

**SOCIEDADE EDUCACIONAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO UNIVERSITÁRIO SOCIESC - UNISOCIESC**

**MARCIO BRIESEMEISTER**

**INFLUÊNCIA DO TEMPO DE INJEÇÃO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS,  
MORFOLÓGICAS, TÉRMICAS E NA DEGRADAÇÃO *IN VITRO* DO  
POLI(3-HIDROXIBUTIRATO)**

**Joinville**

**2016**

**MARCIO BRIESEMEISTER**

**INFLUÊNCIA DO TEMPO DE INJEÇÃO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS,  
MORFOLÓGICAS, TÉRMICAS E NA DEGRADAÇÃO *IN VITRO*  
DO POLI(3-HIDROXIBUTIRATO)**

Dissertação submetida ao Colegiado do Curso de  
Mestrado Profissional em Engenharia Mecânica  
em cumprimento parcial para a obtenção do título  
de Mestre em Engenharia Mecânica

**Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Márcia Adriana Tomaz Duarte**

**Co-orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Kátiusca Wessler Miranda**

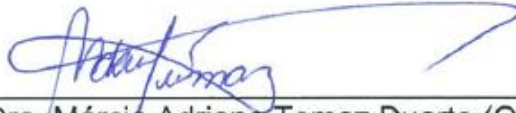
**Joinville**

**2016/1**

**MARCIO BRIESEMEISTER**

**INFLUÊNCIA DO TEMPO DE INJEÇÃO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS,  
MORFOLÓGICAS, TÉRMICAS E NA DEGRADAÇÃO IN VITRO DO POLI(3-  
HIDROXIBUTIRATO)**

Dissertação defendida e aprovada em 11 de julho de 2016 pela banca examinadora  
constituída pelos professores:



---

Prof.ª Dra. Márcia Adriana Tomaz Duarte (Orientadora)  
Centro Universitário SOCIESC (UNISOCIESC)



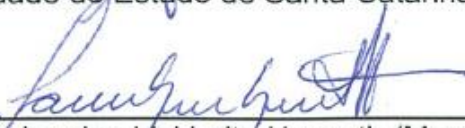
---

Prof.ª Dra. Kátiusca Wessler Miranda (Co-orientadora)  
Centro Universitário SOCIESC (UNISOCIESC)



---

Prof.ª Dra. Marcia Margarete Meier (Membro Externo)  
Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC)



---

Prof.ª Dra. Janaina Lisi Leite Howarth (Membro interno)  
Centro Universitário SOCIESC (UNISOCIESC)



---

Prof.ª Dr. Rogério Gomes Araújo (Membro interno)  
Centro Universitário SOCIESC (UNISOCIESC)

Ao Deus eterno imortal, invisível, mas real.

À minha esposa Hevelyse, companheira inseparável de todos os momentos, meus pais Curt e Iracema "*In Memoriam*" e a todos os demais familiares e amigos.

## AGRADECIMENTOS

Minha gratidão, em primeiro lugar, a Deus, por estar comigo em todos os momentos, iluminando-me, sendo meu refúgio e fortaleza nos momentos de maior dificuldade. A ele, minha eterna gratidão.

Agradeço, especialmente, à minha esposa Hevelyse, pelo apoio e incentivos para que eu concretizasse mais uma importante etapa da minha vida.

À professora orientadora Dra. Márcia Adriana Tomaz Duarte, pela qualidade da orientação, pela dedicação e pela disposição em auxiliar-me em todos os momentos necessários, apresentando sempre entusiasmo para a obtenção dos resultados do estudo.

À professora co-orientadora Dra. Kátiusca Wessler Miranda, pela dedicação e pelo grande apoio prestado na orientação.

Ao PROGRAMA UNIEDU PÓS-GRADUAÇÃO, pela bolsa de estudo.

À UNISOCIESC, pela bolsa de estudos e pelo auxílio nas diversas caracterizações realizadas.

Agradecimentos à Biocycle, pela doação do PHB.

À empresa Sokit Industrial, em especial ao Sr. Jackson Miranda, pela injeção dos corpos de prova.

À professora Dra. Viviane Lilian Soethe, da Universidade Federal de Santa Catarina, pelo auxílio nos ensaios de tração.

Agradecimentos à Pontifícia Universidade Católica de São Paulo, campus Sorocaba, em especial a Dra Eliana R. Duek, Msc. Daniel Mistura e Priscila Breda, pelo auxílio nas caracterizações.

Ao Sr. Ivan Antônio Neumann, da Universidade Federal do Paraná, pelo auxílio nas caracterizações FEG.

À Universidade do Estado de Santa Catarina, campus Joinville, em especial à Professora Dra. Marilena Valadades Folgueras e Msc. Jean Carlos Hoepfner, pela atenção nas caracterizações FEG.

A todos os professores e professoras do Programa de Mestrado em Engenharia Mecânica da UNISOCIESC, pelo aprendizado.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê. ”

(Arthur Schopenhauer)

## RESUMO

O Poli(3-hidroxi-butirato) (PHB) vem sendo utilizado em diversos dispositivos para aplicação biomédica, pois é um polímero biocompatível, biorreabsorvível e biodegradável. Sua alta cristalinidade faz com que haja uma lenta reabsorção deste material por parte do organismo. O processo de transformação por injeção influencia nas propriedades finais dos materiais poliméricos. Assim, este trabalho tem como objetivo avaliar a influência do tempo de injeção nas propriedades mecânicas, morfológicas, térmicas e na degradação *in vitro* do PHB. Para tanto, foram injetados corpos de prova de tração e impacto com três diferentes tempos de injeção, mantendo constante as demais condições do processo. As amostras foram sujeitadas ao processo de degradação *in vitro* nos tempos de 0, 30 e 60 dias e posteriormente, submetidas às seguintes caracterizações: calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TG), microscopia óptica com luz polarizada, tração, microscopia eletrônica de emissão de campo (FEG), impacto e dureza. À medida que o tempo de injeção foi variado do menor para o maior tempo, foram observadas as seguintes alterações nas propriedades: incremento na cristalinidade de 9,4% constatado no ensaio de DSC; no ensaio de TG, observou-se um princípio de degradação térmica à medida que o tempo de injeção avançava; na microscopia óptica com luz polarizada, observou-se um incremento da espessura da camada congelada, concomitante com a ampliação do tamanho dos esferulitos; redução de 9,7% na tensão máxima; as imagens de FEG revelaram características de fratura frágil nas diferentes condições de processamento; nos ensaios de impacto e dureza, observou-se uma tendência de redução da resistência ao impacto e aumento da dureza superficial. Os diferentes tempos de injeção também influenciaram no processo de degradação *in vitro* do PHB, observou-se um incremento de até 18,9% na cristalinidade quando o material foi injetado no menor tempo. A maior parte das diferenças significativas nos resultados foram encontradas nos menores tempos de injeção. A única exceção ficou por conta dos resultados de dureza shore D, os quais foram obtidos quando o PHB foi injetado com o maior tempo. Sendo assim, concluiu-se que os diferentes tempos de injeção influenciaram nas propriedades mecânicas, morfológicas e térmicas do PHB, bem como no processo de degradação *in vitro*, sendo possível o ajuste de propriedades do material por meio do processo de injeção, possibilitando explorar suas características biorreabsorvíveis.

Palavras-chave: Poli(3-hidroxi-butirato), Degradação *in vitro*, Moldagem por injeção, Tempo de injeção.

## ABSTRACT

The poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) has been used in various devices for biomedical application, it is a biocompatible, bioresorbable and biodegradable polymer. Its high crystallinity means that there is a slow resorption of this material by the body. The transformation process by injection influences the final properties of the polymeric materials. This work aims to evaluate the influence of the injection time on the mechanical properties, morphological, thermal and in vitro degradation of PHB. Therefore, they were injected tensile specimens and impact with three different injection times, keeping constant the other process conditions. The samples were subjected to in vitro degradation process in the 0, 30 and 60 days and subsequently submitted to the following characterizations: differential scanning calorimetry (DSC), thermal gravimetric analysis (TG), optical microscopy with polarized light, strength, electron microscopy field emission (FEG), impact and hardness. As the injection time has been extended from the smallest to the longest time, the following changes in the properties were observed: increase in the crystallinity of 9.4% observed in the DSC test; TG assay, we observed a thermal degradation principle as the injection time progressed; optical microscopy in polarized light, there was an increase in thickness of the frozen layer concomitant with the expansion of the size of the spherulites; reduction of 9.7% in the maximum stress; the FEG images revealed brittle fracture characteristics in different conditions; the impact and hardness tests, there was a declining trend of the impact strength and increased hardness. The different injection times also influence the degradation process in vitro PHB, there was an increase of up to 18.9% crystallinity when the material was injected in shorter time. Most significant differences in results were observed in the smaller injection times. The only exception was the results of Shore D hardness, which were obtained when the PHB was injected with the longest time. Thus, it was concluded that the different injection times influenced the mechanical properties, morphological and thermal PHB and in vitro degradation process, with possible adjustment of material properties by means of the injection process, allowing exploit their bioresorbable characteristics.

Keywords: Poly (3-hydroxybutyrate). In vitro degradation. Injection molding. Injection time.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Famílias dos polímeros biodegradáveis .....	25
Figura 2 – Processo e produção do PHB .....	29
Figura 3 – Estrutura química do PHB.....	30
Figura 4 – Variações da morfologia de cristalitos de PHB em função da massa molar obtidas a 100°C .....	32
Figura 5 – Tamanho dos esferulitos do PHB em função da temperatura de cristalização .....	33
Figura 6 - Módulo de elasticidade (■) e grau de cristalinidade- $\chi$ (o) do PHB em função da massa molecular .....	34
Figura 7 - Morfologia do PHB sólido: a) lamela de cadeia estendida; b) lamela de cadeia dobrada; c) fibrila formada pelo empacotamento de lamelas e d) esferulito..	35
Figura 8 - Esferulito de PHB observado em um microscópio óptico com luz polarizada .....	36
Figura 9 - Mecanismo de degradação térmica do PHB: a) Mecanismo de cisão aleatória da cadeia polimérica do PHB e b) Reação de condensação entre oligômeros formados .....	38
Figura 10 - Formação dos ácidos crotônico e isocrotônico a partir da cisão dos monômeros terminais dos oligômeros de PHB .....	39
Figura 11 - Perda de massa molecular média do PHB ao longo do tempo de degradação <i>in vitro</i> .....	41
Figura 12 - Ciclo de injeção.....	43
Figura 13 - Fases de preenchimento do molde .....	44
Figura 14 - Evolução da pressão de injeção durante o processo de moldagem .....	46
Figura 15 - Sistema de movimentação da massa polimérica .....	47
Figura 16 - Distribuição da orientação molecular .....	48
Figura 17 - Perfil de orientação molecular ao longo do comprimento do moldado....	49
Figura 18 - Influência do tempo de preenchimento na pressão de injeção e na temperatura do fundido .....	51
Figura 19 - Influência do tempo de preenchimento nas tensões internas no início e no final do fluxo .....	53
Figura 20 - Microscopia óptica com luz polarizada na blenda de POM/PLA 20/80% com diferentes velocidades de injeção.....	56

Figura 21 - Micrografia eletrônica de varredura da blenda POM/PEO 90/10% .....	57
Figura 22 - Morfologia do PP isotático: a) puro e b) com agente nucleante .....	61
Figura 23 - Morfologia cristalina do POM e do POM/PEO: a) POM x400; b) POM/PEO 5 mm/s x400; c) POM/PEO 50 mm/s x400 e d) POM/PEO 120 mm/s x400 .....	63
Figura 24 - Micrografia óptica com luz polarizada: a) PHB 260 Kg/mol; b) 460 Kg/mol; c) 500Kg/mol e 1.400 Kg/mol .....	65
Figura 25 - Resultados de cristalinidade e cristalização a frio do PHB em função de diferentes taxas de aquecimento e resfriamento: a) Cristalinidade e b) Cristalização a frio .....	66
Figura 26 - Fluxograma das atividades desenvolvidas.....	68
Figura 27 – Dimensões dos corpos de prova injetados: a) Tração e b) Impacto.....	70
Figura 28 - Cavidades do molde de injeção para os corpos de prova de tração de impacto.....	70
Figura 29 - Degradação <i>in vitro</i> .....	73
Figura 30 - Região de retirada das amostras para o ensaio de DSC .....	74
Figura 31 - Região de obtenção das amostras de luz polarizada.....	75
Figura 32 - Corpos de prova injetados com o tempo de 3 segundos logo após o ensaio mecânico de tração .....	76
Figura 33 - Posições de leitura dos ensaios de dureza Shore D.....	77
Figura 34 - Curvas de DSC para o PHB obtidas no primeiro aquecimento .....	80
Figura 35 - Curvas de DSC para o PHB obtidas no segundo aquecimento .....	81
Figura 36 - Curvas de termogravimetria do PHB.....	83
Figura 37 - Resultados das análises termogravimétrica do PHB .....	84
Figura 38 - Imagens da microscopia óptica com luz polarizada do PHB: a) 3s 100x; 5,2s 100x e 10s 100x .....	85
Figura 39 - Resultados de tensão máxima obtido no ensaio de tração do PHB .....	87
Figura 40 - Resultados do módulo de elasticidade sob tração do PHB.....	89
Figura 41 - Micrografias de superfície de fratura de tração do PHB: a) 3s 250x; b) 3s 1000x; c) 3s 3000x; d) 5,2s 250x; e) 5,2s 1000x; f) 5,2s 3000x; g) 10s 250x; h) 10s 1000x e i) 10s 3000x .....	90
Figura 42 - Resultados do Ensaio de Impacto do PHB .....	91
Figura 43 - Resultados do ensaio de dureza Shore D nas diferentes regiões do corpo de prova do PHB .....	93
Figura 44 - Resultados do ensaio de dureza Shore D do PHB .....	93

Figura 45 - Curvas de DSC para o PHB após ensaio de degradação <i>in vitro</i> obtidas no primeiro aquecimento .....	95
Figura 46 - Curvas de DSC para o PHB após ensaio de degradação <i>in vitro</i> obtidas no segundo aquecimento .....	96
Figura 47 - Curvas de termogravimetria do PHB após ensaio de degradação <i>in vitro</i> .....	98
Figura 48 - Resultados da análise termogravimétrica do PHB após ensaio de degradação <i>in vitro</i> .....	99
Figura 49 - Resultados de tensão máxima obtidos no ensaio de tração do PHB após ensaio de degradação <i>in vitro</i> .....	100
Figura 50 - Resultados do Módulo de Elasticidade sob tração do PHB após ensaio de degradação <i>in vitro</i> .....	102
Figura 51 - Micrografias de superfície de fratura de tração do PHB após ensaio de degradação <i>in vitro</i> no tempo de 60 dias: a) 3s 250x; b) 3s 1000x; c) 3s 3000x; d) 5,2s 250x; e) 5,2s 1000x; f) 5,2s 3000x; g) 10s 250x; h) 10s 1000x e i) 10s 3000x .....	103
Figura 52 - Resultados do Ensaio de Impacto do PHB após ensaio de degradação <i>in vitro</i> .....	104
Figura 53 - Resultados do ensaio de dureza Shore D nas diferentes regiões do corpo de prova do PHB após ensaio de degradação <i>in vitro</i> .....	107
Figura 54 - Resultados do ensaio de dureza Shore D do PHB após ensaio de degradação <i>in vitro</i> .....	108

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades gerais do PHB.....	30
Tabela 2 - Massa molar do PHB em função da temperatura de degradação térmica em experimentos isotérmicos por diversos intervalos de tempo .....	37
Tabela 3 - Variação da cristalinidade do PHB e do PLLA .....	59
Tabela 4 - Efeito da velocidade de injeção nas propriedades mecânicas das blendas de POM/PEO 90/10% .....	62
Tabela 5 - Propriedades térmicas do PHB em função da massa molar .....	64
Tabela 6 - Especificações do PHB fornecido pela Biocycle .....	69
Tabela 7 - Parâmetros do processo de injeção dos corpos de prova de tração e impacto.....	71
Tabela 8 - Tempo de injeção convertido em vazão e velocidade.....	72
Tabela 9 - Resultados das curvas de DSC do primeiro e segundo aquecimento do PHB.....	81
Tabela 10 - Teste estatístico nos resultados de tensão força máxima do PHB .....	87
Tabela 11 - Teste estatístico nos resultados de impacto do PHB .....	91
Tabela 12 - Teste estatístico nos resultados de dureza do PHB.....	94
Tabela 13 - Resultados das curvas de DSC do primeiro e segundo aquecimento do PHB após ensaio de degradação <i>in vitro</i> .....	96
Tabela 14 - Teste estatístico nos resultados de tensão força máxima do PHB após ensaio de degradação <i>in vitro</i> .....	100
Tabela 15 - Teste estatístico nos resultados de impacto do PHB após ensaio de degradação <i>in vitro</i> .....	105
Tabela 16 - Teste estatístico nos resultados de dureza do PHB após ensaio de degradação <i>in vitro</i> .....	108

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Propriedades e critérios estudados nos biomateriais poliméricos .....	23
Quadro 2 - Estruturas dos principais poliésteres alifáticos .....	27
Quadro 3 - Efeito das variáveis de processamento e grade do material sobre o grau de orientação molecular .....	54

## LISTA DE ABREVIATURAS

- DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura
- DTG – Termogravimetria derivativa
- FEG – Microscopia eletrônica de emissão de campo
- GPC - Cromatografia de Permeação em Gel
- IP – Polidispersividade
- ISO - *International Organization for Standardization* (Organização internacional para padronização)
- Mn – Massa molar Média numérica
- Mw - Massa molar média ponderal
- PCL - Poli( $\epsilon$ -caprolactona)
- PDLLA - Poli(D, L-lactídeos)
- PEA – Poliesteramida
- PEO – Poli(óxido de etileno)
- PGA - Poli(ácido-glicólico)
- PHA – Polihidroxicanoatos
- PHB - Poli(3-hidroxiacetato)
- PHBV - Poli(hidroxiacetato-co-hidroxiacetato)
- P(3-HV) - Poli(3-hidroxiacetato)
- PHSA - Poli(butileno succinato adipato)
- PLA - Poli(ácido láctico)
- PLLA - Poli(L-lactídeos)
- POM - Poliacetal
- PPD - Poli(p-dioxanona)
- $T_c$  – Temperatura de cristalização
- $T_g$  – Temperatura de transição vítrea
- TG - Termogravimetria
- $T_f$  – Temperatura de fusão cristalina
- $T_i$  – Temperatura de início de perda de massa
- $T_{pico}$  – Temperatura de taxa máxima de perda de massa
- $\Delta H_c$  – Variação de entalpia de cristalização
- $\Delta H_f$  – Variação de entalpia de fusão

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
1.1 OBJETIVO GERAL .....	18
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	18
1.3 JUSTIFICATIVA .....	18
1.3 ESTRUTURAÇÃO DO TRABALHO .....	19
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>21</b>
2.1 BIOMATERIAIS .....	21
2.2 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS .....	24
<b>2.2.1 Poliésteres alifáticos</b> .....	<b>26</b>
<b>2.2.2 Poli(3-hidroxi-butirato) (PHB)</b> .....	<b>27</b>
<b>2.2.3 Cinética de cristalização do PHB</b> .....	<b>31</b>
<b>2.2.4 Morfologia do PHB</b> .....	<b>35</b>
<b>2.2.5 Degradação do PHB</b> .....	<b>37</b>
2.4 MOLDAGEM POR INJEÇÃO .....	42
<b>2.4.1 Fases de preenchimento do molde</b> .....	<b>44</b>
<b>2.4.2 Pressões exercidas sobre o polímero na cavidade do molde</b> .....	<b>45</b>
<b>2.4.3 Orientação molecular</b> .....	<b>47</b>
<b>2.4.4 Tempo de injeção</b> .....	<b>50</b>
2.6 ESTADO DA ARTE DO PHB .....	58
<b>3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b> .....	<b>68</b>
3.1 MATERIAL UTILIZADO.....	68
3.2 INJEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	69
3.3 DEGRADAÇÃO <i>IN VITRO</i> DAS AMOSTRAS INJETADAS .....	72
3.4 CARACTERIZAÇÃO DO PHB VIRGEM E INJETADO .....	73
<b>3.4.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</b> .....	<b>73</b>
<b>3.4.2 Análise Termogravimétrica (TG)</b> .....	<b>74</b>
<b>3.4.3 Microscopia óptica com luz polarizada</b> .....	<b>75</b>
<b>3.4.4 Ensaio de tração</b> .....	<b>75</b>
<b>3.4.5 Microscopia eletrônica de emissão de campo (FEG)</b> .....	<b>76</b>
<b>3.4.6 Ensaio de impacto izod</b> .....	<b>77</b>
<b>3.4.7 Ensaio de dureza</b> .....	<b>77</b>
3.5 CARACTERIZAÇÃO DO PHB APÓS ENSAIO DE DEGRADAÇÃO <i>IN VITRO</i> .....	77

3.5.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) após ensaio de degradação <i>in vitro</i> .....	78
3.5.2 Análise Termogravimétrica (TG) após ensaio de degradação <i>in vitro</i> .....	78
3.5.3 Ensaio de tração após ensaio de degradação <i>in vitro</i> .....	78
3.5.4 Microscopia eletrônica de emissão de campo (FEG) após ensaio de degradação <i>in vitro</i> .....	78
3.5.5 Ensaio de impacto izod após ensaio de degradação <i>in vitro</i> .....	78
3.5.6 Ensaio de dureza após ensaio de degradação <i>in vitro</i> .....	79
3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	79
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>80</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO PHB.....	80
4.1.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) do PHB .....	80
4.1.2 Análise Termogravimétrica do PHB .....	83
4.1.3 Microscopia óptica com luz polarizada.....	85
4.1.4 Ensaio mecânico de tração do PHB .....	86
4.1.5 Microscopia eletrônica de emissão de campo (FEG) do PHB.....	89
4.1.6 Ensaio mecânico de impacto Izod do PHB .....	91
4.1.7 Ensaio mecânico de dureza Shore D do PHB.....	92
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO PHB APÓS ENSAIO DE DEGRADADAÇÃO <i>IN VITRO</i> .....	94
4.2.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) do PHB após ensaio de degradação <i>in vitro</i> .....	95
4.2.2 Análise Termogravimétrica do PHB após ensaio de degradação <i>in vitro</i> .....	98
4.2.3 Ensaio mecânico de tração do PHB após ensaio de degradação <i>in vitro</i> .....	99
4.2.4 Microscopia Eletrônica de emissão de campo (FEG) do PHB após ensaio de degradação <i>in vitro</i> .....	103
4.2.5 Ensaio mecânico de impacto Izod do PHB após ensaio de degradação <i>in vitro</i> .....	104
4.2.6 Ensaio mecânico de dureza shore D do PHB após ensaio de degradação <i>in vitro</i> .....	106
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>110</b>
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	112



REFERÊNCIAS.....	113
------------------	-----

## 1 INTRODUÇÃO

Há uma demanda crescente por soluções que minimizem os efeitos negativos provenientes do envelhecimento e de causas antinaturais, soluções que possam contribuir significativamente para a qualidade de vida dos organismos lesionados. Neste contexto, são aplicados os biomateriais como alternativa para recompor estruturas contundidas. A utilização de biomateriais em aplicações ortopédicas é um ramo bastante promissor no universo da engenharia de materiais atualmente.

Os biomateriais metálicos, constituídos principalmente por ferro, cobalto, cromo, níquel e titânio têm sido estudadas e utilizadas na fabricação de implantes ortopédicos há muito tempo, tais materiais, conferem ótima resistência mecânica aos mesmos, no entanto, sequelas indesejadas como corrosão, liberação de íons no organismo e osteoporose podem ser observados posteriormente. O osso cortical e o implante metálico possuem propriedades bastante distintas. O implante metálico apresenta resistência muito superior ao osso, absorvendo, desta forma, a maior parte das forças atuantes no tecido. A diminuição das forças sobre a estrutura pode levar ao enfraquecimento principalmente por osteoporose (ALVES, 2010).

Assim, destacam-se os biomateriais poliméricos biorreabsorvíveis, que, conforme Silva *et al.* (2007), tem se intensificado na área médica, na produção de suturas cirúrgicas, sistemas para liberação controlada de fármacos e dispositivos ortopédicos como parafusos e pinos.

Os polímeros biorreabsorvíveis apresentam uma série de vantagens comparado aos materiais metálicos. Segundo Minata *et al.* (2013), podem ser utilizados como dispositivos na forma de mini placas e parafusos para fixação de fraturas, os quais são degradados no organismo, de forma gradual, sendo que esse processo ocorre de forma biocompatível sem promover respostas inadequadas ao organismo; conforme Barbanti, Zavaglia e Duek (2005), estes dispositivos são geralmente fáceis de produzir, manusear e apresentam características mecânicas semelhantes aos materiais biológicos.

Dentre os diversos polímeros biorreabsorvíveis, o Poli(3-hidroxi-butilato) (PHB) vem sendo utilizado em diversos dispositivos para aplicação biomédica e engenharia tecidual, de acordo com Santos e Wada (2007).

O PHB é um polímero biocompatível, possui uma lenta reabsorção, compatível com a regeneração tecidual (REIS *et al.*, 2012). O PHB é um termoplástico que possui

propriedades físicas e mecânicas comparáveis às do PP isotático (MACHADO *et al.*, 2010). De acordo com Quental *et al.* (2010), o polímero apresenta uma elevada cristalinidade, tornando-o frágil e quebradiço. Sua alta regularidade estrutural, diminui a taxa de absorção pelo organismo e também apresenta uma fácil degradação térmica. Embora, segundo Domínguez-Díaz *et al.* (2015), sua microestrutura e propriedades termomecânicas são fortemente dependentes da massa molecular.

Diante deste contexto, os objetivos deste trabalho são:

### 1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência do tempo de injeção nas propriedades mecânicas, morfológicas, térmicas e na degradação *in vitro* do Poli(3-hidroxi-butirato).

### 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Caracterizar por meio de análise térmica o PHB virgem;
- b) Obter corpos de prova de tração e impacto do PHB em diferentes tempos de injeção;
- c) Analisar o efeito que os diferentes tempos de injeção promovem nas propriedades mecânicas, morfológicas e térmicas do material;
- d) Avaliar a influência dos diferentes tempos de injeção sobre o processo de degradação *in vitro* e nas propriedades do PHB.

### 1.3 JUSTIFICATIVA

Este estudo se justifica, pois, conforme Wellen *et al.* (2015), a alta cristalinidade do PHB pode ser controlada pelas taxas de aquecimento e resfriamento. Para Quental *et al.* (2010), a otimização do processamento do PHB, a partir do estado plastificado é imprescindível para ampliar a gama de aplicações. Manrich (2013) ainda afirma que as variações da estrutura de um polímero em função das variáveis do processo de

injeção influenciam na resistência à tração, no módulo de elasticidade, na resistência ao impacto, na dureza, e na estabilidade dimensional.

Juntamente com o tempo de injeção, variações na temperatura do fundido e do molde, pressões de injeção e recalque, tempos de resfriamento e recalque são as variáveis de processamento que promovem as maiores influências sobre a microestrutura de um produto injetado (ALMEIDA, BRANCIFORTI E BRETAS, 2007).

A variação do tempo de injeção promove alterações na orientação molecular de um polímero, que por sua vez influencia nas propriedades morfológicas do material. Baixos tempos de injeção promovem altas taxas de cisalhamento e contribuem para a orientação molecular no sentido do fluxo (MANRICH, 2013).

Ainda neste contexto, este trabalho se justifica, pois, não foram encontrados nas principais bases científicas estudos relacionando as variáveis do processo de injeção com as propriedades mecânicas, morfológicas e térmicas do PHB, bem como a relação das variáveis de processamento com o processo de degradação do material. Além disso, esta pesquisa promove a utilização de um material biorreabsorvível, com potencial biomédico devidamente comprovado, o qual possui o benefício de ter resistência mecânica próximo ao osso quando comparado aos materiais metálicos, e biorreabsorvível pelo organismo humano concomitante com o processo de regeneração óssea, possibilitando que a região fraturada volte à configuração original anterior à lesão, proporcionando reduções nas quantidades de intervenções cirúrgicas nos pacientes lesionados.

Ainda, o PHB é um polímero nacional, produzido com matéria prima renovável (cana de açúcar) e processos que utilizam tecnologia limpa, além de utilizar somente 10% de energia não renovável quando comparado à obtenção do PP (BIOCYCLE, 2016), sendo este um material com um potencial sustentável.

### 1.3 ESTRUTURAÇÃO DO TRABALHO

Este estudo é composto pelas seguintes etapas, além da parte introdutória, no capítulo 2, denominado de referencial teórico, são fundamentadas as bases científicas relacionadas a polímeros biorreabsorvíveis, em especial o PHB e variáveis do processo de injeção; no capítulo 3, é apresentado o processo metodológico no qual o estudo foi realizado: materiais utilizados, injeção dos corpos de prova, caracterização

e degradação *in vitro*; já no capítulo 4, são apresentados os resultados obtidos com o estudo e, por último, é apresentada a conclusão da pesquisa contendo sugestões para outros trabalhos.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo são apresentadas as bases científicas necessárias para a fundamentação do presente estudo. São introduzidos conceitos relacionados a biomateriais, polímeros biodegradáveis e biorreabsorvíveis da família dos poliésteres alifáticos, com ênfase no Poli(3-poli-hidroxibutirato) (PHB), sua morfologia e seu processo de degradação. São abordados os principais parâmetros do processo de injeção dos termoplásticos, com destaque no tempo de injeção e sua influência na morfologia e nas propriedades mecânicas do material.

### 2.1 BIOMATERIAIS

De acordo com Maia *et al.* (2010), uma definição amplamente aceita a respeito dos biomateriais é qualquer material, natural ou artificial, que compreende o todo ou uma parte de uma estrutura viva ou um dispositivo biomédico que executa, acrescenta ou substitui uma função natural. São classificados nos seguintes grupos: naturais, cerâmicos, metálicos, poliméricos e compósitos (OLSSON *et al.*, 2008).

Em função dos significativos avanços da tecnologia médica, associada às pesquisas de novos materiais e sistemas, bem como da necessidade da ampliação e compreensão do moderno conceito dos biomateriais, Williams (2009) atualiza a definição de biomaterial como uma substância que tenha sido manipulada que leve a uma forma que, por si só, ou como parte de um sistema complexo, é utilizado para dirigir, pelo controle de interações com os componentes de sistemas vivos, o curso de qualquer procedimento terapêutico ou de diagnóstico, em humanos ou na medicina veterinária.

O desafio do campo de biomateriais é que todos os dispositivos de implantes substituem tecidos vivos, cujas propriedades físicas são resultado de milhões de anos de otimização evolutiva, possuindo a capacidade de crescimento, regeneração e reparo. Desta forma, todos os biomateriais artificiais utilizados para reparo ou restauração do corpo representam um ajuste de características e propriedades. A interação de muitos e complexos fatores físicos, biológicos, clínicos e tecnológicos devem ser considerados. Historicamente, o campo dos biomateriais se desenvolveu de forma a se obter uma combinação satisfatória de propriedades físicas próximas

àquelas do tecido substituído, de forma a minimizar uma resposta tóxica no organismo hospedeiro (ORÉFICE, PEREIRA e MANSUR, 2006).

O critério de seleção de um biomaterial para ser aplicado em um organismo é determinado em função de duas características essenciais: a biocompatibilidade e a biofuncionalidade.

Conforme Williams (2008), biocompatibilidade é a habilidade de um determinado material cumprir adequadamente sua função com um grau satisfatório de compatibilidade com o hospedeiro, de modo a não causar efeitos indesejáveis locais ou sistêmicos no organismo. Maia *et al.* (2010) destaca que a biocompatibilidade garante que os materiais são seguros para uso no corpo humano e não induzem a respostas indesejadas.

Muito recentemente, Williams (2014) amplia o conceito de biocompatibilidade, considerando que um mesmo material pode afetar diferentes organismos de maneira distinta. Reconhece também que muitos produtos de tecnologia médica, mais do que um biomaterial pode ser envolvido, e as interações entre os materiais podem juntamente desempenhar algum papel na biocompatibilidade. O conceito deve permitir uma compreensão muito mais integrada das interações envolvidas no sistema entre o biomaterial e o hospedeiro. Sendo assim, o autor sugere a utilização do termo sistema intrinsecamente biocompatível no lugar de simplesmente utilizar o termo material biocompatível.

Já a biofuncionalidade é o termo definido como habilidade do material desempenhar uma função específica e apropriada dentro do organismo dependente das propriedades físicas, mecânicas e biológicas.

Vert (2007) destaca com mais detalhes no Quadro 1, as características de biocompatibilidade e biofuncionalidade que devem ser observadas no emprego de biomateriais poliméricos.

**Quadro 1 - Propriedades e critérios estudados nos biomateriais poliméricos**

<b>Biocompatibilidade</b>	<b>Biofuncionalidade</b>
Toxidade aceitável ou inexistente	Propriedades em função da aplicação: químicas, físicas, térmicas e biológicas
Promove imunidade, somente quando desejado	Fácil utilização
Impossibilita mutações no organismo	Esterilizável
Não causa trombose	Estável
	Degradável (quando desejado)
	Biorreabsorvível (aplicações temporárias)

Fonte: Adaptado de Vert (2007)

De acordo com Santos e Wada (2007), os biomateriais empregados podem ainda ser classificados como permanentes e temporários. Os permanentes são utilizados na substituição de um tecido por um tempo indeterminado, sendo necessário manter suas propriedades inalteradas por longos períodos de tempo. Substituições de articulações danificadas por próteses, válvulas cardíacas e lentes intraoculares são exemplos de aplicações desses tipos de materiais.

De acordo com Barbanti, Zavaglia e Duek (2005), implantes permanentes são mais suscetíveis a geração de fenômenos crônicos de inflamação, sendo considerado uma resposta benéfica por parte do organismo, embora, podem conduzir complicações clínicas severas, como a contração de tecidos.

Já os biomateriais temporários, são desenvolvidos para servir de suporte provisório até que a recomposição tecidual se concretize ou direcione o processo regenerativo (SANTOS e WADA, 2007). Mendonça *et al.* (2009) destaca que a engenharia de tecidos ósseos, pode potencialmente prover soluções para reconstrução de ossos humanos através da utilização de arcabouços porosos temporários. Minata *et al.* (2013), enfatizam a vantagem da utilização de polímeros biorreabsorvíveis em forma de mini placas e parafusos para fixação de fraturas, em substituição aos implantes metálicos, e até dispositivos utilizados na liberação controlada de fármacos. Essa classe de material apresenta a vantagem de degradarem no organismo de forma gradual e o processo ocorre de forma biocompatível.



No grupo dos biomateriais, estão inseridos os polímeros biodegradáveis, os quais são o foco do presente estudo, pelo fato de apresentarem características de biodegradação e biorreabsorção, que são fundamentais para aplicações em regeneração óssea.

