorbância
Å	Angström
cm^{-1}	Centímetro recíproco
d	Distância interplanar
D	Tamanho médio de cristalito
$[h\ k\ l]$	Direção cristalográfica
$(h\ k\ l)$	Plano cristalográfico
T	Transmissão
T_c	Temperatura de cristalização
T_e	Temperatura dos elétrons
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_{gas}	Temperatura do gás
T_i	Temperatura dos íons
T_m	Temperatura de fusão
T_{max}	Temperatura de máxima degradação
T_{onset}	Temperatura de início da degradação

X_c	Grau de cristalinidade
α	Forma cristalográfica ortorrômbica apresentada pelo P3HB
β	Forma paracristalina apresentada pelo P3HB
$\beta_{2\theta}$	Largura a meia altura do pico de difração
λ	Comprimento de onda
θ	Ângulo de difração de raio X

1 – Introdução

Os materiais poliméricos, e em especial o polietileno, são de grande presença na vida contemporânea. Isso se deve ao fato destes materiais apresentarem uma diversidade enorme de propriedades mecânicas, além de moderada inércia química e biológica, possibilitando que eles tenham aplicações igualmente diversas, indo de embalagens alimentícias até compósitos estruturais (RESTREPO-FLÓREZ; BASSI; THOMPSON, 2014). A partir de sua descoberta, sua utilidade e abrangência de aplicação aumentaram significativamente. A cada ano novas barreiras de aplicação são quebradas devido ao desenvolvimento de pesquisas na área de ciência de materiais, o que potencializa ainda mais o consumo deste tipo de material (YIN; DENG, 2015).

Nas últimas décadas do século XX, contudo, a preocupação com questões relacionadas à sustentabilidade e à escassez de recursos naturais – considerando também o potencial impacto no crescimento econômico a que essa carência pode levar (MERZ, 2016; SOLOW, 2016) – fez com que alguns paradigmas de consumo fossem quebrados (LOREK; SPANGENBERG, 2014; MARSDEN, 2014; QURESHI et al., 2015; VAN VUUREN et al., 2017). Desta forma, a geração atual está mais alerta a estes fatores que passavam despercebidos em gerações anteriores, principalmente ao levarmos em consideração o crescimento populacional experimentado no século passado. Este crescimento populacional, por conseguinte, aumenta consideravelmente o impacto antrópico no meio ambiente, pois acarreta em consumo acelerado de recursos naturais e geração de resíduos cujo efeito foge ao controle humano (GIRALDES et al., 2015; RODRÍGUEZ MARTÍN et al., 2015). A fim de mitigar as consequências da ação humana, devemos considerar seus possíveis desdobramentos e conferir primazia aos aspectos avaliados como mais relevantes.

Uma das razões já consideradas e para a qual se busca solução, neste caso, é a utilização de polímeros de deterioração lenta em aplicações descartáveis (DUCKETT; REPACI, 2015; ERIKSEN et al., 2013, 2014; JAMBECK et al., 2015; LAW; THOMPSON, 2014; ROMEO et al., 2015; SIGLER, 2014). Uma série de medidas foi tomada nos últimos anos com o intuito de estimular a substituição de sacolas compostas por polietileno de baixa densidade (JAKOVCEVIC et al., 2014; OHTOMO; OHNUMA, 2014; ZEN; AHAMAD; OMAR, 2013), como por exemplo a utilização de sacolas de tecido ou material biodegradável para transporte de compras de supermercado. Apesar de a medida ter alcançado alguma visibilidade, os resultados obtidos ainda são relativamente limitados.

Os polímeros biodegradáveis, por sua vez, são vistos usualmente como pouco resistentes, visão que foi justificada pela inserção de produtos em fase experimental no mercado, o que acabou aluindo a confiança do consumidor final neste artigo promissor, como foi o caso das sacolas oxo-biodegradáveis no estado do Espírito Santo (BITENCOURT, 2011). Esta talvez seja uma explicação plausível para a comparativamente baixa penetração do artefato. Uma melhor compreensão da correlação entre as alterações feitas no material e as propriedades por ele apresentadas fornecem o arcabouço para o melhoramento do desempenho e a dissolução dessa visão negativa associada frequentemente a este tipo de composto.

Neste trabalho, tratamentos por plasma com diferentes configurações foram empregados e o material resultante foi caracterizado através de diversas técnicas físicas, químicas e térmicas com o fito de melhor apreender os fenômenos que exercem maior influência sobre as propriedades resultantes. Vale ressaltar que o processo de formação de filme pode acarretar em alterações subsequentes do polímero, de forma que esta etapa também é determinante no resultado final; justamente por este motivo os filmes não fazem parte do escopo deste trabalho, sendo deixados para trabalhos futuros.

Este trabalho tem como objetivo geral investigar a relação entre as modificações ocasionadas pelo tratamento por plasma indutivo realizado diretamente sobre a superfície do pó de polihidroxibutirato (P3HB) e as propriedades apresentadas pelo material. Os objetivos específicos consistem em: melhorar as propriedades térmicas do material, em especial a temperatura de fusão e a temperatura de degradação; melhorar a processabilidade do P3HB, uma vez que é um material difícil de processar a forma obtida *in natura*; e reduzir o grau de cristalinidade de seus grãos, já que isso potencialmente influencia na resistência mecânica do material.

2 – Revisão bibliográfica

2.1 – Polímeros

Os polímeros – apesar de fazerem parte de organismos vivos há milhões de anos (BASTIOLI, 2005) – só foram identificados e realmente só foi possível começar a compreendê-los melhor a partir de meados do século passado. Desde então essa “nova” classe de materiais passou a ser utilizada cada vez mais no cotidiano e seu consumo teve um crescimento vertiginoso, principalmente nas últimas décadas. A princípio, acreditava-se que a inércia química trouxesse apenas benefícios, uma vez que os plásticos não reagiriam formando compostos tóxicos no meio ambiente, sendo apenas uma forma de poluição visual (MOORE, 2008). Esse raciocínio estava correto apenas em parte. Isto porque seria realmente uma vantagem o fato de que os plásticos não sejam tóxicos no meio ambiente, mas por outro lado chegam a ser nocivas as formas como eles afetam o meio ambiente.

Muitos estudos foram feitos acerca do impacto causado por objetos plásticos em ambientes marítimos, na cadeia alimentar e desenvolvimento de animais marinhos. Em uma ampla revisão, foram relatadas diversos tipos de impactos causados por estes produtos: vestígios plásticos são dominantes em relação a outros tipos de detritos antrópicos descartados em praias, portos, águas superficiais, costa marinha, leito marinho e fossa oceânica; ingestão destes por animais que veem tipos específicos de restos como presas, podendo em alguns casos afetar a produção hormonal e o consumo de nutrientes por animais, além de asfixia; o emaranhamento de aves marinhas, tartarugas e focas em lixo plástico aparece como um percentual considerável da mortalidade destes animais; micropartículas utilizadas em cosméticos e removedores físicos de tinta podem ser contaminados por metais pesados e causar prejuízos ainda não calculados; além de tudo isso, resíduos plásticos à deriva podem se tornar vetor de espécies invasoras, ameaçando a biodiversidade marinha em todo o mundo (DERRAIK, 2002).

Desta forma, há muito com o que se preocupar quando o assunto é o descarte de plásticos no meio ambiente, de modo que é necessário que tomemos uma posição mais responsável em relação ao que consumimos, produzimos e descartamos na natureza e, como atualmente os plásticos são tão importantes, devemos atuar buscando materiais que atendam a mais esta demanda se quisermos manter um desenvolvimento sustentável.

2.1.1 - Fontes de matéria-prima para polímeros

Atualmente, a maior fonte de matéria-prima para os polímeros é o petróleo. Isso se deve pelo caráter orgânico dos componentes do petróleo. Mesmo com o aumento da eficiência na extração e processamento desta fonte, o impacto causado por esta no meio ambiente é considerável, de forma que é interessante a busca por uma matriz mais limpa. Esse esforço já vem sendo feito há algum tempo, de forma que podemos encontrar muitos trabalhos onde a fonte utilizada para a produção do polímero é vegetal ou microbiana.

Algumas questões a serem consideradas em relação às fontes de matéria-prima para a produção de polímeros são a sustentabilidade econômica e ambiental da exploração destes recursos. As fontes devem fornecer produtos que apresentem as propriedades desejadas com um certo grau de confiabilidade, de forma que seja possível caracterizá-las e é classificá-las para utilização comercial. A análise do ciclo de vida do material também se torna cada vez mais importante e com isso alguns fatos devem ser avaliados com bastante cautela, como por exemplo a utilização de algumas fontes vegetais para a produção de polímeros pode acarretar em competição com a produção de artigos alimentícios, de forma que isto pode gerar preocupações a longo prazo.

Dentre os polímeros biodegradáveis, podemos classificá-los em quatro categorias distintas de acordo com sua fonte e modo de obtenção: (a) agropolímeros obtidos como produtos de biomassa, onde estão englobados os amidos, os produtos ligno-celulósicos e proteínas e lipídios animais e vegetais; (b) polihidroxicanoatos, substâncias naturalmente sintetizadas por micro-organismos e obtidas por extração; (c) polilactídeos, obtidos através da síntese convencional de monômeros de fontes agropecuárias, como o poli(ácido lático); (d) produtos petroquímicos, obtidos por síntese convencional de monômeros sintéticos, como as policaprolactonas, poliesteramidas, co-poliésteres aromáticos etc.

Destas classes, ainda podemos fazer outras discriminações: os poliésteres biodegradáveis (b, c e d) e agropolímeros (a); ou os polímeros obtidos de fontes renováveis (a, b e c) e polímeros obtidos de fontes fósseis (d). Obviamente, se estamos falando em sustentabilidade, conceito em que está subentendido um pensamento a longo prazo, as fontes fósseis devem ser utilizadas com reservas e apenas enquanto fontes renováveis não conseguem substituí-las completamente.

2.2 - Polímeros biodegradáveis

O conceito de degradação está relacionado aos processos pelos quais os polímeros começam a ter sua cadeia decomposta a partir do rompimento de algumas ligações químicas e estabelecimento de outras, com conseqüente perda de desempenho e desprendimento de gás carbônico e água, além de compostos orgânicos em alguns casos. A toxicidade das substâncias liberadas e sua contribuição aos fenômenos relacionados à mudança do clima têm peso considerável na possibilidade de classificação do material como ambientalmente sustentável, da mesma forma que a origem do material, que deve ser preferencialmente de fontes totalmente renováveis em comparação às condições de consumo. A degradação é afetada por condições ambientais e acontece ao longo de um período de tempo e pode envolver uma ou mais etapas. Um material pode ser considerado degradável sob condições ambientais específicas caso ele se sofre degradação em determinado grau num dado intervalo de tempo e constatado por um método de ensaio padrão específico (KAPANEN, 2012).

Os materiais ditos biodegradáveis sofrem, durante sua degradação, ação de micro-organismos e o tempo até a deterioração total das propriedades do material é em geral medida em meses. Em todos os casos documentados, o material não é prontamente biodegradável, tendo em geral um procedimento anterior, via de regra a hidrólise (CHIELLINI; SOLARO, 1996), para só então a ação microbiana ser capaz de desgastar o polímero. Esta característica pode ser interessante em aplicações onde o material deve ficar armazenado por um longo período de tempo. É necessário que haja cuidado, entretanto, na escolha da composição do polímero, pois em alguns casos os subprodutos da decomposição podem ser tóxicos para o organismo que participa do processo, o que não é ideal para sua manutenção.

A ação microbiana no material geralmente se dá através de ataque enzimático extracelular, que leva a mudanças na estrutura química do material. A definição de biodegradabilidade tem alguns pontos-chaves a serem determinados para que seja completa, sendo assim é possível delimitar as fronteiras do que buscamos. Por exemplo, a *biodegradabilidade inerente* é o potencial de um material ser biodegradado, estabelecido sob condições controladas em laboratório; a *biodegradabilidade* é a quebra de um composto químico orgânico em gás carbônico, biomassa, sais minerais de outros elementos presentes (*mineralização*) e água realizada por micro-organismos na presença de oxigênio, e na ausência de oxigênio, adicionalmente, metano; por fim, *compostabilidade* é o potencial, aferido por

ensaio padrão, de uma embalagem biodegradar num processo de compostagem resultando em produtos finais que atendam certos critérios de qualidade (KAPANEN, 2012).

2.2.1 – Biodegradabilidade

Apesar de o mecanismo da biodegradação ser bem delimitado, a determinação da biodegradabilidade não é única para um material em todos os casos e métodos de descarte. Sendo assim, dependendo do caso de estudo a definição do que é considerado biodegradável pode variar. É importante ressaltar a importância do intervalo de tempo decorrido até a degradação e o grau dessa degradação ao final do processo na definição. Se estes fatores não forem levados em conta na sua definição, pode-se chegar a uma situação tal em que o próprio polietileno de baixa densidade possa ser considerado biodegradável, uma vez já foi observado que este polímero biodegrada para dióxido de carbono a uma taxa muito lenta, de cerca de 0,5 % a 1,5 % em 10 anos (ALBERTSSON; KARLSSON, 1988). Desta forma, o tempo e o grau de biodegradação nos permitem comparar objetivamente a taxa de degradação à taxa de utilização e assim seremos capazes de prever qual a tendência de acumulação do material no meio ambiente (BASTIOLI, 2005).

De forma que a definição de biodegradabilidade seja completa, uma série de requisitos devem ser cumpridos: o material produzido deve estar relacionado a um caminho de descarte definido – como compostagem, tratamento de esgoto etc.; a fim de ser considerado biodegradável, os produtos finais da degradação aeróbica do material devem ser água, dióxido de carbono e minerais, enquanto produtos intermediários incluem biomassa e substâncias húmicas; o processo de descarte não deve ser impactado negativamente pela biodegradação nem esta deve prejudicar a utilização do produto final e, por fim, a taxa de degradação de um material tem de ser consistente com o método de descarte de forma a evitar acúmulo de material a fim de que ele seja considerado biodegradável (MOHANTY; MISRA; HINRICHSEN, 2000).

Entender os mecanismos pelos quais o processo de degradação ocorre é importante para uma avaliação mais completa dos fatores relevantes para o desgaste de determinado material. Sua estrutura química – tanto na cadeia principal quanto nos grupos funcionais projetados para fora da cadeia –, seu caráter hidrofílico e sua cristalinidade, por exemplo, são pontos importantes, mas deve-se ter a cautela de não assumir que o que é válido para um material é necessariamente válido para todos. Um alto grau de cristalinidade, em geral, é tido como um obstáculo à biodegradação, mas o polihidroxibutirato possui um grau de cristalinidade muito

alto para um polímero – podendo chegar a cerca de 80 % – e ainda assim é biodegradável, tanto em sentido amplo quanto em sentido estrito (AVÉROUS, 2004).

Existe uma tendência a se tentar relacionar a estrutura química do polímero à biodegradabilidade do material. Esta é uma tarefa mais desafiadora do que parece, pois uma série de aparentes “regras gerais” não estabelecem, na realidade, uma relação direta entre característica e propriedade. Pode-se citar como exemplo a presença de ligações envolvendo heteroátomos, que são usualmente associadas a uma maior tendência à biodegradabilidade (MAIER; GENTRY, 2015). Mesmo assim é observado que muitos polímeros com heteroátomos, como a poliamida, não são classificados como biodegradáveis.

Os organismos vivos possuem a capacidade de degradar polímeros produzidos naturalmente no interior de suas células, como proteínas, enzimas e componentes estruturais das células. Essa capacidade foi desenvolvida ao longo de milhões de anos de evolução, o que justifica a limitação em encontrar meios de degradar naturalmente os polímeros sintetizados pela primeira vez há pouco mais de meio século. Muitos dos mecanismos de degradação de polímeros biodegradáveis se sobrepõem, causando um efeito sinérgico que facilita o processo.

Há duas etapas distintas durante o processo de degradação polimérica por via microbiana: despolimerização e mineralização (SHAH et al., 2008). Devido ao fato de que as moléculas poliméricas são muito extensas – e em muitos casos, pouco solúveis – a despolimerização ocorre no exterior do organismo através da ação de enzimas extracelulares e há duas possibilidades de quebra da cadeia polimérica: a clivagem sequencial dos meros terminais, promovendo um rompimento de fora da cadeia para dentro, enquanto a alternativa é a ruptura aleatória das ligações internas da cadeia polimérica.

A mineralização, por sua vez, ocorre no interior do organismo e portanto só inicia quando monômeros ou oligômeros começam a ser transportados para o interior da célula – onde eles serão decompostos para fornecer energia metabólica para o micro-organismo – formando água, biomassa, sais minerais, gases e trifosfato de adenosina (ATP). Os detalhes do processo em si vão depender de variáveis como o ambiente, os organismos envolvidos e o polímero, mas a utilização de enzimas é um ponto chave do funcionamento e aparecerá em algum momento (MAIER; GENTRY, 2015).

Uma preocupação importante, mas que foge do escopo deste trabalho, é a medida da biodegradabilidade do material. Como vimos, há uma série de questões importantes a ser discutida e isto impacta diretamente na complexidade dos métodos de ensaio do material. Entretanto, como estamos lidando com um composto naturalmente produzido no interior de organismos e o foco da discussão é nas propriedades do polímero após o tratamento por plasma,

não nos preocuparemos neste primeiro instante com esta medida, apesar de sabermos que o tratamento tem o potencial e a probabilidade de alterar o grau e a taxa de biodegradação do polímero.