## 2.2 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

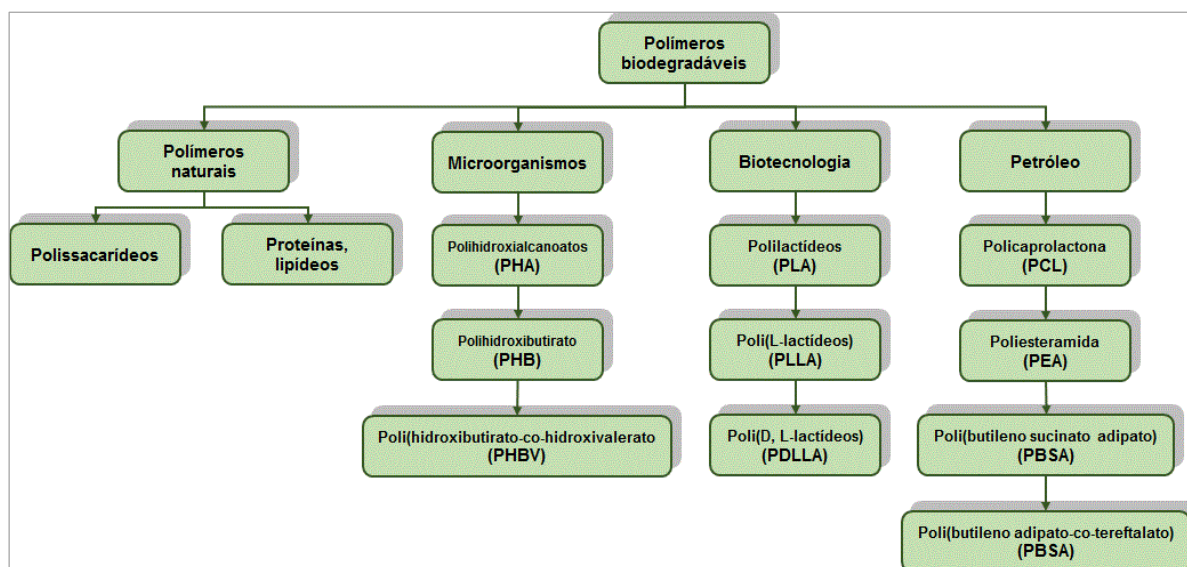
Os polímeros biodegradáveis são uma classe de polímeros que tem recebido bastante atenção nos últimos anos. Sua importância é destacada basicamente por dois fatores: questões ambientais e aplicações na medicina.

Oréface, Pereira e Mansur (2006) afirma que nos países em desenvolvimento, a poluição ambiental provocada por polímeros sintéticos tem assumido proporções perigosas. De acordo com o Ministério do Meio Ambiente (2012), aproximadamente 25 mil toneladas de resíduos plásticos são geradas diariamente no Brasil, os quais representam 13,5% de todo lixo gerado diariamente no país (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2012).

Conforme a norma ASTM D 6400-12, polímeros biodegradáveis são materiais que sofrem cisão de ligação na cadeia principal do polímero através de forças químicas, físicas ou biológicas no ambiente, a uma taxa que leva à fragmentação ou desintegração dos polímeros.

Os polímeros biodegradáveis são classificados em quatro famílias, conforme pode ser verificado na Figura 1. O primeiro grupo é formado a partir do fracionamento da biomassa, denominados de agropolímeros, tendo como exemplo o amido; a segunda família é formada a partir da fermentação da biomassa, são os poliésteres denominados polihidroxicanoatos (PHAs); a terceira família é formada por síntese, utilizando-se monômeros provenientes da biomassa como o ácido polilático (PLA) e, finalizando, o último grupo é formado por materiais provenientes do petróleo, como o PCL e a Poliesteramida (PEA) (AVEROUS e BOQUILLON, 2004).

Figura 1 – Famílias dos polímeros biodegradáveis



Fonte: Adaptado de Averous e Boquillon (2004)

É interessante destacar que os polímeros biodegradáveis são oriundos tanto de fontes renováveis como de fontes fósseis.

Os polímeros biodegradáveis vêm ganhando destaque desde a década de 60. Implantes temporários confeccionados com polímeros biodegradáveis e biorreabsorvíveis receberam uma crescente importância na área médica, sendo utilizados em um elevado número de aplicações no organismo humano: suturas cirúrgicas, sistemas para liberação controlada de fármacos, *stents* e dispositivos ortopédicos (BARBANTI, ZAVAGLIA e DUEK, 2005).

É de grande importância o estudo da degradação de polímeros no organismo visando o correto entendimento dos mecanismos de degradação e os efeitos causados pelos seus subprodutos. Os efeitos indesejados, segundo Oliveira *et al.* (2010), podem estar relacionados a respostas inflamatórias ou a geração de produtos tóxicos que não são facilmente metabolizados e liberados do organismo.

De acordo com Oréfica, Pereira e Mansur (2006), a degradação pode ser vista como um conjunto de processos, estimulados por agentes externos, que levam a uma modificação da estrutura dos polímeros, a qual produz alterações nas propriedades do material. Caso a degradação não seja devidamente controlada e prevista, esses processos podem causar um comprometimento no desempenho do biomaterial: aumento da duração dos processos inflamatórios, alteração dimensional dos dispositivos, redução das propriedades mecânicas, produção de produtos de massa molar tóxicos e móveis, entre outros.

Barbanti, Zavaglia e Duek (2005) destaca alguns fatores que influenciam na resposta inflamatória e taxa de degradação dos polímeros biorreabsorvíveis: local de implante, solicitação mecânica, massa molar, distribuição da massa molar, composição química, cristalinidade, morfologia, envolvendo o tamanho e geometria do suporte desenvolvido, porosidade, rugosidade da superfície, energia livre de superfície, carga da superfície, pH, presença de aditivos, entre outros.

Conforme Vert *et al.* (1992), polímeros biorreabsorvíveis são materiais poliméricos e dispositivos sólidos que mostram degradação através da diminuição de tamanho e que são reabsorvidos *in vivo*. São eliminados por rotas metabólicas do organismo. Biorreabsorção é um conceito que reflete a eliminação total do material e dos subprodutos de degradação (compostos de baixa massa molar) sem efeitos colaterais residuais. O termo denominado "biorreabsorção" é aplicada quando a eliminação é total. Um polímero bioabsorvível pode ser biorreabsorvível se suas macromoléculas são excretadas.

Os polímeros biorreabsorvíveis têm apresentado resultados promissores no campo biomédico e farmacêuticos, em função de apresentarem biocompatibilidade com o organismo vivo (ROA *et al.*, 2010). Segundo Minata *et al.* (2013), comparado com os materiais metálicos, não promovem reações indesejadas por parte do hospedeiro. Conforme De Paoli (2009), são absorvidos pelo organismo na mesma escala de tempo em que ocorre a regeneração do tecido lesionado.

Dentre os principais polímeros biodegradáveis e biorreabsorvíveis estudados na atualidade está a família dos poliésteres alifáticos.

### **2.2.1 Poliésteres alifáticos**

Os poliésteres alifáticos compreendem uma das famílias de polímeros mais utilizados em aplicações médicas na atualidade. Segundo Quental *et al.* (2010), a maior parte de seus integrantes são polímeros biodegradáveis.

Conforme Li e Vert (1995), os principais poliésteres alifáticos são: poli(ácido-glicólico) (PGA), poli(ácido láctico) (PLA), poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), poli(3-hidroxi-butarato) (PHB), poli(3-hidroxi-valerato) (P(3-HV)) e o poli(p-dioxanona) (PPD), cujas estruturas são apresentadas no Quadro 2.

Quadro 2 - Estruturas dos principais poliésteres alifáticos

Sigla	Polímero	Estrutura
PGA	Poli(ácido glicólico)	$-(\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}})-_n$
PLA	Poli(ácido láctico)	$-(\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}})-_n$
PLLA	Poli(L-ácido láctico)	$\left( \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O} \right)_n$
PCL	Poli( $\epsilon$ -caprolactona)	$-(\text{O}-(\text{CH}_2)_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}})-_n$
P(3HB)	Poli(3-hidroxiбутирато)	$-(\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}})-_n$
P(3HV)	Poli(3-hidroxi valerato)	$-(\text{O}-\underset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}})-_n$
PPD	Poli(p-dioxanona)	$-(\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}})-_n$

Fonte: Adaptado de Li e Vert (1995)

De acordo com Villanova, Oréfica e Cunha (2010), os poliésteres alifáticos são os polímeros que sofrem biodegradação em meio biológico, mais explorados em sistemas de liberação de fármacos. Compreende as seguintes famílias: polihidroxicanoatos, policaprolactonas, poli( $\alpha$ -hidróxido ácidos), polidioxanonas, entre outros.

Fazendo parte da família dos poliésteres alifáticos, é destacado no presente estudo o Poli(3-hidroxiбутирато) (PHB).

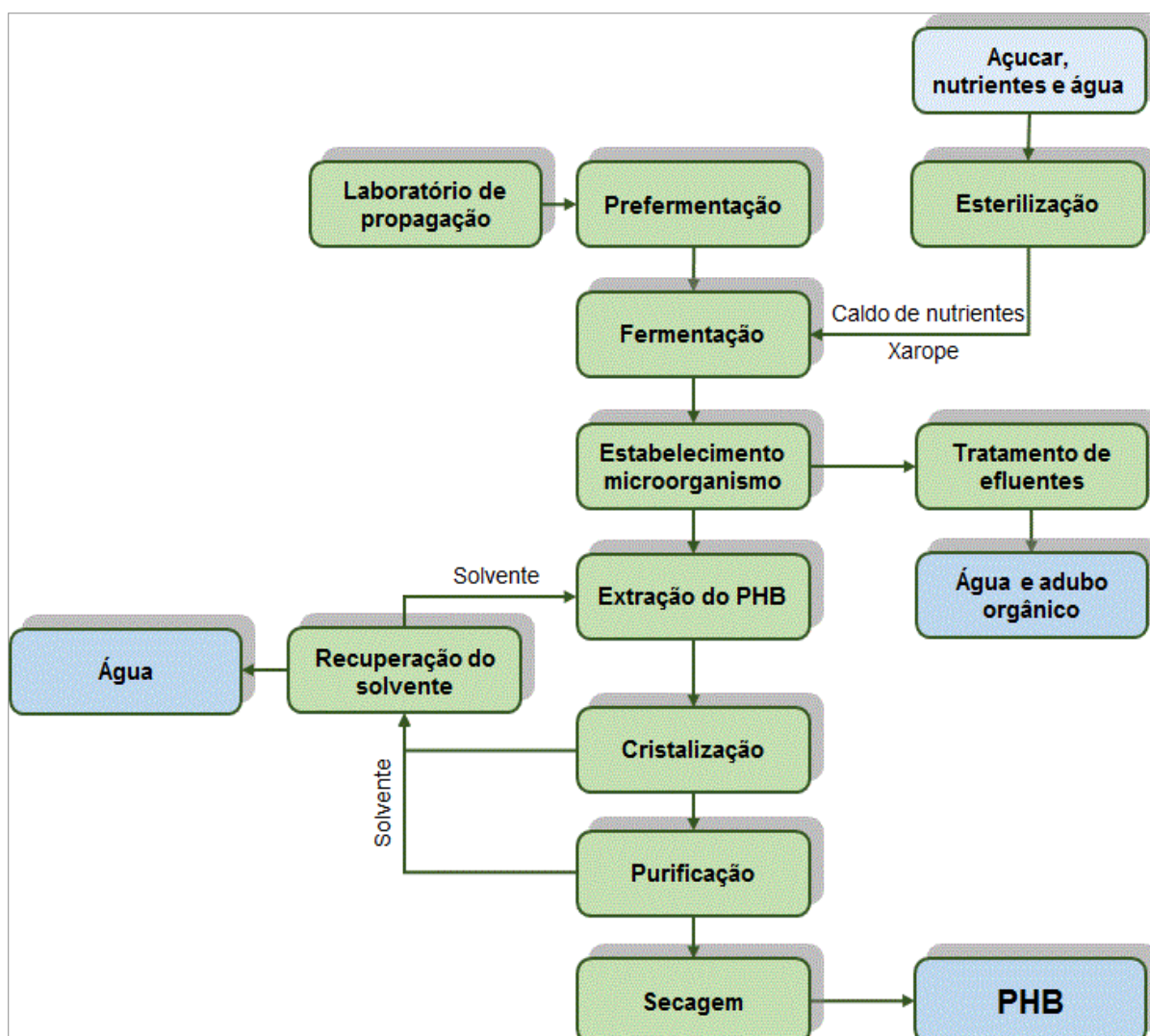
### 2.2.2 Poli(3-hidroxiбутирато) (PHB)

No ano de 1995, teve início no Brasil a produção do Poli(3-hidroxiбутирато) (PHB), em uma planta piloto, situada na localidade denominada de Usina da Pedra,

na cidade de Serrana, no estado de São Paulo, com capacidade nominal instalada na ordem de 5 toneladas por ano. No ano seguinte, os lotes produzidos foram enviados para vários institutos de pesquisa e empresas, tanto no Brasil como no exterior com o objetivo de avaliar as propriedades físico-químicas do biopolímero e realizar testes de processamento em máquinas injetoras (BIOCYCLE, 2016).

Conforme Quental *et al.* (2010), o polímero é produzido a partir da sacarose proveniente da cana de açúcar, onde, no Brasil, existem condições favoráveis devido à característica da indústria de álcool e açúcar, bastante desenvolvida durante o programa PROALCOOL incentivado pelo governo federal. A disponibilidade de açúcar em grandes quantidades e a baixos preços, sendo utilizado como substrato para o crescimento das bactérias do PHB, é uma das principais características que favorecem a produção desse polímero. Na Figura 2 é apresentado um fluxograma com o objetivo de mostrar as etapas de produção do PHB.

Figura 2 – Processo e produção do PHB



Fonte: Adaptado de Biocycle (2016)

Além da cana de açúcar, o PHB pode ser produzido a partir do algodão e milho. Diferentes bactérias podem ser utilizadas para a produção do polímero, tais como *Zoogloea ramigera*, *Ralstonia eutropha*, *Methylobacterium*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas acidofilia*, *Pseudomonas oleovorans*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas putida* *Azotobacter vinelandii* (DOMÍNGUEZ-DÍAZ *et al.*, 2015).

O PHB é um poliéster termoplástico linear e cristalino que apresenta características biocompatíveis e biodegradáveis comprovadas. Apresenta resistência à tração similar ao polipropileno isotático (PP<sub>i</sub>), no entanto, apresenta menor ductilidade, sendo frágil, o que limita seu campo de aplicação (MACEDO, 2010). Suas propriedades físicas são dependentes da massa molecular, que por sua vez é dependente da bactéria utilizada e do processo empregado na obtenção do material

(DOMÍNGUEZ-DÍAZ *et al.*, 2015). Na Tabela 1 são apresentadas as principais propriedades do PHB observadas por diferentes autores.

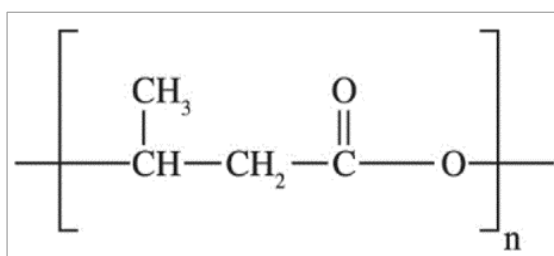
**Tabela 1 - Propriedades gerais do PHB**

Propriedade	Valor
Módulo de Elasticidade (GPa)	1,7 - 3,7
Tensão de escoamento (MPa)	35 - 43
Alongamento na ruptura (%)	1 - 10
Resistência ao impacto (KJ/ mm <sup>2</sup> )	3
Tg (°C)	2 - 10
Tf (°C)	159 - 180
Cristalinidade (%)	41-80
Massa molecular (Kg/mol)	0,5 - 22x10 <sup>5</sup>
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,18 - 1,25

Fonte: Adaptado de Chen e Wu (2005); Domínguez-Díaz *et al.* (2015); Duarte (2004) e Ghaffar (2002)

De acordo com Casarin *et al.* (2013), o PHB apresenta fácil escoamento durante o processamento, não é solúvel em água e é pouco permeável a O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>. O PHB é totalmente isotático, ou seja, seus radicais CH<sub>3</sub> sempre estão posicionados no mesmo lado da cadeia polimérica, apresentando uma cristalinidade na faixa de 55 a 80%. Na Figura 3 é representado a estrutura química do polímero.

**Figura 3 – Estrutura química do PHB**



Fonte: Schropfer (2015)

A biodegradabilidade não pode ser o único atrativo de um polímero como o PHB. Para ser competitivo em relação aos termoplásticos convencionais, estes devem apresentar características como: suprir a demanda do mercado, ou seja, ser produzido em alta escala; correta compostagem para preservar a sua biodegradação;

desempenho satisfatório nos requisitos de processamento e propriedades e preços competitivos (QUENTAL *et al.*, 2010).

Quental *et al.* (2010) destaca três fatores principais que limitam a utilização do PHB em alta escala: elevado custo de produção, suas propriedades físicas e mecânicas, tornando o material rígido e frágil por apresentar grandes esferulitos e sua degradação térmica a temperaturas próximas do ponto de fusão.

De acordo com Ghaffar (2002), propriedades físicas e mecânicas podem ser aprimoradas com a utilização de agentes nucleantes, os quais promovem a diminuição do tamanho médio dos esferulitos. A adição de plastificantes promove a diminuição da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) como a temperatura de fusão ( $T_f$ ), melhorando as propriedades mecânicas, contribuindo com o aumento da estabilidade térmica e a janela de processamento.

A fim de minimizar as dificuldades de processamento decorrentes da degradação térmica, Liu e Wang (2007) e Barkoula, Garkhail e Peijs (2010), sugerem que no processamento do material sejam utilizadas temperaturas não superiores a 165°C. Outro recurso é a utilização de perfil de temperatura invertido na extrusão, ou seja, o polímero é fundido em temperatura alta e, a seguir, conduzido ao molde através de zonas mais frias, não cristalizando antes de ser resfriado (MACHADO *et al.*, 2010).

Segundo Quental *et al.* (2010), diversos trabalhos têm sido desenvolvidos sobre o PHB nos últimos anos, concentrando-se nas áreas de síntese e produção de blendas com o objetivo de aprimoramento de suas propriedades morfológicas, mecânicas, melhorias no processamento e redução de custos.

### **2.2.3 Cinética de cristalização do PHB**

Conforme Canevarolo Junior (2002), nos polímeros semicristalinos, a formação dos cristais ocorre em duas etapas denominadas de nucleação e crescimento. Na nucleação são formados os primeiros embriões ou núcleos de onde crescerão todos os cristais e na etapa seguinte, ocorre o crescimento dos embriões formando os cristais ou regiões cristalinas. De acordo com Manrich (2013), a cinética de cristalização envolve as variáveis de tempo e temperatura, considerando constante a composição do polímero (peso molecular, aditivos, entre outras características). A cristalização ocorre entre as temperaturas de  $T_g$  e  $T_f$ .

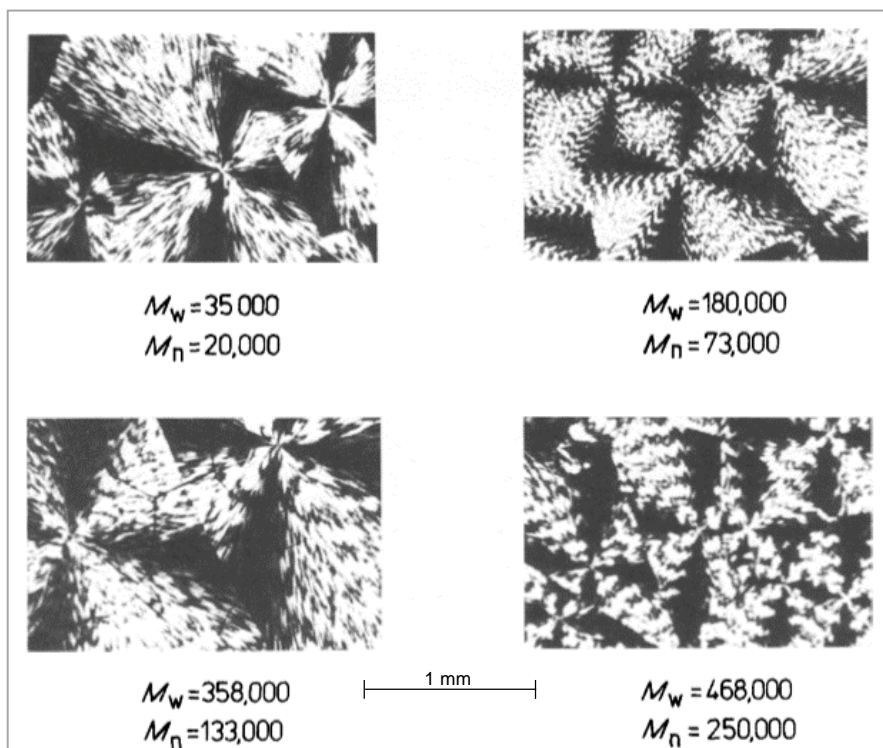


Manrich (2013), ainda destaca que todos os polímeros podem ser submetidos a diferentes cinéticas de cristalização, promovendo diferentes propriedades mecânicas, térmicas e até mesmo químicas. O tamanho, a distribuição das dimensões e o formato dos cristais determinam diferenças localizadas de propriedades nos produtos moldados.

Segundo Tada (2009), a temperatura de degradação e a massa molar afetam a cinética de cristalização do PHB, promovendo consequências na morfologia do material. Temperaturas de degradação na ordem de 190°C, levam a formação de poucos núcleos durante o processo de cristalização, possibilitando o crescimento de esferulitos de grandes dimensões.

Conforme Barham *et al.* (1984), a massa molar do PHB influencia na morfologia dos cristalitos. Na Figura 4, são apresentadas diversas micrografias apresentando cristalitos obtidos a uma temperatura de cristalização de 100°C.

**Figura 4 – Variações da morfologia de cristalitos de PHB em função da massa molar obtidas a 100°C**

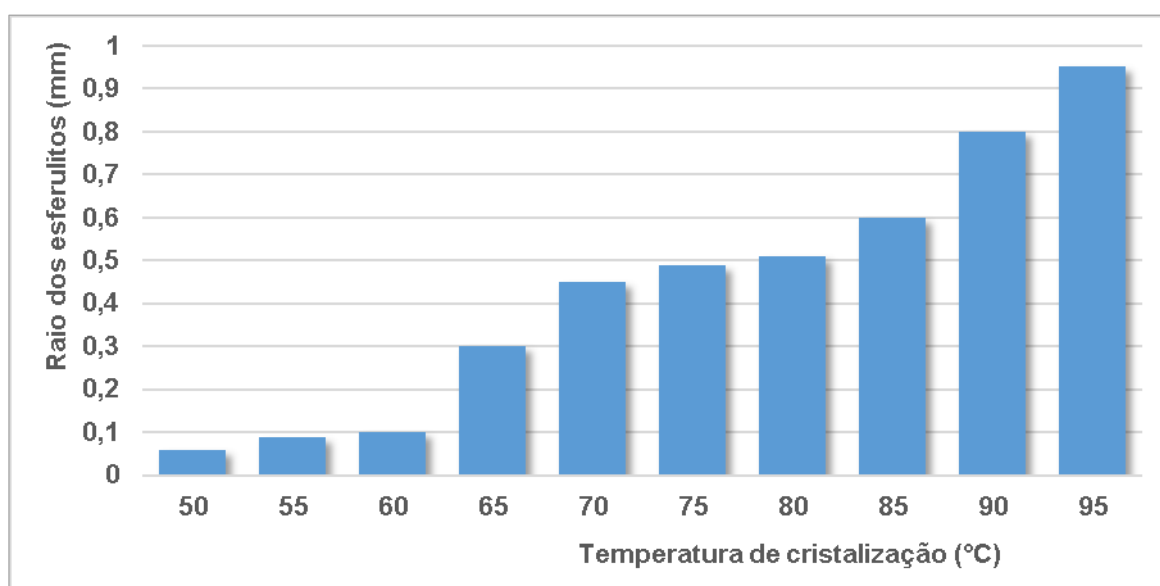


Fonte: Barham *et al.* (1984)

Observa-se que o PHB de baixo peso molecular proporciona uma morfologia semelhante à obtida com massa molecular elevada para uma mesma temperatura de cristalização.

Segundo Barham *et al.* (1984), o tamanho dos esferulitos está diretamente relacionado com a temperatura de cristalização, conforme pode ser observado na Figura 5. À medida que a temperatura de cristalização se aproxima da  $T_f$ , a mobilidade aumenta continuamente, facilitando a nucleação e o crescimento dos cristalitos.

**Figura 5 – Tamanho dos esferulitos do PHB em função da temperatura de cristalização**



Fonte: Adaptado de Barham *et al.* (1984)

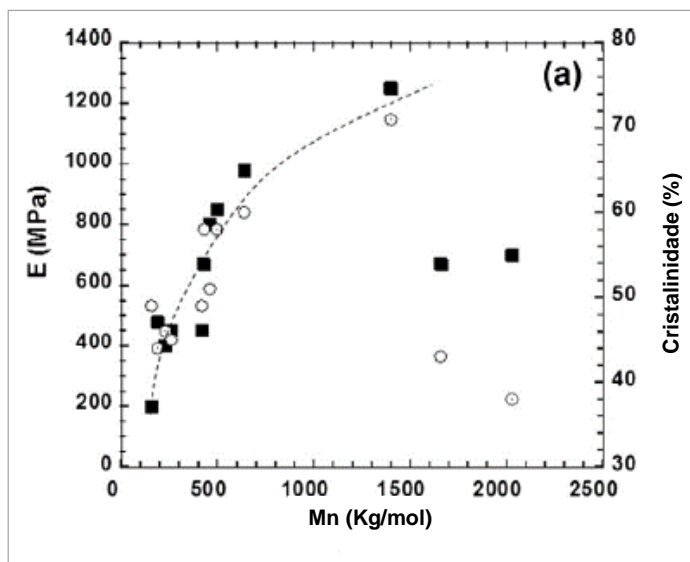
Conforme a Figura 5, a cristalização do PHB em temperaturas entre 75 e 95°C produz esferulitos de raio variando de 0,5 a 1,0 mm. Segundo Barham *et al.* (1984), a formação de esferulitos de elevada dimensão é justificada pela baixa taxa de nucleação do PHB em elevadas temperaturas de cristalização. Em decorrência da baixa taxa de nucleação, poucos núcleos são formados durante a cristalização do PHB, a partir dos quais são formados grandes esferulitos.

O PHB, logo após o processamento, continua sendo submetido a lentas mudanças quanto a cristalização, denominada de cristalização secundária. Segundo Tada (2009), o fenômeno ocorre na fase amorfa do polímero, em temperatura ambiente e conforme Vroman e Tighzert (2009), possibilita a formação de cristais imperfeitos nos espaços interlamelares dos esferulitos. A cristalização secundária atinge seu limite em torno de 20 dias após a moldagem (MELLO; COSTA e THIRÉ, 2011).

Quanto às propriedades mecânicas, segundo Manrich (2013), esferulitos grandes, formados pelo resfriamento lento, geram menor resistência ao impacto, para uma mesma massa polimérica contendo a mesma porcentagem de cristalinidade. Nessa condição, ao término da cristalização, permanecem uma menor quantidade de moléculas interesferulitos, as quais, cruzam de um lado para outro na interface de diferentes esferulitos, diminuindo assim, a capacidade da massa em absorver a propagação de uma trinca oriunda da energia de impacto.

Com relação ao módulo de elasticidade, Dominguez-Diaz *et al.* (2015), destacam que com o aumento do tamanho dos esferulitos no PHB, aumenta também o módulo de elasticidade, e por consequência, torna o polímero mais rígido. Os mesmos autores ainda destacam que o PHB com massa molar muito elevada, 1660 e 2030 Kg/mol, possuem maior dificuldade de cristalização, apresentado maior quantidade de regiões amorfas, reduzindo significativamente o módulo de elasticidade, conforme pode ser observado na Figura 6.

**Figura 6 - Módulo de elasticidade (■) e grau de cristalinidade-  $\chi$  (○) do PHB em função da massa molecular**



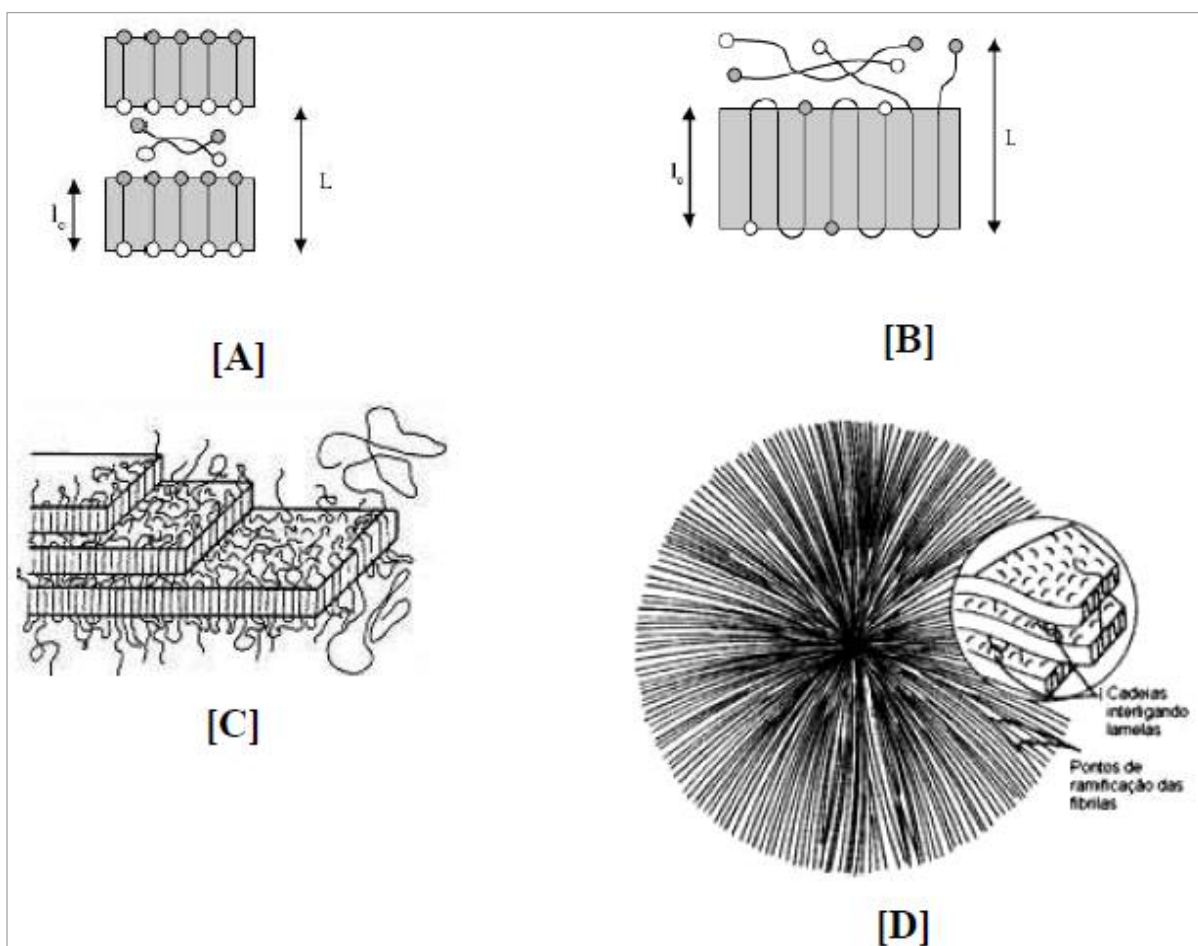
Fonte: Dominguez-Diaz *et al.* (2015)

## 2.2.4 Morfologia do PHB

A morfologia formada a partir do estado fundido é constituída por diferentes estruturas organizadas na seguinte ordem crescente de dimensões: cristais lamelares, fibrilas e esferulitos (TADA, 2009).

O mesmo autor descreve que os cristais lamelares apresentam-se na forma de fita, formados pelo empacotamento em paralelo das moléculas de PHB, de modo que o eixo da cadeia polimérica (eixo c) é perpendicular às faces da fita, conforme pode ser observado nas Figuras 7a e Figura 7b.

**Figura 7 - Morfologia do PHB sólido: a) lamela de cadeia estendida; b) lamela de cadeia dobrada; c) fibrila formada pelo empacotamento de lamelas e d) esferulito**



Fonte: Tada (2009)

Tada (2009) destaca que as lamelas cristalinas formadas por moléculas de PHB com massa molecular inferior a  $2 \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$  apresentam espessuras de lamelas maiores ou próximas do comprimento de cadeia estendida, indicando que as

moléculas que formam as lamelas estão totalmente estendidas conforme é representado na Figura 7a. As moléculas com tamanho superior a  $2 \times 10^3$  g.mol<sup>-1</sup>, os cristais lamelares apresentam espessuras menores que o comprimento de cadeia estendida, possibilitando a formação de dobras para se ajustarem nos cristais, conforme pode ser observado na Figura 7b.

As fibrilas, representadas na Figura 7c, são estruturas formadas pelo empacotamento em paralelo de cristais lamelares. Já os esferulitos são estruturas de formato esférico formados durante o processo de cristalização pelo crescimento radial de fibrilas a partir de um núcleo central, conforme pode ser observado nas Figuras 7d.

Quando observados em um microscópio equipado com luz polarizada, os esferulitos apresentam-se como estruturas circulares, com um padrão de cruz de malta, contendo bandas concêntricas claras e escuras, conforme pode ser observado na Figura 8 (TADA, 2009).

**Figura 8 - Esferulito de PHB observado em um microscópio óptico com luz polarizada**



Fonte: Tada (2009)

Além da influência da massa molar e da temperatura de cristalização influenciar na morfologia do PHB, Wellen *et al.* (2015), em seu estudo, revelam que a cristalinidade do polímero é severamente influenciada pelas taxas de arrefecimento, onde a cristalinidade do PHB é diminuída à medida que as taxas de resfriamento são ampliadas.

Tratando-se de um polímero biorreabsorvível, a morfologia do PHB possui elevada influência no processo de degradação, interferindo na taxa de degradação, bem como, nas perdas das propriedades mecânicas do moldado.

### 2.2.5 Degradação do PHB

Conforme De Paoli (2009), a degradação é caracterizada como qualquer reação química que modifica a qualidade de interesse de um material polimérico ou de um composto polimérico. É resultado de diferentes tipos de reações químicas, sendo de características intramoleculares ou intermoleculares. Podendo ser um processo de despolimerização, oxidação, reticulação ou cisão de ligações químicas.

De acordo com Costa *et al.* (2015), o estudo da degradação de polímeros apresenta relevância para diversas áreas, dentre as quais se destacam: ambiental, biomédica, veterinária e agrícola.