Uma série de normas já foi desenvolvida de forma a aferir a biodegradabilidade de um material polimérico, dentre elas:

- ASTM D6691-09: método de ensaio padrão para determinar a biodegradação aeróbica de materiais plásticos no ambiente marinho por determinado consórcio microbiano ou inóculo de água do mar natural. Determina o grau e a taxa de biodegradação aeróbica de materiais plásticos expostos a uma população pré-cultivada de ao menos dez micro-organismos aeróbicos marinhos de gêneros conhecidos ou a população indígena existente na água do mar natural;

- ASTM D5209-15: Método de ensaio padrão para determinação da biodegradação aeróbica de materiais plásticos sob condições de compostagem controladas utilizando temperaturas termofílicas (temperatura ótima de crescimento de micro-organismos termofílicos);

- ASTM 5511-12: Ensaio padrão para determinar a biodegradação anaeróbica de materiais plásticos sob condições de digestão anaeróbica de alto sólidos;

- ASTM 5526-12: Ensaio padrão para determinação da biodegradação anaeróbica de materiais plásticos sob condições de aterro aceleradas;

- ASTM D5988-12: Ensaio padrão para determinação da biodegradação aeróbica de materiais plásticos em solo;

- ASTM D6400-12: Especificação padrão para classificação de plásticos projetados para serem compostados aerobicamente em instalações municipais ou industriais;

- ASTM D6954-04(2013): Guia padrão para exposição e ensaio de plásticos que degradam no ambiente por uma combinação de oxidação e biodegradação;

- ASTM D7991-15: Ensaio padrão para determinação da biodegradação aeróbica de plásticos enterrados em sedimentos marinho arenoso sob condições controladas de laboratório;

- ISO 13975:2012: Determinação da biodegradação anaeróbica de materiais plásticos em sistemas sistema de digestão controlada de lama – método pela medida de produção de biogás;

- ISO 14853:2016: Determinação da biodegradação anaeróbica de materiais plásticos num sistema aquoso – método pela medida de produção de biogás;

- ISO 14855-2:2007: Determinação da biodegradabilidade aeróbica de materiais plásticos sob condições controladas de compostagem utilizando o método por análise de dióxido de carbono evoluído por medida gravimétrica num ensaio em escala laboratorial;

- ISO 17556:2012: Determinação da biodegradabilidade de materiais plásticos em solo pela medida de demanda de oxigênio num respirômetro ou a quantidade de dióxido de carbono evoluído;

- ISO 18830:2016: Determinação da biodegradação aeróbica de materiais plásticos não-flutuantes na interface água do mar/sedimento arenoso – método pela medida de demanda de oxigênio em respirômetro fechado;

- OECD 301: Ensaio de pronta biodegradação que permitem a seleção de compostos para pronta biodegradabilidade aeróbica em meio aquoso;

- OECD 301B: Ensaio de pronta biodegradação aeróbica que introduz um material num inóculo em ambiente fechado que predominantemente mede a biodegradabilidade do material pela evolução de CO₂. Avalia a produção de CO₂ por no mínimo 28 dias em ambiente líquido;

- OECD 302C: Biodegradabilidade inerente – ensaio MITI modificado (II). Este ensaio permite a medida da demanda bioquímica de oxigênio e a análise dos compostos residuais com o intuito de avaliar a biodegradabilidade inerente de substâncias químicas que tenham sido consideradas de baixa degradação pelo ensaio MITI padrão (I).

Assim como foi discutido anteriormente, vemos que as normas tratam de métodos de descarte específicos e avaliação de características específicas a fim de verificar se um material pode ou não pode ser considerado biodegradável para uma determinada aplicação. No caso de embalagens, por exemplo, os materiais utilizados não têm descarte controlado, de forma que uma embalagem do mesmo material que seja submetido a compostagem apresentará grau e taxa de biodegradação diferentes daquela embalagem que estiver presente em rios ou mares e até mesmo esgotos, pois os diferentes ambientes terão um grau de atividade microbiana diferente, além do fato de a capacidade da água migrar para o interior do material também será diferente, afetando diretamente a biodegradabilidade do objeto.

2.2.2 – Polihidroxicanoatos (PHAs)

Polihidroxicanoatos são poliésteres observados na natureza através da ação bacteriana como meio de armazenamento de energia e carbono no interior da célula em ambientes com disponibilidade restrita de nutrientes e podem ser produzidos de forma aeróbica ou anaeróbica. O principal interesse em utilizar esta classe de polímeros como substituta dos polímeros derivados de petróleo é devido ao fato de que PHAs podem ser produzidos através de fontes renováveis de carbono e por serem biodegradáveis, fazendo com que o ciclo de vida do material seja muito mais sustentável. Além disso há o aspecto de que a biodegradabilidade dos PHAs favorece uma menor taxa de acumulação em aterros e no meio ambiente. A Fig. 2.1 apresenta a estrutura genérica dessa classe de materiais.

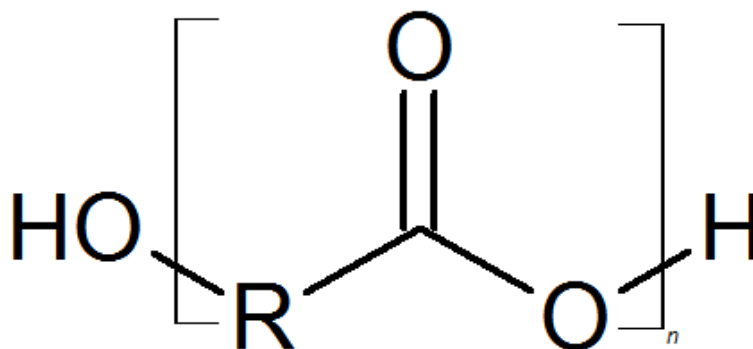


Figura 2.1 – Estrutura química geral dos polihidroxicanoatos. O radical R pode assumir diferentes aspectos, modificando as propriedades do material consideravelmente.

As propriedades mecânicas destes materiais em conjunção à biodegradabilidade favorecem a importância da pesquisa nessa área em médio e longo prazo. Ademais, a abrangência do comportamento é enorme, indo de termoplástico a elastomérico (KESHAVARZ; ROY, 2010; LEE, 1996). A maior barreira para participação no mercado é mesmo a competição com os baixos custos de produção dos polímeros petroquímicos e sua facilidade de processamento. A busca por meios mais sustentáveis de produção como forma de garantir a sobrevivência da nossa espécie, entretanto, é uma perspectiva que traz vantagens estratégicas aos PHAs.

Nas últimas décadas, muito esforço tem sido concentrado na reciclagem de materiais derivados da indústria petroquímica, mas geralmente há o problema de perda de propriedades – principalmente em embalagens alimentícias – e consequente utilização do material em aplicações menos nobres a cada novo ciclo (MOORE, 2008). Essas tentativas têm alcance muito

limitado, uma vez que a maior parte do plástico produzido termina seu ciclo de vida em corpos d'água, praias ou abarrotando aterros sanitários (DERRAIK, 2002). O descarte por meio de queima controlada para recuperação de energia é uma alternativa altamente poluente e, portanto, inaceitável a longo prazo. A biocompatibilidade e baixa ecotoxicidade dos PHAs os tornam bons candidatos a substitutos dos polímeros de origem petroquímica.

Devido a sua ocorrência natural em diversos ambientes, sua biodegradabilidade é igualmente abrangente, podendo ocorrer em lagos, esgoto, água do mar e solo, dentre outras possibilidades. A massa molar do polímero, temperatura, umidade e pH do ambiente assim como a atividade microbiana no meio são fatores que afetam diretamente o processo (KHANNA; SRIVASTAVA, 2006). Em meios anaeróbicos, os produtos da biodegradação obtidos são metano e água, enquanto no meio aeróbico água, biomassa, dióxido de carbono e material orgânico são normalmente obtidos. As características mais relevantes dos PHAs para sua biodegradabilidade são: massa molar, pois quanto menor a cadeia mais rapidamente o polímero será degradado; cristalinidade, uma vez que um polímero com maior fração de fase amorfa tende a degradar mais rapidamente que o mesmo polímero com maior fração cristalina; estereoespecificidade, porquanto as depolimerases conseguem hidrolisar apenas os monômeros em configuração *R*; composição do monômero, pois afetará diretamente sua reatividade (JENDROSSEK; SCHIRMER; SCHLEGEL, 1996). A Fig. 2.2 apresenta esquematicamente as diferentes condições sob as quais podem ocorrer o processo de mineralização, aeróbica e anaeróbica, que resulta na formação de inclusões de P3HB no interior da célula do micro-organismo como fonte de carbono.

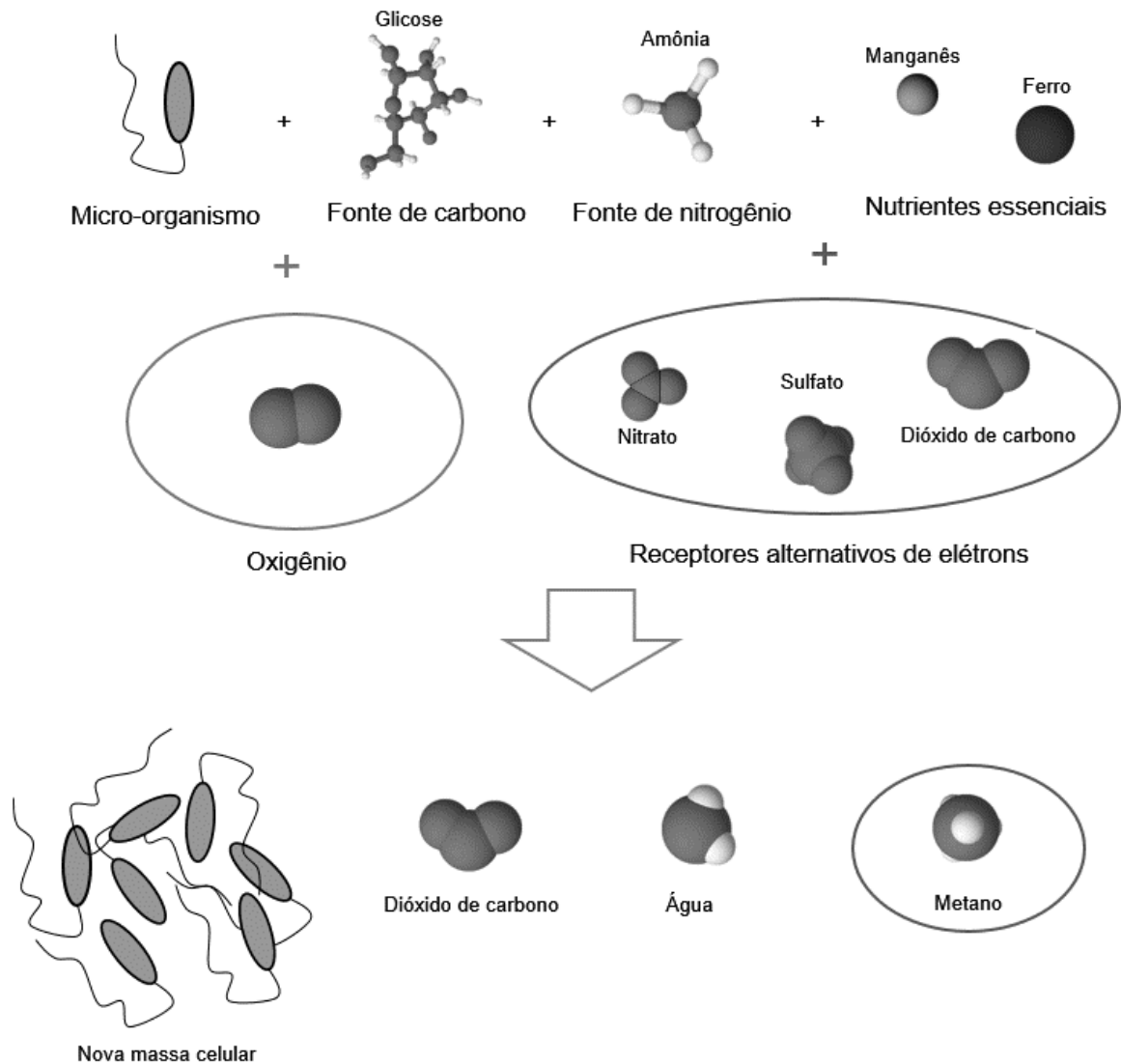


Figura 2.2 - Esquema mostrando a mineralização aeróbica e anaeróbica. O metano é produzido apenas em condições anaeróbicas. Inspirado por (MAIER; GENTRY, 2015).

Conforme foi exposto, PHAs são produzidos no interior de organismos e, para sua produção em larga escala, é necessário um processo de recuperação – que corresponde a cerca de 50 % do custo de produção destes materiais – a depender da técnica de separação e percentual do composto na biomassa. Esta recuperação se dá em duas etapas: há um pré-tratamento de separação mecânica ou química, como centrifugação ou acidificação, por exemplo; já o isolamento do PHA pode ser feito por digestão química da célula por meio do uso de agentes surfactantes ou quelantes, por destruição enzimática das estruturas da parede celular, por extração direta com solventes orgânicos e tantos outros métodos (IENCZAK; ARAGÃO, 2011).

2.2.3 - Polihidroxibutirato (P3HB)

Polihidroxibutirato ou *poli-3-hidroxibutirato* (P3HB), cuja fórmula química está representada na Fig. 2.3, é um polímero da classe dos polihidroxialcanoatos descoberto em meados da década de 1920 (LEMOIGNE, 1925, 1926, 1927), tendo sido o primeiro de sua classe a ser identificado e caracterizado. Atualmente, sabe-se que este é o polihidroxialcanoato mais abundante na natureza (SAVENKOVA et al., 2000). O P3HB pode ser dividido em três categorias, de acordo com a massa molar apresentada. Deste modo, temos P3HB de baixa massa molar (REUSCH, 1995), P3HB de alta massa molar (DAWES, 1988) e P3HB de ultra alta massa molar (KUSAKA; IWATA; DOI, 1998).

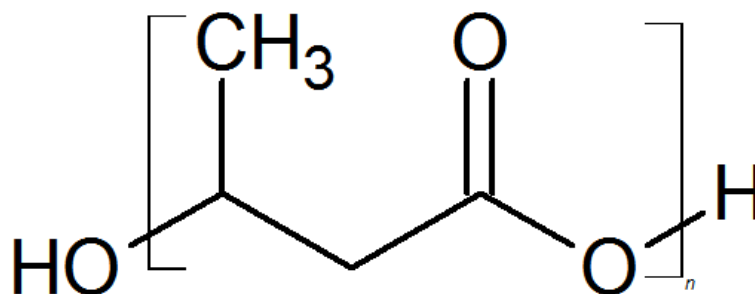


Figura 2.3 – Estrutura química do poli(3-hidroxibutirato). Este foi o primeiro PHA descoberto e atualmente o mais abundante.

Aparecendo na forma complexada (cP3HB), o composto de baixa massa molar cuja presença já foi verificada em humanos (REUSCH; HUANG; KOSK-KOSICKA, 1997), consistindo de 120 a 200 unidades de 3HB com massa molar da ordem de 12.000 g/mol. Acredita-se que estes complexos funcionem como canais de transporte de íons Ca^{2+} através da membrana celular e facilitem a captação de material de ácido desoxirribonucleico (DNA) externo (REUSCH, 2000). Além disso, ele está presente como um elemento constituinte das células de bactérias, arqueias e eucariotas (REUSCH, 1992; REUSCH; HISKE; SADOFF, 1986; REUSCH; SADOFF, 1983).

Presente no citoplasma celular microbiano como inclusões insolúveis em água, o P3HB de alta massa molar serve como armazenamento de carbono e energia para micro-organismos. A massa molar deste composto está na faixa de 200.000 a 3.000.000 g/mol, sendo o micróbio sintetizador e as condições de crescimento determinantes do seu valor exato (HINRICHSEN, 1994). Alta rigidez e fragilidade são observadas neste grupo.

Sob condições específicas de fermentação, *E. coli* recombinante foi capaz de produzir P3HB de ultra-alta massa molar (KUSAKA et al., 1997), apresentando propriedades mecânicas melhoradas em relação ao composto de alta massa molar (KUSAKA; IWATA; DOI, 1998). Filmes produzidos com este composto demonstraram capacidade de ser completamente degradados dentro de três semanas (KUSAKA; IWATA; DOI, 1999) em ambiente fluvial de água fresca a 25 °C.

Este polímero é um material bastante promissor como futuro substituto de polímeros convencionais, entretanto algumas limitações ainda precisam ser superadas, como a sua elevada fragilidade à temperatura ambiente (BILLINGHAM; HENMAN; HOLMES, 1987) devido ao seu grau de cristalinidade e temperatura de transição vítrea, assim como sua estreita janela de processabilidade, uma vez que seu ponto de fusão é muito próximo da temperatura em que a degradação térmica começa a ser significativa. A fim de contornar este problema, um copolímero baseado em P3HB, poli-3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato (PHBV), é normalmente utilizado. A vantagem deste copolímero é sua facilidade de processamento acoplada à ausência de intermediários tóxicos além, obviamente, de sua biodegradabilidade (AVÉROUS, 2013).