Na literatura são relacionadas diversas formas de degradação do PHB: degradação termo e química, termodegradação, degradação termomecânica, degradação abiótica, fotodegradação e biodegradação. No presente estudo, serão apresentadas a termodegradação, também denominada de degradação térmica e a degradação abiótica, em função da relação direta com o objetivo do presente trabalho.

Com relação a termodegradação, Suriyamongkol *et al.* (2007), destacam que o PHB degrada a uma temperatura imediatamente superior à sua temperatura de fusão. Machado *et al.* (2010) destaca que acima de 170°C ocorre a diminuição da massa molecular. Análises termogravimétricas mostram degradação total em um único estágio entre 225 e 300°C, correspondendo à conversão quantitativa do polímero em ácido crotônico.

Na Tabela 2, é apresentada a dependência da massa molar do PHB em relação a diferentes temperaturas e tempos de exposição.

**Tabela 2 - Massa molar do PHB em função da temperatura de degradação térmica em experimentos isotérmicos por diversos intervalos de tempo**

Temperatura de degradação (°C)	Mn (x10 <sup>3</sup> g/mol)				
	Inicial	1 min.	5 min.	10 min	20 min.
175	564	502	-	-	146
180	477	432	312	169	93
190	402	192	136	52	-
200	282	121	37	-	5

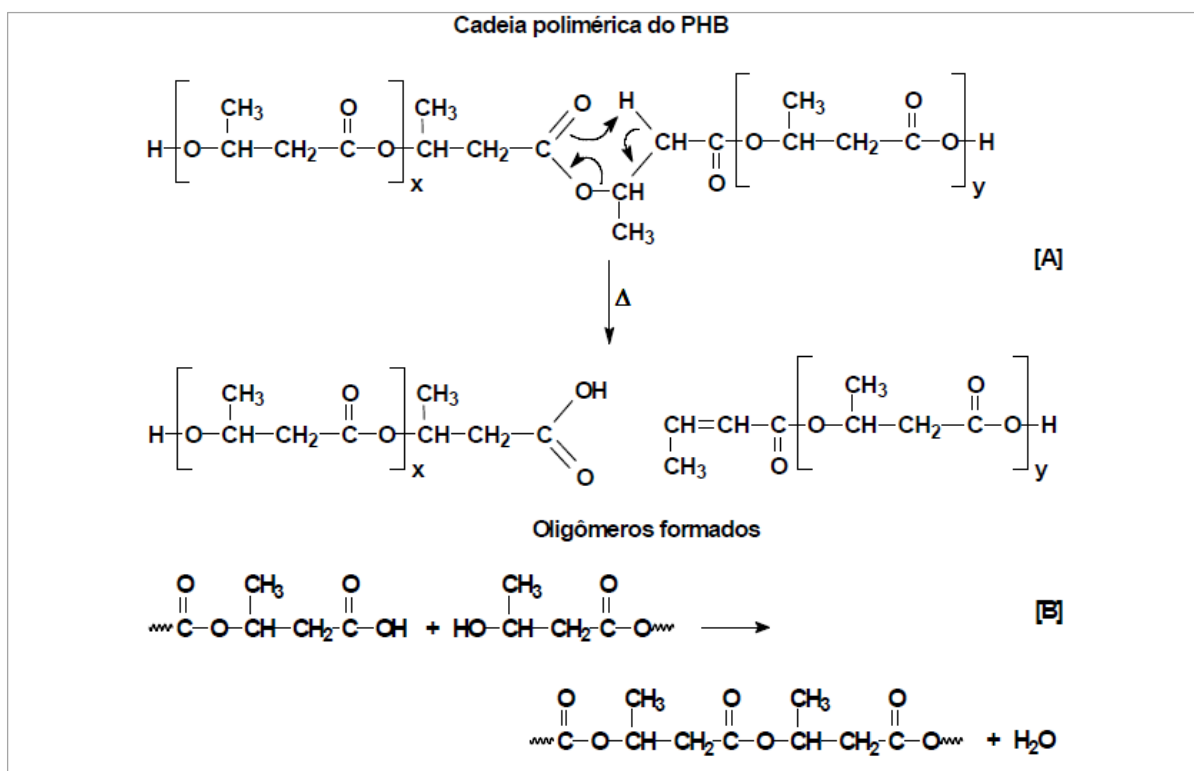
Fonte: Adaptado de Antunes (2003)

Conforme pode ser observado na Tabela 2, o PHB sofre degradação térmica quando submetido a temperaturas próximas de sua fusão ( $T_f$ ), sendo constatada perda de massa molar a partir de 1 minuto de exposição.

No estudo de TGA, realizado por Domínguez-Díaz *et al.* (2015), os mesmos constataram que à medida que a massa molar do PHB aumenta, a  $T_f$  do polímero diminui.

Segundo Antunes (2003), durante o processo de degradação térmica do PHB, ocorre a cisão aleatória da cadeia a partir do grupo éster, envolvendo um anel de seis membros como estado de transição, conforme é apresentado na Figura 9a.

**Figura 9 - Mecanismo de degradação térmica do PHB: a) Mecanismo de cisão aleatória da cadeia polimérica do PHB e b) Reação de condensação entre oligômeros formados**



Fonte: Tada (2009)

De acordo com estudos de análise estatística efetuados por Lehrle *et al.* (1995), a cisão das cadeias poliméricas do PHB ocorre preferencialmente nos grupos próximos do final das mesmas.

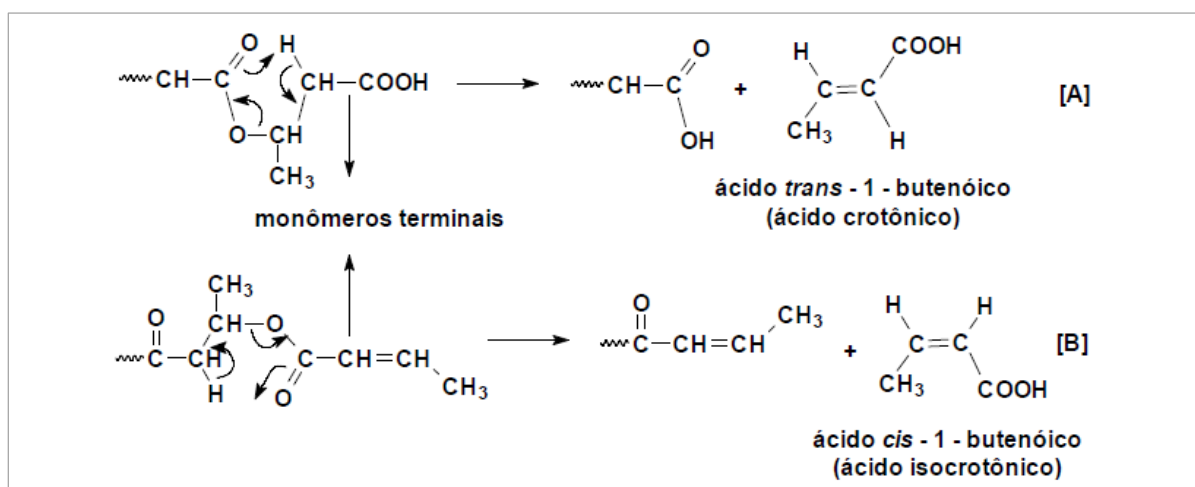
A cisão da cadeia polimérica do PHB produz dois tipos de oligômeros, conforme pode ser observado na Figura 9a. O primeiro tipo são oligômeros, cujos grupos terminais são um grupo hidroxila e um grupo carboxílico. O segundo tipo compreende

oligômeros, que apresentam como grupos terminais um grupo vinílico e um grupo carboxílico (TADA, 2009).

Com o avanço do tempo de degradação térmica, a quantidade de oligômeros com grupos hidroxilas terminais diminui devido às reações de condensação entre esses grupos e os grupos carboxílicos dos oligômeros formados (Figura 9b). Essas reações de condensação são responsáveis pelo aumento da massa molecular do PHB, observado nos períodos iniciais do processo de degradação (TADA, 2009).

Com a evolução da degradação, a partir do aumento da temperatura entre 250 e 300°C, são formados os ácidos crotônico e isocrotônico, obtidos pela cisão dos grupos terminais dos oligômeros de PHB, segundo o mecanismo de eliminação cis (Figura 10). O produto majoritário da cisão dos grupos terminais é o ácido crotônico (TADA, 2009).

**Figura 10 - Formação dos ácidos crotônico e isocrotônico a partir da cisão dos monômeros terminais dos oligômeros de PHB**



Fonte: Tada (2009)

Segundo Antunes (2003), com a redução da massa molar proveniente da degradação térmica, ocorrem pronunciadas reduções nas propriedades mecânicas do PHB. A tensão na ruptura pode ser reduzida cerca de 30% do seu valor absoluto quando o polímero é exposto por 10 minutos a 180°C. A termodegradação pode ocasionar outras alterações no PHB, como a redução da ductilidade, a fragilização, mudanças na coloração, *stress cracking* e a redução em outras propriedades mecânicas (SHAH *et al.* 2008). A redução da massa molecular pode ainda causar a redução da espessura de lamela, a qual provoca a redução da  $T_f$  do PHB (TADA, 2009).

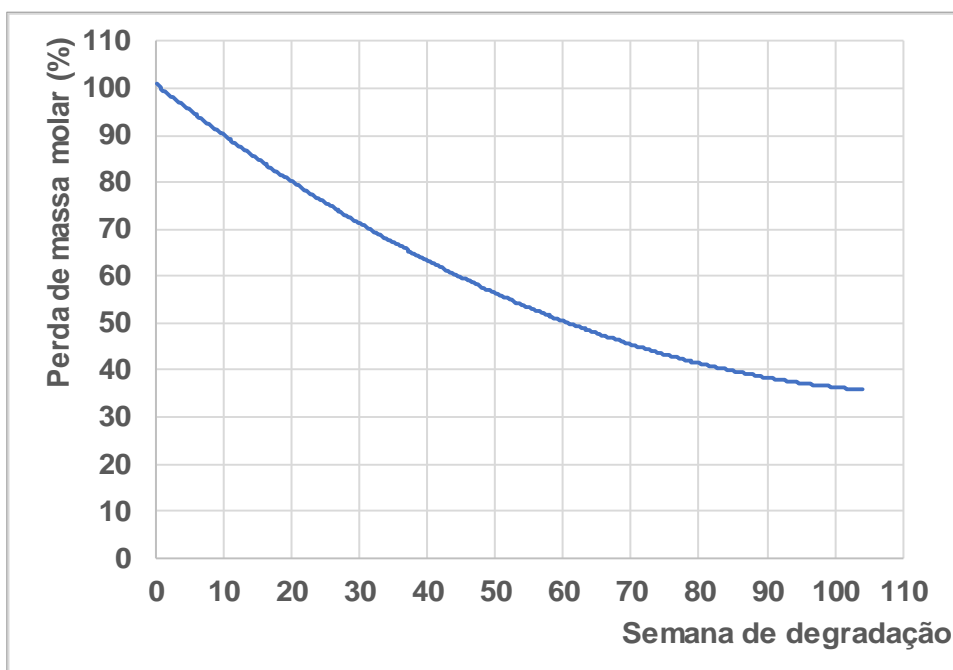


Quanto a degradação abiótica, Rosa e Pantano Filho (2003) descreve que é o tipo de degradação que ocorre sem a presença de organismos vivos e uma das reações mais conhecidas é a hidrólise. A cristalinidade é um fator determinante, pois as regiões cristalinas do PHB são impermeáveis à água.

Segundo Barbanti, Zavaglia e Duek (2005), em poliésteres alifáticos semicristalinos, como é o caso do PHB, a degradação hidrolítica ocorre em duas fases. Na primeira fase, ocorre a penetração e difusão das moléculas de água nas regiões amorfas do material, e subsequente cisão hidrolítica das ligações ésteres das cadeias poliméricas. O segundo estágio inicia quando grande parte da região amorfa se encontra degradada, prosseguindo no centro dos domínios cristalinos. Dessa forma, para polímeros parcialmente cristalinos, a literatura descreve um aumento porcentual da porção cristalina devido à absorção dos fragmentos pela rede cristalina e pela formação de novos cristais, através do rearranjo das cadeias de menor massa molecular originadas no processo de degradação. Conforme Santos e Wada (2007), os produtos resultantes da degradação podem ser eliminados do corpo por vias metabólicas, como a via do ciclo do ácido cítrico, ou diretamente por excreção renal.

Na Figura 11, são apresentados os resultados de perda de massa do PHB, obtidos a partir do estudo de Kunze *et al.* (2006), os quais submeteram o PHB contendo massa molar média de 600.000 g/mol e polidispersão de 2 à degradação *in vitro* em solução tampão fosfato pH 7,4 à 37°C.

Figura 11 - Perda de massa molecular média do PHB ao longo do tempo de degradação *in vitro*



Fonte: Adaptado de Kunze *et al.* (2006)

De acordo com a Figura 11, observa-se uma perda de massa mais acentuada nas primeiras 50 semanas de degradação e uma posterior redução da taxa à medida que se aproxima das 104 semanas. Com um ano de degradação *in vitro*, observa-se uma perda de massa de aproximadamente 45% e 63% de perda de massa após dois anos.

Comparado com o Poli(L-ácido lático) (PLLA), também pertente à família dos poliésteres alifáticos, o PHB, embora possua propriedades mecânicas inferiores às do PLLA, consegue mantê-las por mais tempo, enquanto que o PLLA apresenta-se quebradiço em poucos meses de ensaio (VANIN *et al.*, 2004).

De acordo com Vanin *et al.* (2004), o processo de degradação de polímeros *in vivo* difere da degradação *in vitro*. No processo *in vivo*, o implante é submetido à esforços mecânicos. Alguns fatores que contribuem para a degradação, resultando em gás carbônico e água, representam importante papel em ambas as modalidades. A taxa de degradação do polímero depende não somente da composição química, mas também do tamanho, da forma, e da superfície do implante. Estes são fatores que podem ser sistematicamente variados e avaliados nas situações de teste *in vitro*. As propriedades específicas, tais como, massa molar inicial, distribuição de massa molar, grau de cristalinidade e taticidade podem ser controladas e avaliadas antes da implantação ou do teste de degradação em solução tampão fosfato.

Até a presente seção, foram apresentados conceitos relacionados aos biomateriais, com destaque ao PHB. Na seção seguinte, serão apresentados conceitos relacionados ao processo de injeção, com ênfase ao tempo de injeção, que é um dos focos do presente estudo.

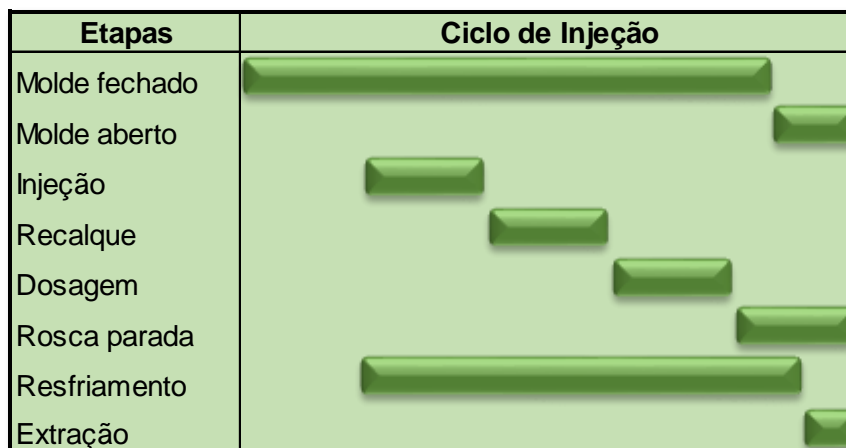
## 2.4 MOLDAGEM POR INJEÇÃO

A moldagem por injeção é um dos processos mais versáteis e difundidos utilizados para a transformação de polímeros. De acordo com Perfil2014 (2014), no Brasil, 32,4% de todo o material plástico é transformado por meio do processo de injeção, ficando atrás apenas do processo de extrusão que detém 62,8%.

Resumidamente, o processo de injeção consiste na plastificação de um termoplástico ou termofixo na forma de grãos ou pó por meio de um cilindro de metal aquecido. No interior do cilindro encontra-se uma rosca recíproca que homogeneiza e plastifica o material acumulando-o na sua extremidade. Após esse processo o material é empurrado pela rosca e injetado na cavidade de um molde projetado e confeccionado com as dimensões do produto a ser obtido. Após um período de resfriamento, a peça é extraída do molde com as dimensões desejadas.

De acordo com Manrich (2013), a injeção não é um processo contínuo, mas sim intermitente, seguindo um ciclo conhecido como ciclo de injeção. Esse ciclo pode conter eventos que se interceptam e eventos que só ocorrem após terminar o antecedente. Pode-se afirmar que existe um ciclo com ocorrências sequenciais da rosca recíproca e um ciclo com eventos sequenciais do molde. No entanto, os ciclos da rosca e do molde são interdependentes. Na Figura 12, são apresentadas as diversas etapas contidas no ciclo de injeção.

Figura 12 - Ciclo de injeção



Fonte: Adaptado de Manrich (2013)

As dificuldades de obtenção dos artigos injetados estão diretamente relacionadas à elasticidade do fundido e à sua capacidade de cristalizar em tempos muito curtos. Desta forma, um balanço adequado entre viscosidade e elasticidade deve ser realizado, para que o processo de injeção ocorra de forma correta e equilibrada (NAVARRO, 1997).

As propriedades de um produto injetado dependem do tipo de polímero e da sua estrutura. Sendo que a estrutura, por sua vez, depende do arranjo molecular, tanto no nível microscópico, como no macroscópico. Os arranjos moleculares dependem dos parâmetros de processamento (MANRICH, 2013).

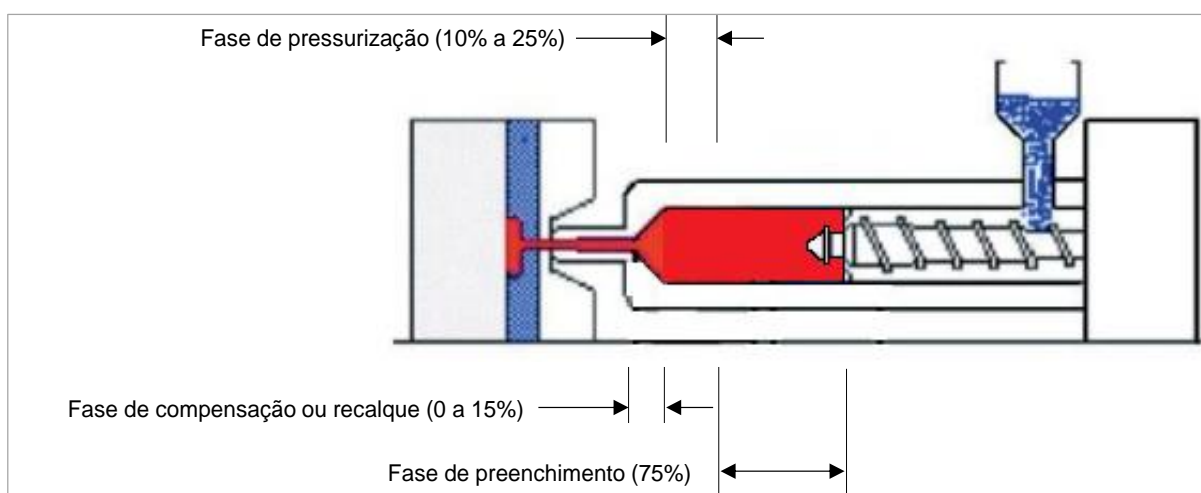
O mesmo autor ainda afirma que as propriedades mecânicas estão entre as que mais podem variar em relação aos seguintes fatores: grau de orientação molecular na peça, nível de tensões internas, cinética de cristalização à qual o polímero foi submetido, onde são geradas, além de cristalitos e esferulitos de diferentes tamanhos e porcentagens de cristalinidade.

Almeida, Branciforti e Bretas (2007) destacam que durante o processo de moldagem por injeção, o polímero sofre diversas transformações devido a variações no ambiente termomecânico no qual encontra-se submetido. Esse ambiente, marcado por taxas de aquecimento e resfriamento e campos de tensões diversos, faz com que o produto moldado apresente uma microestrutura heterogênea intrínseca, caracterizada por uma variação gradual de sua morfologia, cristalinidade, orientação molecular e, conseqüentemente, de suas propriedades finais.

### 2.4.1 Fases de preenchimento do molde

De acordo com Manrich (2013), durante a etapa de preenchimento do molde, ocorrem três estágios distintos: preenchimento do molde propriamente dito, pressurização e fase de recalque ou compensação, que são representadas na Figura 13.

**Figura 13 - Fases de preenchimento do molde**



Fonte: Adaptado de Manrich (2013)

Conforme Manrich (2013), na fase de preenchimento do molde propriamente dito, a massa fundida é empurrada para dentro do molde vazio, ocupando seu espaço completamente, porém, sem pressurização. O polímero está totalmente expandido, em torno de 25%, dependendo do tipo. Desta forma, quando a massa polimérica é resfriada para a temperatura ambiente, a mesma é contraída para o volume original, ficando menor que a cavidade do molde. A fase de preenchimento propriamente dita envia, em torno de 75% da massa necessária para o total preenchimento das cavidades do molde.

Na pressurização, o mesmo autor afirma que a massa é comprimida a uma pressão controlada, geralmente, a pressão máxima de todo ciclo é atingida nesta fase. Possivelmente, os 25% da massa necessária para compensar o encolhimento, são enviados para compensar o encolhimento do material.

Dependendo do material, do molde e das limitações da máquina injetora, uma quantidade maior de massa polimérica pode ser enviada mediante a contração do material sendo resfriado no interior do molde. Portanto, a fase de pressurização envia

entre 10% a 25% de massa a mais daquilo que já foi enviado na fase de preenchimento.

Não é recomendado injetar 100% da massa possível, pois, é necessário um pequeno grau de contração, variando entre 0,2% a 2%, a fim de facilitar a extração do produto.

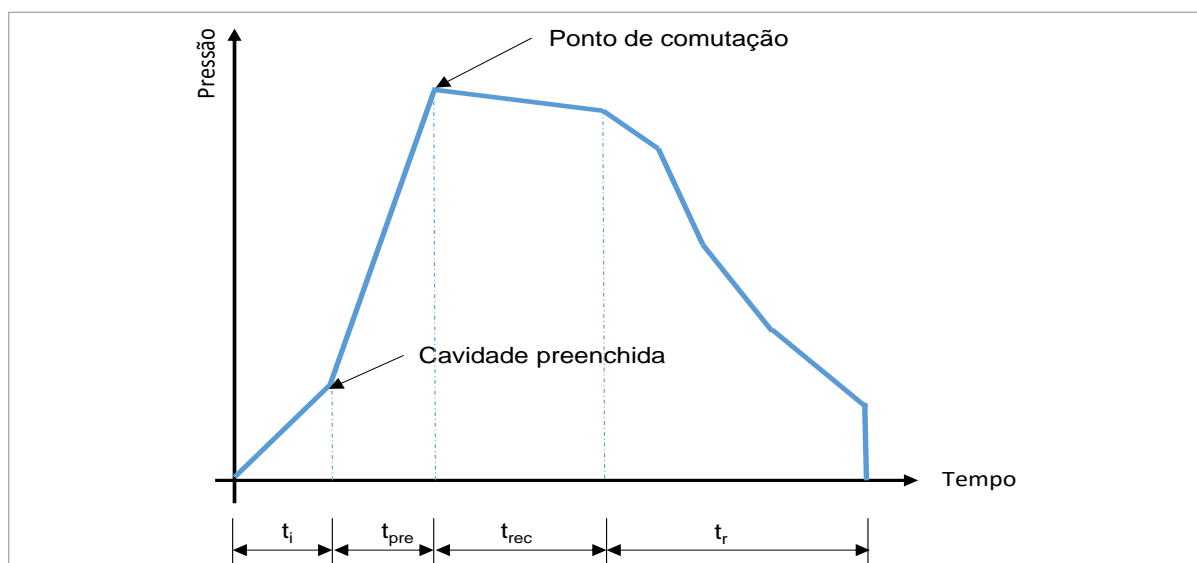
Já a fase de recalque ou compensação é responsável pelo envio do restante da massa, se necessário, podendo variar de 0% a 15%, e por manter sob pressão a massa dentro do molde, impossibilitando seu retorno. Essa fase é realizada sob pressões decrescentes e, na medida do possível, sempre inferiores à pressão de pressurização máxima. O ponto denominado de comutação ou pressão de comutação é quando se altera da pressão de pressurização para a pressão de recalque (MANRICH, 2013).

#### **2.4.2 Pressões exercidas sobre o polímero na cavidade do molde**

No decorrer do ciclo de injeção, a massa polimérica é submetida a variações na pressão oriundas das diferentes condições do processo de moldagem.

Na Figura 14 é apresentada a evolução da pressão de injeção ao longo dos diferentes estágios do ciclo de injeção. O gráfico aborda as três fases do preenchimento e resfriamento, onde:  $t_i$  = tempo de injeção;  $t_{pre}$  = tempo com envio de material para compensar o início da contração térmica e  $t_r$  representa o tempo de resfriamento do moldado. Vale salientar que o resfriamento da massa polimérica inicia-se com o contato com as paredes do molde.

**Figura 14 - Evolução da pressão de injeção durante o processo de moldagem**



Fonte: Adaptado de Manrich (2013)

De acordo com Manrich (2013), a pressão exercida sobre a massa polimérica depende da estrutura química, da viscosidade de processamento do polímero e da geometria da cavidade do molde.

A estrutura química responde pela degradação do material, conforme Machado *et al.* (2010) e Quental *et al.* (2010), pois o PHB é um polímero bastante susceptível a degradação térmica, iniciada logo acima da  $T_f$ , de forma a reduzir sua massa molecular e a formação do ácido crotônico.

Já a viscosidade de processamento influencia na porcentagem de transmissão da pressão ao longo da entrada do molde até a extremidade da cavidade. Como os materiais poliméricos possuem alta viscosidade, a transmissão das pressões das fases de pressurização e recalque, aplicadas pelo pistão, são seriamente prejudicadas, em pontos distantes, onde a perda pode chegar a 60%. Sendo assim, para se garantir uma pressão mínima suficiente sobre o material localizado na cavidade do molde, é necessário utilizar altas pressões na região do bico de injeção (MANRICH, 2013).

O mesmo autor destaca ainda que a geometria da cavidade do molde, incluindo a espessura da parede da cavidade e a distância que o material fundido percorre no interior dos canais até atingir o molde, tem influência direta na pressão exercida sobre o polímero.

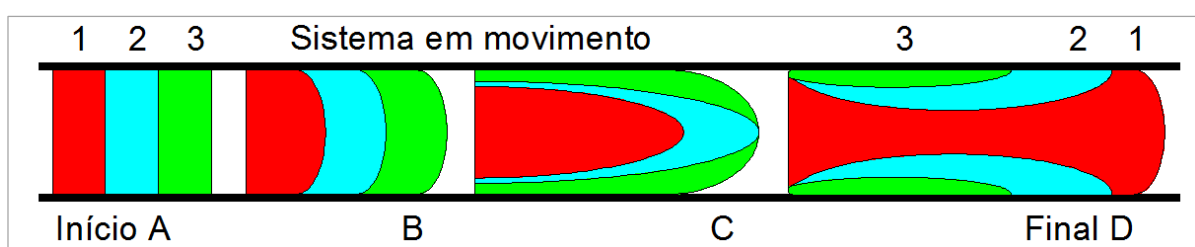
### 2.4.3 Orientação molecular

A orientação molecular é um estado estrutural em que as cadeias moleculares alinham-se na direção em que é aplicada uma ação externa. Este estado é ocasionado tanto em polímeros semicristalinos como em amorfos.

Durante o preenchimento de uma cavidade de formato retangular, o fluxo da massa polimérica apresenta o comportamento denominado de efeito chafariz, onde as primeiras camadas que inicialmente fluem com velocidade maior, acabam desacelerando e são depositadas na superfície do moldado (TADMOR e GOGOS, 2006).

Na Figura 15, o efeito chafariz é detalhadamente ilustrado, onde três blocos distintos de massa são representados em um canal e postos em movimento. O primeiro bloco, ao escoar, é direcionado contra as paredes do molde, deixando espaço para o segundo bloco fluir pelo centro, e quando este segundo bloco se encontra na dianteira do fluxo, apresenta comportamento semelhante ao anterior, sendo depositado junto às paredes do molde, formando a camada congelada. Finalmente, o último bloco toma a dianteira do fluxo, sendo o primeiro a chegar. Essa inversão de posições decorre do formato parabólico do perfil de velocidades em canais (MANRICH, 2013).

**Figura 15 - Sistema de movimentação da massa polimérica**



Fonte: Adaptado de Manrich (2013)

Manrich (2013), destaca que o fluxo proveniente da parte frontal deve ser analisado de duas formas. Por um lado, o material se movimenta por cisalhamento, gerando calor em função do atrito, e, por outro, perdendo calor em razão das paredes frias do molde. Inicialmente, a camada congelada é muito fina, ocasionando a rápida perda de calor para as paredes do molde, resultando no aumento da espessura da camada, proporcionando que o fluxo permaneça na região próxima ao centro da cavidade. A camada congelada é formada pelo material estirado proveniente do centro



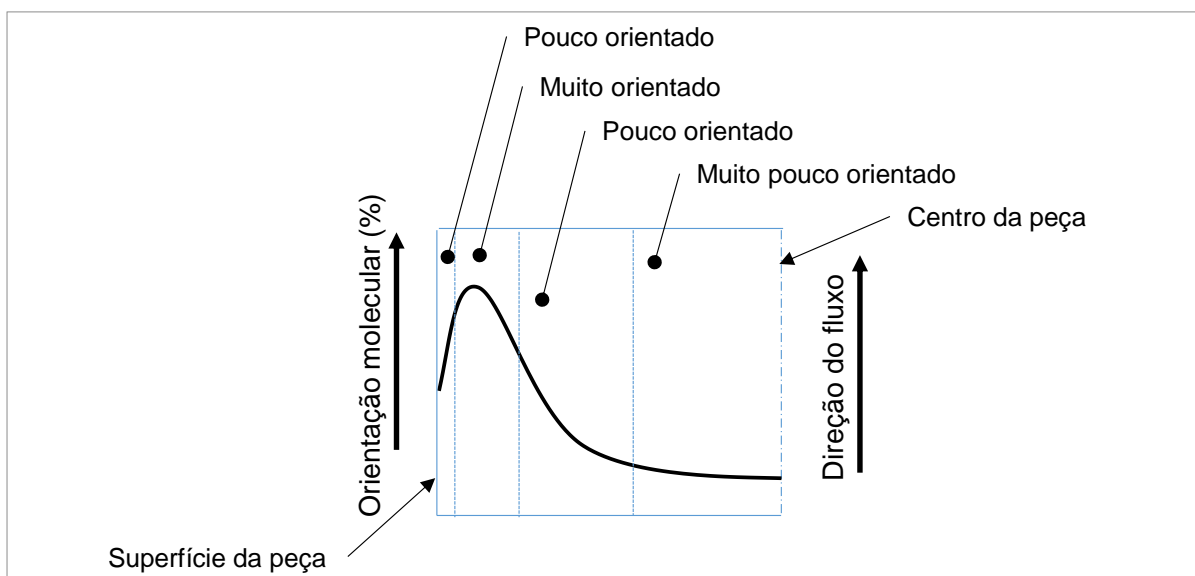
do chafariz, portanto, essa camada é submetida a baixas tensões de cisalhamento, gerando com isso um baixo grau de orientação molecular.

Harada, (2004), afirma que a região existente imediatamente abaixo da camada congelada não se solidifica imediatamente, já que a região solidificada atua como isolante térmico, mas, com o passar do tempo torna-se mais viscosa. Sob influência da pressão de injeção, este material viscoso continua a fluir, embora mais vagorosamente comparada às camadas quentes centrais. O cisalhamento provocado pelas diferentes velocidades, promove um alto grau de orientação molecular.

Almeida, Branciforti e Bretas (2007), destacam que a taxa de cisalhamento é máxima, próxima à camada congelada, onde é maior a orientação molecular, nessa zona, o calor gerado por dissipação viscosa é maior, alterando o perfil de temperatura local. Portanto, ambas as variáveis, temperatura e taxa de cisalhamento, afetam a cristalização e o padrão de orientação do produto injetado.

Na Figura 16, são apresentados graficamente os diferentes perfis de velocidade formados durante o preenchimento do molde, os quais, geram significativas diferenças de orientação molecular ao longo da espessura da cavidade.

**Figura 16 - Distribuição da orientação molecular**



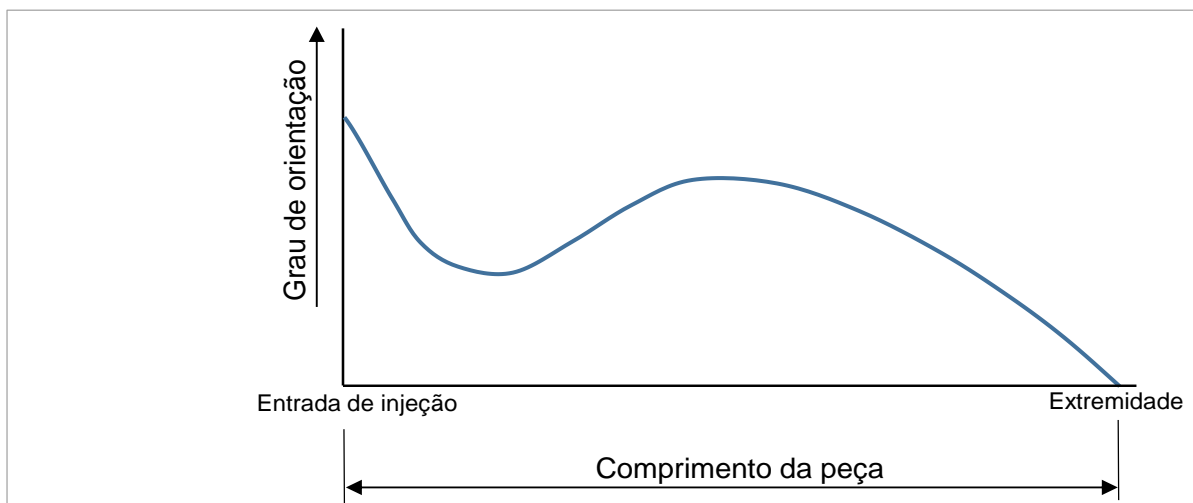
Fonte: Adaptado de Manrich (2013)

O padrão de orientação depende da velocidade de deslocamento da frente de fluxo: sujeita à altas velocidades de injeção, a máxima orientação relativa é mais pronunciada e localiza-se mais próxima à parede do molde. A pressão de empacotamento e a temperatura do molde são outros parâmetros que afetam a

distribuição da orientação ao longo da espessura da peça: a altas temperaturas de molde, o material mantém-se fluido por mais tempo, o que exige uma maior pressão durante o empacotamento; a elevação dessa pressão, por sua vez, provoca uma redução no volume livre do polímero e, conseqüentemente, faz com que a taxa de relaxação do material orientado seja drasticamente reduzida (GOGOS; TADMOR, 2006).

Existe também a orientação ao longo do fluxo, esta é afetada pela formação da camada viscosa, altamente cisalhada, e adjacente à parede do molde. A espessura desta camada é mínima na extremidade mais distante do ponto de injeção, pois o material oriundo da parte frontal do fluxo logo se solidifica, sem sofrer cisalhamento. Já próximo ao ponto de injeção, a espessura da camada é máxima, pois esta região foi a primeira a ser formada, sofrendo alto cisalhamento posterior. No entanto, a constante passagem de material aquecido e o calor gerado pelo cisalhamento na entrada da cavidade, aumentam a temperatura do molde nesta região, que, retardando o resfriamento, reduz a orientação retida. Após o enchimento do molde, a pressão de injeção é normalmente mantida, forçando uma quantidade adicional de material para o interior do molde enquanto o moldado sofre contração térmica. À medida que a massa polimérica é resfriada na região próxima à entrada do molde, torna-se mais viscosa e a entrada de material extra decorrente da contração volumétrica é acompanhada de um aumento na orientação nesta área. Desta forma, um gradiente de orientação molecular é estabelecido, também, ao longo da peça, como é apresentado na Figura 17 (HARADA, 2004).

**Figura 17 - Perfil de orientação molecular ao longo do comprimento do moldado**



Fonte: Adaptado de Harada (2004)

Além da velocidade de injeção, a temperatura do molde e do fundido, a espessura da parede e o tipo de polímero são outras variáveis que modificam a distribuição da orientação molecular (MANRICH, 2013).

O mesmo autor conclui que a orientação molecular pode ser desejável, caso seu controle seja possível. Alguns benefícios gerados pela orientação podem ser explorados, como: resistência à fluência e à tração na direção da orientação e resistência ao impacto transversalmente à orientação. Por outro lado, a orientação não controlada ou assimétrica pode causar deformações no moldado.

No processo de extrusão, muitas vezes, é desejável a orientação molecular transversal, mas, em peças injetadas e dependendo da direção da orientação, podem ocorrer prejuízos. Normalmente, então, tende-se a minimizar os níveis de orientação. A orientação das peças como um todo em uma única direção, e simetricamente balanceada, não causa tensões localizadas por si só não são capazes de empenar uma peça, mas as orientações não ocorrem dessa forma na maioria dos casos.

#### **2.4.4 Tempo de injeção**

O tempo de injeção é uma das variáveis do processo que exerce maior influência sobre a microestrutura de peças injetadas. No entanto, é difícil estabelecer uma relação direta que o tempo de preenchimento possui com as demais variáveis do processo (ALMEIDA, BRANCIFORTI e BRETAS, 2007). O tempo de injeção é inversamente proporcional à velocidade de injeção, isto é, quanto maior a velocidade, menor o tempo de injeção.

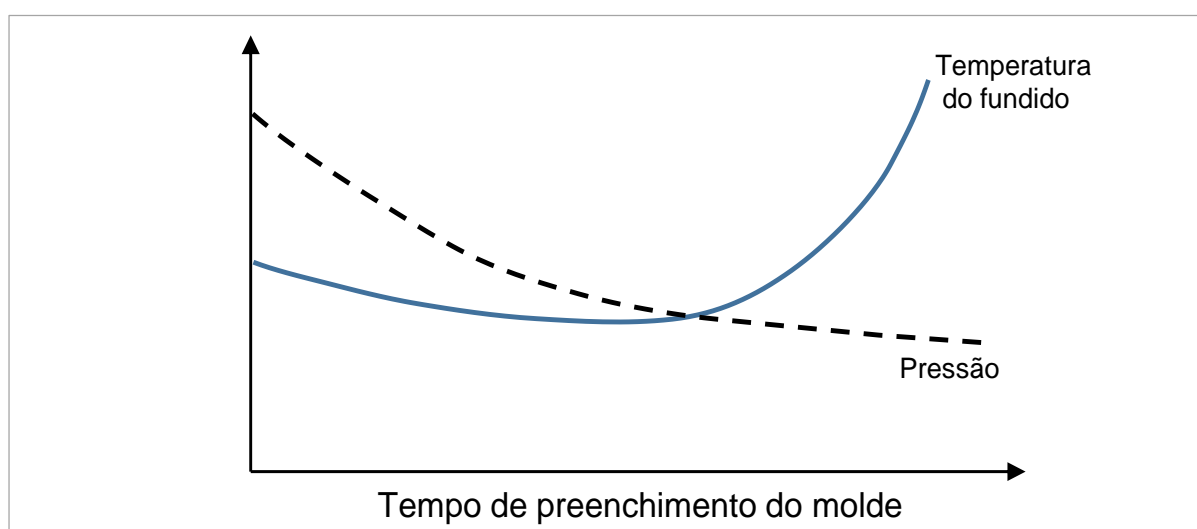
Conforme Manrich (2013), a fase de preenchimento do molde, onde não ocorre pressurização da massa polimérica, é o momento onde ocorrem as maiores velocidades do fluido. Nessa fase, a taxa de cisalhamento alcança valores na faixa de  $10^3\text{s}^{-1}$ , podendo atingir, no ponto de injeção, valores na ordem de  $10^5\text{s}^{-1}$ . A velocidade de injeção deve ser o suficiente, para que o polímero fundido não resfrie, possibilitando o completo preenchimento do molde.

De acordo com Lin (2012), a taxa de cisalhamento de um material está diretamente relacionada à velocidade de injeção, que por sua vez promove maior orientação molecular. Altas velocidades requerem elevadas pressões de injeção para o completo preenchimento da cavidade. No entanto, baixas velocidades requerem

menores pressões de injeção, mas por sua vez, diminuem a seção transversal livre do canal pelo fato de haver maior perda de calor próximo às paredes do molde.

Harada (2004), ainda destaca que diminuindo a velocidade de injeção, a taxa de cisalhamento também é reduzida, porém maior quantidade de calor é retirada do material, reduzindo conseqüentemente a temperatura do fundido e aumentando sua viscosidade. Na Figura 18, observa-se o efeito que a variação do tempo de preenchimento promove na pressão de injeção e na temperatura do fundido.

**Figura 18 - Influência do tempo de preenchimento na pressão de injeção e na temperatura do fundido**



Fonte: Adaptado de Harada (2004)

É difícil estabelecer a velocidade de injeção ideal em função da complexidade do canal de injeção na entrada da cavidade. No entanto, a relação entre a velocidade de injeção e a taxa de cisalhamento médio pode ser simplificada por meio da Equação (1) (BAI e WANG, 2012).

$$\gamma = 4Q/\pi R^3 = 4\int_0^R V(r)2\pi r dr / \pi R^3 \quad (1)$$

Onde:

Q = vazão volumétrica de material;

R = raio do capilar;

V = velocidade do polímero na parede do canal.

Segundo os mesmos autores, a taxa de cisalhamento tem relação direta com a vazão de material e a velocidade do polímero, a qual é maximizada com o aumento

da velocidade de injeção. Portanto, a taxa de cisalhamento deve ser devidamente ajustada por meio da velocidade de injeção.

Todos os polímeros tendem a escorregar nas paredes do molde durante os processos convencionais, isso se torna necessário para que seu tempo de residência seja adequado. Se não houvesse escorregamento, teoricamente, o polímero que aderisse na parede não mais sairia dali (MANRICH, 2013).

Em elevadas velocidades de injeção, caso a massa seja congelada antes da recuperação, o moldado final ficaria com moléculas instáveis, tensionadas, estiradas, o que pode ser prejudicial se existir assimetria da distribuição dessas orientações (MANRICH, 2013).

Já a velocidade dentro do molde pode ser calculada levando em conta a vazão imposta pelo pistão injetor, onde a mesma é regulável no equipamento. Tanto para canais circulares ou retangulares, pode-se utilizar respectivamente a seguinte equação (2) (MANRICH, 2013).

$$V_{INJ} \cdot A = Q_{PISTÃO} = \frac{\pi \cdot R^4 \cdot P}{8L\eta} \text{ ou } \frac{bh^3 \cdot P}{12L\eta} \quad (2)$$

Sendo:

$V_{INJ}$  = Velocidade de injeção;

A = Área da sessão onde a velocidade está sendo verificada;

$Q_{PISTÃO}$  = vazão;

R = raio da sessão que está sendo avaliada;

P = pressão de injeção;

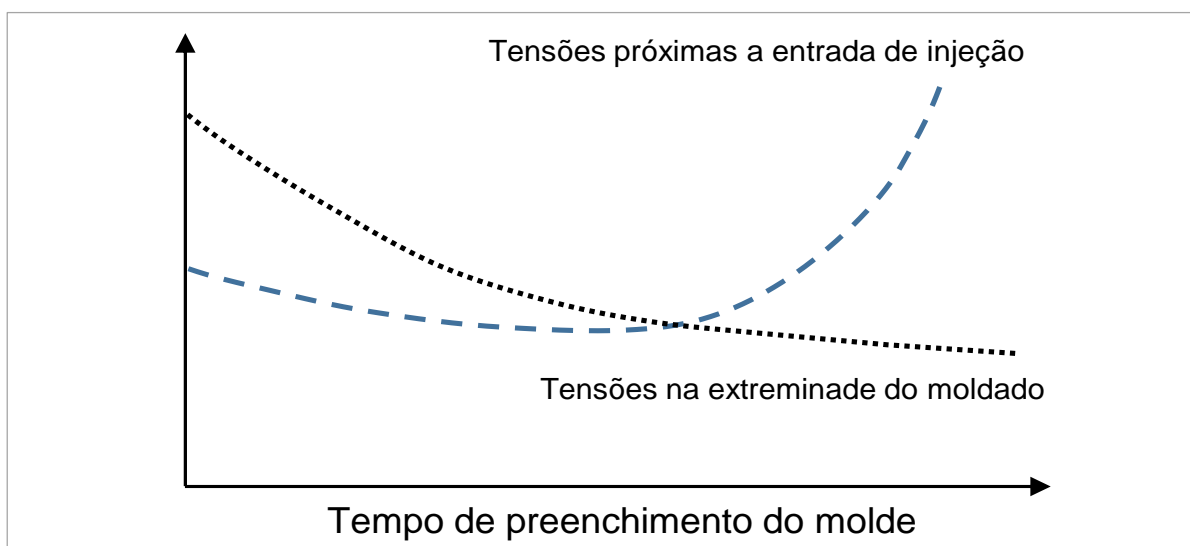
L = comprimento do fluxo;

$\eta$  = viscosidade do polímero.

O mesmo autor, ainda afirma que a velocidade de injeção pode ser propositadamente variada durante a fase de preenchimento. As injetoras podem variar a velocidade enquanto o pistão avança. Desta forma, pode-se ter alta velocidade quando a frente do fluxo está nos canais de alimentação, passando para velocidades menores quando a frente está no ponto de injeção e aumentando, logo a seguir, quando a frente já está na cavidade, e finalmente, diminuir a velocidade de injeção quando a frente do fluxo está próxima do final da cavidade.

Quanto à variação das tensões internas no início e no final do fluxo com o tempo de preenchimento do molde, obtém-se o gráfico da Figura 16. Na região próxima à entrada da cavidade, a temperatura mantém-se elevada com mínima perda de calor e as tensões são determinadas basicamente pela taxa de cisalhamento. À medida que a velocidade de injeção é reduzida, as tensões são progressivamente menores. Por outro lado, o comportamento das tensões na região do moldado mais distantes da entrada de injeção, é bastante semelhante à curva de pressão do gráfico da Figura 19, ou seja, está relacionado com altas taxas de cisalhamento em curtos tempos de preenchimento e baixas temperaturas do fundido em tempos longos (HARADA, 2004).

**Figura 19 - Influência do tempo de preenchimento nas tensões internas no início e no final do fluxo**



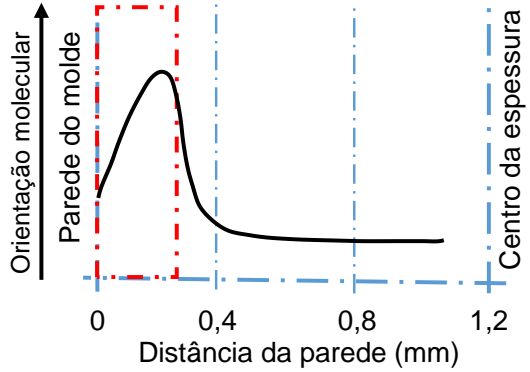
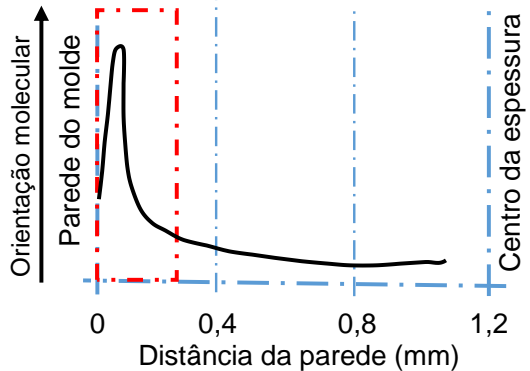
Fonte: Adaptado de Harada (2004)

Harada (2004) ainda destaca que tanto o gráfico da Figura 18 quanto o gráfico da Figura 19, foram obtidos baseados em velocidades de injeção constantes, do início ao fim do processo de enchimento do molde.

No Quadro 3, é apresentado o efeito que o diferente índice de fluidez de um polímero e alterações nos parâmetros de processamento promovem no grau de orientação molecular de um polímero. Observa-se que, além de ocorrer alterações na intensidade da orientação, a orientação varia de região para região ao longo da espessura do moldado.

**Quadro 3 - Efeito das variáveis de processamento e grade do material sobre o grau de orientação molecular**

1	<p>Orientação molecular ↑</p> <p>Parede do molde</p> <p>Distância da parede (mm)</p> <p>Centro da espessura</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Polipropileno com baixo índice de fluidez;</li> <li>- Temperatura do fundido ao entrar no molde = 210°C;</li> <li>- Temperatura do molde = 21°C;</li> <li>- Velocidade de injeção = 90 mm/s.</li> </ul>
2	<p>Orientação molecular ↑</p> <p>Parede do molde</p> <p>Distância da parede (mm)</p> <p>Centro da espessura</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Polipropileno com baixo índice de fluidez;</li> <li>- Temperatura do fundido ao entrar no molde = 210°C;</li> <li>- Temperatura do molde = 21°C;</li> <li>- Velocidade de injeção = 850 mm/s.</li> </ul>
3	<p>Orientação molecular ↑</p> <p>Parede do molde</p> <p>Distância da parede (mm)</p> <p>Centro da espessura</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Polipropileno com baixo índice de fluidez;</li> <li>- Temperatura do fundido ao entrar no molde = 280°C;</li> <li>- Temperatura do molde = 50°C;</li> <li>- Velocidade de injeção = 90 mm/s.</li> </ul>
4	<p>Orientação molecular ↑</p> <p>Parede do molde</p> <p>Distância da parede (mm)</p> <p>Centro da espessura</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Polipropileno com baixo índice de fluidez;</li> <li>- Temperatura do fundido ao entrar no molde = 280°C;</li> <li>- Temperatura do molde = 50°C;</li> <li>- Velocidade de injeção = 850 mm/s.</li> </ul>

5		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Polipropileno com alto índice de fluidez;</li> <li>- Temperatura do fundido ao entrar no molde = 210°C;</li> <li>- Temperatura do molde = 21°C;</li> <li>- Velocidade de injeção = 90 mm/s.</li> </ul>
6		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Polipropileno com alto índice de fluidez;</li> <li>- Temperatura do fundido ao entrar no molde = 210°C;</li> <li>- Temperatura do molde = 21°C;</li> <li>- Velocidade de injeção = 850 mm/s.</li> </ul>

Fonte: Adaptado de Manrich (2013)

O maior nível de orientação é observado na segunda configuração, onde ocorre alta velocidade de injeção, baixas temperaturas, tanto do fundido quanto do molde e resina com baixo índice de fluidez. Com o aumento da velocidade de injeção, observa-se que a região de maior orientação fica localizada próxima da parede do molde.

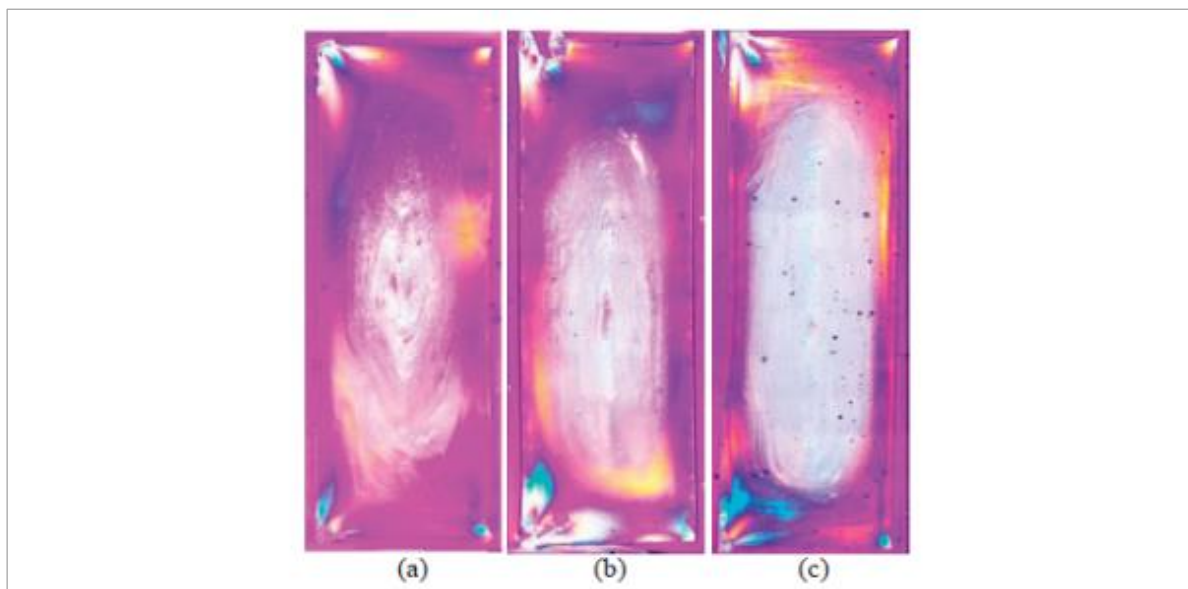
Almeida, Branciforti e Bretas (2007), destacam que o padrão de orientação depende da velocidade de deslocamento da frente do fluxo: à altas velocidades de injeção, a máxima orientação relativa é mais pronunciada e localiza-se mais próxima à parede do molde. Manrich (2013) afirma que a espessura da camada congelada pode variar em função da velocidade de injeção. Se a velocidade de injeção for diminuída, menor quantidade de calor é gerado por atrito e, conseqüentemente, maior quantidade de calor perdido por condução e a espessura dessa camada será maior.

Tadmor e Gogos (2006), enfatizam que à medida da orientação de um polímero fornece informações importantes que contribuem para o melhor entendimento de sua estrutura e de suas propriedades, bem como pode definir os parâmetros mais adequados de processamento, auxiliando assim na predição das propriedades finais do produto e minimizando propriedades indesejáveis.



Com relação a moldagem de blendas imiscíveis ou parcialmente miscíveis, Mathurosemontri *et al.* (2014) comprova que o aumento da velocidade de injeção tem impacto na dispersão das fases conforme pode ser observado na Figura 20.

**Figura 20 - Microscopia óptica com luz polarizada na blenda de POM/PLA 20/80% com diferentes velocidades de injeção**

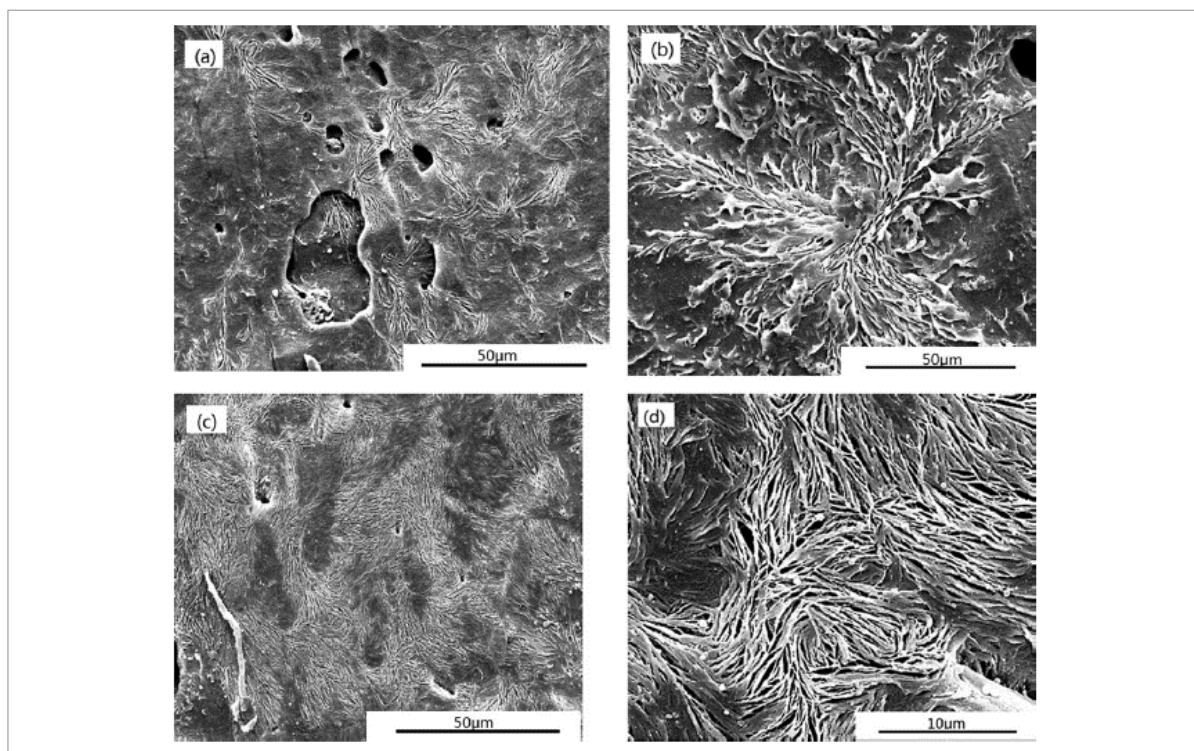


Fonte: Mathurosemontri *et al.* (2014)

Na Figura 20a, 20b e 20c, são respectivamente apresentados resultados obtidos com velocidades de injeção de 50 mm/s, 100mm/s e 300mm/s e observa-se na seção transversal do injetado uma dispersão mais uniforme da fase POM na matriz de PLA.

Ao encontro da Figura 20, diferentes morfologias são também observadas atribuindo diferentes velocidades de injeção na blenda de POM/PEO 90/10%, conforme pode ser observado na Figura 21.

**Figura 21 - Micrografia eletrônica de varredura da blenda POM/PEO 90/10%**



Fonte: Bai e Wang (2012)

Na Figura 21a a blenda foi injetada com velocidade de 5 mm/s, observa-se a fase de PEO disperso em forma de grandes gotas irregulares na matriz de POM. Já na Figura 21b, quando a velocidade de injeção é aumentada para 50 mm/s, a morfologia do PEO sofre alteração para o formato de uma grande lamela inserida nas fibras lamelares cristalinas do POM. Por último, na Figura 21c, quando a velocidade de injeção é acrescida para 120 mm/s, praticamente toda a fase de PEO torna-se menor e mais dispersa nas lamelas cristalinas de POM (BAI; WANG, 2012).

De acordo com Villoutreix *et al.* (1998), no caso de blendas reforçadas com fibras de vidro, injetadas com baixas velocidades de injeção, as fibras orientam-se aleatoriamente promovendo uma maior resistência ao fluxo. Já para velocidades de injeção elevadas, gerando consequentemente altas taxas de cisalhamento, as fibras são orientadas na direção do fluxo e se localizam no centro do moldado. Com o acréscimo da velocidade de injeção, o tamanho da fase dispersa é menor. Para Passador, Pessan e Rodolfo (2006), uma morfologia com partículas bem dispersas é desejada em blendas poliméricas, uma vez que proporcionam aumento efetivo de algumas propriedades, tais como resistência à tração e tenacidade ao impacto.

Conforme Lin (2012), uma velocidade de injeção adequada pode potencialmente reduzir a pressão requerida para preencher um molde e alcançar uma

temperatura de fusão uniforme da massa, bem como proporcionar uma melhor qualidade da junta quando da injeção entre diferentes materiais. Materiais injetados a uma velocidade muito elevada, a taxa de cisalhamento pode gerar um aumento excessivo da temperatura do fundido, provocando a degradação do mesmo. Por outro lado, uma baixa velocidade de injeção, promove o aumento da viscosidade da massa, provocando uma maior diferença de temperatura do moldado, a qual pode causar defeitos como encolhimento e estresse crack.

Observa-se que a variação da velocidade de injeção proporciona alterações significativas na morfologia dos polímeros, assim como, nas blendas poliméricas, refletindo diretamente nas propriedades mecânicas do material. Conforme já afirmado, a velocidade de injeção é inversamente proporcional ao tempo de injeção, onde: baixos tempos de injeção proporcionam elevadas velocidades de injeção e altos tempos de injeção proporcionam baixas velocidades de injeção. No presente estudo, optou-se preferencialmente em utilizar o tempo de injeção posteriormente na discussão dos resultados.

## 2.6 ESTADO DA ARTE DO PHB

Os poliésteres alifáticos como o PHB, são polímeros amplamente estudados na atualidade. A seguir, são relatados de forma cronológica e sucinta alguns estudos relacionados com o PHB e parâmetros do processo de injeção.

Duarte (2004), caracterizou e estudou o processamento do PHB e de blendas de PHB/PCL através do processo de extrusão em fase sólida à temperatura ambiente e posteriormente injeção, com o propósito de obter materiais com propriedades adequadas para aplicações nas áreas ambiental e médica.

No processo de extrusão sólida do PHB, foram obtidas amostras que se apresentaram frágeis em função da alta cristalinidade do material, superior a 90%, proveniente da orientação molecular do processo. A adição de 30% de PCL, não proporcionou grandes influências positivas, pois o PCL flui em baixas temperaturas, arrastando os grãos de PHB como carga. A autora sugeriu realizar um pré-tratamento do PHB para torna-lo amorfo, para posteriormente processá-lo através da extrusão sólida.

O PHB compactado a alta pressão, apresentou propriedades mecânicas semelhantes às do PP, dureza de 71,3 Shore D e resistência máxima à compressão de 51,7 MPa, podendo ser comparada à do osso humano poroso.

Já nas amostras injetadas de PHB, a cristalinidade caiu para 30,2%, proporcionando um material com menor resistência mecânica e menor rigidez, com propriedades compatíveis para algumas aplicações.

As blendas de PHB/PCL injetadas nas proporções 70/30, apresentaram um menor módulo de elasticidade, o que comprova a ação plastificante do PCL, proporcionando uma menor rigidez do material. A análise de DSC da blenda apresentou duas Tg's, uma em -10,6°C, proveniente da matriz do PHB, e outra de -62,9°C, referente ao PCL. De acordo com a referida autora, a diminuição da Tg do PHB, pode estar associada a uma provável solubilidade do PCL no PHB. No estudo de degradação do PHB, comprovou-se que o polímero é estável até 200°C, porém, acima de 240°C, a velocidade de degradação é bastante acentuada. O PHB se degrada em apenas uma etapa e a presença de oxigênio não interfere no processo, conforme foi observado na análise termogravimétrica.

Vanin *et al.* (2004), realizou um estudo de degradação *in vitro* das blendas de PHB/PLLA na forma de filmes, nas composições de 0/100, 30/70, 50/50, 70/30 e 100/0, obtidas pelo método de evaporação de solvente. Os filmes obtidos foram imersos em solução tampão fosfato salino por 12 meses em banho termostaticado à 37°C. Através da caracterização das amostras degradadas concluiu-se que o PLLA degradou mais rapidamente que o PHB, e que durante a degradação obteve-se um aumento da cristalinidade das amostras, conforme pode ser observado na Tabela 3.

**Tabela 3 - Variação da cristalinidade do PHB e do PLLA**

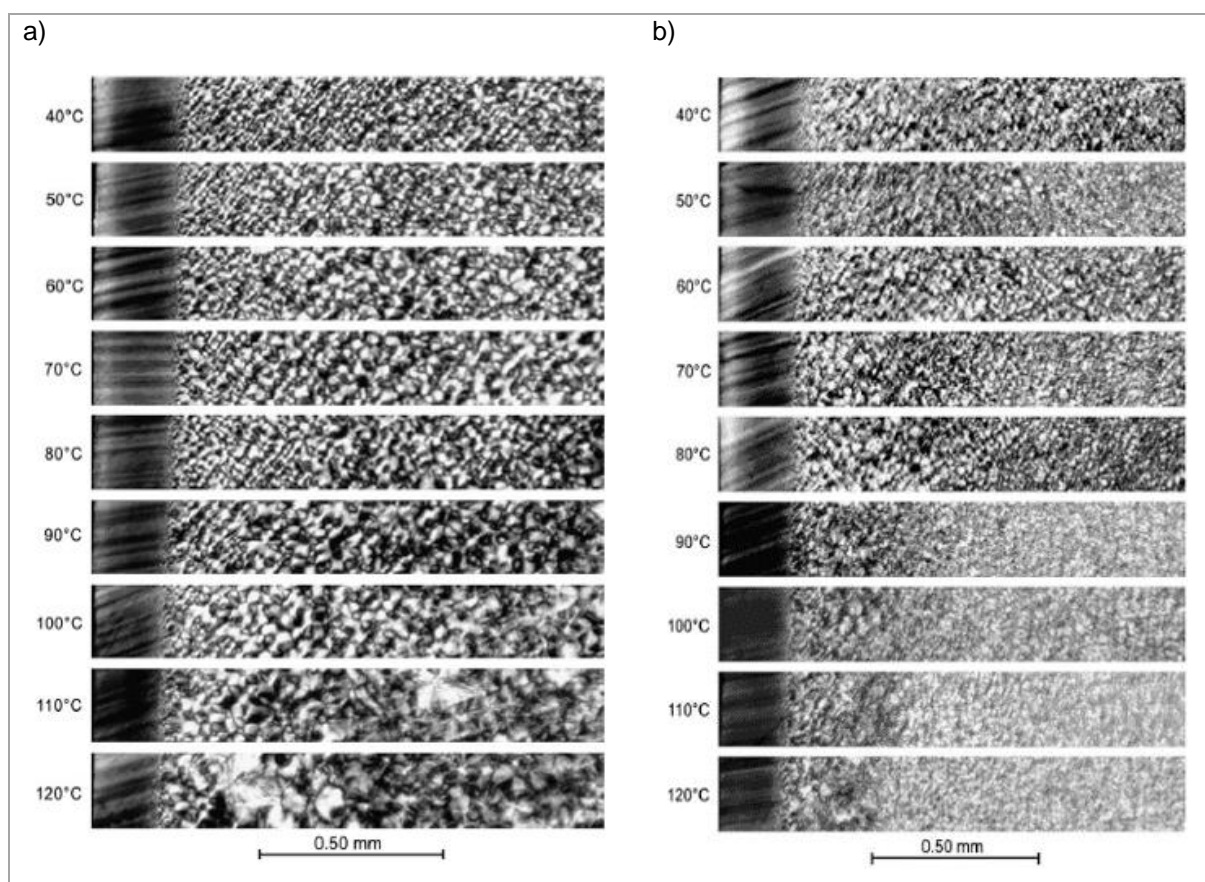
PHB/PLLA	Tempo de degradação (meses)	Grau de cristalinidade
0/100	0	76
	4	82
50/50	0	71
	4	84
100/0	0	82
	4	84

Fonte: Adaptado de Vanin *et al.* (2004)

Verificou-se que a blenda 50/50 apresentou maior evidência de degradação, embora o PHB apresente propriedades mecânicas inferiores às do PLLA, o PHB conseguiu mantê-las por mais tempo, enquanto que o PLLA apresentou-se quebradiço em poucos meses de ensaio. Desta forma, os autores concluíram que as blendas apresentaram vantagens em relação ao tempo de degradação e propriedades mecânicas quando comparadas ao PLLA puro.

Variáveis do processo de injeção são um dos principais focos do presente estudo, além do PHB possuir propriedades físicas e mecânicas comparáveis às do PP isotático, sendo assim, Cermák *et al.* (2005) e Cermák *et al.* (2006), estudaram o efeito da temperatura do molde e a pressão de recalque na morfologia e nas propriedades de tração do polipropileno (PP) isotático puro e com adição do agente nucleante dicitlo-naftaleno-2,6-dicarboxamida. Corpos de prova foram injetados com as duas composições do PP isotático, variando a temperatura do molde e a pressão de recalque. Outros parâmetros de processamento foram mantidos estabilizados no experimento. Através do estudo, observou-se que no PP isotático puro, a temperatura do molde tem influência no tamanho dos esferulitos e na espessura da camada congelada, conforme pode ser observado na Figura 22a.

Figura 22 - Morfologia do PP isotático: a) puro e b) com agente nucleante



Fonte: Cermák *et al.* (2005)

Já no PP isotático com agente nucleante, a temperatura do molde não provocou alterações no tamanho dos esferulitos, somente promoveu modificações na espessura da camada congelada, conforme pode ser observada na Figura 22b.

A pesquisa ainda concluiu que a pressão de recalque não provocou nenhuma alteração da morfologia de ambos os materiais estudados, porém, o incremento desta variável diminuiu sensivelmente a resistência a tração e o módulo de elasticidade do material.

HINÜBER *et al.* (2011), estudaram uma ampla variedade de composições das blendas de PHB/PCL preparadas por extrusão para posteriormente serem produzidas fibras ocas através da fiação por fusão para potenciais aplicações das mesmas como guias temporárias de nervos e para estimular a regeneração de lesões nervosas por meio da técnica de tubulização. Das diferentes composições estudadas, o melhor resultado alcançado visando a otimização das propriedades mecânicas para as aplicações anteriormente citadas, foi com a composição de 70% de PHB e 30% de PCL, misturas de 50/50 não apresentaram diferenças significativas em termos de

flexibilidade em relação a mistura de 70/30, diferentes composições de PCL junto à matriz servem para ajustar diferentes taxas de degradação requeridas. Os autores ainda enfatizam que o bom desempenho mecânico está diretamente relacionada à adesão entre as diferentes fases da blenda.

Bai e Wang (2012), estudaram a influência da velocidade de injeção nas propriedades mecânicas, morfológicas e na cristalização de blendas de POM/PEO 90/10%. Na Tabela 4 são sumarizados os resultados de tração, alongamento e impacto.