2.2.4 – Cristalinidade

O primeiro tipo de PHA a ser identificado foi o P3HB de alta massa molar e, como sua ocorrência foi amplamente observada, estudos buscaram explorar potenciais aplicações e determinar suas propriedades físicas. Sabe-se atualmente que amostras de P3HB obtidas das mais diversas fontes foram caracterizadas como portadoras de uma regularidade estereoquímica excepcional (LAYCOCK et al., 2014). Na literatura caracteriza-se o P3HB de alta massa molar com uma estrutura perfeitamente isotática - possuindo apenas a configuração absoluta dextrogira (R ou D, este último sendo mais tradicional) – e após sua extração dos micro-organismos é observado um grau de cristalinidade de 55 % a 80 % com ponto de fusão próximo de 180 °C (CORNIBERT et al., 1970; CORNIBERT; MARCHESSAULT, 1972). As moléculas presentes nas regiões cristalinas têm estrutura conformacional correspondente a uma hélice sestra 2₁, com dois monômeros em cada volta da hélice (BRÜCKNER et al., 1988).

A fragilidade do P3HB é devida à formação de grandes domínios cristalinos na forma de esferulitos (HOBBS et al., 1998), de forma que este composto é ideal para o estudo desta morfologia. Essa formação é uma característica peculiar desta substância produzida

biologicamente e há grande possibilidade de que seja devida ao seu alto grau de pureza. Excetuando-se esta propriedade, o P3HB possui aspecto fisicamente semelhante ao polipropileno (ALPER et al., 1963). A estrutura cristalina de monocristais de diversos poliésteres biodegradáveis foi investigada por meio de microscopia eletrônica de transmissão e microscopia de força atômica e a relação entre a cristalinidade e seu efeito na biodegradabilidade foi fundamentada (IWATA; DOI, 1999). Neste trabalho, P3HB foi caracterizado com repetição ao longo do eixo da cadeia a cada 5,96 Å, o que corresponde ao comprimento de dois resíduos com duas cadeias antiparalelas numa célula unitária ortorrômbica de dimensões $a = 5,76 \text{ Å}$, $b = 13,20 \text{ Å}$ e $c = 5,96 \text{ Å}$ e grupo espacial $P2_12_12_1$. Análises da conformação da molécula baseados no cálculo da energia intramolecular revelam que a molécula acomoda-se numa estrutura helicoidal levogira (CORNIBERT; MARCHESSAULT, 1972).

P3HB apresenta cristais multilamelares com dimensões de cerca de 0,3 µm a 2 µm em seu eixo mais curto e 5 µm a 10 µm em seu eixo mais longo. Em razão de o P3HB exibir um sistema cristalino ortogonal, suas cadeias poliméricas se alinham perpendicularmente à base lamelar do cristal; além disso, o eixo mais longo dos monocristais foram relatados como correspondentes ao eixo cristalográfico a (BIRLEY et al., 1995). Outra forma que o P3HB pode exibir é a forma β , uma estrutura para-cristalina cuja presença é induzida pela deformação das cadeias de modo que as mesmas apresentam-se altamente estendidas, com um período de 0,46 nm correspondente à conformação de zigue-zague planar (LAMBEEK; VORENKAMP; SCHOUTEN, 1995). Esta forma pode ser obtida a partir da tração uniaxial de filmes e é metaestável, podendo ser recozida de volta à forma α a 130 °C, com o consequente aumento na cristalinidade. A forma β foi observada primeiro num filme de P3HB estirado (YOKOUCHI et al., 1973) e também em filmes de P3HB e P3HBV após estiramento uniaxial a frio (ORTS et al., 1990). O comprimento da cadeia da forma β é muito próximo do valor calculado para o comprimento da cadeia totalmente tracionada do P3HB, o que indica que esta forma é quase que completamente estendida.

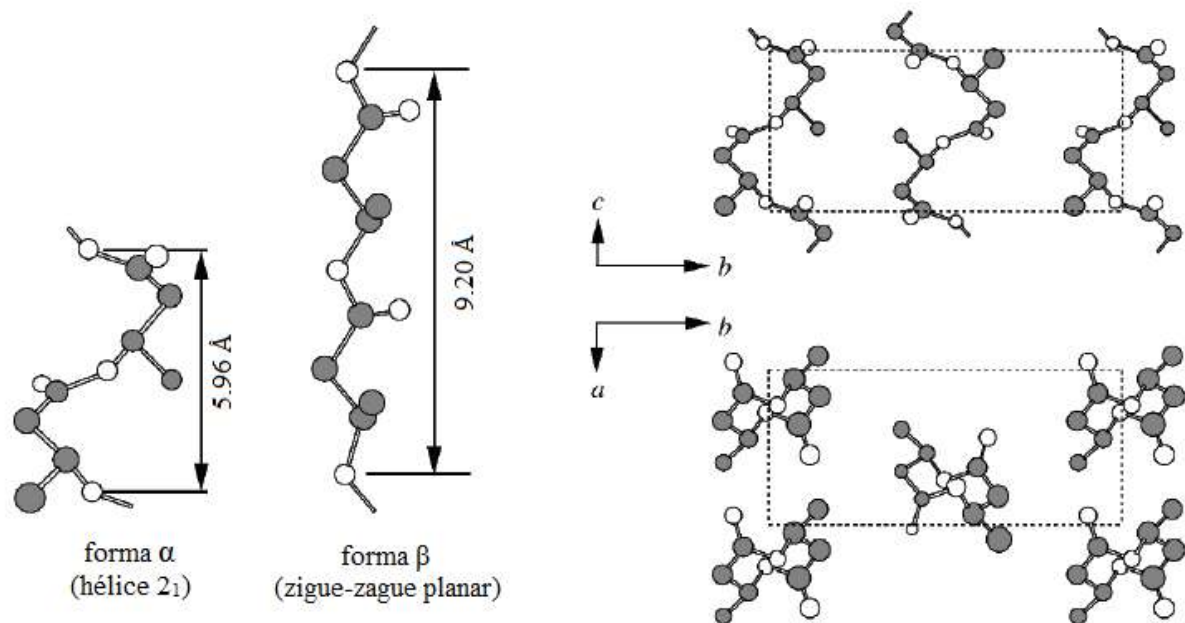


Figura 2.4 – Esquema da estrutura helicoidal do poli[(D)3-hidroxi-butarato]. O material apresenta duas formas já documentadas: α , a termodinamicamente mais estável e amplamente estudada; β , a que apresenta melhores propriedades mecânicas, mas termodinamicamente menos estável. Adaptado de (SUDESH; ABE, 2010).

A transição para a forma β não requer alinhamento prévio das lamelas da forma α , mas sim a orientação das cadeias livres nas regiões amorfas entre os cristais. As cadeias altamente emaranhadas entre as lamelas, em particular, são fortemente estendidas, o que leva a uma melhoria das propriedades mecânicas do material. Técnicas como *melt spinning* e a trefilagem de fibras de PHA ou o estiramento a frio dos filmes em um ou dois passos seguido pelo recozimento apresenta resultados com melhorias dramáticas na resistência à tração, módulo de Young e deformação à fratura dos PHAs e são associados à introdução de uma forma cristalina β ao menos como parte da estrutura lamelar (YAMANE et al., 2001). Essas propriedades se mantêm inalteradas após vários meses, sugerindo que a cristalização secundária é suprimida quando o material está altamente orientado e cristalino (FISCHER et al., 2004).

Um mecanismo diverso para a formação dos cristais na forma β foi proposta fazendo-se o estiramento em um passo de fibras de P3HBV após cristalização isotérmica (TANAKA et al., 2006); foi sugerido que vários cristais pequenos crescem na região amorfa durante a lenta cristalização isotérmica próxima à T_g ; a estrutura β então se desenvolve pelo alongamento das cadeias moleculares na região amorfa constricta pelas lamelas. Também já foi relatada uma estrutura cristalina tridimensional ortorrômbica com parâmetros de rede $a = 5,28 \text{ \AA}$, $b = 9,20 \text{ \AA}$ e $c = 4,69 \text{ \AA}$ (eixo da fibra) (IWATA; SATO; PARK, 2008). O ataque com enzimas sugere que a estrutura dos filmes é semelhante a um *shish-kebab*, onde as cadeias estiradas encontram-se

entre planos cristalinos normais ao seu eixo (FURUHASHI et al., 2004; KUSAKA; IWATA; DOI, 1999).

Ressonância Nuclear Magnética (NMR, do inglês *Nuclear Magnetic Resonance*) foi utilizada para investigar as formas α e β do cristal de P3HB (NISHIYAMA et al., 2006). A orientação das carbonilas estava em conformidade com os modelos moleculares propostos por Marchessault. Também foi encontrada evidência dos cristais da forma β no espectro de Raman de P3HB estirado, com bandas a 966, 935, 908, 858 e 1735 cm^{-1} (MURAKAMI et al., 2007). Para filmes estirados a frio esses picos são relativamente fracos e a cristalinidade é baixa, indicando uma estrutura desordenada. Esses picos desapareceram com o recozimento a temperaturas mais elevadas.

2.2.5 - Modificação das propriedades do P3HB

Instabilidade térmica é observada no P3HB, apresentando apenas uma estreita janela de processamento a temperaturas precisamente controladas ligeiramente acima de seu ponto de fusão. A utilização de plastificantes como meio de reduzir o ponto de fusão pode não ser tão efetivo pelo fato de que estes atuam na fase amorfa, interagindo com ela e aumentando seu volume livre e diminuindo sua temperatura de transição vítrea (KIRK-OTHMER, 2006). Desta forma, a grande quantidade de fase cristalina no P3HB reduz consideravelmente a efetividade da adição de plastificante.

Por sua vez, o grau de cristalinidade se mantém num patamar muito próximo do P3HB sem plastificante, geralmente, podendo em alguns casos até aumentar um pouco devido à maior mobilidade da fase amorfa; a queda no ponto de fusão, por sua vez, pode diminuir como um efeito de uma espessura lamelar menor pelo fato do plastificante agir como impureza (WUNDERLICH, 1973, 1976). Uma maneira eficaz encontrada para reduzir a cristalinidade do P3HB é a copolimerização; o polímero modificador pode, nestes casos, ser considerado uma espécie de *plastificante intrínseco* que conduz a uma cristalinidade comparativamente reduzida e com isso permite que o polímero comporte maior quantidade de plastificante comum. O custo desta operação em termos de propriedades do material é uma redução da máxima temperatura de trabalho.

2.3 - Tecnologia de plasma

O plasma é conhecido como “o quarto estado da matéria” consiste na presença de moléculas de gás, íons e elétrons fora do equilíbrio térmico, uma vez que íons e elétrons possuem velocidade diferente, ao menos quando consideramos o “plasma frio”. O plasma como um todo representa mais de 90 % em massa do universo conhecido, já que as estrelas são basicamente grandes corpos celestes compostos por plasma (HARRY, 2010).

Atualmente a modificação de materiais por plasma tem sido muito utilizada devido à sua versatilidade de aplicação (AGRAWAL et al., 2015; BAGRA; PIMPLISKAR; AGRAWAL, 2014; PANDIYARAJ et al., 2014; RAHMANI VAHID et al., 2017; TASEIDIFAR et al., 2015). Uma de suas grandes vantagens em relação aos processos químicos convencionais é o fato de que há uma emissão muito menor de efluentes, de forma que o impacto ambiental causado pelos resíduos do mesmo composto é potencialmente menor quando são utilizadas técnicas de deposição por plasma. Por outro lado, há um controle muito menor das espécies químicas envolvidas no processo, uma vez que, em processos reativos, as moléculas têm probabilidade de reagir a cada choque com outras espécies químicas e o estado excitado favorece a formação de compostos cada vez mais complexos.

Os processos de modificação por plasma podem se dar pela via física ou química, sendo que a característica que as diferencia é a necessidade de reação química para a formação de produto. Sendo assim, a deposição física na fase vapor forma o produto independentemente da reação na superfície do substrato (MATTOX, 2010), enquanto que a deposição química a produção cessa no instante em que a reação superficial se encerra (SIVARAM, 1995).

Quando se fala em descargas de plasma, é comum ouvir o conceito de plasma quente – ou térmico – e plasma frio – ou não-térmico –, que simplesmente corresponde a uma relação entre a temperatura das espécies presentes no plasma, o que está diretamente relacionado ao grau de ionização deste. No plasma frio, o sistema encontra-se fora do equilíbrio térmico, sendo assim os elétrons possuem temperatura muito mais elevada ($T_e \approx 5000 \text{ K}$) em relação aos íons e às moléculas de gás ($T_i, T_{\text{gas}} \approx 300 \text{ K} \sim 373 \text{ K}$), enquanto no plasma quente a temperatura de todas as espécies é aproximadamente igual ($T_e \approx T_i \approx T_{\text{gas}}$). O grau de ionização do plasma é dado pela razão entre a mobilidade das moléculas de gás e a dos elétrons (HARRY, 2010; KUZUYA et al., 2010).

2.3.1 - Alteração por plasma

A interação do plasma com outros materiais pode alterar significativamente as propriedades superficiais através da formação de grupos químicos excitados na superfície que possibilitam a ocorrência de reações que seriam muito difíceis de se obter de outra forma. Este tipo de procedimento já é bastante comum e pode ser utilizado para diferentes regimes de descarga. No caso de alteração de materiais não-condutores, que é o caso do presente trabalho, é importante que a fonte utilizada para o plasma seja de radiofrequência (RF), pois esta reduz o acúmulo de carga negativa na superfície do material em relação ao plasma DC devido à alternância de polaridade dos eletrodos, mesmo quando consideramos que a mobilidade eletrônica no plasma é muito maior que a mobilidade iônica (MATTOX, 2010).

Um polímero cuja superfície entre em contato direto com um plasma não-térmico no qual a fonte de gás contenha nitrogênio ou oxigênio apresenta, ao final do tratamento, grupos funcionais que contêm os respectivos elementos. Ao contrário das descargas de plasma realizadas com gases reativos, as que apresentam gases nobres levam à criação de radicais livres. Estes podem iniciar reticulação ou enxertia ao ter contato com o oxigênio do ar. Além disso, é muito comum o tratamento com Ar^+ aumentar a molhabilidade de polímeros (JAGANATHAN et al., 2015). O tratamento por plasma é aplicado principalmente a fim de aumentar a energia superficial do polímero, mas é importante ressaltar que essa modificação, se não utilizada em tempo hábil – que pode variar de alguns minutos a várias semanas, a depender da estabilidade dos grupos formados – pode sofrer recuperação hidrofóbica e reduzir sua capacidade de reagir.

Diferentes tipos de utilização da tecnologia de plasma são possíveis a fim de modificar as propriedades dos materiais. Dentre elas, encontram-se:

- a) ***Polimerização após irradiação por plasma***: processo em duas etapas que leva a um efeito permanente na superfície do plasma. Primeiro devem-se incorporar grupos funcionais específicos na superfície através de um tratamento por plasma. Em seguida, a superfície entra em contato com monômeros do polímero que se deseja enxertar por meio gasoso ou como uma solução, formando um recobrimento com composição similar à dos polímeros obtidos por métodos de polimerização convencionais;
- b) ***Polimerização induzida por plasma***: neste caso o processo é parecido, mas há uma diferença crucial que pode influenciar a composição do produto. Esta técnica consiste em adsorver os monômeros na superfície do polímero a ser modificado e em seguida

aplicar o plasma, promovendo alteração dos monômeros e da superfície do polímero concomitantemente;

- c) **Polimerização por plasma:** esta técnica é capaz de produzir filmes finos com propriedades químicas e físicas exclusivas. Aqui, precursores são convertidos em espécies reativas e podem assim se recombinar com a superfície do polímero. O filme não necessariamente apresentará as propriedades obtidas com métodos convencionais, apresentando tipicamente alta aderência e coesão a vários tipos de substratos, além de ser livre de defeitos pontuais, exibirem alta reticulação, estabilidade térmica e tenacidade.

Entretanto, essas referem-se apenas às modificações relacionadas à polimerização de outro material na superfície do substrato, há ainda uma infinidade de outras modificações possíveis pela tecnologia de plasma. A seguir, veremos rapidamente o que vem sendo feito para modificar o P3HB.