**Tabela 4 - Efeito da velocidade de injeção nas propriedades mecânicas das blendas de POM/PEO 90/10%**

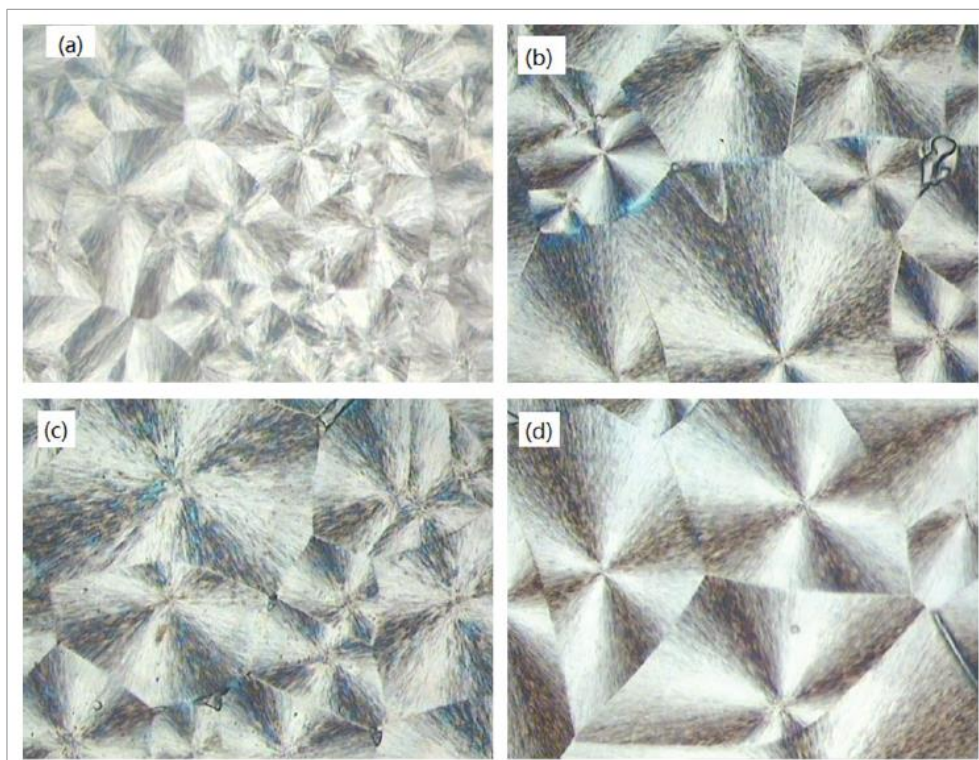
Velocidade de injeção (mm/s)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento (%)	Resistência ao impacto (KJ/m <sup>2</sup> )
5	46,2	82,3	7,9
10	46,5	89,7	7,8
20	46	88,3	8,8
50	46,2	89,5	10,8
80	46,8	85	11,3
120	45,7	86,5	10,5

Fonte: Adaptado de Bai e Wang (2012)

Não foram encontradas diferenças significativas relacionadas à resistência à tração e ao alongamento em função da variação da velocidade de injeção. Quanto à resistência ao impacto, os resultados indicaram um incremento superior a 40% na propriedade. Os autores atribuíram o aumento da resistência ao impacto à morfologia da distribuição das fases de PEO na matriz de POM, as quais ficaram mais uniformes à medida que a velocidade de injeção foi aumentada, possibilitando absorver melhor a energia de impacto.

A partir dos resultados das caracterizações, os autores constataram que em baixas velocidades de injeção, as fases de PEO eram deslocadas para fora dos esferulitos de POM (Figura 23b), possibilitando que os esferulitos de cada fase crescessem de forma independente. À medida que a velocidade de injeção era aumentada, as fases de PEO eram inseridas para dentro dos esferulitos de POM e formando esferulitos de maior tamanho, conforme pode ser observado na Figura 23d.

**Figura 23 - Morfologia cristalina do POM e do POM/PEO: a) POM x400; b) POM/PEO 5 mm/s x400; c) POM/PEO 50 mm/s x400 e d) POM/PEO 120 mm/s x400**



Fonte: Bai e Wang (2012)

Dominguez-Diaz *et al.* (2015), estudaram a influência da massa molar nas propriedades mecânicas, morfológicas e térmicas do PHB. Foram avaliadas massas molares variando de 50 Kg/mol a 2.030 Kg/mol obtidas a partir de culturas de *A. vinelandii*.

Quanto à estabilidade térmica, observada em ensaios de termogravimetria, a temperatura de  $T_i$  para o PHB com massa molar de 160 Kg/mol foi detectada com 250°C, enquanto que o PHB com massa molar de 2.030 Kg/mol apresentou  $T_i$  de 228°C. Já para as temperaturas de  $T_{pico}$ , as mesmas variaram entre 250 e 280°C, com temperaturas mais elevadas para o PHB com massa molar inferior. Sendo assim, os autores constataram que à medida que a massa molar era aumentada, a estabilidade térmica do PHB era reduzida. Na Tabela 5, são apresentadas as diversas propriedades térmicas em função da variação da massa molar.



Tabela 5 - Propriedades térmicas do PHB em função da massa molar

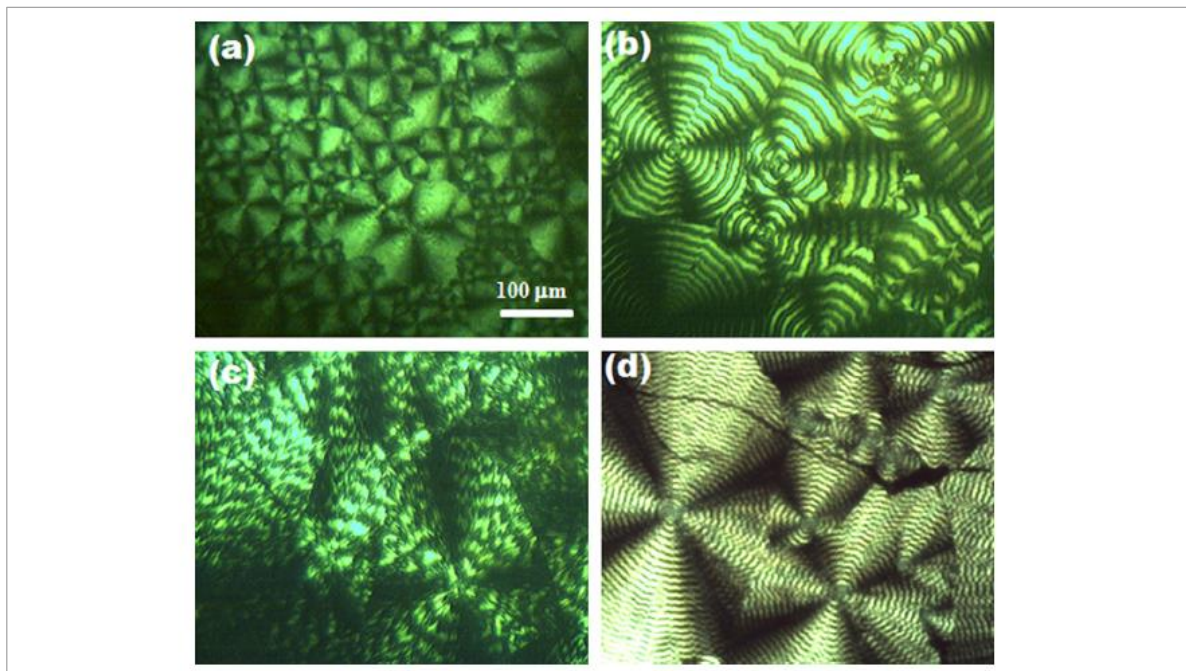
Massa molar (Kg/mol)	Ti (°C)	Tf (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	Tc (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	Cristalinidade (%)
50	237	159	60	103	61	41
160	250	176	71	102	59	49
190	-	173	64	99	53	44
230	-	178	67	106	66	46
260	-	176	66	100	54	45
420	-	177	71	97	58	49
430	238	179	85	114	71	58
460	-	178	75	111	60	51
500	-	178	84	105	67	58
640	233	177	88	111	68	60
1400	228	171	104	97	65	71
1660	-	151	63	52	11	43
2030	228	153	55	56	5	38

Fonte: Adaptado de Dominguez-Diaz *et al.* (2015)

No estudo, os autores verificaram que as amostras de PHB com massa molar de 1.660 e 2.030 Kg/mol apresentaram temperatura de fusão em torno de 151 e 153°C respectivamente, muito baixas em relação a 176°C observadas na amostra do material com massa molar de 160 Kg/mol. Relacionada à cristalinidade, observou-se uma tendência de aumento até a massa molar de 1.400 Kg/mol, acima deste valor, a cristalinidade foi consideravelmente reduzida. De acordo com os autores houve um decréscimo de 20-30% na cristalinidade, a sugestão dos autores foi no sentido de que grandes moléculas possuíam um maior entrelaçamento e por consequência uma maior dificuldade de se organizarem.

Quanto à morfologia do PHB, através da Figura 24, os autores comprovaram que à medida que a massa molar do PHB aumenta, o tamanho dos esferulitos também aumenta.

**Figura 24 - Micrografia óptica com luz polarizada: a) PHB 260 Kg/mol; b) 460 Kg/mol; c) 500Kg/mol e 1.400 Kg/mol**

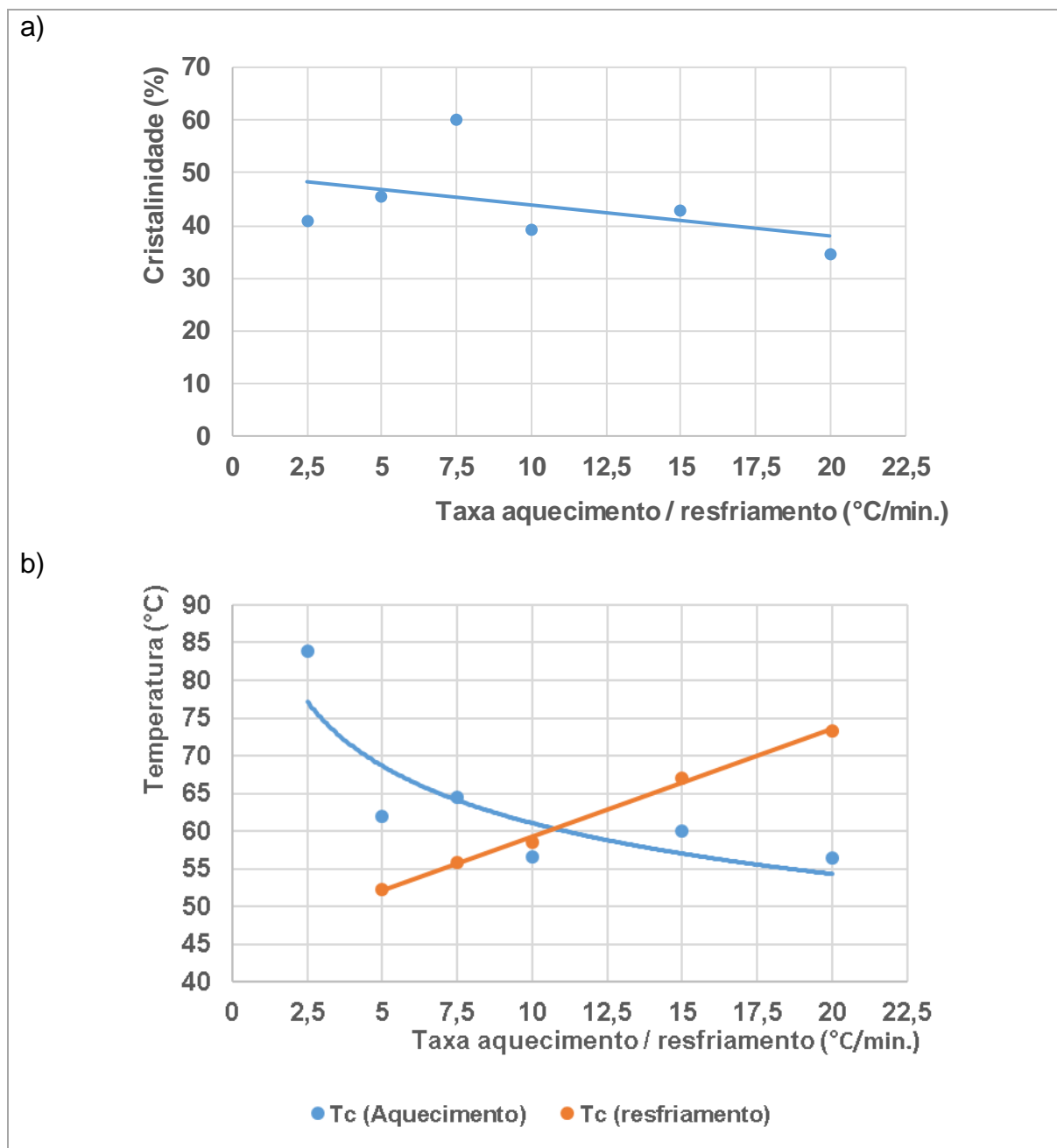


Fonte: Dominguez-Diaz *et al.* (2015)

Os autores ainda observaram uma relação entre a massa molar, cristalinidade e deformação do PHB. À medida que a massa molar e a cristalinidade aumentavam, o módulo aumentava e a deformação diminuía, com exceção do PHB com massa molar de 1.660 e 2.030 Kg/mol na qual ocorreu redução da rigidez do material.

Wellen *et al.* (2015), estudaram o efeito das taxas de aquecimento e resfriamento na cristalização e fusão do PHB. Para isso, amostras de PHB com massa molar média de 52 Kg/mol e polidispersão de 2,66, foram submetidas a caracterizações DSC com taxas constantes de aquecimento e resfriamento de 2,5, 5, 7,5, 10, 15 e 20°C/minuto. Na Figura 25, são apresentados os diferentes resultados encontrados na cristalinidade e temperaturas de cristalização a frio.

Figura 25 - Resultados de cristalinidade e cristalização a frio do PHB em função de diferentes taxas de aquecimento e resfriamento: a) Cristalinidade e b) Cristalização a frio



Fonte: Adaptado de Wellen *et al.* (2015)

Por meio dos resultados apresentados na Figura 25a, verificou-se uma tendência de redução da cristalinidade em decorrência do aumento da taxa de aquecimento / resfriamento. Já na Figura 25b, os autores observaram uma influência direta da variação das taxas nos resultados da T<sub>c</sub> (aquecimento e resfriamento).

Com o estudo, os autores concluíram que os fenômenos de cristalização e fusão do PHB são fortemente afetados pelas taxas de aquecimento e resfriamento, os

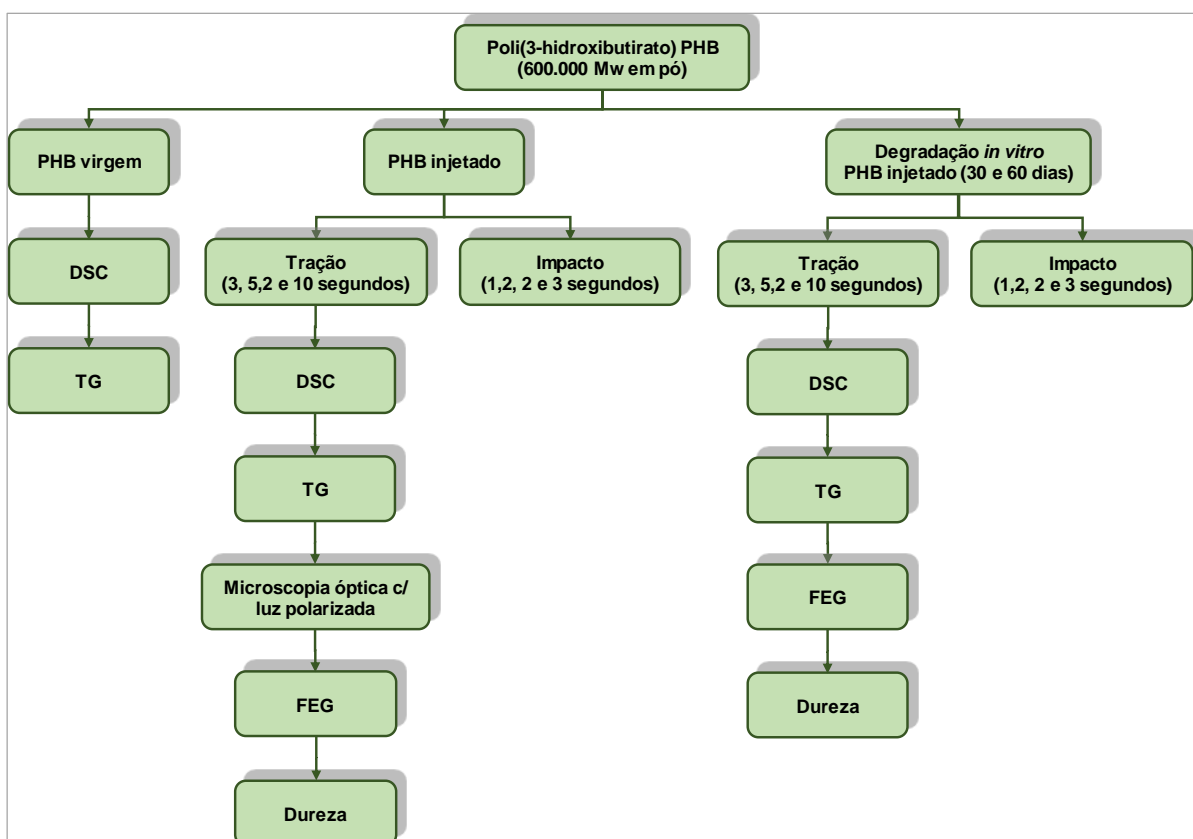
mesmos sugerem que a cristalinidade do PHB pode ser controlada objetivando o ajuste de propriedades.

Não foram encontrados na literatura estudos relacionando o PHB com diferentes tempos de injeção nas propriedades mecânicas, morfológicas e térmicas, bem como, sua influência no processo de degradação.

### 3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O estudo envolveu a injeção de corpos de prova de tração e impacto, a degradação *in vitro* e a caracterização das amostras injetadas e do PHB virgem. Na Figura 26 é apresentado o fluxograma contendo as etapas desenvolvidas no presente estudo.

Figura 26 - Fluxograma das atividades desenvolvidas



Fonte: O autor (2016)

#### 3.1 MATERIAL UTILIZADO

O PHB utilizado no presente estudo foi doado pela Biocycle na forma de pó, com as seguintes especificações apresentadas na Tabela 6.

**Tabela 6 - Especificações do PHB fornecido pela Biocycle**

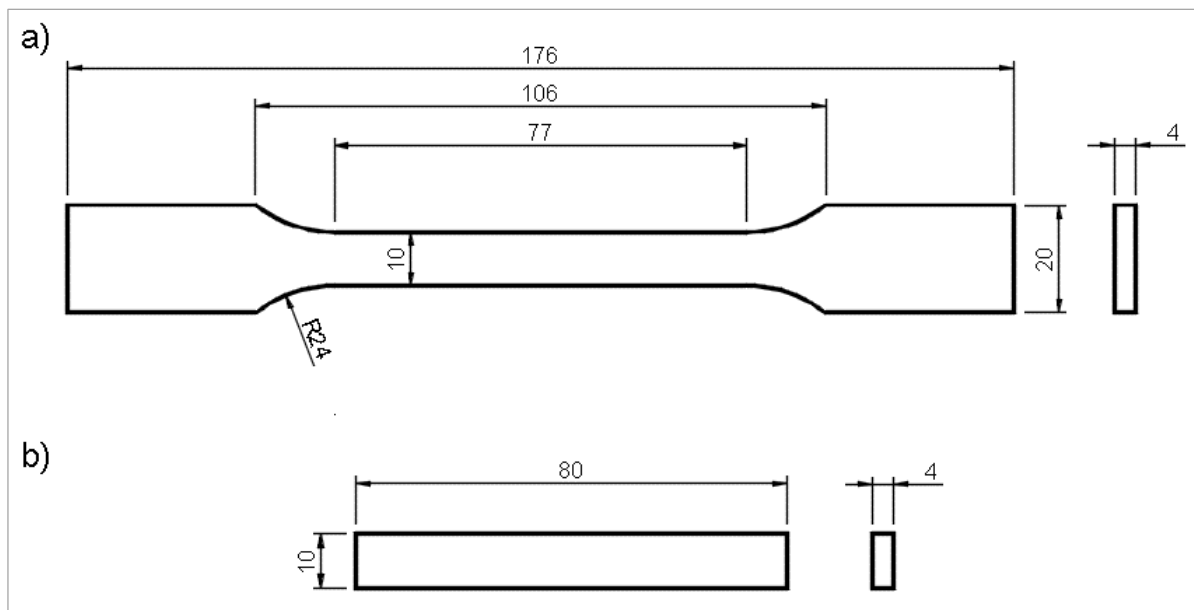
Massa molecular ( $M_w$ ) (g/mol)	596.185
Polidispersão	2,29
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,22
Índice de fluidez (g/10 min.)	16
Resistência a tração na ruptura (MPa)	33,4
Alongamento na ruptura (%)	5,05
Módulo de elasticidade (GPa)	2,56
Resistência ao impacto (J/m)	28,3
Cristalinidade (%)	47
Temperatura fusão (°C)	171

Fonte: Biocycle (2016)

### 3.2 INJEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

A etapa de injeção foi realizada na empresa Sokit. Foram injetados corpos de prova em PHB para ensaios de tração e impacto com dimensões de acordo com as normas ISO 527 e ISO 180 respectivamente, conforme apresentado na Figura 27.

Figura 27 – Dimensões dos corpos de prova injetados: a) Tração e b) Impacto



Fonte: O autor (2016)

Na Figura 28, são apresentadas as cavidades do molde de injeção, sendo duas para os corpos de prova de tração e quatro cavidades para os corpos de prova de impacto.

Figura 28 - Cavidades do molde de injeção para os corpos de prova de tração de impacto



Fonte: O autor (2016)

Foi utilizado uma injetora marca Haitian modelo SA1200/410 com diâmetro de rosca de 40 mm, 214 cm<sup>3</sup> de volume teórico de injeção, força de fechamento de 1200 KN e pressão máxima de injeção de 192 MPa. Os parâmetros de processamento utilizados são apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7 - Parâmetros do processo de injeção dos corpos de prova de tração e impacto**

Pressão de injeção (MPa)	40
Tempo de injeção (s)	1,2 - 10
Pressão de recalque (MPa)	10
Tempo de recalque (s)	4
Temperatura de processamento (°C) (nas quatro zonas)	165
Temperatura do molde (°C)	25
Tempo de resfriamento (s)	20

Fonte: O autor (2015)

Todas as variáveis controladas do processo de injeção foram estabilizadas, mantendo variável somente o tempo de preenchimento das cavidades do molde. Os corpos de prova de impacto foram injetados com os tempos de 1,2, 2 e 3 segundos, já para os corpos de prova de tração, os tempos foram de 3, 5,2 e 10 segundos. Com tempos inferiores a 3 segundos, as cavidades dos corpos de prova de tração eram preenchidas parcialmente.

Duas hipóteses para o não preenchimento podem ser levantadas:

- a) Abertura para saída de ar insuficiente no molde para velocidades de injeção elevadas;
- b) Pressão de injeção insuficiente, considerando que a espessura do corpo de prova em relação a largura é muito reduzida, e seu comprimento total é superior em relação aos demais, necessitando assim aplicar uma maior força sobre a massa polimérica para preenchimento da cavidade em um tempo reduzido.

Na literatura, a variável estudada no presente trabalho é apresentada de diferentes formas: tempo de injeção, velocidade de injeção e vazão de injeção. Na Tabela 8, são apresentados os diferentes valores para os respectivos termos empregados.



Tabela 8 - Tempo de injeção convertido em vazão e velocidade

	Tempo de injeção (segundos)	Velocidade (mm/s)	Vazão (cm <sup>3</sup> /s)	Volume (cm <sup>3</sup> )
Impacto	1,2	138	2,72	3,26
	2	83	1,63	
	3	55	1,09	
Tração	3	168	3,38	10,13
	5,2	97	1,95	
	10	51	1,01	

Fonte: O autor (2016)

Para a obtenção da velocidade de injeção, foi considerada a área do canal de alimentação secundário, imediatamente anterior ao ponto de injeção da cavidade. Para o canal que alimenta os corpos de prova de tração, foi utilizada a área de 20,04 mm<sup>2</sup>, já para os corpos de prova de impacto, foi considerada a área de 19,63 mm<sup>2</sup>. No presente estudo, optou-se preferencialmente em utilizar o tempo de injeção na exposição dos resultados, em função da injetora utilizada trabalhar com esta variável, bem como, a apresentação dos resultados serem mais precisas, pois, segundo Harada (2004), a velocidade do avanço da rosca diminui drasticamente à medida que alcança a posição pré-determinada, ocasionando variação na velocidade e vazão de injeção.

### 3.3 DEGRADAÇÃO *IN VITRO* DAS AMOSTRAS INJETADAS

Nesta etapa, as amostras foram submetidas a degradação *in vitro* à temperatura de 37°C, em solução tampão fosfato pH 7,4 nos tempos de 30 e 60 dias com o objetivo de simular o efeito da degradação dos materiais ocorrida no organismo vivo frente aos diferentes tempos de preenchimento dos corpos de prova. Após cada tempo decorrido, foram realizadas as caracterizações de DSC, TGA, ensaios de tração, impacto e dureza.

Foi utilizado um equipamento QUIMIS banho maria Q215M para manter os corpos de prova na temperatura constante e uniforme de 37°C conforme Figura 29.

**Figura 29 - Degradação *in vitro***

Fonte: O autor (2015)

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO DO PHB VIRGEM E INJETADO

A seguir, são apresentados os procedimentos metodológicos utilizados nas caracterizações do material virgem e injetado. Para o PHB virgem foram realizadas as análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a termogravimetria (TG). Nas amostras injetadas para o ensaio de tração, foram realizadas as análises de calorimetria exploratória diferencial, termogravimetria, microscopia óptica com luz polarizada, ensaio de tração, microscopia eletrônica de emissão de campo (FEG) e dureza. Já nos corpos de prova de impacto foram somente realizados os ensaios de impacto.

#### 3.4.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

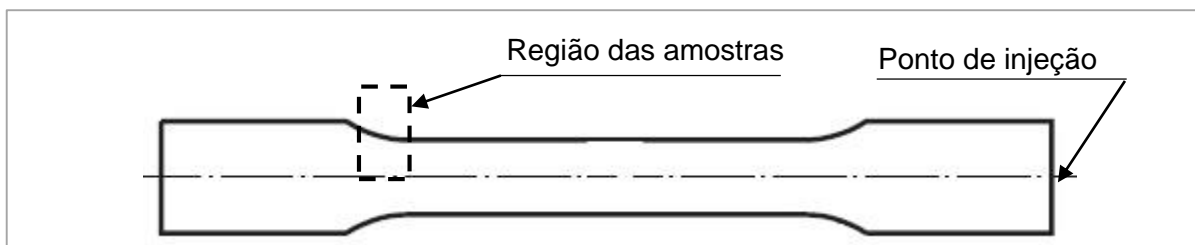
As análises DSC foram realizadas na Pontifícia Universidade Católica de São Paulo, campus de Sorocaba. Esta técnica fornece informações a respeito das transições de fases, propriedades térmicas e grau de cristalinidade dos materiais.

As análises foram realizadas em um equipamento da marca *TA Instruments* modelo *2920 Modulated DSC*, com massa média de 10 mg e taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min sob atmosfera de nitrogênio e fluxo de 40 ml/min.

Para obtenção das curvas referentes ao PHB puro e do PHB injetado com corpo de prova de tração, o material foi aquecido de 25°C até 200°C, permanecendo na temperatura por 4 minutos, sendo estes dados utilizados para o primeiro aquecimento. Para o segundo aquecimento, o material foi resfriado até -30°C e posteriormente aquecido até 200°C, permanecendo na temperatura por 3 minutos.

Na Figura 30, é apresentada a região dos corpos de prova de tração, onde foram retiradas as amostras para os ensaios.

**Figura 30 - Região de retirada das amostras para o ensaio de DSC**



Fonte: O autor (2016)

### 3.4.2 Análise Termogravimétrica (TG)

A termogravimetria (TG) é uma técnica de análise térmica na qual foi analisada a variação de massa das amostras, em função da temperatura, enquanto o material é submetido a uma programação controlada de temperatura (CANEVAROLO JUNIOR, 2004). Com o objetivo de verificar a influência do tempo de injeção na temperatura de início da degradação ( $T_i$ ) e na temperatura de degradação máxima ( $T_{pico}$ ) do PHB foram feitas análises de termogravimetria. As análises foram realizadas em um instrumento da *TA Instruments* modelo *Q50*, no laboratório de materiais da UNISOCIESC/Joinville. A taxa de aquecimento empregada foi de 10°C/minuto em atmosfera de nitrogênio com temperatura de 25 a 600°C.

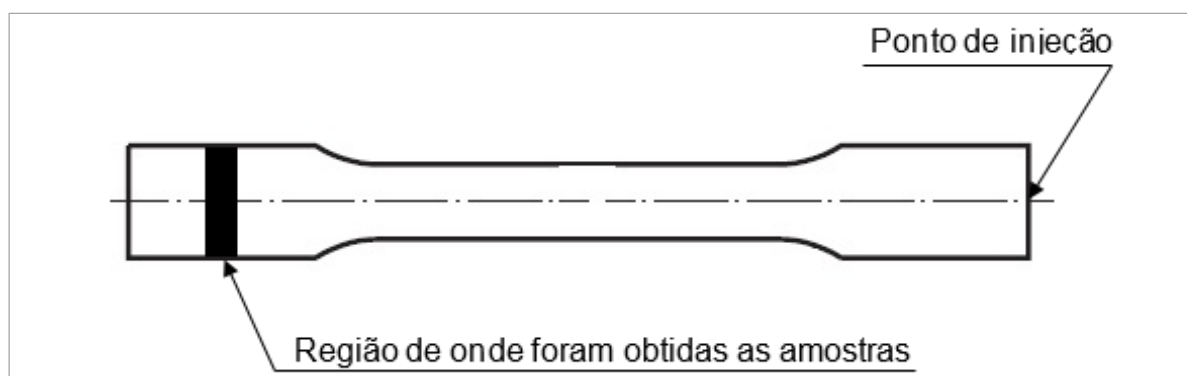
A região dos corpos de prova de tração de onde foram retiradas as amostras para o ensaio de TG é a mesma apresentada na Figura 30.

### 3.4.3 Microscopia óptica com luz polarizada

As amostras foram obtidas a partir do corte transversal dos corpos de prova de tração na região oposta ao ponto de injeção, conforme apresentado na Figura 31. Segundo Manrich (2013), a camada congelada formada na região mais larga do corpo de prova de tração não ocorre na região mais estreita, em função da maior geração de calor por atrito do que troca com o molde frio. Já o fluxo proveniente de uma região com maior velocidade da massa para outra com menor velocidade, ocorre uma maior troca de calor com o molde, esfriando, formando a camada congelada e aumentando a viscosidade por efeito pseudoplástico.

Foi utilizado um micrótomo do Laboratório de Polímeros da UNISOCIESC/Joinville para a obtenção das lâminas com espessura aproximada de 10  $\mu\text{m}$ .

Figura 31 - Região de obtenção das amostras de luz polarizada



Fonte: O autor (2016)

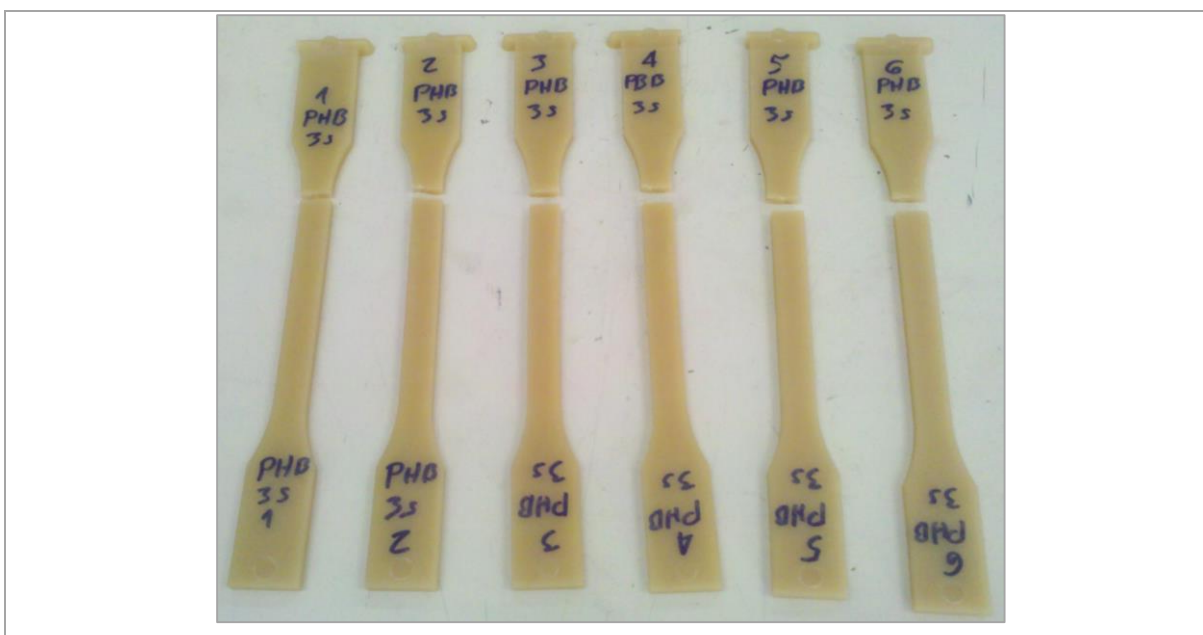
As imagens foram geradas em um microscópio óptico da marca *Nikon* modelo *Eclipse E800*, acoplado a uma câmera digital *Nikon DS-Ri1*, instalado no Laboratório de Biomateriais da Pontifícia Universidade Católica de Sorocaba (SP).

### 3.4.4 Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram realizados no Centro de Aplicações Mecânicas e Gestão Industrial (CAMEGI) da Universidade da Região de Joinville (UNIVILLE), utilizando uma máquina universal de ensaios EMIC DL 10000/700, equipada com uma

célula de carga de 500N, utilizando velocidade de ensaio de 50 mm/min e comprimento útil de 50 mm, conforme requisitos da norma ISO 527. Na Figura 32 são apresentados os corpos de prova identificados logo após o ensaio.

**Figura 32 - Corpos de prova injetados com o tempo de 3 segundos logo após o ensaio mecânico de tração**



Fonte: O autor (2016)

Foram ensaiadas 5 amostras de cada grupo com seus respectivos tempos de injeção de 3, 5,2 e 10 segundos, conforme apresentado na Tabela 8, totalizando 45 amostras com o objetivo de obtenção da tensão máxima, deformação na ruptura e módulo de elasticidade.