Tanto em questão de aplicação prática quanto de modificação por plasma, é muito mais comum encontrar trabalhos sobre polihidroxibutirato-co-3-hidroxicvalerato (PHBV) do que do homopolímero de polihidroxibutirato (P3HB). PHBV contendo 8 % de hidroxicvalerato em sua composição foi sujeito a plasma de oxigênio em baixa pressão (HASIRCI; TEZCANER; HASIRCI, 2003). Foi observado que o aumento da potência de plasma e de tempo de tratamento reduziram progressivamente o ângulo de contato entre a superfície do PHBV e a água, fato atribuído à formação de grupos funcionais contendo oxigênio, o que foi corroborado pelas análises de XPS. Num estudo posterior (TEZCANER; BUGRA; HASIRCI, 2003), foi exposta a melhoria da interação entre o PHBV e células do epitélio pigmentar da retina pela aplicação de plasma de O₂, tendo influência positiva na associação, proliferação e crescimento de tais células. Arcabouços de PHBV também foram sujeitos ao tratamentos por plasma de oxigênio, resultando em uma excelente interação entre material e osteoblastos mesmo no interior da estrutura de PHBV (KÖSE et al., 2003a, 2003b). Outro estudo buscou investigar a influência de tratamentos por plasma de oxigênio e de nitrogênio com a utilização de descargas RF de baixa pressão na modificação de filmes de PHBV contendo 10 % de hidroxicvalerato (WANG et al., 2006). Foi mostrado que a exposição a 1 minuto de plasma de O₂ ou de N₂ melhorou visivelmente o caráter hidrofílico dos filmes de PHBV. Ambos os plasmas tiveram um efeito similar na molhabilidade dos filmes, entretanto a composição química resultante divergia. Análises de XPS demonstraram que ambos os plasmas promoveram determinada clivagem das ligações C-O e C-C dos filmes de PHBV durante a irradiação. Já referente à formação de novas ligações, o plasma de O₂ promoveu o surgimento de grupos -COOH, enquanto o plasma de N₂

facilitou o surgimento de ligações C-N, C=N e amida. A melhoria da afinidade celular após o tratamento por plasma foi demonstrada por experimentos de cultura celular com a estroma da medula óssea canina. Apesar de as células terem se reproduzido tanto em substratos não tratados quanto tratados, os que receberam tratamento apresentaram uma proliferação celular muito mais rápida que o substrato sem tratamento e visualmente indistintas entre si, verificada através de microscopia óptica. O homopolímero P3HB também foi modificado por plasma de vapor d'água e de amônia, resultando numa incorporação de grupos funcionais oxigenados e nitrogenados, respectivamente, resultando em melhores interações entre substrato e célula (POMPE et al., 2007). PHBV com teor de HV de 8 % foi tratado por plasma de argônio e em seguida submerso por 24 h em acetona ou em solução de acetona e água (1:3) (SLEPIČKOVÁ KASÁLKOVÁ et al., 2014). Neste estudo, as superfícies tratadas apresentaram ângulo de contato mínimo após 4 h da submersão, mas em seguida o envelhecimento em quase todos os casos levou a ângulos de contato mais elevados que o polímero antes de tais modificações. Imagens de Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy*, AFM) exibem uma possível ablação causada pelo plasma de argônio, o que expõe na superfície a fase cristalina em maior quantidade, o que explica o efeito do ângulo de contato do P3HB ser maior após o tratamento. Análises de XPS mostraram que houve uma redução do teor de oxigênio no polímero após o tratamento, isso se deve à clivagem de ligações da cadeia polimérica e consequente ablação. A formação de radicais livres na superfície possibilita a reação do material com oxigênio e nitrogênio do ar, entretanto o contato com a acetona ou sua solução acaba causando a remoção das camadas superficiais. Além disso, a análise de XPS a 81° demonstra que a concentração de grupos contendo oxigênio e nitrogênio na superfície do material são muito menores que no interior do volume.

Este trabalho diferencia-se dos previamente citados em um aspecto fundamental: o fato de o tratamento não ser feito no produto final, mas sim no pó a ser utilizado para a fabricação de filmes; com isso busca-se introduzir grupos funcionais que alterarão o modo como o filme é formado. Para isso, o pó não tratado foi caracterizado e comparado com o pó obtido após dois diferentes tratamentos por plasma.

3 – Materiais e métodos

Polihidroxibutirato em pó Biomer de alta massa molar não comercial foi colocado no reator construído no próprio laboratório especificamente para tratamentos de plasma indutivo e tratado sob diferentes gases de plasma. Os gases utilizados para o plasma foram ar atmosférico (referido como ATM) e ácido acético glacial (referido como HOAc); os intervalos de tempo de tratamento foram de 60 min e a potência aplicada ao plasma foi de 60 W; a pressão de trabalho do reator de plasma foi de $1 \cdot 10^{-1}$ mbar (equivalente a 0,01 Pa). Em cada tratamento, aproximadamente 6 g de P3HB foram introduzidas no reator, dos quais ao menos 4 g foram recuperados ao final do processo. Antes do início do tratamento, as amostras foram deixadas no porta-amostras revolvendo por cerca de 15 minutos a fim de possibilitar a dessorção de umidade e demais gases que pudessem causar perda de eficiência no tratamento; ao término, as amostras foram também mantidas em vácuo por mais 15 minutos. O pó resultante dos diferentes tratamentos foi caracterizado por diferentes métodos.

3.1 – Reator de plasma

O reator fabricado no próprio laboratório foi descrito em outro trabalho (CORDEIRO et al., 2016) e consiste em um tubo de vidro envolto por uma bobina ligada a uma fonte RF. Dentro de tal tubo o fluxo de entrada de gases é controlado, assim como a saída de gases para a bomba mecânica através de válvulas. Dentro do tubo que fica em contato com a bobina há um recipiente cilíndrico – chamado porta-amostras – que é acoplado ao eixo de um motor que o mantém girando durante todo o tratamento a fim de possibilitar a exposição de diferentes faces das partículas durante todo o decorrer do processo. A geometria do reator está representada na Fig. 3.1. A disposição das partículas ao longo do tempo é comparável à que ocorre nos moinhos de bolas e após as apropriadas adaptações foi verificado que o tempo efetivo de tratamento, ou seja, o tempo que cada partícula fica com suas superfícies efetivamente expostas ao plasma, corresponde a aproximadamente 3,5 % do tempo total do tratamento no caso das fibras, o que para os grãos de P3HB, que ocupam um volume muito menor do reator equivale a aproximadamente 15 % do tempo total de tratamento, ou seja, para 60 minutos de tratamento, cada grão ficará exposto por no máximo 9 minutos, o que é tempo suficiente para modificar a superfície do material. A Fig. 3.2, por sua vez, apresenta um breve esquema dos parâmetros do

porta-amostras que participam do modelo utilizado para o cálculo do tempo efetivo de tratamento.

Assim, levando em conta a geometria do equipamento e os parâmetros de tratamento, temos as seguintes equações que regem o modelo do tratamento e os respectivos resultados:

$$V_{exposto} = l \cdot d \cdot 2^2 \sqrt{h(2 \cdot R - h)} \quad [3.1]$$

$$V_{total} = l \cdot \left[R^2 \cos^{-1} \left(\frac{R-h}{R} \right) - (R-h)^2 \sqrt{h \cdot (2 \cdot R - h)} \right] \quad [3.2]$$

$$\frac{V_{exposto}}{V_{total}} = \frac{d \cdot 2^2 \sqrt{h(2 \cdot R - h)}}{R^2 \cos^{-1} \left(\frac{R-h}{R} \right) - (R-h)^2 \sqrt{h(2 \cdot R - h)}} \quad [3.3]$$

$$t_{eff} \cong t_{tr} \cdot \frac{V_{exposto}}{V_{total}} \quad [3.4]$$

Onde: $V_{exposto}$ é o volume da amostra que está com a superfície em contato direto com o plasma; V_{total} é o volume total de material que foi inserido no porta-amostras; l é o comprimento do tubo; d é o tamanho médio das partículas; R é o raio do cilindro; e h a altura do porta-amostras ocupado pelo pó quando o reator está em repouso.

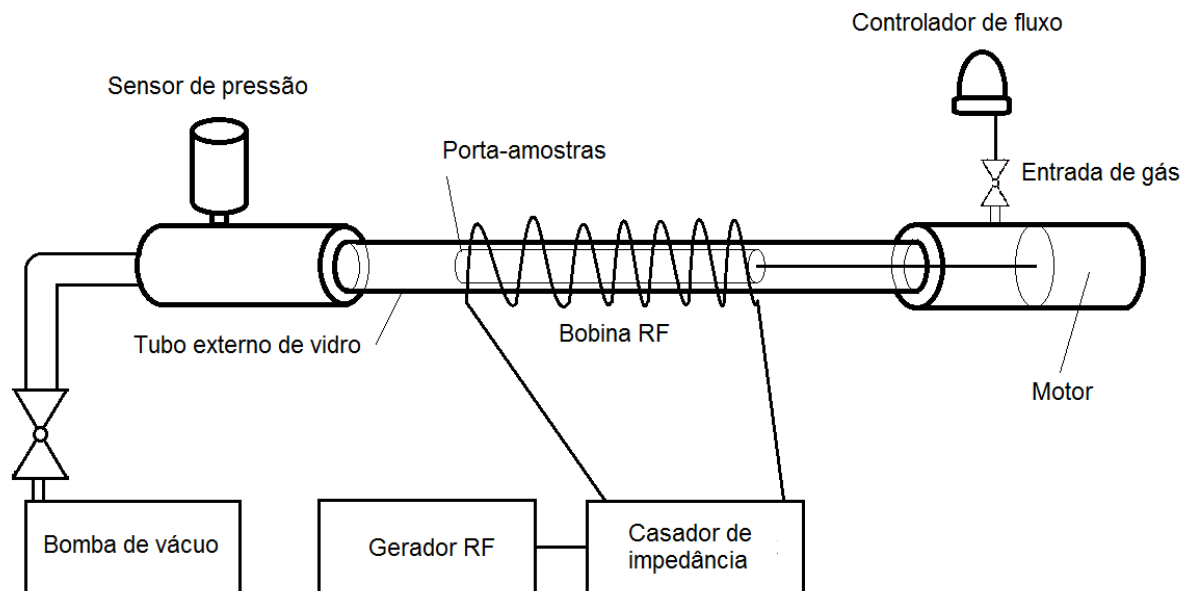


Figura 3.1 – Configuração do reator de plasma utilizado para o tratamento dos grãos de P3HB. Adaptado de (CORDEIRO et al., 2016).

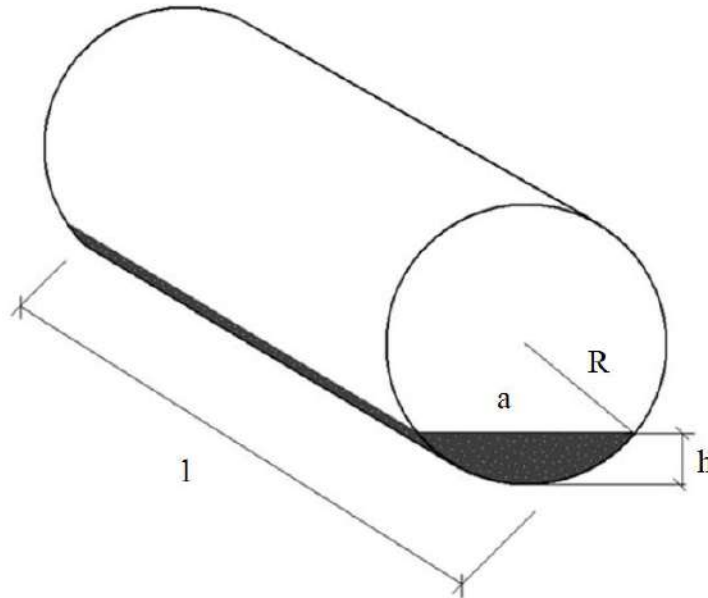


Figura 3.2 – Parâmetros do porta-amostras: h é a altura ocupada pela amostra quando o tubo se encontra estático; l é o comprimento do recipiente e R é o raio do cilindro. Adaptado de (CORDEIRO et al., 2016).

3.2 – Difractometria de Raios X

Foi utilizado o difratômetro produzido pela Shimadzu, modelo XRD-6000, na faixa de varredura de 10° a 80° com varredura contínua com passos de $0,02^\circ$ e velocidade de $2^\circ/\text{min}$ para caracterizar a presença de fase cristalina e de fase amorfa no material, bem como suas respectivas quantidades relativas. Esta é uma técnica essencial para a medição do grau de cristalinidade do material, uma vez que o ordenamento de longo alcance no material possibilita a difração da radiação incidente em maior intensidade através da relação conhecida como lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad [3.5]$$

Onde n é um número inteiro que expressa a ordem da refração, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância interplanar da estrutura cristalina e θ é o ângulo de difração do feixe.

Além disso, através do difratograma foi possível determinar o tamanho médio dos cristalitos de P3HB, já que essa propriedade é importante para a determinação das propriedades mecânicas do material, principalmente se levarmos em consideração que a maleabilidade do material é importante para aplicações de embalagem.

O diâmetro médio dos cristalitos pode ser determinado por meio da equação:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta_{2\theta} \cdot \cos \theta} \quad [3.6]$$

Onde D é o tamanho médio dos cristalitos, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, $\beta_{2\theta}$ é a largura do pico na metade de sua altura e θ é o ângulo de difração do feixe.

O grau de cristalinidade, por sua vez, foi obtido através da relação entre a área sob os picos de difração e a área difusa da região amorfa, de acordo com a equação:

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + kI_a} \cdot 100\% \quad [3.7]$$

Onde I_c é a área integrada dos picos de difração, I_a é a área da região amorfa e k é uma constante de proporcionalidade característica de cada polímero, sendo o valor da referida constante para o P3HB igual a $0,96 \pm 0,03$ (OLIVEIRA; ARAÚJO; GUEDES, 2006).

Para o cálculo do grau de cristalinidade foi utilizada a curva após a normalização, mesmo que esta operação não influencie a razão entre as áreas sob a curva. Ao difratograma foi aplicado suavização utilizando a técnica de média móvel ponderada com 7 pontos de suavização. Três diferentes linhas de base e três diferentes curvas determinando a região amorfa foram utilizadas, totalizando nove combinações possíveis de curvas para cada uma das três amostras a fim de minimizar as flutuações decorrentes de diferenças na determinação das áreas e a média aritmética e desvio padrão da medida foram calculados.

Já para a estimativa do tamanho médio dos cristalitos, além da suavização da curva utilizando os parâmetros supracitados, foi feita também a normalização da curva para que os resultados obtidos com as diferentes amostras sejam comparáveis. Todos os picos presentes em cada difratograma foram utilizados para o cálculo do diâmetro médio dos cristalitos e seus resultados foram apresentados graficamente, entretanto apenas o maior pico de cada difratograma foi analisado para fins de comparação.

3.3 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O calorímetro da Perkin Elmer DSC 8000 foi empregado na determinação das entalpias associadas às transições do material. Foram feitas duas etapas de aquecimento a $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, com uma etapa de resfriamento a $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ entre elas. Em todos os casos foi utilizada atmosfera de N_2 . Esta técnica complementa a difração de raios X na determinação do grau de cristalinidade, uma vez que a razão entre a entalpia de fusão apresentada pela amostra nas condições em que se deseja estimar o grau de cristalinidade e aquela apresentada pelo polímero 100% cristalino fornece informações sobre a fração do material sujeita a mudança de fase quando calor é fornecido à amostra.

No caso do P3HB, a entalpia de fusão apresentada pelo material 100% cristalino foi aferida como sendo 146 J/g (BARHAM et al., 1984). Assim, vale notar que é normal que os resultados obtidos por DRX e DSC apresentem divergência, uma vez que no caso da DRX os picos são relativos a uma ordenação de longo alcance da estrutura do material, enquanto que a medida por DSC analisa apenas a porção fundível do polímero, não incluindo as contribuições de cadeias ordenadas isoladas e ordenamento de curto alcance, apresentando um grau de ordem menor que aquele observado pela DRX (MALLAPRAGADA; NARASIMHAN, 2006).

A derivada das curvas foi utilizada a fim de determinar o pico das curvas de fusão e o vale da curva de cristalização. Também foi efetuada a integração da área sob a curva para os dois ciclos de aquecimento e o ciclo de resfriamento de modo a determinar a entalpia aparente de transição de fase utilizando as curvas após a subtração das respectivas linhas de base e seus valores foram comparados.

3.4 – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de transmissão na faixa do infravermelho apresentado pelo material foi obtido pelo espectrômetro de FTIR produzido pela Perkin Elmer, modelo Spectrum 100 na faixa de números de onda de 4000 cm^{-1} a 550 cm^{-1} a fim de investigar eventuais alterações químicas significantes no material. Nesse método, o material é atravessado pela radiação e as intensidades das bandas de absorção fornecem informações sobre a conformação de grupos químicos presentes e sua quantidade relativa, com isso, caso a alteração química do material seja muito relevante, conseguiremos perceber diferenças significantes no espectro.

A curva obtida para cada amostra foi convertida em termos de absorbância utilizando a seguinte relação:

$$a = 2 - \log_{10} T \quad [3.8]$$

Onde a representa o valor de absorbância, T é o valor percentual de transmissão e 2 é um fator de conversão decorrente da divisão da transmissão por 100. A curva obtida foi normalizada e então a razão entre o maior pico – referente à carbonila em ligação éster – e outros diferentes picos foi calculada e os resultados foram comparados com a razão entre os picos correspondentes na amostra que não sofreu tratamento a fim de fornecer maior compreensão acerca de mudanças na estrutura química do material.

3.5 – Análise Termogravimétrica (TGA)

Essa análise, feita aquecendo-se a amostra de 25 °C até 400 °C a uma taxa de 10 °C/min com o analisador Shimadzu TGA-50, permitiu a verificação da alteração na estabilidade térmica do material por meio do tratamento por plasma. Como o P3HB já apresenta uma faixa de temperatura de trabalho bastante reduzida, é indesejável que o material comece a se decompor em temperaturas ainda mais baixas que as normalmente observadas no material sem tratamento. Foi tomada também a derivada das curvas a fim de determinar a temperatura onde ocorre a maior taxa de decomposição do material e a qual temperatura o processo de decomposição inicia.

4 – Resultados e discussão

4.1 – Difractometria de Raios X

A Fig. 4.1 apresenta um exemplo de difratograma obtido para uma amostra de P3HB que fora submetida a tratamento por plasma utilizando ácido acético glacial (HOAc). Antes de ser feito o cálculo do grau de cristalinidade, a curva presente na Fig. 4.1, assim como as outras curvas que não estão representadas graficamente neste trabalho, foram normalizadas de 0 a 1. A área com hachuras horizontais representa a região cristalina do material, enquanto a área com hachuras diagonais cruzadas representam a região amorfa do P3HB.

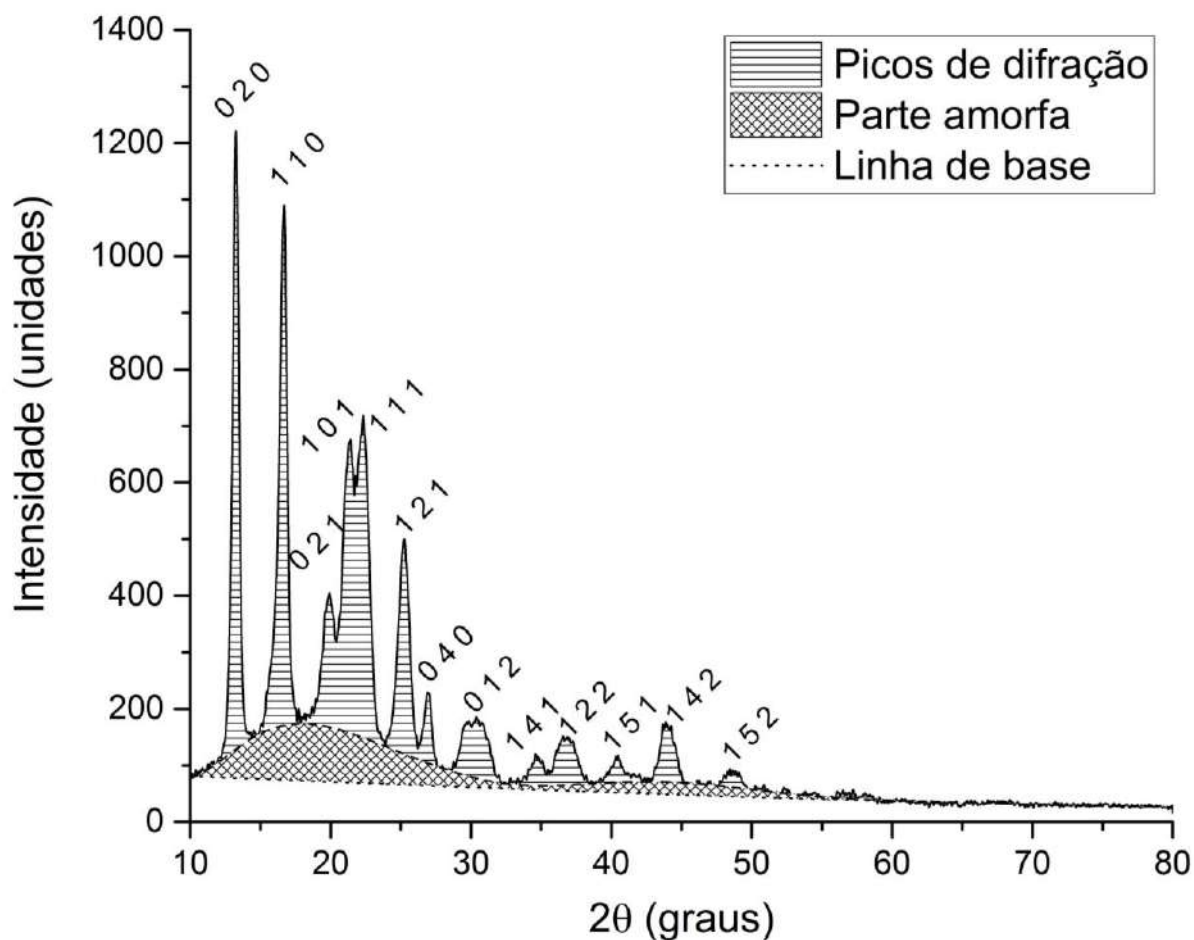


Figura 4.1 – Difratograma obtido para amostra tratada por plasma de ácido acético glacial (HOAc). Acima de cada pico estão indicados os índices de Miller respectivos.

O resultado exposto na Fig. 4.2 representa o cálculo do tamanho médio dos cristalitos em diferentes direções cristalográficas do material, onde pode ser notado um leve aumento de tamanho de cristalito na direção [0 2 0] para a amostra que foi submetida a plasma de ar atmosférico e um aumento um pouco maior para a amostra tratada por plasma de ácido acético glacial. Isso pode indicar que as lamelas da fase α não foram abastadas pelo plasma durante o tratamento. Essa mudança pode ter acontecido pela elevação da temperatura local causada pelo choque do plasma com as cadeias do polímero em conjunção com o aumento da mobilidade da fase amorfa, fazendo com que a parte cristalina crescesse um pouco e a parte amorfa ficasse levemente mais tensionada.

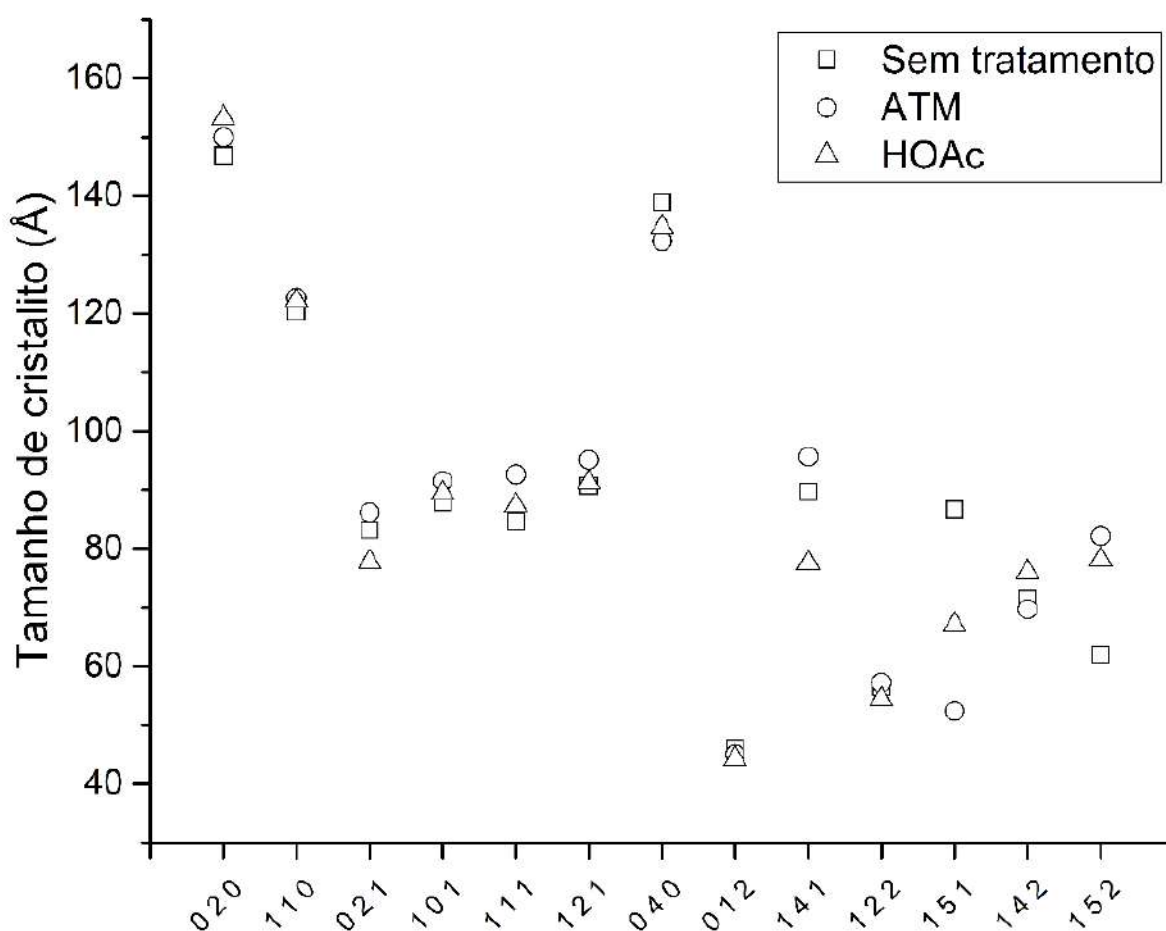


Figura 4.2 – Tamanho médio estimado dos cristalitos de P3HB em diferentes direções cristalográficas antes e após os tratamentos por plasma.

O grau de cristalinidade calculado para as amostras que não sofreram tratamento, para as amostras ATM e HOAc foram comparados e é possível notar na figura 4.3 que não há diferença perceptível entre o grau de cristalinidade da amostra antes e depois do tratamento por

plasma de ácido acético glacial. Já a amostra tratada por plasma de ar atmosférico apresentou redução significativa – cerca de 6% – no grau de cristalinidade, uma alteração elevada mesmo caso seja comprovado que a descarga luminescente do plasma não modifica apenas a porção mais superficial do material. Ou seja, por mais que o cristalito tenha apresentado um leve aumento em ambos os casos, apenas o que foi tratado por plasma de ar atmosférico apresentou diferença mensurável na proporção entre fase cristalina e fase amorfa. Sendo assim, outras características devem justificar a causa do aumento do cristalito no caso da amostra HOAc. Ademais, há outras propriedades importantes para o desempenho do polímero além do grau de cristalinidade e tamanho dos cristalitos. Algo que pode influenciar bastante o processamento do polímero é a estabilidade térmica, uma vez que é amplamente sabido que a janela de processamento do P3HB é bem estreita, de forma que qualquer melhoria nesse quesito que não resulte em perda das demais propriedades será benéfica para o material.

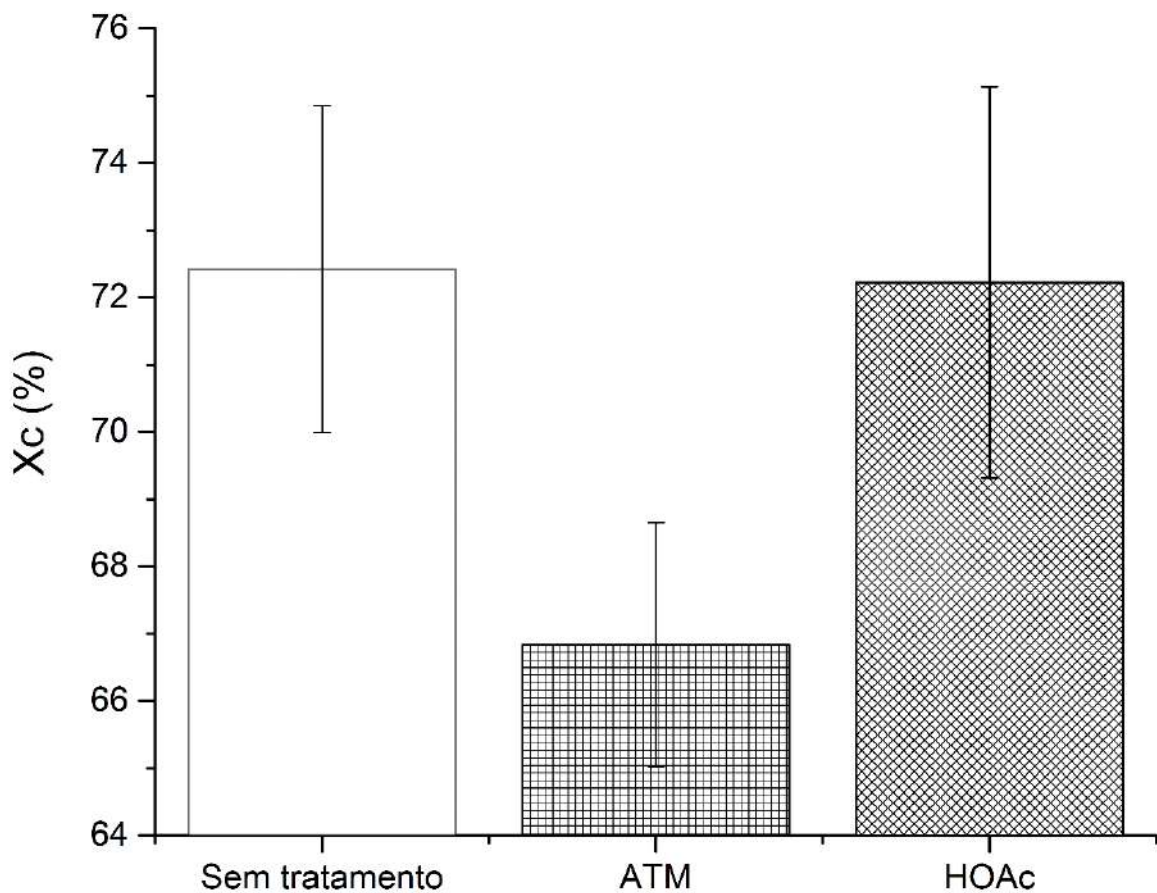


Figura 4.3 – Grau de cristalinidade calculado para diferentes amostras de P3HB.

O pico indexado como (0 2 1) – presente a aproximadamente 20° – já foi associado à forma β do P3HB (IWATA et al., 2005), que apresenta uma conformação de zigue-zague planar e menor fragilidade que a forma α (ISHII et al., 2009). O principal pico associado à fase α do P3HB é o (0 2 0). A razão entre as intensidades (0 2 1)/(0 2 0) aumentou em ambos os tratamentos, sendo este acréscimo de cerca de 3,3 % para a amostra ATM e de 5,4 % para a amostra HOAc, enquanto o espaçamento interplanar do plano (0 2 1) aumentou em 6 % para a amostra ATM e 18 % para a amostra HOAc conforme mostra a Fig. 4.4, o que pode indicar um favorecimento da fase β após tratamento por plasma. O aparecimento dessa forma se dá primeiramente pelo desembaraço da parte amorfa das cadeias de P3HB e então pelo seu ordenamento seguido pelo alongamento das cadeias de forma que as mesmas fiquem quase que completamente estendidas. É possível que o plasma tenha causado quebra de cadeia em alguns pontos, possibilitando o desenlace das cadeias e consequente ordenamento de curto alcance. Isso possibilitaria uma maior mobilidade das cadeias que foram quebradas, fazendo com que elas pudessem se conformar nas lamelas com o aquecimento do plasma, assim como também permitiria que as cadeias que continuaram intactas se alinhassem, tornando mais provável a formação de fase β entre as lamelas.

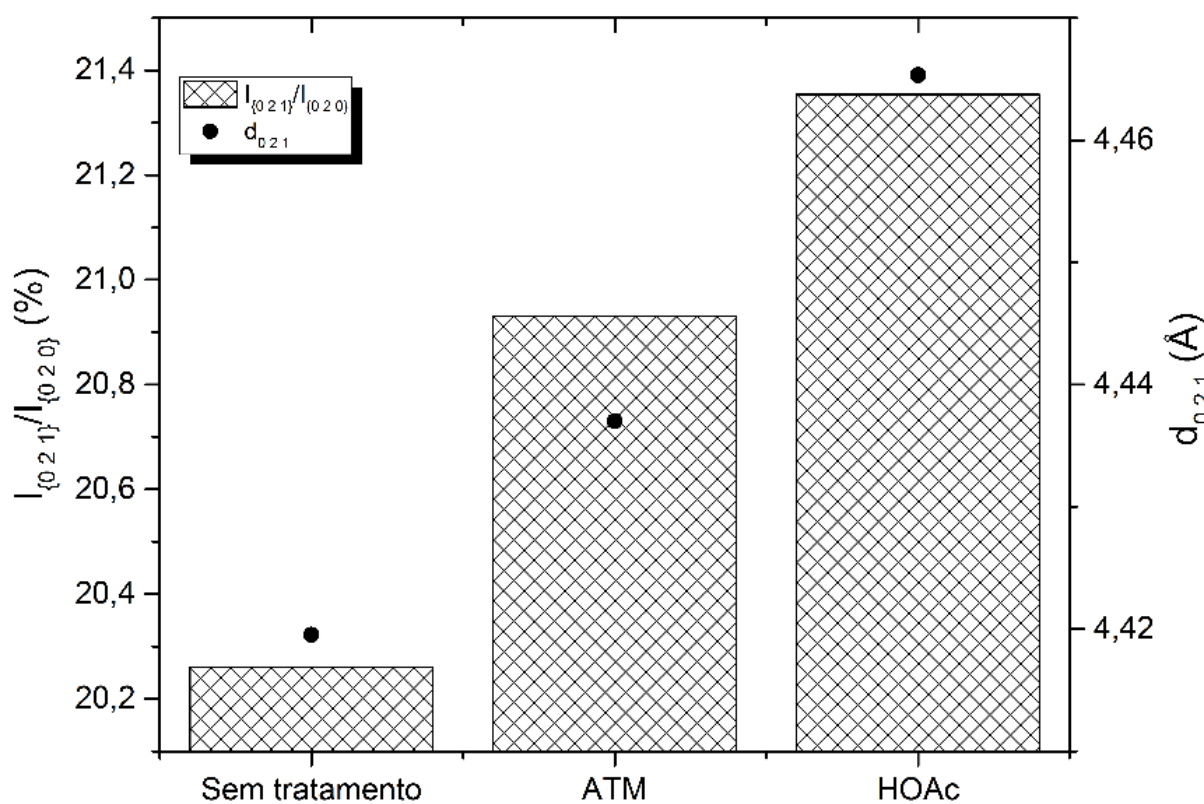


Figura 4.4 – Modificação da razão entre a intensidade dos picos (0 2 1) e (0 2 0) (barras, escala à esquerda) e o distanciamento interplanar para o plano (0 2 1) (pontos, escala à direita) para as diferentes amostras de P3HB.