### **3.4.5 Microscopia eletrônica de emissão de campo (FEG)**

A técnica de microscopia eletrônica de emissão de campo foi empregada para verificar se houve modificação morfológica através da superfície de fratura dos corpos de prova de tração, em função dos diferentes tempos de injeção.

As amostras foram metalizadas com ouro (Dentan Vacuum Desk V) e analisadas em um microscópio eletrônico de emissão de campo (JEOL JSM-6701F) operado a 10kV. O ensaio foi realizado no laboratório de materiais da UDESC/Joinville.

### 3.4.6 Ensaio de impacto izod

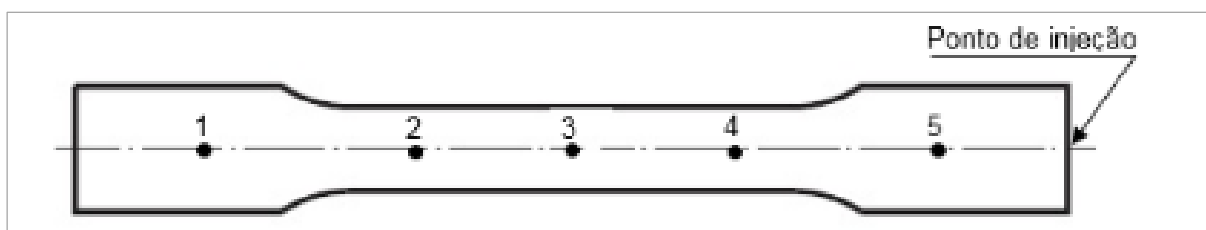
Os ensaios de impacto izod foram realizados no laboratório de polímeros da UNISOCIESC/Joinville, conforme requisitos da norma ISO 180. Foi utilizada uma máquina da marca Microtest, equipada com pêndulo de 2 J. Foram testados 10 corpos de prova com dimensões de 4x10x80mm com entalhe, para os tempos de injeção de 1,2, 2 e 3 segundos com o objetivo da obtenção da resistência média de impacto de cada diferente tempo de injeção com suas respectivas dispersões.

### 3.4.7 Ensaio de dureza

Os ensaios mecânicos de dureza Shore D, foram realizados no laboratório de polímeros da UNISOCIESC/Joinville, com o emprego do equipamento WULTEST SD 300, utilizando durômetro Shore D com tempo de espera para leitura de 10 segundos, conforme as recomendações da norma ASTM D2240/75.

Em um mesmo corpo de prova de tração foram realizadas 5 leituras de dureza em diferentes posições de uma mesma face, conforme apresentado na Figura 33.

Figura 33 - Posições de leitura dos ensaios de dureza Shore D



Fonte: O autor (2016)

## 3.5 CARACTERIZAÇÃO DO PHB APÓS ENSAIO DE DEGRADAÇÃO *IN VITRO*

A seguir, são apresentados os procedimentos metodológicos utilizados nas caracterizações do PHB injetado após o ensaio de degradação nos tempos de 30 e 60 dias. Nas amostras injetadas de tração, foram realizadas a análise de calorimetria exploratória diferencial, termogravimetria, ensaio de tração, microscopia eletrônica de

emissão de campo (FEG) e dureza. Já nos corpos de prova de impacto foram somente realizados os ensaios de impacto.

### **3.5.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) após ensaio de degradação *in vitro***

As condições de análise de DSC foram as mesmas descritas na seção 3.4.1.

### **3.5.2 Análise Termogravimétrica (TG) após ensaio de degradação *in vitro***

As condições de análise de TG foram as mesmas descritas na seção 3.4.2.

### **3.5.3 Ensaio de tração após ensaio de degradação *in vitro***

As condições do ensaio de tração foram as mesmas descritas na seção 3.4.4.

### **3.5.4 Microscopia eletrônica de emissão de campo (FEG) após ensaio de degradação *in vitro***

Para a microscopia de emissão de campo foram utilizadas somente amostras provenientes do ensaio de tração após 60 dias em solução tampão fosfato. As demais condições seguem conforme descritas na seção 3.4.5.

### **3.5.5 Ensaio de impacto izod após ensaio de degradação *in vitro***

As condições do ensaio de impacto foram as mesmas descritas na seção 3.4.6.

### 3.5.6 Ensaio de dureza após ensaio de degradação *in vitro*

As condições do ensaio de dureza foram as mesmas descritas na seção 3.4.7.

## 3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

As técnicas de planejamento de experimentos, com base estatística, são úteis no universo da engenharia, pois auxiliam no processo de tomada de decisão (MONTGOMERY e RUNGER, 2009).

Foram analisadas estatisticamente se as diferentes média dos resultados, ocasionadas por diferentes tempos de injeção nas amostras, combinadas com suas respectivas dispersões, representaram diferenças significativas.

Para as análises, foi utilizado o teste de hipóteses, denominado de teste T, que segundo Barbetta (2012) é apropriado para comparar dois conjuntos de dados quantitativos com distribuição normal, em termos de seus valores médios. Juntamente com o teste T, foi empregada a análise de variância, denominada de ANOVA, que segundo Montgomery e Runger (2009), pode ser empregada para comparar médias contendo distribuição normal, quando houver dois ou mais níveis de um único fator.

Foram utilizados o Microsoft Excel 2013 e o Minitab 16 para as análises. Para valores de  $p$  menores que 0,05, a hipótese nula foi rejeitada, considerando que as médias analisadas apresentaram diferenças significativas para uma confiabilidade de 95%.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados das diferentes caracterizações realizadas, a fim de verificar a influência que a variação do tempo de injeção promoveu nas propriedades mecânicas, morfológicas e térmicas do PHB, bem como no processo de degradação *in vitro* do material.

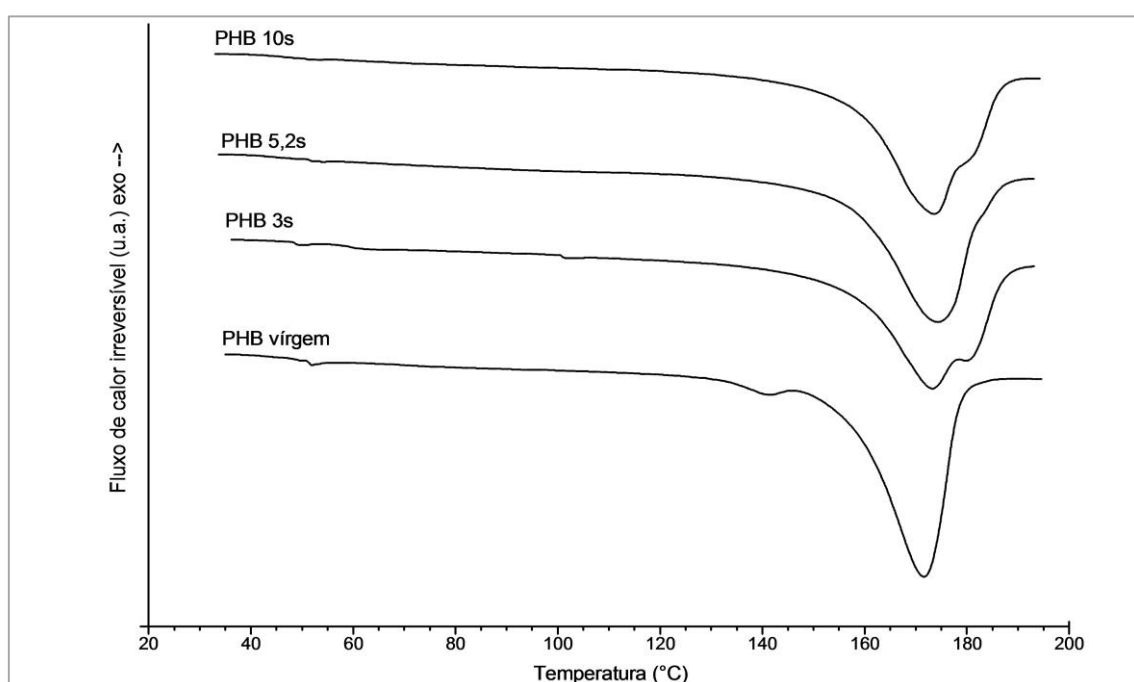
### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO PHB

A seguir são apresentados os resultados das caracterizações do PHB em função dos diferentes tempos de injeção.

#### 4.1.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) do PHB

Na Figura 34, são apresentadas as curvas de DSC resultantes do primeiro aquecimento do PHB virgem e dos diferentes tempos de injeção do corpo de prova de tração. Nas respectivas curvas estão em evidência os picos de temperatura de fusão.

**Figura 34 - Curvas de DSC para o PHB obtidas no primeiro aquecimento**

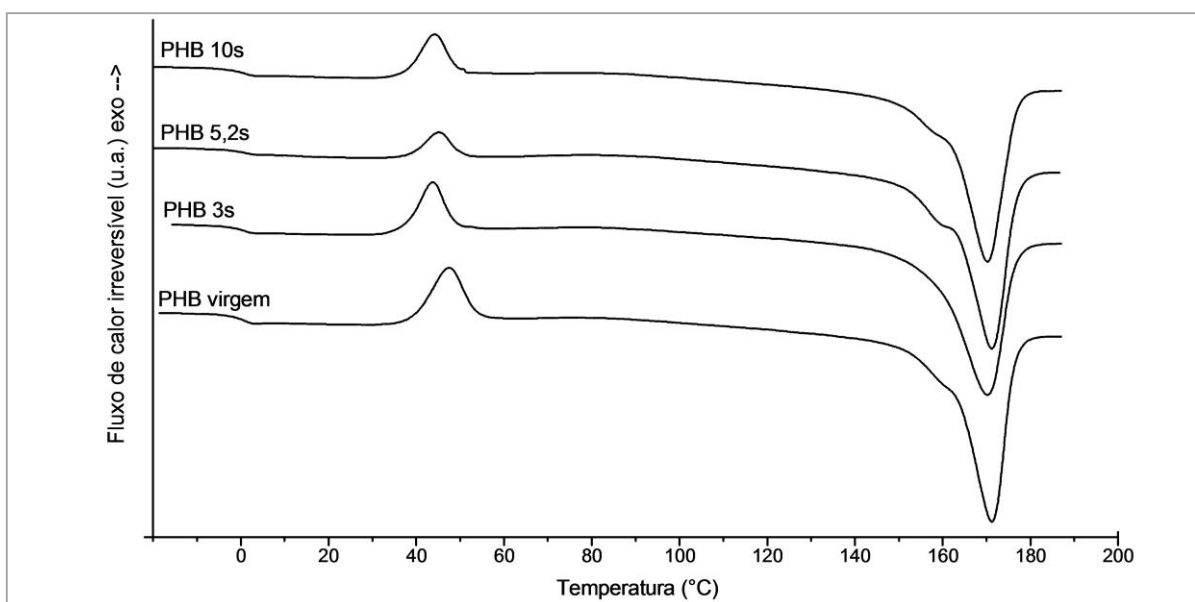


Fonte: O autor (2016)

Nos tempos de injeção de 3 e 10 segundos, são observados ombros posteriores aos dos picos de fusão, com  $T_f$  de aproximadamente  $180^\circ\text{C}$ , que segundo Rosa, Penteado e Calil (2000), evidenciam a presença de cadeias poliméricas maiores que a massa molar média. Sugere-se também a presença de células unitárias diferentes contendo cristais mais perfeitos em relação à média.

Já na Figura 35, são apresentadas as curvas resultantes do segundo aquecimento, onde são apresentadas as transições  $T_g$ , picos de cristalização de pré-fusão e finalmente os picos resultantes da entalpia de fusão para cada diferente condição de processamento.

**Figura 35 - Curvas de DSC para o PHB obtidas no segundo aquecimento**



Fonte: O autor (2016)

Na Tabela 9, são apresentados os resultados provenientes das curvas de primeiro e segundo aquecimento do PHB.

**Tabela 9 - Resultados das curvas de DSC do primeiro e segundo aquecimento do PHB**

	Primeiro aquecimento			Segundo aquecimento					
	$T_f$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H_f$ (J/g)	Cristalinidade	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_f$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H_f$ (J/g)	$T_c$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H_c$ (J/g)	Cristalinidade
PHB virgem	172	76	52%	1	171	72	47	17	38%
PHB 3s	173	77	53%	1	170	70	44	12	40%
PHB 5,2s	174	80	55%	1	171	75	45	6	47%
PHB 10s	173	84	58%	0	170	80	44	11	47%

Fonte: O autor (2016)

No primeiro aquecimento, onde foram mantidos o histórico das condições de processamento do material, não foram encontradas diferenças significativas na  $T_f$  em função dos diferentes tempos de injeção, apresentando resultados no intervalo de 172 e 174°C. Os resultados encontrados foram semelhantes aos de 175°C, observados por Vanin *et al.* (2004). No que se refere a entalpia de fusão, constatou-se uma tendência no aumento da energia necessária para a fusão dos cristais em função do aumento do tempo de injeção, resultando conseqüentemente, também, no aumento da cristalinidade do PHB. O grau de cristalinidade foi obtido por meio da Equação 3, considerando que a entalpia de fusão para PHB 100% cristalino é de  $\Delta H_f^\circ = 146 \text{ J/g}$  (BARHAM *et al.*, 1984).

$$\% \text{ cristalinidade} = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f^\circ} \times 100 \quad (3)$$

onde:

% cristalinidade: representa o grau de cristalinidade do material;

$\Delta H_f$ : entalpia de fusão;

$\Delta H_f^\circ$ : entalpia de fusão para o polímero 100% cristalino;

$\Delta H_c$ : entalpia de cristalização

Já no segundo aquecimento, onde o histórico de processamento é apagado, objetivou-se principalmente o conhecimento dos valores da  $T_g$ , porém, não foram observadas diferenças, ficando a mesma na ordem de 1°C. Na  $T_f$ , foi constatada uma sensível queda em relação ao primeiro aquecimento, foram encontrados valores de 170 e 171°C. No mesmo aquecimento, foram encontrados picos de cristalização de pré-fusão entre 44 e 47°C com entalpia na ordem de 6 e 17 J/g. Quanto ao grau de cristalinidade, observou-se como no primeiro aquecimento, uma tendência de aumento conforme o tempo de injeção era ampliado. Os resultados divergem de Vanin *et al.* (2004), os mesmos, encontraram -1°C, 31°C, 13 J/g, 168°C, 97 J/g e 45% respectivamente para  $T_g$ ,  $T_c$ ,  $\Delta H_c$ ,  $T_f$ ,  $\Delta H_f$  e grau de cristalinidade. A divergência dos resultados pode ser justificada pelas diferenças das massas molares. Conforme Canevarolo Junior (2002), em um mesmo polímero, o aumento da massa molar tende a aumentar a  $T_g$ . Quental *et al.* (2010), destacam ainda que a massa molar do PHB é uma das propriedades mais importantes no processamento, uma vez que a

viscosidade do PHB no estado fundido também é dependente da massa molar. Ainda para Dominguez-Diaz *et al.* (2015), o tamanho da massa molar do PHB tem influência nas temperaturas de transição do material.

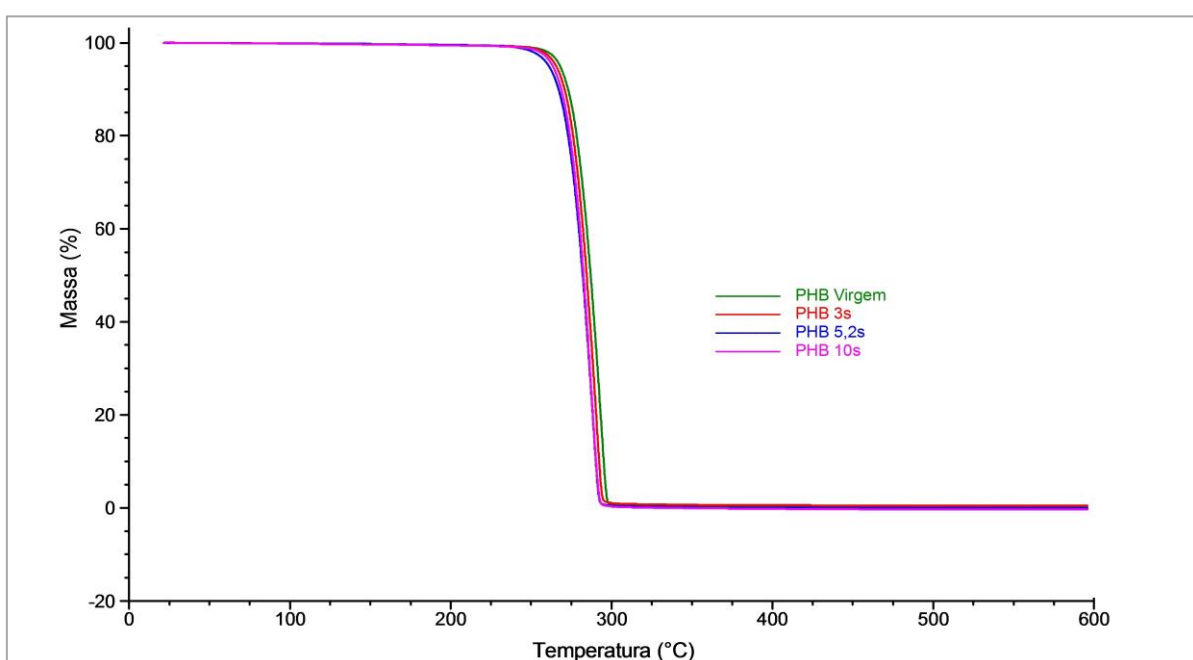
Conforme Manrich (2013), altas velocidades de injeção, ou baixos tempos de preenchimento, proporcionam elevadas taxas de cisalhamento e por consequência maior geração de calor e orientação na direção do fluxo. Baixos tempos de injeção, resultam em menores taxas de cisalhamento e menor geração de calor, resultando em maior perda de calor por condução.

A variação da cristalinidade encontrada nos resultados do primeiro aquecimento de DSC, confirma que diferentes taxas de cisalhamento, proporcionadas por distintos tempos de injeção, interferem na cristalinidade dos polímeros semicristalinos (ALMEIDA; BRANCIFORTI e BRETAS, 2007).

#### 4.1.2 Análise Termogravimétrica do PHB

Na Figura 36, são apresentadas as curvas resultantes dos ensaios termogravimétricos do PHB virgem e do PHB submetido ao processo de injeção sob diferentes tempos de injeção.

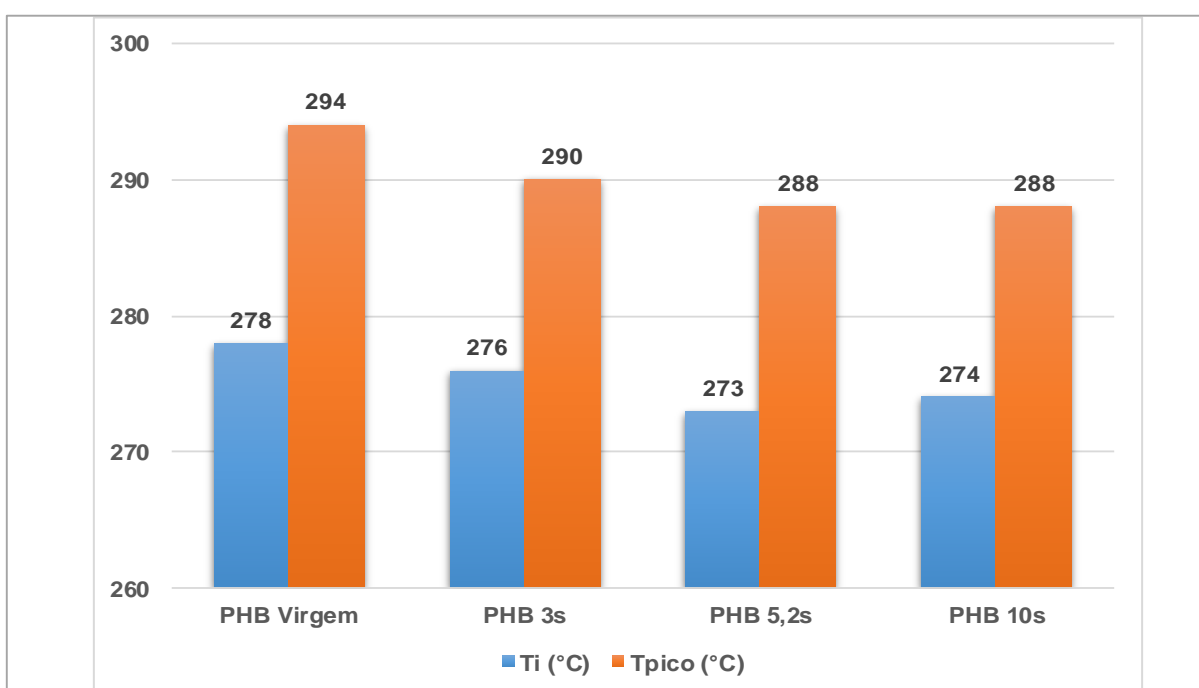
Figura 36 - Curvas de termogravimetria do PHB



Fonte: O autor (2016)

Analisando as curvas sobrepostas, não são apresentadas diferenças significativas nos resultados, conforme Vanin *et al.* (2004), é apresentado um único estágio de perda de massa. Na Figura 37, são apresentados os resultados pormenorizados de cada curva, onde a  $T_i$ , representa a menor temperatura em que foi detectada a perda de massa e  $T_{pico}$ , representa a temperatura de degradação máxima, obtida na primeira derivada. Em todas as curvas, a perda de massa foi na ordem de 98 a 99%.

**Figura 37 - Resultados das análises termogravimétrica do PHB**



Fonte: O autor (2016)

O PHB virgem apresentou temperaturas de  $T_i$  e  $T_{pico}$  superior ao dos materiais processados. Na  $T_i$ , o polímero virgem apresentou temperatura de início da degradação variando de 2 a 5°C superior em relação ao PHB processado. Já para a  $T_{pico}$ , esta variação representada foi de 4 a 6°C superior. Ambas as temperaturas evidenciam um princípio de degradação térmica proveniente do processo de injeção e apontam uma tendência de a degradação ser mais acentuada à medida que o tempo de injeção é ampliado, expondo assim o material por mais tempo a temperaturas elevadas.

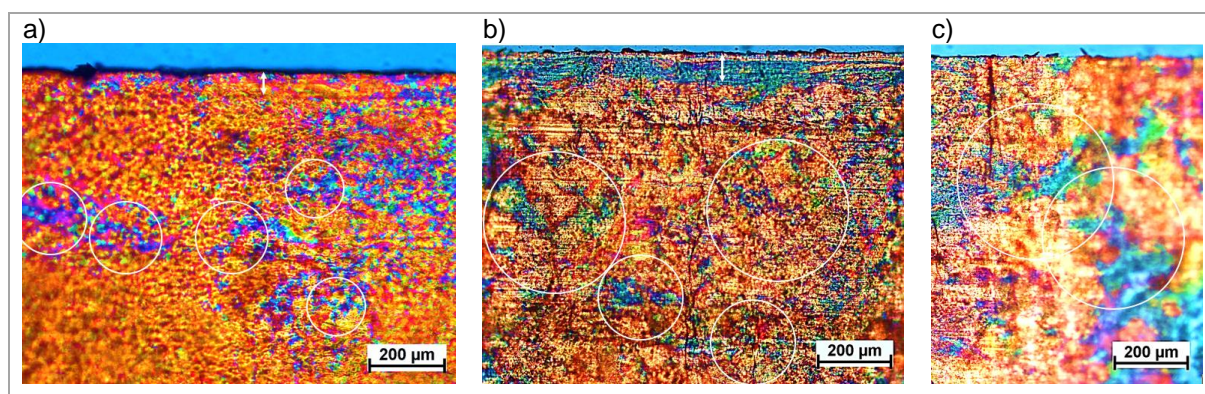
Quental *et al.* (2010) destacam que entre as temperaturas de 170 e 200°C ocorre a quebra das ligações ésteres entre as unidades repetitivas e a rápida redução da massa molar média.

As temperaturas  $T_i$  e  $T_{pico}$  divergem dos resultados encontrados por Vanin *et al.* (2004) e Machado *et al.* (2010), possivelmente em função das diferenças entre a massa molar do material utilizado no presente estudo e dos materiais empregados pelos autores relacionados. Sendo que Machado *et al.* (2010), utilizaram PHB com massa molar de 563.110 g/mol.

#### 4.1.3 Microscopia óptica com luz polarizada

Na Figura 38, são apresentadas as imagens obtidas por microscopia óptica com luz polarizada do PHB sob as diferentes condições de processamento e ampliadas 100x.

**Figura 38 - Imagens da microscopia óptica com luz polarizada do PHB: a) 3s 100x; 5,2s 100x e 10s 100x**



Fonte: O autor (2016)

Em relação a camada congelada, observa-se uma espessura bem definida de aproximadamente 60  $\mu\text{m}$  no tempo de injeção de 3 segundos (Figura 38a), no tempo de injeção de 5,2 segundos (Figura 38b), a espessura apresenta-se um pouco maior, com dimensão aproximada de 75  $\mu\text{m}$ . Já no maior tempo de preenchimento de 10 segundos (Figura 38c), não foi possível a observação da camada congelada. De acordo com Harada (2004), o aumento da espessura da camada congelada é proporcional ao aumento do tempo de injeção.

Nos círculos indicados nas imagens, são observadas formações radialmente simétricas denominadas de esferulitos com o formato de cruz de malta. Segundo Canevarolo Junior (2002), a estrutura fina dos esferulitos é composta por lamelas na

forma de feixes que crescem radialmente a partir de um núcleo central. As lamelas inicialmente são paralelas umas com as outras, mas no crescimento divergem, torcem e ramificam, formando as estruturas radialmente simétricas. Conforme o tempo de injeção foi sendo ampliado, observa-se uma tendência no aumento do diâmetro das estruturas esferulíticas. No tempo de injeção de 3 segundos, os esferulitos apresentam-se com diâmetro entre 100 e 200  $\mu\text{m}$  em menor quantidade entre regiões amorfas. Já no tempo de injeção de 5,2 segundos, os esferulitos apresentam-se com tamanho entre 200 e 400  $\mu\text{m}$ . Finalmente, quando o material foi injetado com o tempo de 10 segundos, as estruturas esferulíticas apresentam-se com diâmetro acima de 400  $\mu\text{m}$ . O tamanho das estruturas esferulíticas é compatível com o trabalho de Dominguez-Diaz *et al.* (2015), os quais estudaram a microestrutura do PHB em função da massa molecular.

O tamanho e quantidade de cristalitos dentro de um esferulito, bem como o tamanho de cada esferulito, depende da velocidade de cristalização de cada polímero e da velocidade com que formam núcleos, e ainda da mobilidade das moléculas. A temperatura e o tempo de cristalização são os parâmetros que governam a cristalização, influenciando na porcentagem, no tamanho e na distribuição dos tamanhos dos cristais (MANRICH, 2013).

Sendo assim, no presente estudo, sugere-se que a cinética de cristalização foi influenciada pelos diferentes tempos de injeção, onde, à medida que os tempos de injeção foram ampliados, as trocas térmicas existentes entre a massa fundida e o molde foram menores, possibilitando um maior crescimento dos cristalitos formados a partir de um menor número de núcleos.

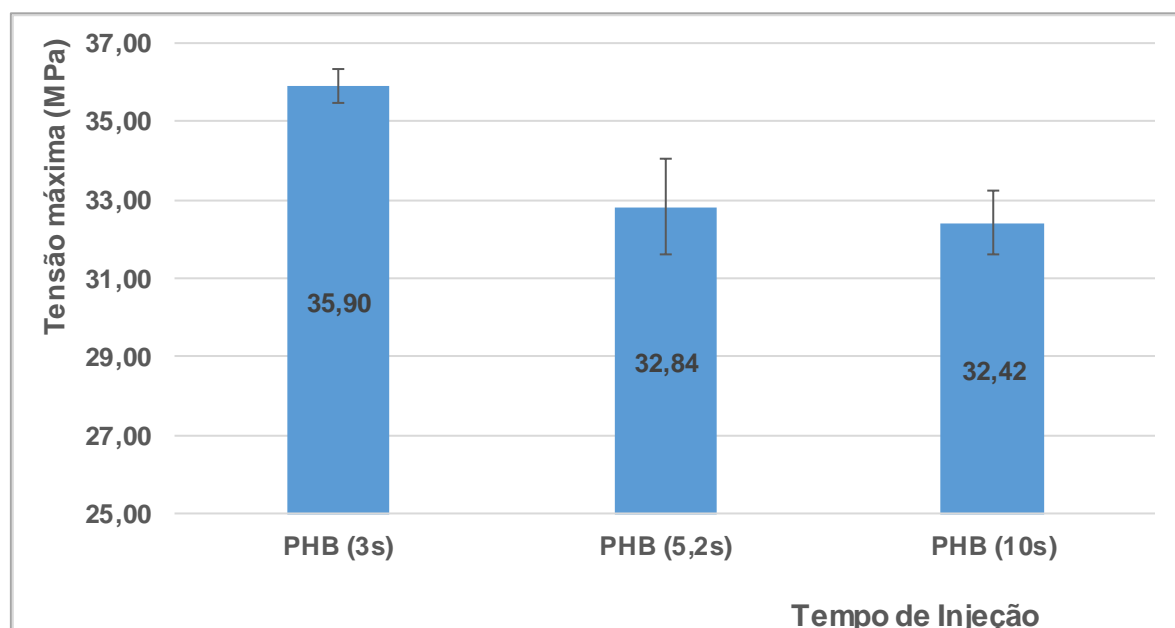
Comparando com os resultados obtidos no DSC, onde observou-se um aumento da cristalinidade do material em função do aumento do tempo de injeção, os resultados apresentados vão ao encontro do trabalho de Dominguez-Diaz *et al.* (2015), os quais observaram que esferulitos de maior tamanho no PHB promoveram um aumento da cristalinidade em comparação com esferulitos menores.

#### **4.1.4 Ensaio mecânico de tração do PHB**

Na Figura 39, são apresentados os resultados do ensaio de tração obtidos a partir do PHB injetado sob os diferentes tempos de injeção. Analisando a média das

amostras, observou-se uma sensível tendência no aumento da resistência à tração de acordo com a diminuição do tempo de injeção. Diminuindo o tempo de preenchimento de 10 para 5,2 segundos, observou-se um acréscimo de 1,30% na tensão máxima de ruptura. Já com a diminuição de 10 para 3 segundos, constatou-se um aumento de 10,73% na resistência à ruptura.

**Figura 39 - Resultados de tensão máxima obtido no ensaio de tração do PHB**



Fonte: O autor (2016)

Na Tabela 10, são apresentados os resultados dos testes estatísticos T e ANOVA, considerando as médias aritméticas para os tempos de preenchimento de 3; 5,2 e 10 segundos com seus respectivos desvios padrão de 0,50; 1,39 e 0,91 KJ/m<sup>2</sup>.

**Tabela 10 - Teste estatístico nos resultados de tensão força máxima do PHB**

	Teste T (3s versus 5,2s)	Teste T (3s versus 10s)	ANOVA
<b>p (bi-caudal)</b>	$5,6 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-4}$	$2,4 \times 10^{-4}$
<b>R<sup>2</sup></b>			75%

Fonte: O autor (2016)

Nas duas combinações verificadas no teste T, bem como, na análise de variância ANOVA, a qual analisou simultaneamente os resultados dos três diferentes tempos de injeção, o valor de p encontrado foi inferior a 0,05, evidenciando assim, que os resultados encontrados são significativamente diferentes. O valor encontrado de



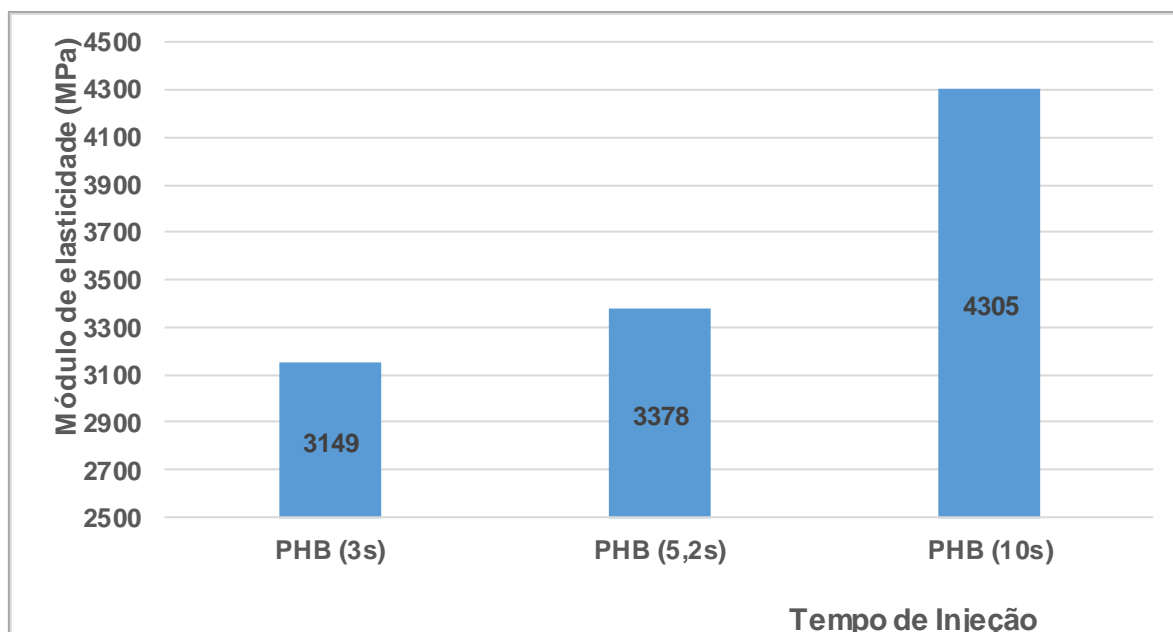
R<sup>2</sup>, certificou que tempo de injeção teve influência de 75% nos resultados dos ensaios de tensão máxima do PHB.

Os resultados apresentados vão ao encontro com o trabalho de Mathurosemontri *et al.* (2014), os quais estudaram a influência da velocidade de injeção em blendas de POM/PLA. Para a blenda contendo 20% de POM na formulação, o incremento na velocidade de injeção de 50 para 300 mm/s, promoveu um ganho de 10% na resistência a tração, promovida por uma melhor distribuição das fases de POM na matriz de PLA.

Os resultados da tensão máxima obtido nos ensaios estão de acordo com a literatura em função da variação da cristalinidade observados nos ensaios de DSC e diferenças quanto a orientação molecular.

Observou-se que o efeito da orientação molecular prevaleceu sobre o efeito do aumento da cristalinidade. Segundo Manrich (2013), o aumento da resistência a tração é promovido pelo aumento da orientação e de acordo com Almeida, Branciforti e Bretas (2007), maiores velocidades de injeção ou menores tempos de preenchimento proporcionam maiores taxas de cisalhamento e por consequência, mais orientação molecular, principalmente nas regiões próximas à camada congelada. No sentido da orientação molecular, ocorre um incremento da resistência à tração em relação ao sentido transversal ao fluxo.

Na Figura 40, são apresentados os resultados referentes ao módulo de elasticidade sob tração.

**Figura 40 - Resultados do módulo de elasticidade sob tração do PHB**

Fonte: O autor (2016)

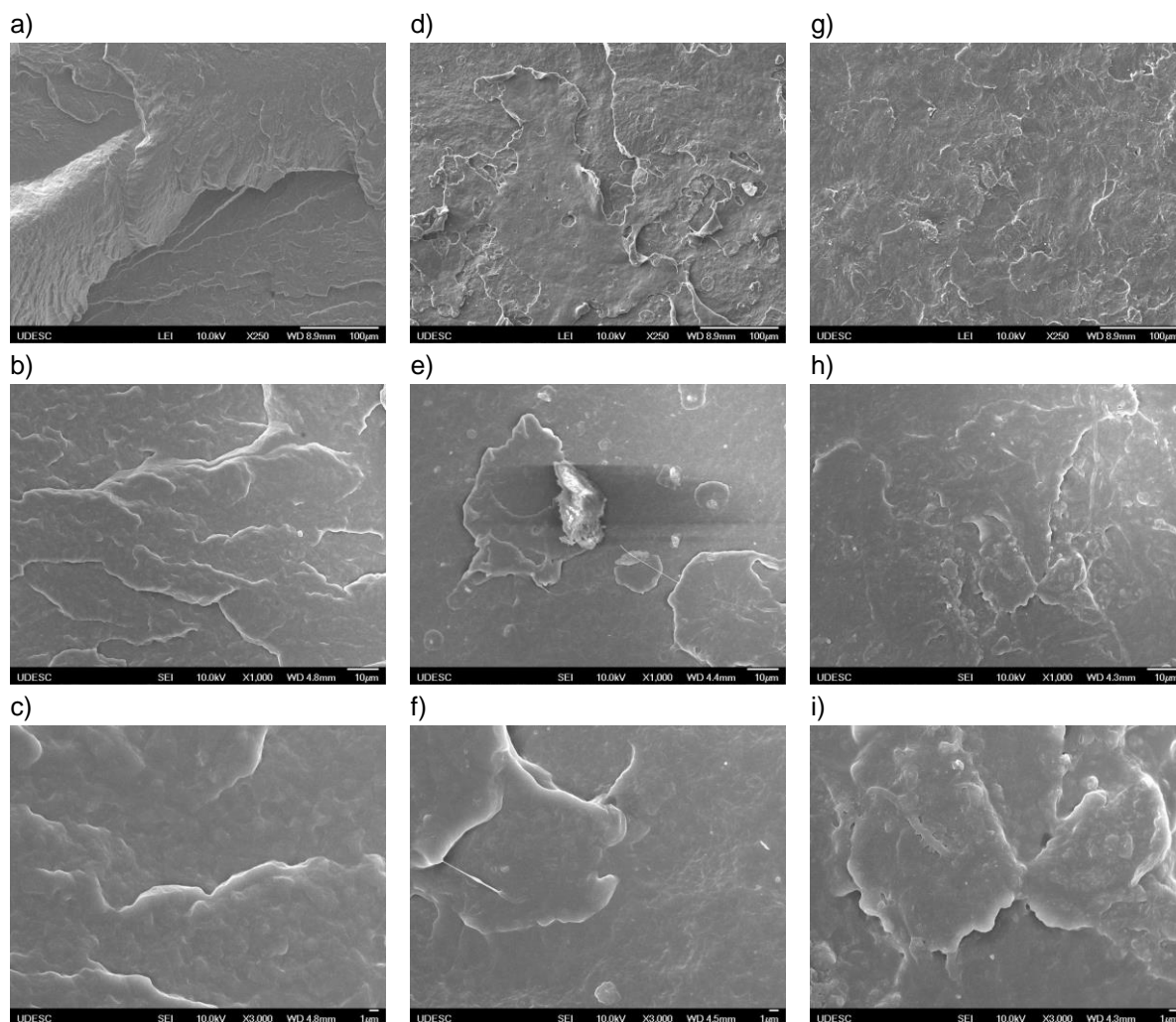
Através da leitura dos resultados, observou-se uma relação direta com a cristalinidade do material obtida nos ensaios de DSC, onde maiores tempos de injeção proporcionaram maiores valores de cristalinidade. Conforme Canevarolo Junior (2002), à medida que o grau de cristalinidade de um polímero aumenta, o módulo elástico também aumenta.

Com relação à deformação, foram encontrados os valores de 1,3%, 1,8% e 1,6% para os respectivos tempos de injeção de 3s, 5,2s e 10s, embora os resultados sejam muito próximos, não apresentaram alterações significativas no alongamento em função do aumento da cristalinidade. Os resultados apresentados divergem da literatura em geral, pois estudos de Dominguez-Diaz *et al.* (2015), observaram uma diminuição do alongamento do PHB em função do incremento da cristalinidade.

#### 4.1.5 Microscopia eletrônica de emissão de campo (FEG) do PHB

Na Figura 41, são apresentadas as imagens obtidas por meio da microscopia eletrônica de varredura nas superfícies de fratura do PHB obtida pelo ensaio de tração.

**Figura 41 - Micrografias de superfície de fratura de tração do PHB: a) 3s 250x; b) 3s 1000x; c) 3s 3000x; d) 5,2s 250x; e) 5,2s 1000x; f) 5,2s 3000x; g) 10s 250x; h) 10s 1000x e i) 10s 3000x**



Fonte: O autor (2016)

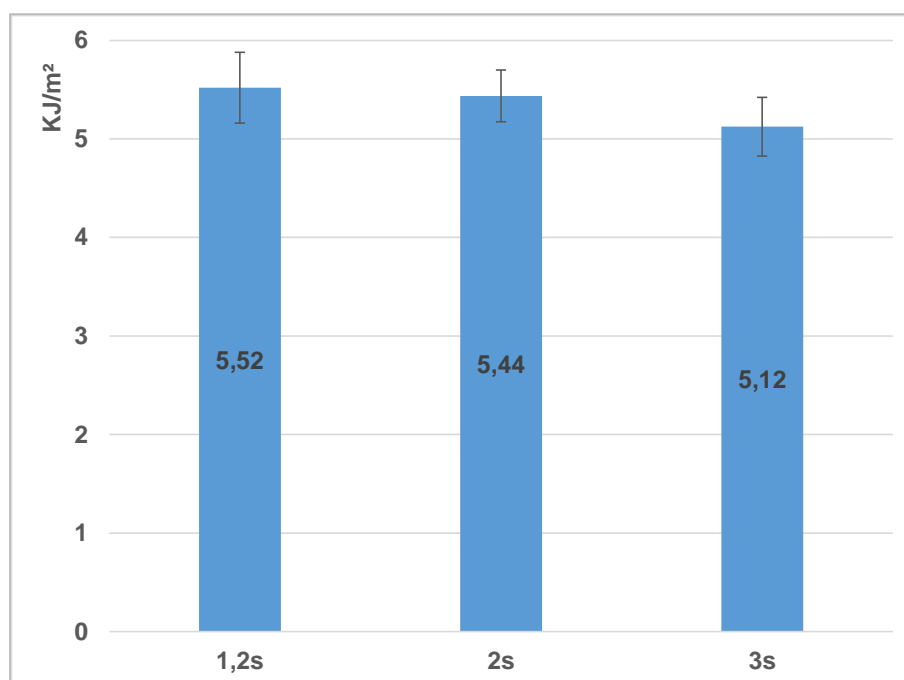
Todas as micrografias apresentam um material compactado, denso e sem porosidade, além de apresentar fendas e ondulações características de fratura frágil, não sofrendo deformação plástica quando fraturado. Os resultados estão de acordo com as baixas deformações encontradas no ensaio de tração, os quais foram inferiores a 2%.

Nas Figuras 41a, 41b, 41d, 41e, 41g, e 41h, ampliadas 250x e 1000x, observou-se uma deposição de material em camadas, as quais apresentaram-se mais espessas quando o material foi injetado no tempo de 3 segundos em relação ao tempo de 10 segundos. Sugere-se que as diferentes texturas observadas são provenientes dos diferentes níveis de orientação molecular no qual o polímero foi submetido durante seu processamento, onde o maior tempo de injeção proporcionou uma textura mais uniforme e compacta.

#### 4.1.6 Ensaio mecânico de impacto Izod do PHB

Na Figura 42, são apresentados os resultados dos ensaios de impacto IZOD no PHB, analisando a média dos resultados, observou-se uma sensível tendência no aumento da resistência ao impacto de acordo com a redução do tempo de injeção. Diminuindo o tempo de preenchimento de 3 para 2 segundos, observou-se um acréscimo de 6,2% na resistência ao impacto. Já com a diminuição de 3 para 1,2 segundos, constatou-se um aumento de 7,8% na resistência.

Figura 42 - Resultados do Ensaio de Impacto do PHB



Fonte: O autor (2015)

Na Tabela 11, são apresentados os testes estatísticos T e a análise de variância ANOVA, considerando as médias encontradas com seus respectivos desvios padrão de 0,25; 0,13 e 0,18 KJ/m<sup>2</sup> para os tempos de preenchimento de 1,2; 2 e 3 segundos.

Tabela 11 - Teste estatístico nos resultados de impacto do PHB

	Teste T (1,2s versus 2s)	Teste T (1,2s versus 3s)	ANOVA
p (bi-caudal)	0,675	0,073	0,118
R <sup>2</sup>			14,7%

Fonte: O autor (2016)

Nas duas combinações verificadas no teste T, bem como, na análise de variância ANOVA, a qual analisou simultaneamente os resultados dos três diferentes tempos de injeção, o valor de p encontrado foi superior a 0,05, evidenciando assim, que os resultados encontrados não são significativamente diferentes dentro dos valores estudados. O valor encontrado de  $R^2$  certifica que os tempos de injeção selecionados promoveram pouca relevância nos resultados de impacto do PHB. Analisando os resultados do teste T, verificou-se que ampliando a diferença do maior tempo de injeção em relação ao menor tempo, observou-se uma tendência na diminuição do valor de p.

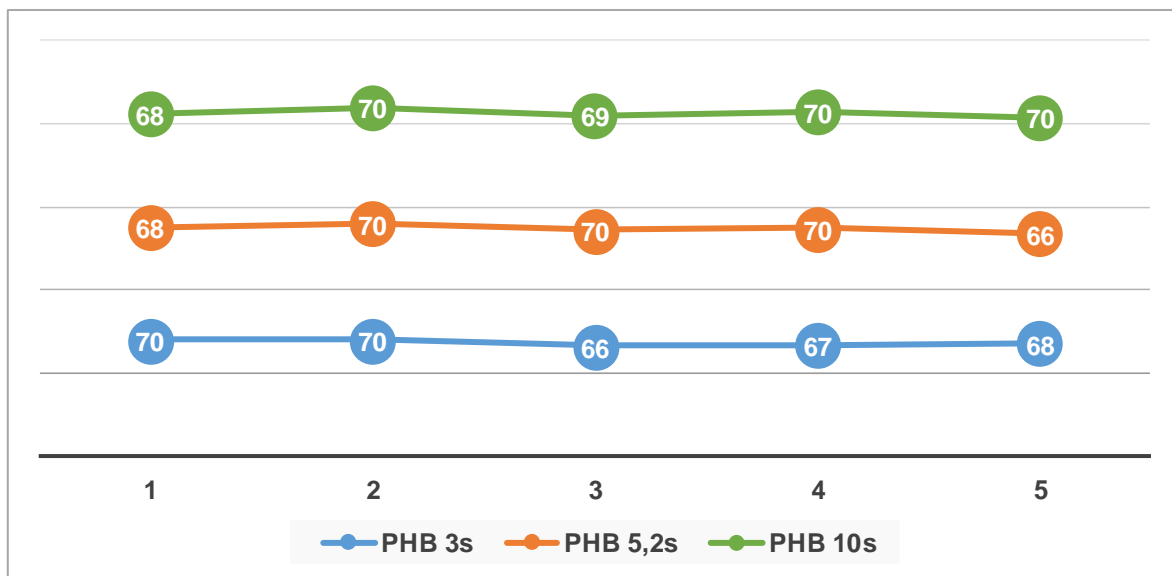
Os resultados apresentados vão ao encontro com o trabalho de Bai e Wang (2012), os quais estudaram diferentes velocidades de injeção nas propriedades de tração e impacto na blenda de POM/PEO. O estudo demonstrou um aumento 45% na resistência ao impacto com a velocidade de injeção variando de 10 até 120 mm/s.

Comparando com os resultados do DSC, observou-se que a resistência ao impacto foi comprometida com o aumento da cristalinidade do material. Isto também é confirmado por Manrich (2013), que destaca que a orientação molecular promovida por maiores velocidades de injeção, proporcionam maiores resistências ao impacto transversal à orientação. O mesmo autor também afirma que grandes esferulitos geram menor resistência ao impacto. Situação confirmada no presente estudo analisando as imagens de microscopia com luz polarizada referente à Figura 38, onde observou-se um aumento do tamanho dos esferulitos em decorrência do aumento do tempo de injeção.

#### **4.1.7 Ensaio mecânico de dureza Shore D do PHB**

Na Figura 43, são apresentados os resultados do ensaio de dureza nas cinco diferentes regiões dos corpos de prova de tração. Não foi observada nenhuma tendência de aumento ou redução da dureza em função da posição das leituras.

**Figura 43 - Resultados do ensaio de dureza Shore D nas diferentes regiões do corpo de prova do PHB**

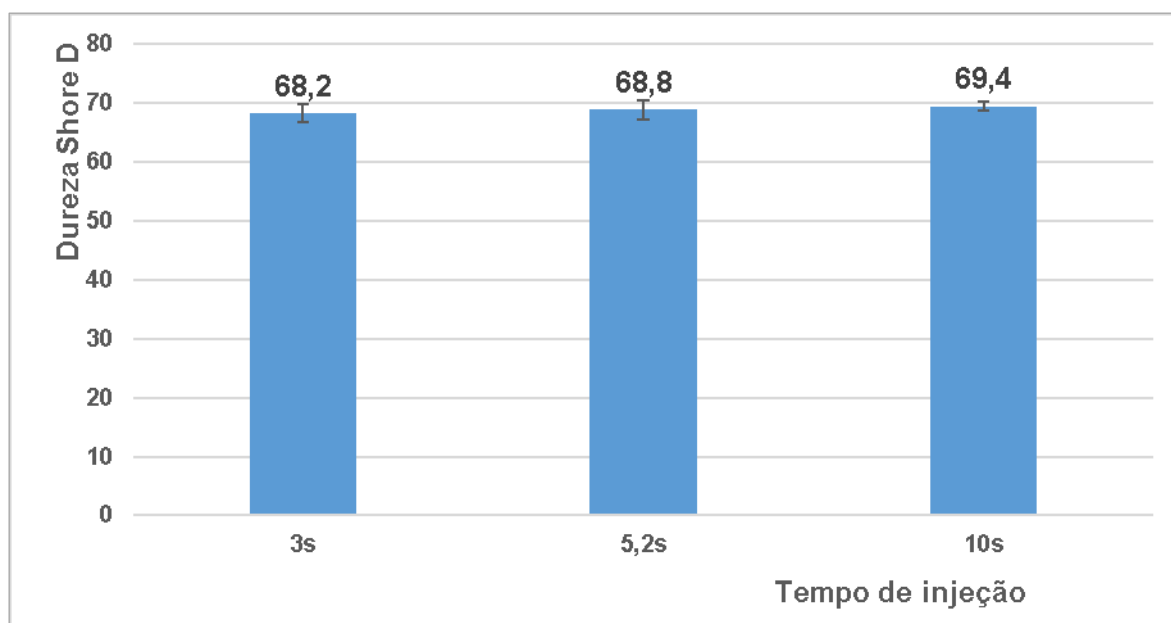


Fonte: O autor (2016)

Vale destacar que o ensaio de dureza Shore D é realizado por penetração e que ao longo do corpo de prova não existe homogeneidade das fases amorfas e cristalinas, justificando assim, a dispersão dos resultados.

Na Figura 44, são apresentadas as médias dos resultados do ensaio de dureza realizados nos corpos de prova de tração.

**Figura 44 - Resultados do ensaio de dureza Shore D do PHB**



Fonte: O autor (2016)

Analisando a média dos resultados, observou-se uma sensível tendência no aumento da dureza em função do aumento do tempo de injeção. Na Tabela 12, são apresentados os testes estatísticos T e a análise de variância ANOVA, considerando as médias encontradas com seus respectivos desvios padrão de 1,8; 1,8 e 0,9 shore D para os tempos de preenchimento de 3; 5,2 e 10 segundos.

**Tabela 12 - Teste estatístico nos resultados de dureza do PHB**

	Teste T (3s versus 5,2s)	Teste T (3s versus 10s)	ANOVA
<b>p (bi-caudal)</b>	0,61	0,23	0,49
<b>R<sup>2</sup></b>			11%

Fonte: O autor (2016)

Os valores de p encontrados tanto no teste T, como na análise de variância ANOVA foram superiores a 0,05, revelando assim, que os resultados obtidos para os diferentes tempos de injeção não foram significativamente divergentes. O valor encontrado de R<sup>2</sup>, certificou que os três diferentes tempos de injeção foram pouco relevantes nos resultados de dureza no PHB. Vale destacar que, como na análise dos resultados dos testes de impacto, à medida que foi ampliada a diferença entre os tempos de injeção, observou-se uma tendência na diminuição do valor de p.

Correlacionando os valores obtidos no ensaio de dureza com os valores de DSC, observou-se uma tendência no aumento da dureza em função do aumento da cristalinidade do material. Esta tendência é confirmada tanto por Manrich (2013), como por Canevarolo Junior (2002), os quais afirmam que à medida que o grau de cristalinidade de um polímero aumenta, o módulo elástico, a resistência ao escoamento e a dureza também aumentam.

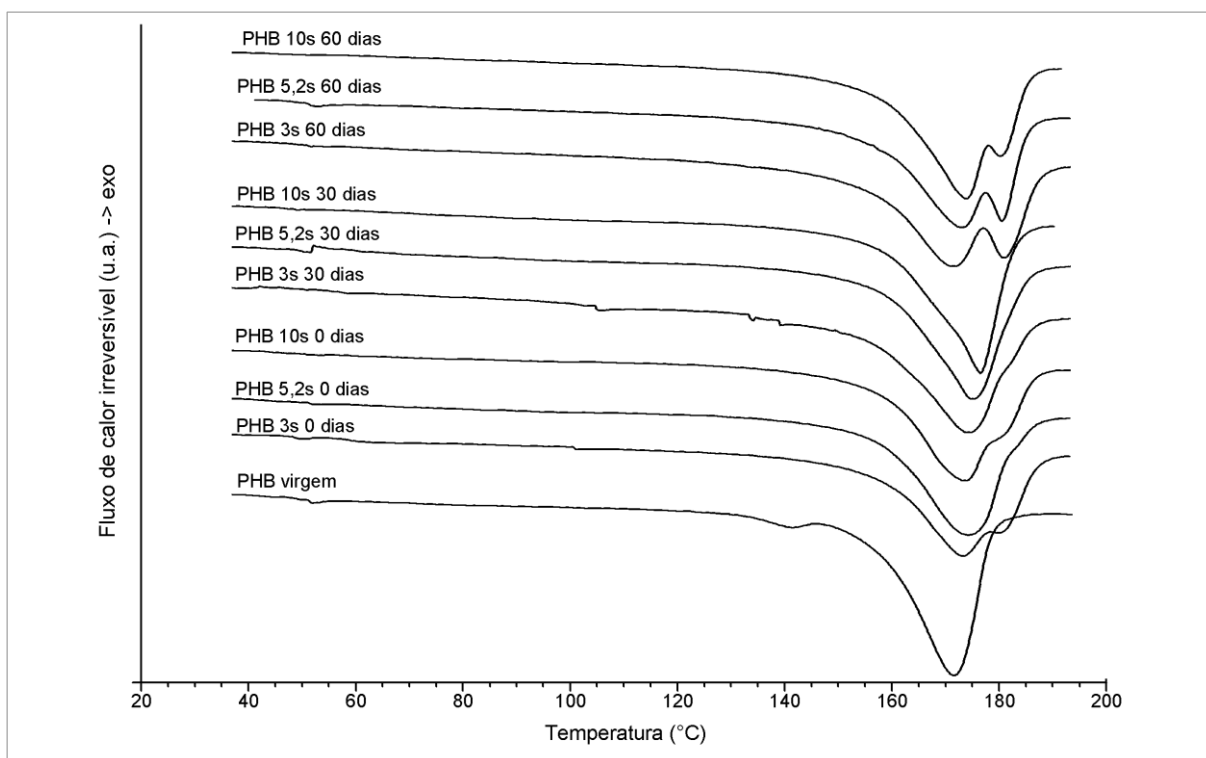
#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO PHB APÓS ENSAIO DE DEGRADADAÇÃO *IN VITRO*

A seguir são apresentados os resultados das caracterizações do PHB degradado em função dos diferentes tempos de injeção. Corpos de prova de tração e impacto foram submetidos à degradação *in vitro* à temperatura de 37°C, em solução tampão fosfato pH 7,4 nos tempos de 30 e 60 dias.

#### 4.2.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) do PHB após ensaio de degradação *in vitro*

Na Figura 45, são apresentadas as curvas de DSC resultantes do primeiro aquecimento do PHB sob os diferentes tempos de degradação e condições de processamento, juntamente com o material virgem e não degradado para o efeito comparativo. Nas respectivas curvas são observados basicamente os picos de fusão.

Figura 45 - Curvas de DSC para o PHB após ensaio de degradação *in vitro* obtidas no primeiro aquecimento



Fonte: O autor (2016)

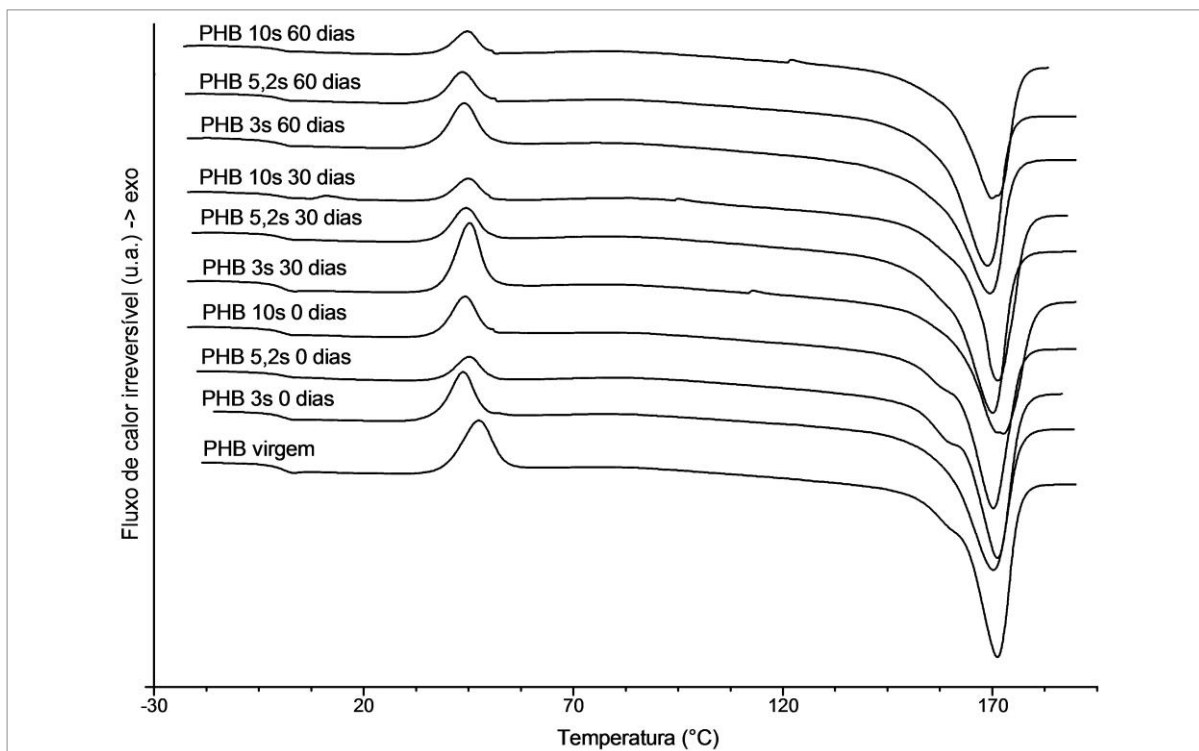
Nos tempos de injeção de 3, 5,2 e 10 segundos sob a degradação de 60 dias, são observados ombros posteriores aos dos picos de fusão, com  $T_f$  de aproximadamente 180°C, que segundo Rosa, Penteado e Calil (2000), evidenciam a presença de cadeias poliméricas maiores que a massa molar média. Sugere-se também a formação de uma estrutura cristalina diferente em relação à média.

Já na Figura 46, são apresentadas as curvas resultantes do segundo aquecimento, onde são observadas as transições  $T_g$ , picos de cristalização de pré-



fusão e finalmente os picos resultantes da fusão para cada diferente condição de processamento e tempo de degradação.

**Figura 46 - Curvas de DSC para o PHB após ensaio de degradação *in vitro* obtidas no segundo aquecimento**



Fonte: O autor (2016)

Na Tabela 13, são apresentados os resultados provenientes das curvas de primeiro e segundo aquecimento do PHB, juntamente com as do PHB após o ensaio de degradação, sob as diferentes condições de processamento.

**Tabela 13 - Resultados das curvas de DSC do primeiro e segundo aquecimento do PHB após ensaio de degradação *in vitro***

	Primeiro aquecimento			Segundo aquecimento					
	Tf (°C)	ΔHf (J/g)	Cristalinidade	Tg (°C)	Tf (°C)	ΔHf (J/g)	Tc (°C)	ΔHc (J/g)	Cristalinidade
PHB virgem	172	76	52%	1	171	72	47	17	38%
PHB 3s	173	77	53%	1	170	70	44	12	40%
PHB 3s 30 dias	174	84	58%	0	173	76	45	19	39%
PHB 3s 60 dias	171	92	63%	1	169	81	44	14	46%
PHB 5,2s	174	80	55%	1	171	75	45	6	47%
PHB 5,2s 30 dias	175	85	58%	1	170	82	44	10	49%
PHB 5,2s 60 dias	173	87	60%	1	170	82	44	10	49%
PHB 10s	173	84	58%	0	170	80	44	11	47%
PHB 10s 30 dias	177	84	58%	0	171	84	45	6	53%
PHB 10s 60 dias	174	90	62%	1	171	94	44	8	59%

Fonte: O autor (2016)

No primeiro aquecimento, onde o histórico das condições de processamento do material foi mantido, foram encontrados resultados no intervalo de 171 a 177°C para a  $T_f$  e 52 a 63% na cristalinidade.

Analisando de forma individual cada diferente tempo de injeção ao longo do tempo de degradação, observou-se uma variação de 2°C na  $T_f$  para os tempos de injeção de 3 e 5,2 segundos e 4°C quando o material foi injetado com o tempo de 10 segundos.

No que se refere a entalpia de fusão, constatou-se uma tendência no aumento da energia necessária para a fusão dos cristais em função do aumento do tempo de degradação, resultando conseqüentemente, também, no aumento da cristalinidade do PHB. O grau de cristalinidade foi obtido por meio da Equação 3, considerando que a entalpia de fusão para PHB 100% cristalino é de  $\Delta H_f^\circ = 146 \text{ J/g}$  (BARHAM *et al.*, 1984). Nos corpos de prova injetados com 3 segundos, observou-se um incremento da cristalinidade de 53 para 63% após 60 dias em solução tampão fosfato. No tempo de injeção de 5,2 segundos, também foi observado um aumento da cristalinidade após 60 dias de degradação, passando de 55% para 60%. Já no tempo de injeção de 10 segundos, onde a cristalinidade apresentada foi de 58%, permaneceu inalterada após 30 dias e finalmente aumentou para 62% após 60 dias de degradação.

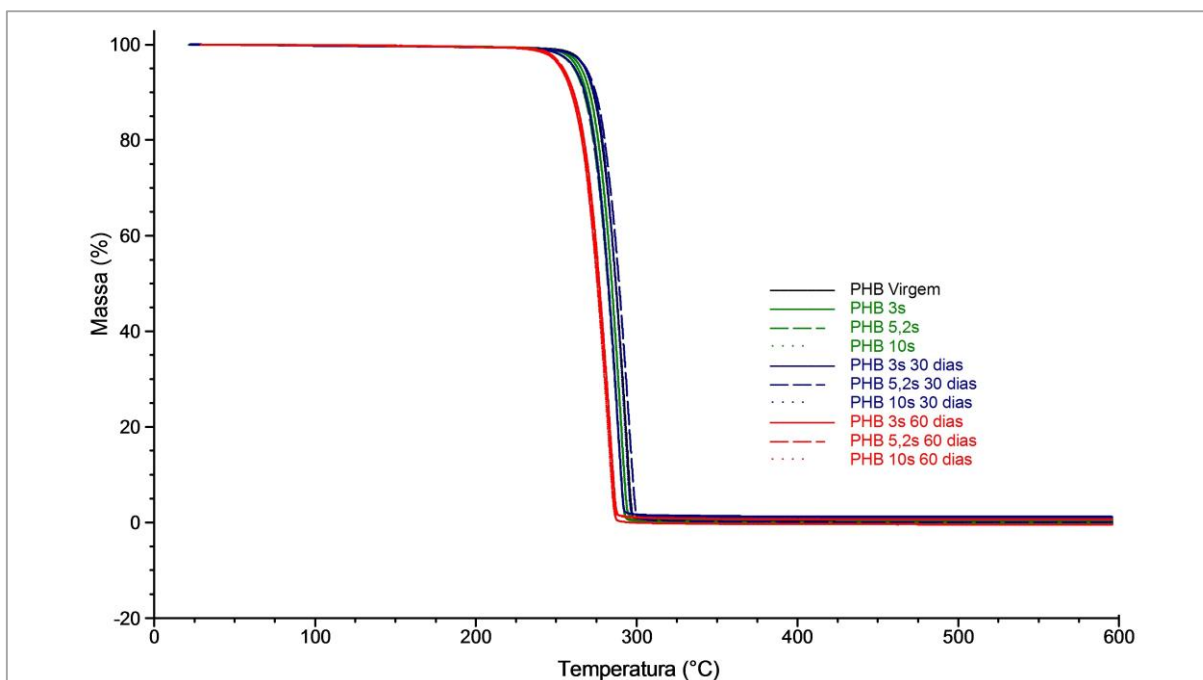
Analisando a literatura, os resultados encontrados da  $T_f$ , são compatíveis aos de 175°C, observados por Vanin *et al.* (2004). Quanto à cristalinidade, segundo Moon *et al.* (2001) e Motta e Duek (2006), seu aumento em decorrência do tempo de degradação é atribuído a dois fatores: o primeiro fator está relacionado ao fato de polímeros semicristalinos sofrerem ataque primeiramente nas regiões amorfas, devido à maior suscetibilidade de penetração da água nestas regiões, sendo assim, a porcentagem relativa de regiões cristalinas aumenta em função do tempo de degradação. Já o segundo fator, está relacionado à cisão hidrolítica e conseqüente formação de cadeia poliméricas de menor massa molecular, o que permite uma reorganização, de forma a permitir a formação de novos cristais.

Os resultados encontrados vão ao encontro do trabalho de Vanin *et al.* (2004), os quais estudaram a degradação *in vitro* de blendas de PHB/PLLA, constatando um acréscimo na energia necessária para a fusão dos cristais em função do tempo de degradação, mantendo a  $T_f$  inalterada quando observado na composição de 100/0.

#### 4.2.2 Análise Termogravimétrica do PHB após ensaio de degradação *in vitro*

Na Figura 47, são apresentadas as curvas resultantes dos ensaios de termogravimetria do PHB virgem e do PHB processado por injeção sob diferentes tempos de injeção e de degradação.

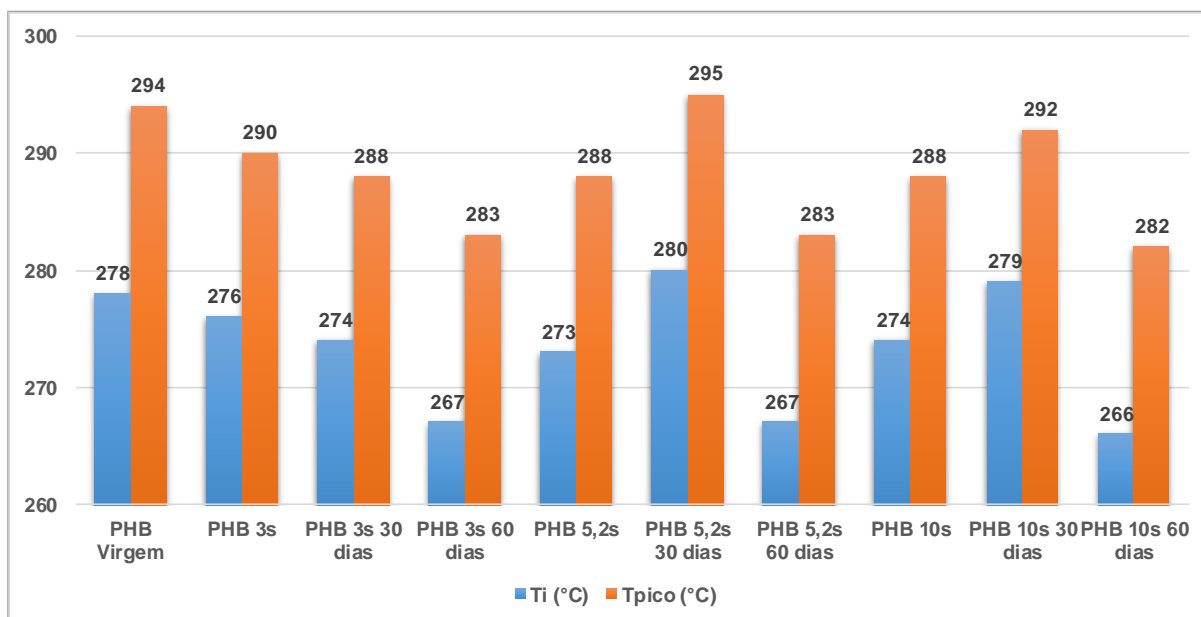
Figura 47 - Curvas de termogravimetria do PHB após ensaio de degradação *in vitro*



Fonte: O autor (2016)

Analisando as curvas conjuntamente, não são apresentadas diferenças significativas nos resultados, o comportamento das mesmas é muito semelhante comparado com o PHB não degradado da seção 4.1.2, sendo que também apresenta um único estágio de perda de massa. Na Figura 48, são apresentados os resultados pormenorizados de cada curva, onde a  $T_i$ , representa a menor temperatura em que foi detectada a perda de massa e  $T_{pico}$ , se refere a temperatura máxima de degradação. Em todas as curvas a perda de massa foi na ordem de 98 a 99%.