Na figura 4.5 vemos dois grupos de pontos representando o espaçamento interplanar para os planos cristalográficos referentes à fase α nos três grupos de amostras. Pode-se notar que em ambos os casos apresentados há modificação no espaçamento interplanar, sendo que o tratamento HOAc causou maior mudança no espaçamento que o tratamento ATM e essa tendência foi mantida para ambos os planos, o que pode justificar a alteração maior no tamanho do cristalito apresentado pela amostra HOAc, uma vez que o aumento desse espaçamento interplanar afasta a hipótese de que o plasma estaria causando deformação plástica nos cristalitos, já que corresponderia a planos mais compactos que os observados no P3HB antes do tratamento.

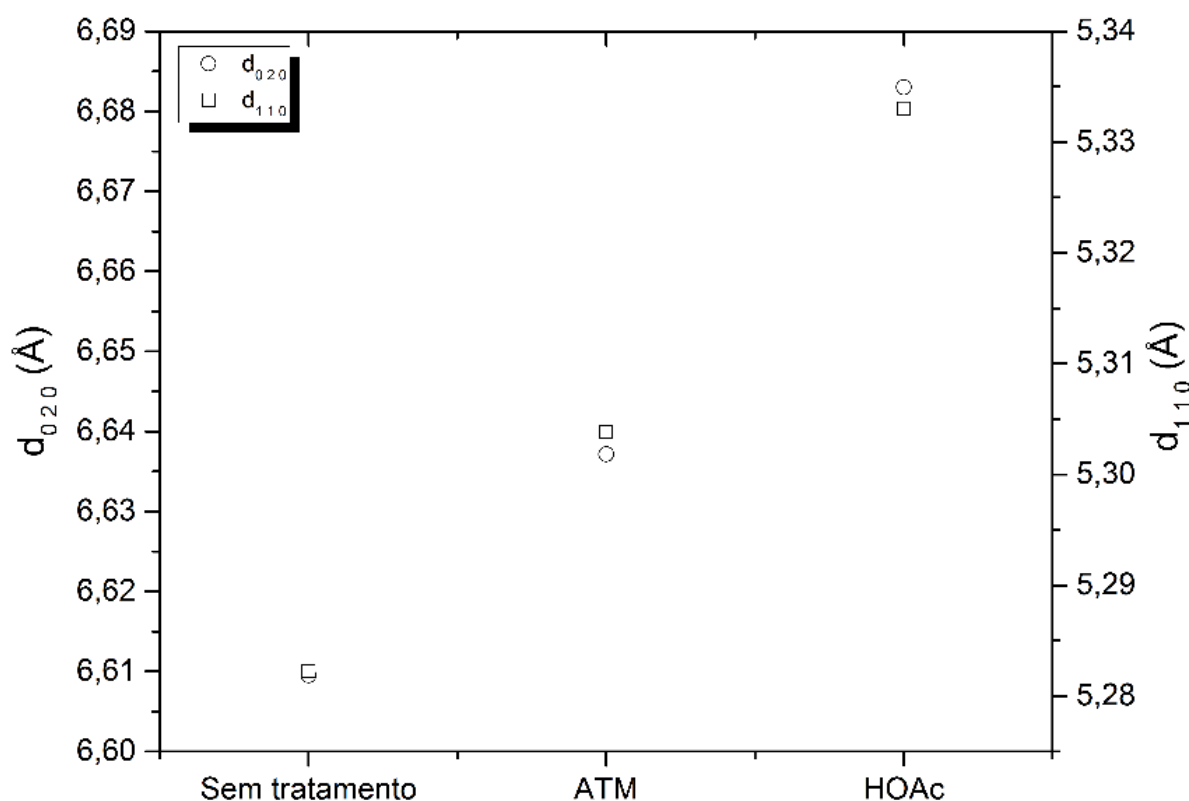


Figura 4.5 – Espaçamento interplanar estimado de diferentes planos cristalográficos das amostras.

4.2 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Como pode ser visto na Fig. 4.7, ambos os tratamentos foram capazes de reduzir a entalpia de fusão e de cristalização do P3HB, com os resultados consistentemente menores em relação ao P3HB sem tratamento. Mesmo no segundo aquecimento é possível perceber que a entalpia de fusão (e de cristalização) do material após cada tratamento é significativamente

menor que do material de controle, apontando para uma menor porção do P3HB capaz de fundir após o tratamento. Além disso, a utilização do valor da entalpia como meio de calcular o grau de cristalinidade possibilitou, ao contrário do difratograma, que fosse determinada uma diferença significativa entre a amostra HOAc e a amostra sem tratamento. E neste caso é mais difícil precisar uma diferença entre o tratamento ATM e o tratamento HOAc, apesar de em todos os casos o tratamento com plasma de ar atmosférico ter resultado em uma entalpia de fusão ligeiramente mais baixa que a resultante do tratamento com plasma de ácido acético glacial. Apesar de interessante, esse resultado não é surpreendente, já que há uma tendência bem definida em ambos os casos, ao mesmo tempo em que era esperada uma leve divergência nos números pelo fato de cada análise retratar uma propriedade levemente diferente do material.

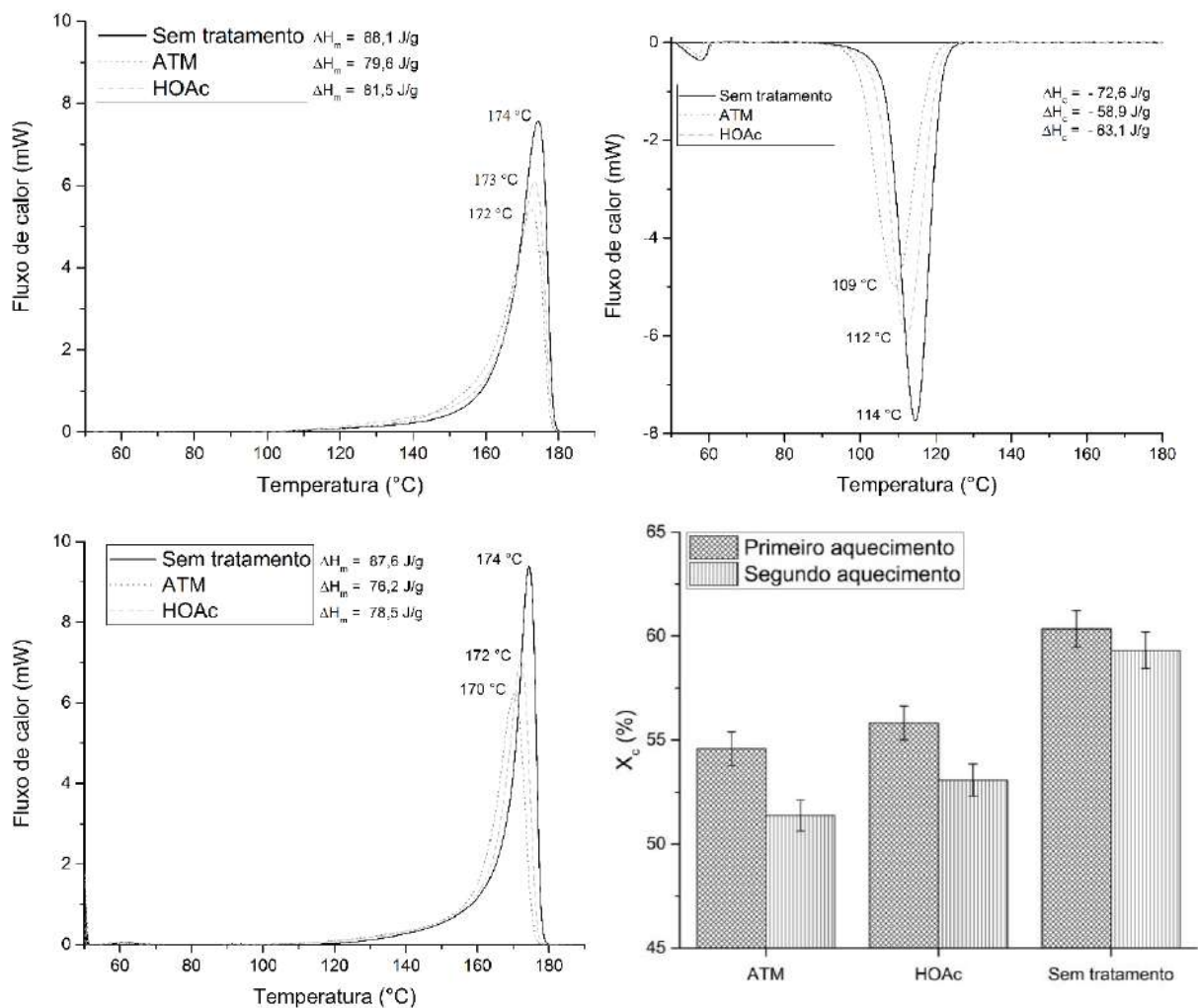


Figura 4.6 – Curvas de DSC após a subtração da linha de base para amostra sem tratamento e após ambos os tratamentos para o primeiro aquecimento (superior esquerda), resfriamento (superior direita) e segundo aquecimento (inferior esquerda). Na parte inferior à direita vemos uma comparação entre o grau de cristalinidade apresentado pelo P3HB no primeiro e no segundo aquecimento.

A Fig. 4.7 apresenta uma comparação entre a temperatura onde o módulo do fluxo de calor é o maior durante a fusão e durante a cristalização das amostras. Nota-se claramente que há uma forte relação entre as temperaturas apresentadas pelas amostras e as entalpias de transição de fase. O tratamento ATM, cuja entalpia de fusão e de cristalização foram menores que das outras amostras, apresentou as temperaturas mais baixas para ambas as transições. O tratamento HOAc, por sua vez, apresentou temperaturas e entalpias intermediárias entre as não tratadas e as apresentadas pelas amostras tratadas por plasma de ar atmosférico. Vale notar também que a temperatura onde houve o pico de fusão para todas as amostras foi menor no segundo aquecimento, quando há menor influência do histórico de processamento do material, um indício importante da efetividade do tratamento.

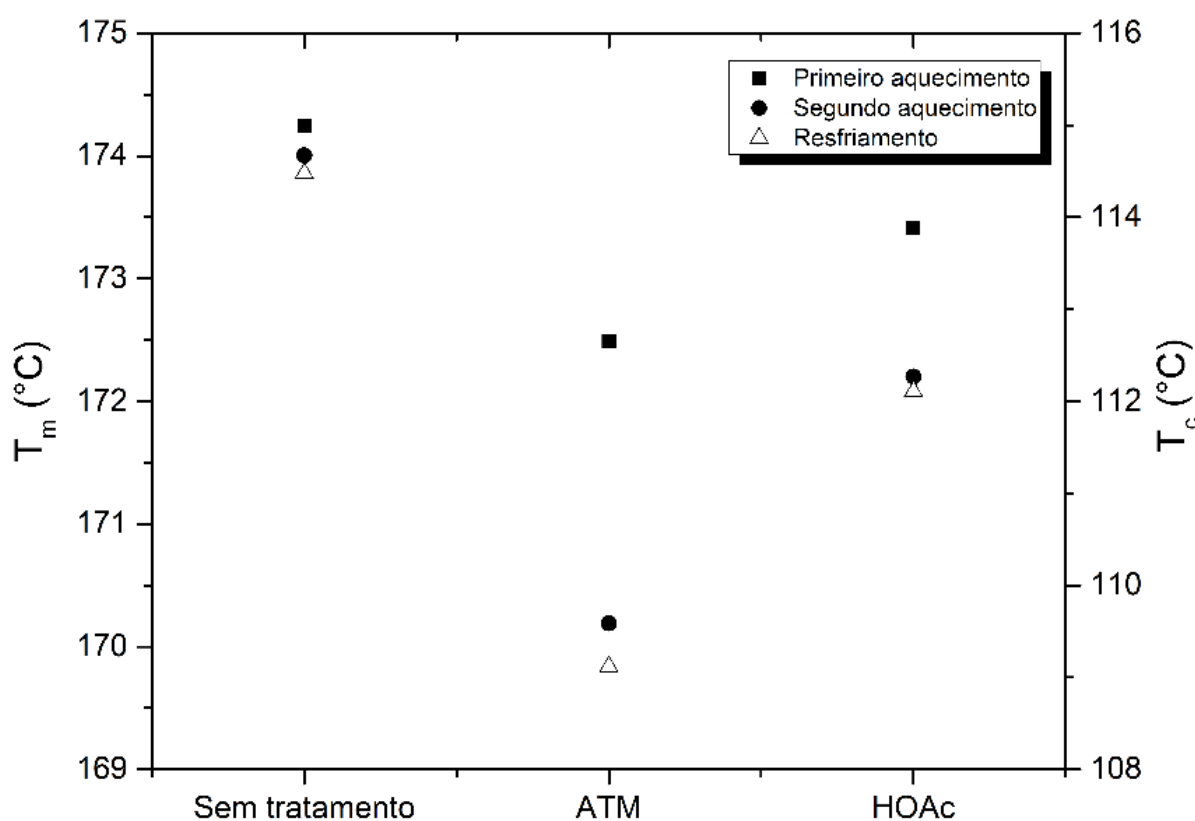


Figura 4.7 – Picos da transição de fusão (ícones pretos, escala à esquerda) e vale da transição de cristalização (triângulos, escala à direita) para o P3HB antes e após tratamento por plasma.

4.3 – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A comparação entre os espectros de FTIR das amostras foi feita com base na razão entre os picos menores e o pico maior de cada espectro, tido como referência em cada caso. O percentual indicado em cada pico corresponde à mudança percentual da razão entre as intensidades dos picos da respectiva amostra em comparação à referência. Como pode ser visto na Fig. 4.8, as bandas correspondentes às ligações metila na faixa de 2900 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} aumentou após ambos os tratamentos, entretanto, pelo fato de estas bandas terem uma intensidade muito baixa, o aumento percentual alto não corresponde a uma mudança tão significativa. Os dois picos relacionados à deformação simétrica e assimétrica das ligações C-H nos grupos metila a 1380 cm^{-1} e 1455 cm^{-1} também sofreram um grande aumento, podendo indicar quebra de cadeia da parte amorfa confinada entre as lamelas. No caso do tratamento por plasma de ar atmosférico, houve também um aumento de cerca de 6 % do pico localizado a 1275 cm^{-1} , correspondente ao balanço dos grupos $-\text{CH}_2-$ alifático cujo aumento normalmente é associado à maior presença de fase amorfa (BAYARI; SEVERCAN, 2005), que não sofreu alteração após tratamento por plasma de ácido acético glacial. Outro pico associado à fase amorfa está localizado a 1226 cm^{-1} e representa o estiramento da ligação entre a carbonila e o heteroátomo de oxigênio (CO-O), que aumentou cerca de 6 % para o tratamento ATM e apenas 1 % para HOAc. Um pico que também é relevante é o de estiramento assimétrico das ligações C-O-C amorfas, que está localizado a 1180 cm^{-1} e aumentou 6 % após o tratamento ATM e 2 % para o tratamento HOAc. Já o estiramento das ligações C-O e C-O-C cujo pico se localiza a 1046 cm^{-1} foi um dos que sofreu o maior aumento em ambos os casos. Para a amostra ATM o aumento foi de 11 % e para a mostra HOAc foi de 17 %. A figura 4.9 exhibe melhor essas alterações através de colunas que representam essa variação para os principais picos presentes no P3HB.

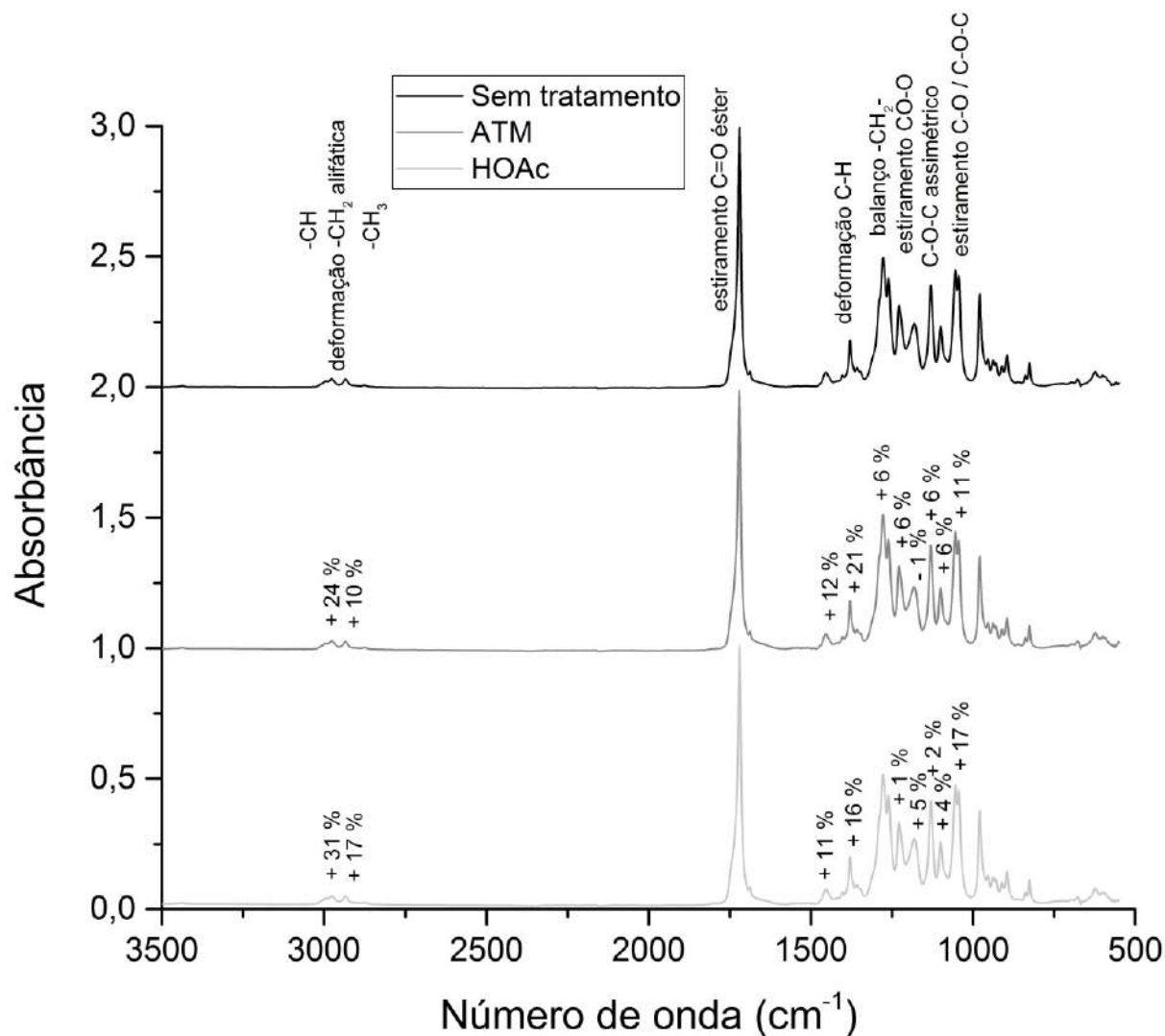


Figura 4.8 – Curvas de absorvância no espectro infravermelho para as amostras de P3HB. As variações percentuais estão relacionadas à razão entre o referido pico e o pico da ligação C=O éster em comparação com o gráfico da amostra não tratada.

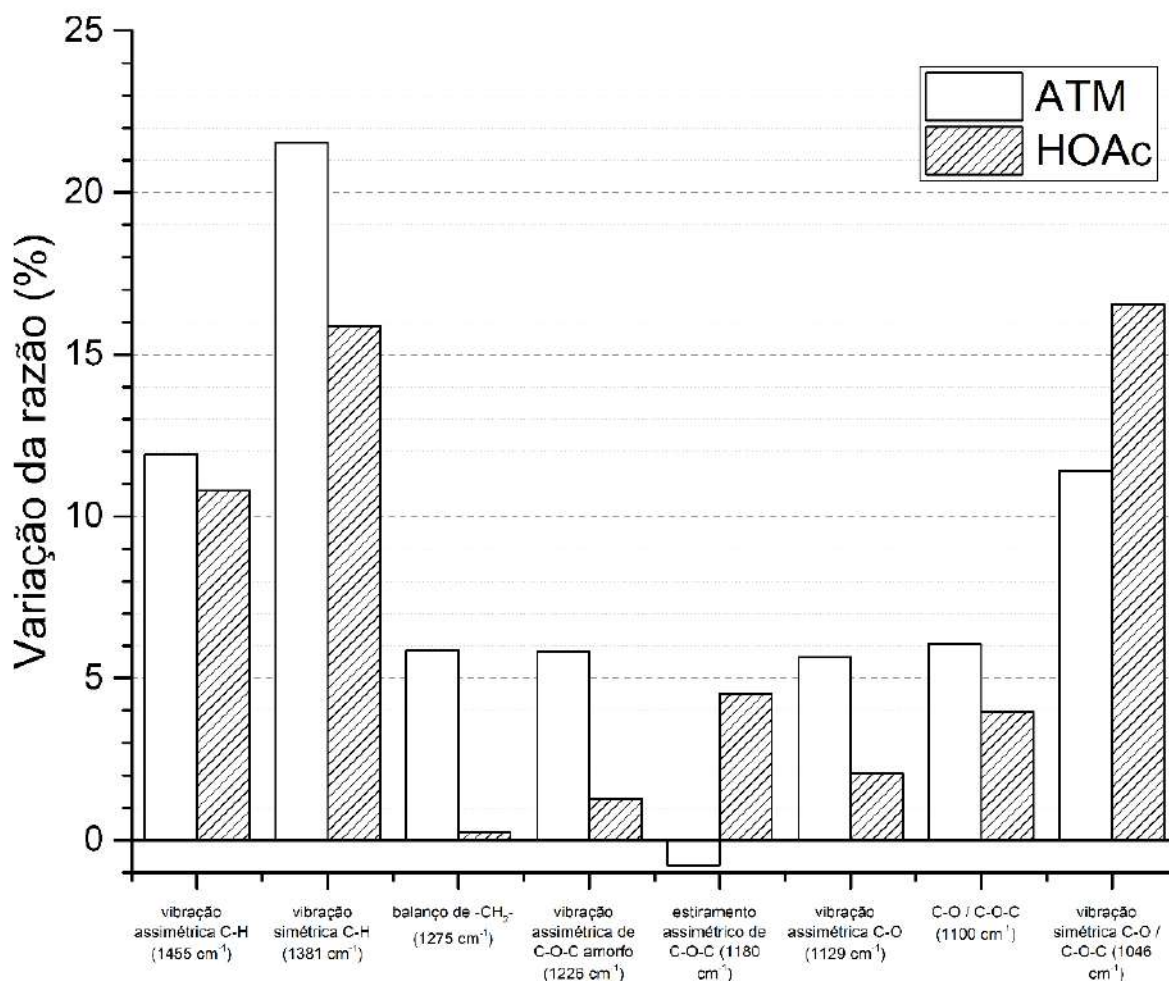


Figura 4.9 – Comparação da alteração percentual da razão entre dado pico e o pico do grupo carbonila em ligação éster.

4.4 – Análise Termogravimétrica (TGA)

A partir da análise dos gráficos de TGA e sua derivada, a Termogravimetria Derivada (DTG, do inglês *Derivative Thermogravimetry*), é possível perceber que a alteração da estabilidade térmica e da temperatura onde a taxa de degradação do material é maior foi diferente para cada tratamento. O tratamento HOAc provocou na amostra maior estabilidade térmica e aumentou consideravelmente a temperatura onde a taxa de degradação é máxima; enquanto isso, a amostra ATM apresentou o início da degradação a uma temperatura levemente mais baixa que o material sem tratamento, além de reduzir o intervalo de temperatura entre o início da decomposição do material e a temperatura de maior perda de massa, como mostra a Fig. 4.11.

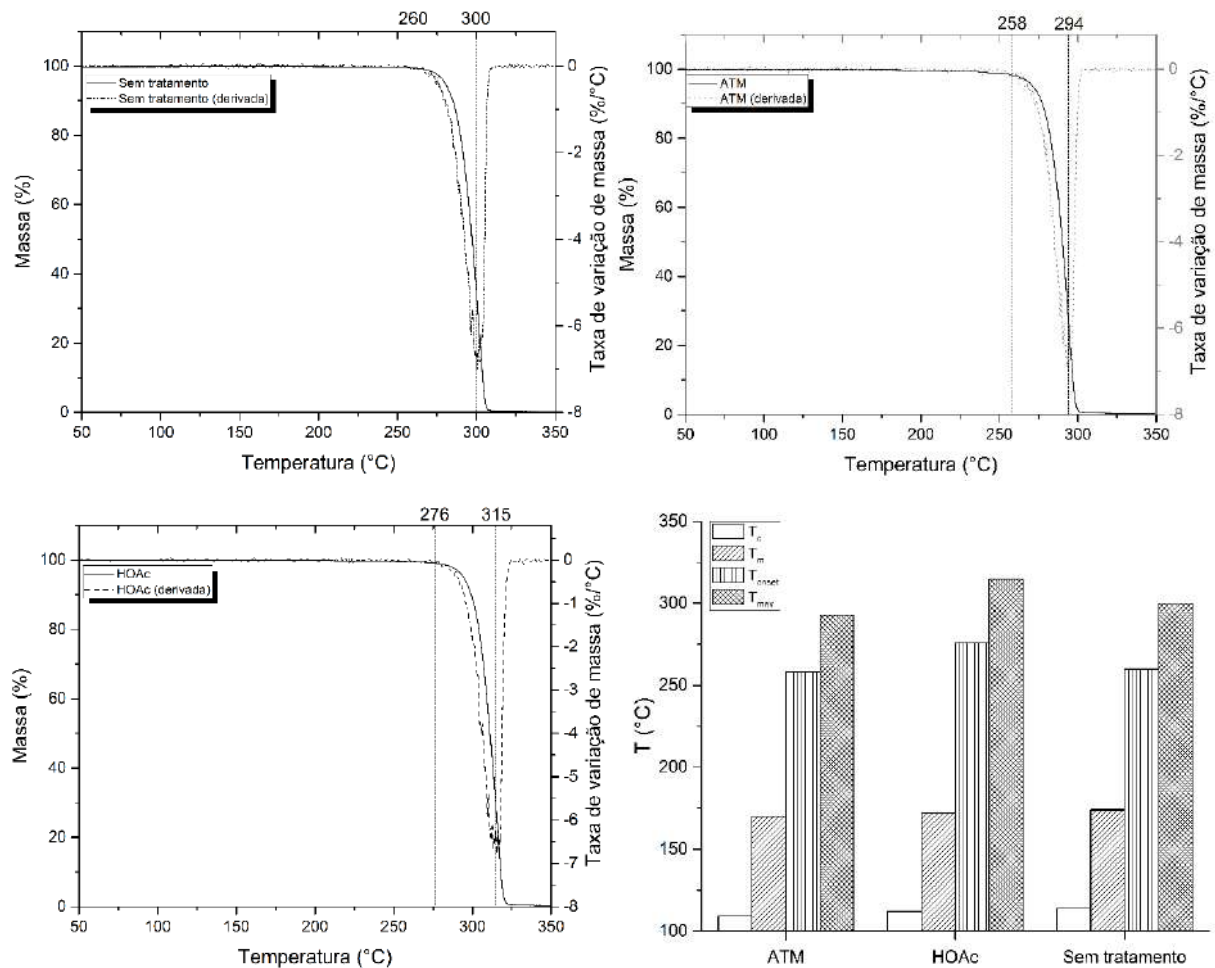


Figura 4.10 – Curvas TGA e DTG para a amostra sem tratamento (superior esquerda), ATM (superior direita) e HOAc (inferior esquerda). Na parte inferior direita foi feita a comparação das temperaturas de cristalização (branco), temperatura de fusão (hachura diagonal), temperatura de início da degradação (hachura vertical) e temperatura de máxima degradação (hachuras diagonais cruzadas).

4.5 – Considerações finais

O tratamento por plasma do P3HB causa uma série de modificações nas propriedades térmicas e nos parâmetros cristalográficos do material. Uma das possíveis alterações é a formação de fase β entre as lamelas de fase α , que ocorre pelo estiramento das cadeias amorfas e que geralmente pode ser observada após o aquecimento do material sob tensão (YAMANE et al., 2001). O plasma pode proporcionar, por exemplo, o aquecimento local do polímero e o acúmulo de tensões nas cadeias, mas isso deve ser estudado mais a fundo a fim de que se possa tirar maiores conclusões acerca do mecanismo pelo qual isso poderia acontecer, caso seja confirmado que isso ocorre.

A temperatura de fusão e de degradação do P3HB sofreram alterações notáveis, de forma que pode haver influência considerável na estabilidade térmica durante o processamento do polímero. Entre ambos os tratamentos, o que apresentou os resultados mais favoráveis foi o HOAc, que aumentou a temperatura de início da degradação ao mesmo tempo em que reduziu a temperatura de fusão do polímero – aumentando em cerca de 20 °C a janela térmica de processamento –, o que reduz uma das maiores dificuldades na utilização industrial do P3HB.

A análise de FTIR foi a que ofereceu maiores evidências para a suspeita da formação de fase β – especialmente no tratamento HOAc – uma vez que há um intenso aumento do pico de vibração das ligações C-H do grupo metila enquanto não teve um aumento significativo do balanço dos grupos -CH₂-, o que permite supor que as cadeias se apresentam mais tensionadas que nas amostras que sofreram o tratamento ATM. Além disso, a vibração simétrica das ligações C-O/C-O-C aumentou muito mais no tratamento HOAc, o que pode ser um indício de que as cadeias estão mais alinhadas e com certo ordenamento de curto alcance, o que mudaria a energia de vibração das ligações C-O/C-O-C para valores menores, ao contrário do que acontece nas amostras ATM, onde há proporcionalmente maior intensidade das vibrações assimétricas, indicando menor ordem desses grupos.

5 – Conclusões

Como os resultados mostraram, é razoável afirmar que ambos os tratamentos foram capazes de fornecer ganhos de propriedades para o P3HB, cada tratamento ocasionando em diferentes pontos de melhoria do material. Enquanto o tratamento com plasma de ar atmosférico reduziu o grau de cristalinidade e o ponto de fusão do material, o tratamento com plasma de ácido acético causou um aumento da janela de processamento do P3HB, reduzindo o ponto de fusão do material ao mesmo tempo em que aumentou a temperatura na qual o material começa a se degradar, o que por si só é uma característica muito interessante para o polímero em questão, uma vez que é um dos pontos restritivos na utilização desse plástico – além de seu preço.

Ainda, por mais que o cálculo do grau de cristalinidade do P3HB utilizando o difratograma não seja conclusivo quanto à redução de cristalinidade para a amostra HOAc, fica claro que tanto a entalpia de fusão quanto a de cristalização do P3HB foram reduzidas após ambos os tratamentos, o que é um indício de que houve uma efetiva redução do grau de cristalinidade em ambos os casos, sendo essa redução em maior grau no tratamento por plasma de ar atmosférico.

As bandas relacionadas a uma maior presença de fase amorfa no FTIR, entretanto, sofreram uma alteração mais perceptível no caso da amostra ATM, enquanto há a possibilidade de que o tratamento HOAc tenha ocasionado o aparecimento de ordenamento de curto alcance nas cadeias amorfas, a fase β , mas ainda assim ambos os tratamentos foram capazes de alterar sua estrutura de forma que isso se refletisse nas propriedades térmicas do material. Desta forma, o tratamento por plasma demonstra ser um meio eficaz na alteração das propriedades térmicas e químicas do P3HB, mas suas propriedades mecânicas ainda precisam ser analisadas a fim de atestar a alteração positiva dessas propriedades também, ou ao menos sua manutenção.

6 – Trabalhos futuros

Algo que não foi tratado no presente trabalho e que merece atenção na continuação desse trabalho é a análise das propriedades mecânicas, que é essencial para o processamento do P3HB, uma vez que além de mais caro, este material é conhecido por ser mais difícil de se processar que o polietileno, por exemplo. Sendo assim, caso o tratamento não reflita também em ganhos de propriedade nessa frente, utilizar plasma para tratar P3HB apenas para aumentar sua janela de trabalho será menos vantajoso.

Outro fator importante é uma caracterização química mais robusta do P3HB após o tratamento por plasma. Para isso, as técnicas de Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS, do inglês *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) e Espectroscopia Raman podem fornecer o complemento para que se possa afirmar com maior precisão qual o mecanismo responsável pelas alterações observadas no presente trabalho.

A utilização de Microscopia Óptica de Luz Polarizada pode auxiliar na caracterização da formação dos esferulitos durante o aquecimento e resfriamento lentos do polímero fundido. O estudo dos filmes de P3HB também é uma questão relevante a ser tratada, pois neste trabalho apenas os grãos foram considerados, mas a utilização deste material normalmente se dá em filmes. Portanto, uma comparação entre o filme do material sem tratamento e o filme obtido a partir dos grãos tratados por plasma e também do filme tratado por plasma podem apresentar resultados interessantes para serem relatados.

7 – Referências bibliográficas

AGRAWAL, N. K. et al. “Surface Modification of Polymer Nanocomposites by Glow-Discharge Plasma Treatment”. **Materials Science**, v. 51, n. 1, p. 68–75, 2015.

ALBERTSSON, A.; KARLSSON, S. “The Three Stages in Degradation of Polymers-Polyethylene as a Model Substance”. **Journal of Applied Polymer Sciences**, v. 35, p. 1289–1302, 1988.

ALPER, R. et al. “Properties of poly-beta-hydroxybutyrate. I. General considerations concerning the naturally occurring polymer”. **Biopolymers**, v. 1, n. 6, p. 545–556, 1963.

AVÉROUS, L. “Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review”. **Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews**, v. 44, n. 3, p. 231–274, 2004.

AVÉROUS, L. *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing, and Applications*. 1. ed. Oxford, UK: Elsevier, 2013.

BAGRA, B.; PIMPLISKAR, P.; AGRAWAL, N. K. “Bio-compatibility, surface & chemical characterization of glow discharge plasma modified ZnO nanocomposite polycarbonate”. v. 191, p. 189–191, 2014.

BASTIOLI, C. *Handbook of Biodegradable Polymers*. 1. ed. Shrewsbury, UK: Rapra Technology Limited, 2005.

BILLINGHAM, N. C.; HENMAN, T. J.; HOLMES, P. A. “Degradation and Stabilisation of Polyesters of Biological and Synthetic Origin”. In: GRASSIE, N. (Ed.). **Developments in Polymer Degradation**. 1. ed. London, UK: Elsevier Applied Science, 1987. p. 81–122.

BIRLEY, C. et al. “Morphology of single crystals of poly (hydroxybutyrate) and copolymers of hydroxybuty rate and hydroxyvalerate”. **Journal of Materials Science**, v. 30, n. 3, p. 633–638, 1995.

BITENCOURT, C. **Sacola**. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=E2rqpDdTjVU>>. Acesso em: 1 maio. 2016.

BRÜCKNER, S. et al. “The structure of poly(D-beta-hydroxybutyrate). A refinement based on the Rietveld method”. **Macromolecules**, v. 21, n. 4, p. 967–972, 1 abr. 1988.

- CHIELLINI, E.; SOLARO, R. “Biodegradable polymeric materials”. **Adv. Mater. (Weinheim, Ger.) FIELD Full Journal Title:Advanced Materials (Weinheim, Germany)**, v. 8, n. 4, p. 305–313, 1996.
- CORDEIRO, R. C. et al. “Effects of Different Plasma Treatments of Short Fibers on the Mechanical Properties of Polypropylene-Wood Composites”. **Polymer Composites**, v. 16, n. 2, p. 102–113, 2016.
- CORNIBERT, J. et al. “Physical Properties of Poly(β -hydroxy butyrate). III. Folding of Helical Segments in 2,2,2-Trifluoroethanol”. **Macromolecules**, v. 3, n. 6, p. 741–746, 1 nov. 1970.
- CORNIBERT, J.; MARCHESSAULT, R. H. “Physical properties of poly- β -hydroxybutyrate. IV Conformational Analysis and Crystalline Structure.” **Journal of Molecular Biology**, v. 71, n. 3, p. 735–756, 1972.
- DAWES, E. A. “Polyhydroxybutyrate: An intriguing biopolymer”. **Bioscience Reports**, v. 8, n. 6, p. 537–547, 1 dez. 1988.
- DERRAIK, J. G. B. “The pollution of the marine environment by plastic debris: A review”. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, n. 9, p. 842–852, 2002.
- DUCKETT, P. E.; REPACI, V. “Marine plastic pollution: Using community science to address a global problem”. **Marine and Freshwater Research**, v. 66, n. 8, p. 665–673, 2015.
- ERIKSEN, M. et al. “Plastic pollution in the South Pacific subtropical gyre”. **Marine Pollution Bulletin**, v. 68, n. 1–2, p. 71–76, 2013.
- ERIKSEN, M. et al. “Plastic Pollution in the World’s Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea”. **PLoS ONE**, v. 9, n. 12, p. 1–15, 2014.
- FISCHER, J. J. et al. “Mechanical properties and enzymatic degradation of poly([R]-3-hydroxybutyrate-co-[R]-3-hydroxyhexanoate) uniaxially cold-drawn films”. **Polymer Degradation and Stability**, v. 83, p. 453–460, 2004.
- FURUHASHI, Y. et al. “Higher order structures and mechanical properties of bacterial homo poly(3-hydroxybutyrate) fibers prepared by cold-drawing and annealing processes”. **Polymer**, v. 45, p. 5703–5712, 2004.
- GIRALDES, B. W. et al. “Artisanal fishing of spiny lobsters with gillnets - A significant anthropic impact on tropical reef ecosystem”. **Global Ecology and Conservation**, v. 4, p. 572–

580, 2015.

HARRY, J. E. *Introduction to plasma technology: Science, Engineering and Applications*. 1. ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2010.

HASIRCI, V.; TEZCANER, A.; HASIRCI, N. “Oxygen Plasma Modification of Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Film Surfaces for Tissue Engineering”. **Journal of Applied Polymer Sciences**, v. 87, p. 1285–1289, 2003.

HINRICHSEN, G. **Plastics from microbes: Microbial synthesis of polymers and polymer precursors**Hanser Publishers, , out. 1994. (Nota técnica).

HOBBS, J. K. et al. “Direct observations of the growth of spherulites of poly(hydroxybutyrate-co-valerate) using atomic force microscopy”. **Polymer**, v. 39, n. 12, p. 2437–2446, 1998.

IENCZAK, J. L.; ARAGÃO, G. M. F. DE. “Biotechnologically Produced Biodegradable Polyesters”. In: LENDLEIN, A.; SISSON, A. (Eds.). . **Handbook of Biodegradable Polymers: Synthesis, Characterization and Applications**. 1. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2011. p. 23–44.

IWATA, T.; DOI, Y. “Crystal structure and biodegradation of aliphatic polyester crystals”. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 2442, n. 200, p. 2429–2442, 1999.

IWATA, T.; SATO, S.; PARK, J. W. “ β structure and unique crystalline orientation analysis of P(3HB) fibers and films”. 11th International Symposium on Biodegradable Polyesters. **Anais...2008**

JAGANATHAN, S. K. et al. “Review: Radiation-induced surface modification of polymers for biomaterial application”. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 5, p. 2007–2018, 2015.

JAKOVCEVIC, A. et al. “Charges for plastic bags: Motivational and behavioral effects”. **Journal of Environmental Psychology**, v. 40, p. 372–380, 2014.

JAMBECK, J. R. et al. “Plastic waste inputs from land into the ocean”. **Science**, v. 347, n. 6223, p. 768–770, 2015.

JENDROSSEK, D.; SCHIRMER, A.; SCHLEGEL, G. H. “Biodegradation of polyhydroxyalkanoic acids”. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 46, n. 5, p. 451–463, 1996.

KAPANEN, A. *Ecotoxicity assessment of biodegradable plastics and sewage sludge in*

compost and in soil. [s.l.] University of Helsinki, 2012.

KESHAVARZ, T.; ROY, I. “Polyhydroxyalkanoates: bioplastics with a green agenda”. **Current Opinion in Microbiology**, v. 13, n. 3, p. 321–326, 2010.

KHANNA, S.; SRIVASTAVA, A. K. “Computer simulated fed-batch cultivation for over production of PHB: A comparison of simultaneous and alternate feeding of carbon and nitrogen”. **Biochemical Engineering Journal**, v. 27, n. 3, p. 197–203, 2006.

KIRK-OTHMER. **Plastics Processing**, 2006. (Nota técnica).

KÖSE, G. T. et al. “Poly(3-hydroxybutyric acid-co-3-hydroxyvaleric acid) based tissue engineering matrices”. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 14, n. 2, p. 121–126, 2003a.

KÖSE, G. T. et al. “Macroporous poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) matrices for bone tissue engineering.” **Biomaterials**, v. 24, n. 11, p. 1949–1958, maio 2003b.

KUSAKA, S. et al. “Molecular mass of poly[(R)-3-hydroxybutyric acid] produced in a recombinant *Escherichia coli*”. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 47, n. 2, p. 140–143, 1997.

KUSAKA, S.; IWATA, T.; DOI, Y. “Microbial Synthesis and Physical Properties of Ultra-High-Molecular-Weight Poly[(R)-3-Hydroxybutyrate]”. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 35, n. 2, p. 319–335, 1 fev. 1998.

KUSAKA, S.; IWATA, T.; DOI, Y. “Properties and biodegradability of ultra-high-molecular-weight poly[(R)-3-hydroxybutyrate] produced by a recombinant *Escherichia coli*”. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 25, n. 1–3, p. 87–94, 1999.

KUZUYA, M. et al. *Industrial Plasma Technology: Applications from Environmental to Energy Technologies*. 1. ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.

LAMBEEK, G.; VORENKAMP, E. J.; SCHOUTEN, J. “Structural Study of Langmuir-Blodgett Mono- and Multilayers of Poly(.beta.-hydroxybutyrate)”. **Macromolecules**, v. 28, n. 6, p. 2023–2032, 1995.

LAW, K. L.; THOMPSON, R. C. “Microplastics in the seas”. **Science**, v. 345, n. 6193, p. 144–145, 2014.

LAYCOCK, B. et al. “The chemomechanical properties of microbial polyhydroxyalkanoates”.

- Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 2, p. 397–442, 2014.
- LEE, S. Y. “Bacterial polyhydroxyalkanoates”. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 49, n. 1, p. 1–14, 1996.
- LEMOIGNE, M. “Annales de L’Institut Pasteur”. p. 144, 1925.
- LEMOIGNE, M. “Bulletin de la Società de Chimie Biologique”. p. 770, 1926.
- LEMOIGNE, M. “Annales de L’Institut Pasteur”. p. 148, 1927.
- LOREK, S.; SPANGENBERG, J. H. “Sustainable consumption within a sustainable economy - Beyond green growth and green economies”. **Journal of Cleaner Production**, v. 63, p. 33–44, 2014.
- MAIER, R. M.; GENTRY, T. J. “Microorganisms and Organic Pollutants”. In: PEPPER, I. L.; GERBA, C. P.; GENTRY, T. J. (Eds.). . **Environmental Microbiology**. 3. ed. London, UK: Elsevier, 2015. p. 374–413.
- MARSDEN, T. “Building the food sustainability paradigm: research needs, complexities, opportunities”. In: MARSDEN, T.; MORLEY, A. (Eds.). . **Sustainable Food Systems: Building a New Paradigm**. 1. ed. Abingdon: Routledge, 2014. p. 206–221.
- MATTOX, D. M. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. 2. ed. Oxford, UK: William Andrew Applied Science Publishers, 2010.
- MERZ, M. *Scarce Natural Resources, Recycling, Innovation and Growth*. 1. ed. Tübingen: Springer Gabler, 2016.
- MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. “Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview”. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 276–277, p. 1–24, 2000.
- MOORE, C. J. “Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat”. **Environmental Research**, v. 108, n. 2, p. 131–139, 2008.
- MURAKAMI, R. et al. “Formation and stability of β -structure in biodegradable ultra-high-molecular-weight poly(3-hydroxybutyrate) by infrared, Raman, and quantum chemical calculation studies”. **Polymer**, v. 48, p. 2672–2680, 2007.
- NISHIYAMA, Y. et al. “2D NMR Observation of Strain-Induced β -Form in Poly[(R)-3-hydroxybutyrate]”. **Macromolecules**, v. 39, p. 4086–4092, 2006.

OHTOMO, S.; OHNUMA, S. “Psychological interventional approach for reduce resource consumption: Reducing plastic bag usage at supermarkets”. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 84, p. 57–65, 2014.

ORTS, W. J. et al. “Observation of strain-induced β form in poly(β -hydroxyalkanoates)”. **Macromolecules**, v. 23, n. 26, p. 5368–5370, 1990.

PANDIYARAJ, K. N. et al. “Influence of operating parameters on surface properties of RF glow discharge oxygen plasma treated TiO₂/PET film for biomedical application.” **Materials science & engineering. C, Materials for biological applications**, v. 36, p. 309–19, 2014.

POMPE, T. et al. “Surface modification of poly(hydroxybutyrate) films to control cell-matrix adhesion.” **Biomaterials**, v. 28, n. 1, p. 28–37, jan. 2007.

QURESHI, M. I. et al. “Sustainability: A new manufacturing paradigm”. **Jurnal Teknologi**, v. 77, n. 22, p. 47–53, 2015.

RAHMANI VAHID, B. et al. “Reusability enhancement of combustion synthesized MgO/MgAl₂O₄ nanocatalyst in biodiesel production by glow discharge plasma treatment”. **Energy Conversion and Management**, v. 143, p. 23–32, 2017.

RESTREPO-FLÓREZ, J. M.; BASSI, A.; THOMPSON, M. R. “Microbial degradation and deterioration of polyethylene - A review”. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 88, p. 83–90, 2014.

REUSCH, R. N. “Biological complexes of poly-beta-hydroxybutyrate.” **FEMS microbiology reviews**, v. 9, n. 2–4, p. 119–129, dez. 1992.

REUSCH, R. N. “Low-molecular-weight complexed Poly(3-Hydroxybutyrate) - A dynamic and versatile molecule in vivo”. **Canadian Journal Of Microbiology**, v. 41, n. 41, p. 50–54, 1995.

REUSCH, R. N. “Transmembrane Ion Transport by Polyphosphate / Poly-(R)-3-hydroxybutyrate Complexes”. **Biochemistry (Moscow)**, v. 65, n. 3, p. 280–295, 2000.

REUSCH, R. N.; HISKE, T. W.; SADOFF, H. L. “Poly-beta-hydroxybutyrate membrane structure and its relationship to genetic transformability in Escherichia coli.” **Journal of Bacteriology**, nov. 1986.

REUSCH, R. N.; HUANG, R.; KOSK-KOSICKA, D. “Novel components and enzymatic

activities of the human erythrocyte plasma membrane calcium pump”. **FEBS Letters**, v. 412, n. 3, p. 592–596, 4 ago. 1997.

REUSCH, R. N.; SADOFF, H. L. “D-(-)-poly-beta-hydroxybutyrate in membranes of genetically competent bacteria.” **Journal of Bacteriology**, nov. 1983.

RODRÍGUEZ MARTÍN, J. A. et al. “Impact of 70 years urban growth associated with heavy metal pollution”. **Environmental Pollution**, v. 196, p. 156–163, 2015.

ROMEO, T. et al. “First evidence of presence of plastic debris in stomach of large pelagic fish in the Mediterranean Sea”. **Marine Pollution Bulletin**, v. 95, n. 1, p. 358–361, 2015.

SAVENKOVA, L. et al. “Mechanical properties and biodegradation characteristics of PHB-based films”. **Process Biochemistry**, v. 35, n. 6, p. 573–579, 2000.

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

SIGLER, M. “The effects of plastic pollution on aquatic wildlife: Current situations and future solutions”. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 225, n. 11, 2014.

SIVARAM, S. *Chemical Vapor Deposition: Thermal and Plasma Deposition of Electronic Materials*. 1. ed. New York: Springer Science+Business Media, 1995. v. 1542

SLEPIČKOVÁ KASÁLKOVÁ, N. et al. “Surface changes of biopolymers PHB and PLLA induced by Ar⁺ plasma treatment and wet etching”. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 332, p. 63–67, 2014.

SOLOW, R. M. “Resources and Economic Growth”. **The American Economist**, v. 61, n. 1, p. 52–60, 2016.

SUDESH, K.; ABE, H. “Crystalline and Solid-State Structures of Polyhydroxyalkanoates (PHA)”. In: **Practical Guide to Polyhydroxyalkanoates**. 1. ed. Shrewsbury, UK: Smithers Information Ltd, 2010. p. 25–50.

TANAKA, T. et al. “Formation of Highly Ordered Structure in Poly[(R)-3-hydroxybutyrate-co-(R)-3-hydroxyvalerate] High-Strength Fibers”. **Macromolecules**, v. 39, p. 2940–2946, 2006.

TASEIDIFAR, M. et al. “Production of nanocatalyst from natural magnetite by glow discharge

plasma for enhanced catalytic ozonation of an oxazine dye in aqueous solution”. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 404–405, p. 218–226, 2015.

TEZCANER, A.; BUGRA, K.; HASIRCI, V. “Retinal pigment epithelium cell culture on surface modified poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) thin films”. **Biomaterials**, v. 24, n. 25, p. 4573–4583, nov. 2003.

VAN VUUREN, D. P. et al. “Energy, land-use and greenhouse gas emissions trajectories under a green growth paradigm”. **Global Environmental Change**, v. 42, p. 237–250, 2017.

WANG, Y. et al. “Improvement in hydrophilicity of PHBV films by plasma treatment”. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 76, n. 3, p. 589–595, 2006.

WUNDERLICH, B. *Macromolecular Physics Vol. 1: Crystal Structure, Morphology, Defects*. New York, USA: Academic Press, 1973. v. 1

WUNDERLICH, B. *Macromolecular Physics Volume 2: Crystal Nucleation, Growth, Annealing*. New York, USA: Academic Press, 1976.

YAMANE, H. et al. “Mechanical properties and higher order structure of bacterial homo poly (3-hydroxybutyrate) melt spun fibers”. **Polymer**, v. 42, p. 3241–3248, 2001.

YIN, J.; DENG, B. “Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment”. **Journal of Membrane Science**, v. 479, p. 256–275, 2015.

YOKOUCHI, M. et al. “Structural studies of polyesters: 5. Molecular and crystal structures of optically active and racemic poly(p-hydroxybutyrate)”. **Polymer**, v. 14, p. 267, 1973.

ZEN, I. S.; AHAMAD, R.; OMAR, W. “No plastic bag campaign day in Malaysia and the policy implication”. **Environment, Development and Sustainability**, v. 15, n. 5, p. 1259–1269, 2013.