**Figura 48 - Resultados da análise termogravimétrica do PHB após ensaio de degradação *in vitro***



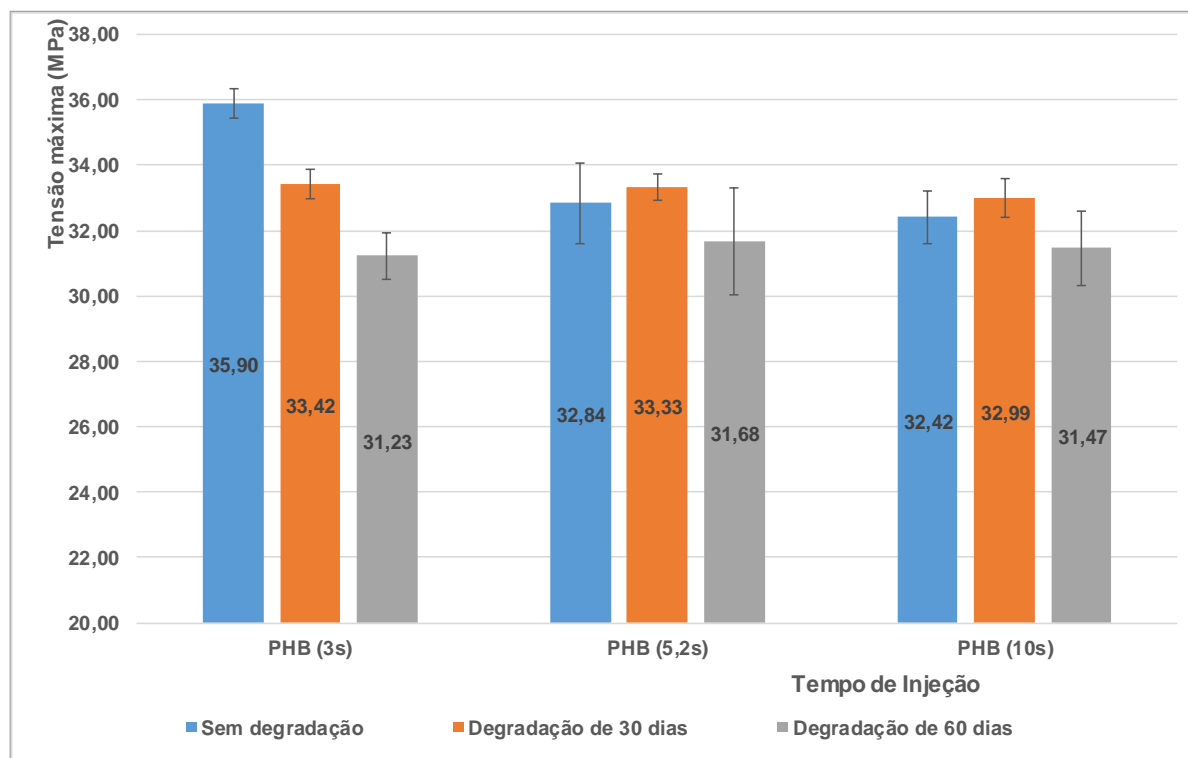
Fonte: O autor (2016)

Analisando os resultados apresentados, no tempo de injeção de 3s, observou-se uma tendência bem definida de redução das temperaturas  $T_i$  e  $T_{pico}$ , conforme o tempo de degradação era ampliado. Já nos tempos de injeção de 5,2s e 10s, observou-se um aumento nas temperaturas  $T_i$  e  $T_{pico}$  para o tempo de degradação de 30 dias e posterior redução para o tempo de degradação de 60 dias. Nos três diferentes tempos de injeção analisados, as temperaturas  $T_i$  e  $T_{pico}$  para o tempo de degradação de 60 dias foram praticamente idênticas, 267 e 283°C respectivamente, o que sugeriu que a degradação do PHB, independe do tempo de injeção das amostras.

#### 4.2.3 Ensaio mecânico de tração do PHB após ensaio de degradação *in vitro*

Na Figura 49, são apresentados os resultados de tensão máxima do PHB degradado submetido aos diferentes tempos de injeção.

**Figura 49 - Resultados de tensão máxima obtidos no ensaio de tração do PHB após ensaio de degradação *in vitro***



Fonte: O autor (2016)

Analisando os resultados, observou-se uma tendência bem definida de redução da resistência à tração ao longo do tempo de degradação, quando o material foi injetado no tempo de 3 segundos. Já nos tempos de 5,2 e 10 segundos, constatou-se um incremento na resistência à tração em 30 dias de degradação e uma diminuição da mesma no tempo de 60 dias. Na Tabela 14, são apresentados os testes estatísticos T e a análise de variância ANOVA, considerando as dispersões encontradas nos resultados dos ensaios.

**Tabela 14 - Teste estatístico nos resultados de tensão força máxima do PHB após ensaio de degradação *in vitro***

		Teste T (0 dias versus 30 dias)	Teste T (0 dias versus 60 dias)	ANOVA
PHB 3s	p (bi-caudal)	$1,2 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-4}$	$9,4 \times 10^{-7}$
	R <sup>2</sup>			94%
PHB 5,2s	p (bi-caudal)	$4,9 \times 10^{-1}$	$2,7 \times 10^{-1}$	$2,4 \times 10^{-1}$
	R <sup>2</sup>			27%
PHB 10s	p (bi-caudal)	$3,0 \times 10^{-1}$	$2,9 \times 10^{-1}$	$1,4 \times 10^{-1}$
	R <sup>2</sup>			36%

Fonte: O autor (2016)

Tanto na análise de variância ANOVA, quanto nas duas combinações do teste T, foram encontrados valores p inferiores a 0,05 quando o material foi injetado com o tempo de 3 segundos, proporcionando assim, resultados significativamente diferentes do ponto de vista estatístico. Analisando o resultado de  $R^2$  para o mesmo tempo de injeção, constatou-se que os diferentes tempos de degradação proporcionaram elevada influência nos resultados de resistência à tração.

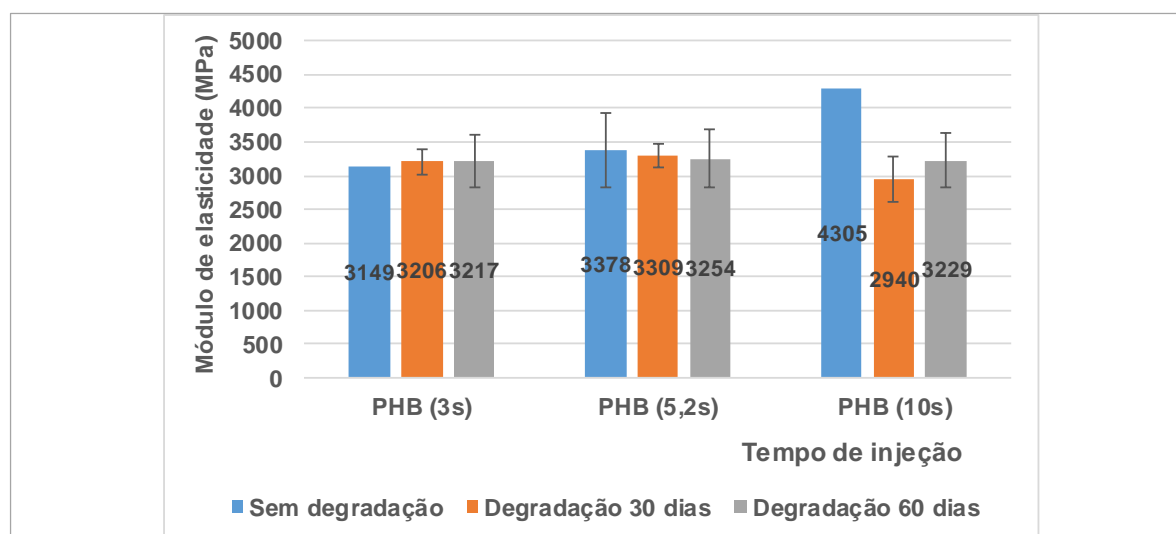
Nos tempos de injeção de 5,2 e 10 segundos, os valores de p encontrados foram superiores a 0,05, evidenciando assim, que as diferenças encontradas nos resultados não foram significativas. Os resultados de  $R^2$  revelaram pouca influência do tempo de degradação nos resultados.

Considerando a variação da cristalinidade encontrada nos resultados do DSC, sugere-se uma relação da alteração das propriedades de tração concomitante com o aumento da cristalinidade e a perda de massa molar. Conforme Kunze *et al.* (2006), as regiões amorfas são primeiramente afetadas pela degradação hidrolítica, ocasionando redução da massa molar e conseqüente redução das propriedades mecânicas de tração. Os mesmos autores ainda constataram que o PHB com massa molar numérica média de 600.000 g/mol submetido à degradação *in vitro* nos tempos de 30 e 60 dias, apresentou perda de massa molar aproximada de 5 e 8% respectivamente, chegando a 45% após um ano. Sendo assim, observa-se uma relação direta com a redução das propriedades de tração em decorrência do aumento da cristalinidade de 18,9% e perda de massa molar quando o material foi injetado com o tempo de 3 segundos. Esta constatação também está de acordo com os resultados de TG, pois as temperaturas  $T_i$  e  $T_{pico}$  também foram reduzidas conforme o tempo de degradação avançava.

Já nos tempos de injeção de 5,2 e 10 segundos, onde o comportamento apresentado foi distinto em relação ao de 3 segundos, apontando pouca significância do ponto de vista estatístico, sugere-se também uma relação com a variação da cristalinidade, comparativamente menor, apresentada de 9,1% e 6,9% nesta ordem após 60 dias de degradação e com a perda de massa molecular aliada a um princípio de degradação térmica encontrado nos resultados de TG identificada à medida que o tempo de injeção era ampliado. Ainda, sugere-se que o aumento nas temperaturas  $T_i$  e  $T_{pico}$  após 30 dias, seguido de uma posterior redução, após 60 dias de degradação, refletiram nas propriedades mecânicas de tração.

Quanto aos resultados do módulo de elasticidade apresentados na Figura 50, somente quando o material foi injetado no tempo de 3 segundos foi observada uma sensível tendência de aumento na propriedade. Nos tempos de injeção de 5,2 e 10 segundos, em função da elevada dispersão encontrada nos resultados, não foram observadas nenhuma tendência definida quanto ao aumento ou redução da rigidez em função do tempo de degradação.

**Figura 50 - Resultados do Módulo de Elasticidade sob tração do PHB após ensaio de degradação *in vitro***



Fonte: O autor (2016)

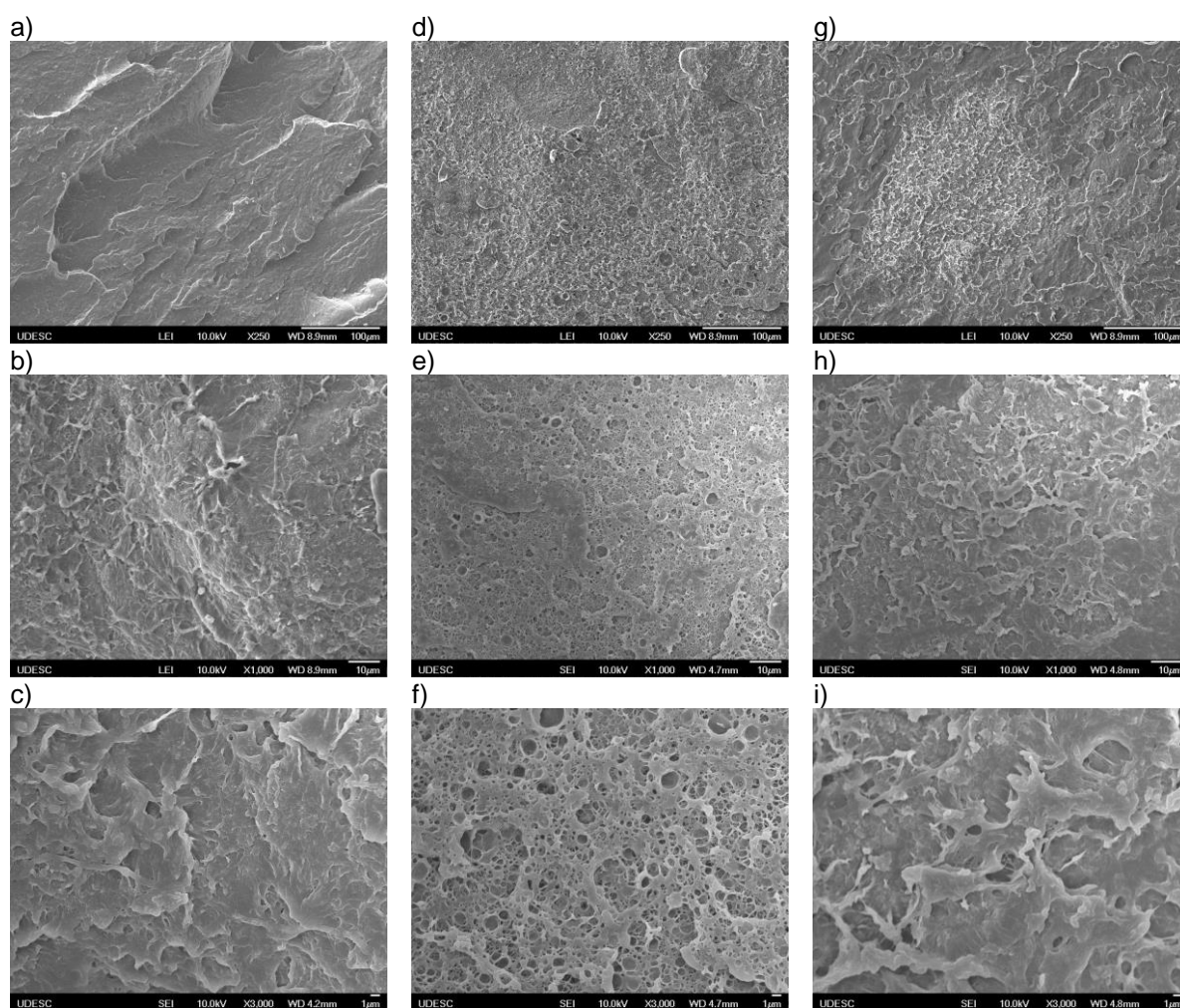
Correlacionado com os resultados do DSC no tempo de 3 segundos com o módulo de elasticidade, os resultados são compatíveis com o aumento da cristalinidade e vão ao encontro do estudo de Domínguez-Díaz *et al.* (2015), os quais observaram um aumento do módulo de elasticidade relacionado com o aumento da cristalinidade do PHB.

Quanto ao PHB injetado com os tempos de 5,2 e 10 segundos, sugere-se um conjunto de variáveis atuando simultaneamente sobre o módulo de elasticidade: variação da cristalinidade, degradação térmica e hidrolítica influenciando na redução da massa molar e o cisalhamento, não sendo possível pontuar a influência de cada uma delas individualmente, tanto no módulo de elasticidade quanto nos resultados da tensão máxima.

#### 4.2.4 Microscopia Eletrônica de emissão de campo (FEG) do PHB após ensaio de degradação *in vitro*

Na Figura 51, são apresentadas as imagens obtidas por meio da microscopia eletrônica de emissão de campo nas superfícies de fratura, após ensaio de tração do PHB degradado no tempo de 60 dias.

**Figura 51 - Micrografias de superfície de fratura de tração do PHB após ensaio de degradação *in vitro* no tempo de 60 dias: a) 3s 250x; b) 3s 1000x; c) 3s 3000x; d) 5,2s 250x; e) 5,2s 1000x; f) 5,2s 3000x; g) 10s 250x; h) 10s 1000x e i) 10s 3000x**



Fonte: O autor (2016)

Analisando as imagens, observam-se evidências de degradação hidrolítica nas superfícies de fratura dos corpos de prova de tração, processados nos três diferentes tempos de injeção. No tempo de 3 segundos (Figuras 51a, 51b e 51c), a degradação é apresentada em regiões concentradas ao longo da superfície da fratura, conforme



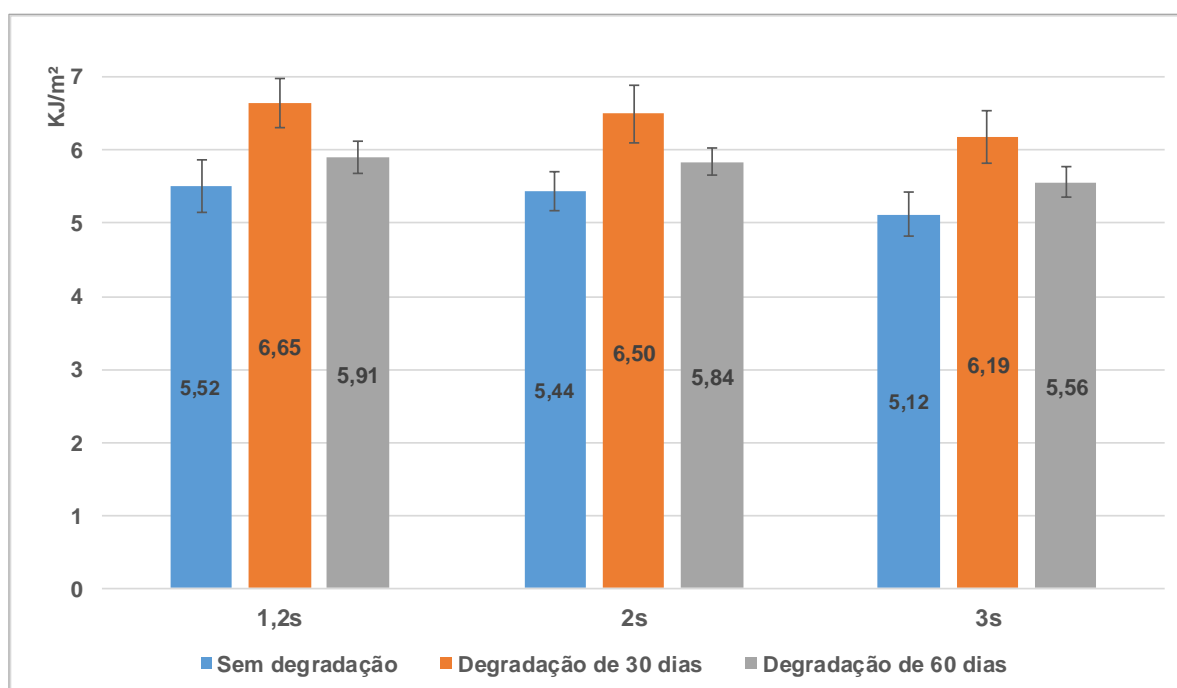
pode ser verificada na Figura 51b. Já no tempo de 5,2 segundos (Figuras 51d, 51e e 51f), toda a superfície da fratura foi atingida pela degradação. No tempo de injeção de 10 segundos (Figuras 51g, 51h e 51i), a degradação também é apresentada em regiões concentradas como no tempo de 3 segundos, porém de tamanhos maiores.

Conforme apresentado na seção 2.2.5, a degradação hidrolítica é iniciada primeiramente nas regiões amorfas do polímero, onde a difusão e penetração de água é facilitada. Posteriormente, quando grande parte das regiões amorfas foram consumidas, a degradação prossegue nas regiões cristalinas do material.

#### 4.2.5 Ensaio mecânico de impacto Izod do PHB após ensaio de degradação *in vitro*

Na Figura 52, são apresentados os resultados do ensaio de impacto Izod das amostras de PHB degradadas nos tempos de 0, 30 e 60 dias. Analisando a média dos resultados, nos três diferentes tempos de injeção observou-se um acréscimo na resistência após 30 dias de degradação, seguida de uma posterior redução após os 60 dias.

Figura 52 - Resultados do Ensaio de Impacto do PHB após ensaio de degradação *in vitro*



Fonte: O autor (2016)

Na Tabela 15, são apresentados os resultados dos testes estatísticos T e da análise de variância ANOVA.

**Tabela 15 - Teste estatístico nos resultados de impacto do PHB após ensaio de degradação *in vitro***

		Teste T (0 dias versus 30 dias)	Teste T (0 dias versus 60 dias)	ANOVA
PHB 1,2s	p (bi-caudal)	$5,7 \times 10^{-5}$	$5,7 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-5}$
	R <sup>2</sup>			57%
PHB 2s	p (bi-caudal)	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-5}$
	R <sup>2</sup>			56%
PHB 3s	p (bi-caudal)	$8,7 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-5}$
	R <sup>2</sup>			55%

Fonte: O autor (2016)

Verificando os resultados do teste T, o qual analisou os resultados em pares e da análise de variância ANOVA que verificou simultaneamente os três tempos de degradação para cada diferente velocidade de injeção, observou-se que os resultados de p em praticamente todos os testes foi inferior a 0,05, considerando assim os mesmos significativamente diferentes. A única exceção apresentada foi para o teste T no tempo de 1,2 segundos na combinação da degradação de 0 versus 60 dias, o qual apresentou um valor de p igual a 0,06. Já os valores encontrados de R<sup>2</sup>, os quais variaram entre 55 e 57%, identificaram a influência que os diferentes tempos de degradação promoveram nos resultados de impacto.

Correlacionado com os resultados obtidos no DSC, onde o avanço no tempo de degradação proporcionou um aumento na cristalinidade do PHB e conforme Tada (2009), o aumento da cristalinidade do PHB acarretou aumento do módulo de elasticidade e diminuição da resistência ao impacto. Os resultados encontrados vão de encontro ao da literatura em geral.

Com relação ao comportamento observado, sugere-se apresentar algumas hipóteses baseadas nas duas etapas da degradação hidrolítica descritas por Barbanti, Zavaglia e Duek (2005). Na primeira etapa, ocorrida durante a exposição do PHB nos primeiros 30 dias à solução tampão fosfato, ocorreu a cisão hidrolítica das cadeias pertencentes prioritariamente às regiões amorfas, que proporcionou a formação de novos cristalitos com diâmetros menores em relação à primeira cristalização. Cristalitos menores circundados por regiões amorfas proporcionaram absorver uma maior quantidade de energia proveniente do impacto comparado com o material não

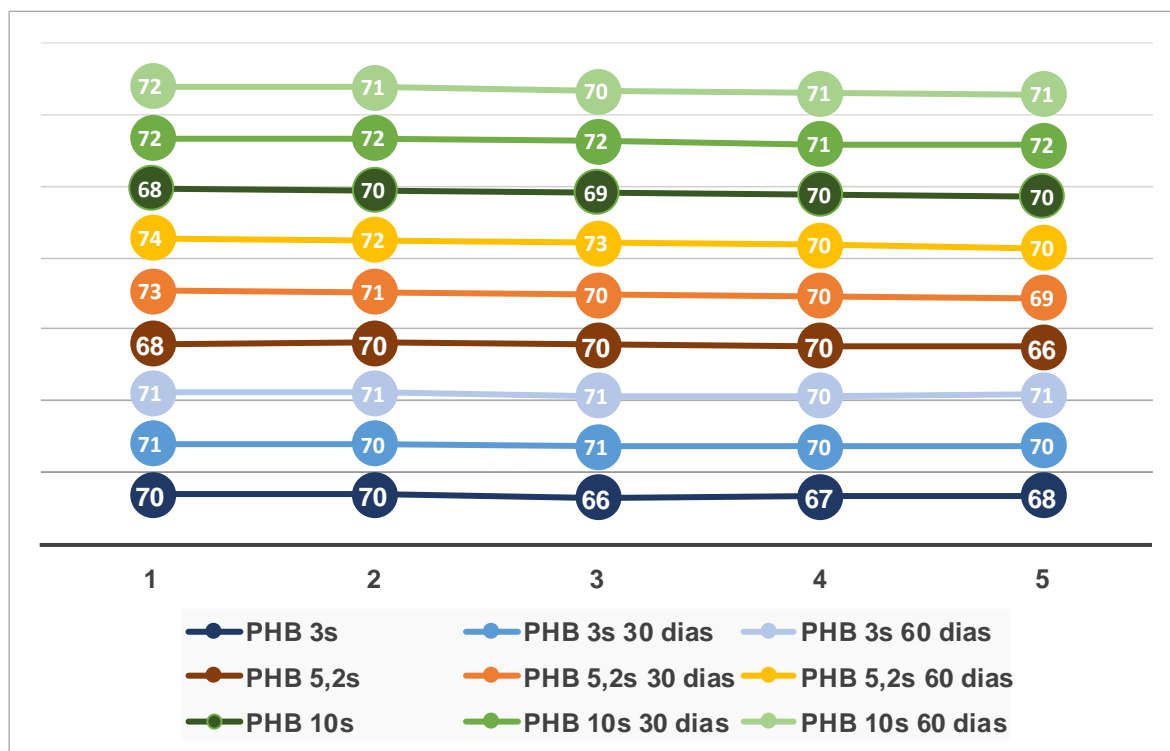
submetido ao procedimento de degradação. Já no segundo estágio, compreendido no período de 30 e 60 dias, onde grande parte da região amorfa foi anteriormente consumida, foi iniciada a cisão hidrolítica das cadeias poliméricas formadoras dos cristalitos previamente organizados, como também das estruturas provenientes da primeira cristalização, reduzindo assim a resistência ao impacto em relação ao estágio anterior.

Caso o processo de degradação continuasse além dos 60 dias, a resistência ao impacto seria continuamente reduzida, pois a quantidade de regiões amorfas seria cada vez mais escassa em uma matriz cristalina sendo submetida a degradação hidrolítica.

#### **4.2.6 Ensaio mecânico de dureza Shore D do PHB após ensaio de degradação *in vitro***

Na Figura 53, são apresentados os resultados do ensaio de dureza nas cinco diferentes regiões dos corpos de prova conforme descrito na Figura 33. Não foi observada nenhuma tendência de aumento ou redução da dureza em função do posicionamento das leituras em relação ao ponto de injeção.

**Figura 53 - Resultados do ensaio de dureza Shore D nas diferentes regiões do corpo de prova do PHB após ensaio de degradação *in vitro***

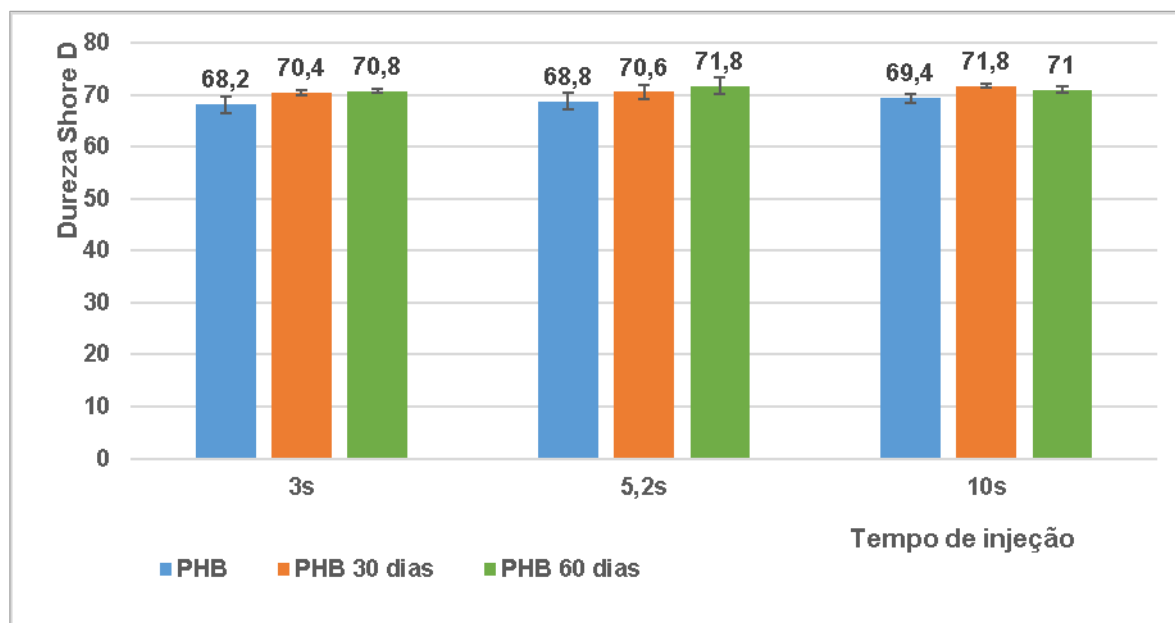


Fonte: O autor (2016)

Conforme já destacado, o ensaio de dureza shore D é realizado por penetração e que ao longo do corpo de prova não existe homogeneidade das fases amorfas e cristalinas, justificando assim, a dispersão dos resultados.

Na Figura 54, são apresentadas as médias dos resultados do ensaio de dureza realizados nos corpos de prova de tração.

**Figura 54 - Resultados do ensaio de dureza Shore D do PHB após ensaio de degradação *in vitro***



Fonte: O autor (2016)

Analisando a média dos resultados, observou-se uma sensível tendência no aumento da dureza em função do aumento do tempo de injeção e do tempo de degradação. Na Tabela 16, são apresentados os resultados dos testes estatísticos T e a análise de variância ANOVA, considerando o tempo de degradação para cada diferente tempo de injeção.

**Tabela 16 - Teste estatístico nos resultados de dureza do PHB após ensaio de degradação *in vitro***

		Teste T (0 dias versus 30 dias)	Teste T (0 dias versus 60 dias)	ANOVA
PHB 3s	p (bi-caudal)	$4,7 \times 10^{-2}$	$3,4 \times 10^{-2}$	$6,3 \times 10^{-3}$
	R <sup>2</sup>			57%
PHB 5,2s	p (bi-caudal)	$1,2 \times 10^{-1}$	$2,9 \times 10^{-2}$	$4,9 \times 10^{-2}$
	R <sup>2</sup>			40%
PHB 10s	p (bi-caudal)	$1,7 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-2}$	$5,6 \times 10^{-4}$
	R <sup>2</sup>			71%

Fonte: O autor (2016)

Observando os resultados dos testes estatísticos, com exceção do tempo de 5,2 segundos na combinação de 0 versus 30 dias, todos os demais resultados apontaram diferenças significativas na dureza em função do tempo de degradação.

Os resultados de  $R^2$ , os quais variaram entre 40% e 71% indicaram a influência que a degradação promoveu nos resultados de dureza.

Analisando, conjuntamente os valores obtidos no ensaio de dureza e os valores de DSC, observou-se uma relação direta com o aumento da dureza com o aumento da cristalinidade do PHB, a qual pode ser confirmada por Manrich (2013) e Canevarolo Junior (2002).

Vale destacar que, segundo Mello, Costa e Thiré (2011), o PHB sofre cristalização secundária após seu processamento e moldagem em função da mobilidade existente na região amorfa em temperaturas acima da  $T_g$ , atingindo estabilidade em torno de 20 dias. A cristalização secundária afeta as propriedades mecânicas do material, influenciando no aumento do módulo de elasticidade e dureza.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meio do estudo, pode-se observar a influência do tempo de injeção nas propriedades mecânicas, morfológicas e térmicas do PHB, bem como, analisar a influência que diferentes tempos de injeção promoveram no processo de degradação *in vitro* do material.

A variação do tempo de injeção propiciou alterações no calor gerado por atrito e no calor perdido por condução. Estas trocas térmicas favoreceram alterações na cinética de cristalização do material, que por sua vez, refletiram no aumento dos diâmetros dos esferulitos e no aumento de 9,4% na cristalinidade do PHB quando o tempo de injeção foi ampliado de 3 para 10 segundos.

Os resultados de termogravimetria evidenciaram um princípio de degradação térmica à medida que o tempo de injeção era ampliado, constatado pelas temperaturas  $T_i$  e  $T_{pico}$  inferiores até 5 e 6°C respectivamente em relação ao PHB virgem.

Com relação às propriedades mecânicas, nos resultados de tensão máxima, o tempo de injeção de 3 segundos resultou em um aumento de 10,7% resistência comparado com o tempo de injeção de 10 segundos. Variações do tempo de injeção refletiram também no módulo de elasticidade, à medida que o tempo de injeção aumentava, o módulo de elasticidade também era ampliado. Nas imagens de FEG, foram observadas fendas e ondulações características de fratura frágil nos diferentes tempos de injeção.

Quanto aos resultados de resistência ao impacto, embora não tenham sido encontradas diferenças significativas do ponto de vista estatístico, a diminuição do tempo de injeção de 3 para 1,2 segundos refletiu em um aumento de 7,8% na resistência média.

Quanto a influência de diferentes tempos de injeção sobre o processo de degradação *in vitro* nas propriedades do PHB, observou-se um acréscimo de 18,9% na cristalinidade do material quando o tempo de injeção foi de 3 segundos após 60 dias de degradação. Já nos tempos de injeção de 5,2 e 10 segundos, o incremento na cristalinidade foi de 9,1 e 6,9% respectivamente e nas análises termogravimétricas, observou-se uma redução das temperaturas  $T_i$  e  $T_{pico}$  à medida que a degradação avançava quando o material foi injetado no tempo de 3 segundos, apresentando claramente perda de massa molecular em decorrência da hidrólise do PHB. Nos

tempos de injeção de 5,2 e 10 segundos, foi constatado um aumento das temperaturas  $T_i$  e  $T_{pico}$  após 30 dias seguida de uma posterior redução após 60 dias em solução tampão fosfato.

Já para os ensaios de tração, quando o material foi injetado com o tempo de 3 segundos, foi observada uma redução na tensão máxima de 6,9 e 12,8% respectivamente para os tempos de degradação 30 e 60 dias, apresentando diferenças significativas do ponto de vista estatístico. Já nos tempos de injeção de 5,2 e 10 segundos, não foram encontradas uniformidades nos resultados e as diferenças nos mesmos não foram significativas. Com relação ao módulo de elasticidade e deformação, em nenhum dos tempos de injeção foram encontradas diferenças significativas nos resultados.

Com relação aos resultados de impacto, em todas as diferentes velocidades de injeção e diferentes tempos de degradação foram encontradas diferenças significativas nos resultados, chamando a atenção que a maior resistência ao impacto foi obtida quando o material foi injetado com o tempo de 1,2 segundos e após 30 dias em solução tampão fosfato, sendo o mesmo 29,9% superior comparado ao material injetado com o tempo de 3 segundos sem ser submetido ao processo de degradação.

Quanto aos resultados de dureza, em todos os três diferentes tempos de injeção foram encontradas diferenças significativas do ponto de vista estatístico, porém, as diferenças foram mais acentuadas quando o material foi injetado no tempo de 10 segundos, onde também, foram encontrados os maiores valores de dureza em função dos resultados mais elevados de cristalinidade.

Sendo assim, observou-se que diferentes tempos de injeção influenciaram nas propriedades mecânicas, morfológicas e térmicas do PHB, sendo possível o ajuste de propriedades do material por meio do processo de injeção. Os resultados também demonstraram que os diferentes tempos de injeção influenciaram no processo de degradação *in vitro* do material, sendo encontradas diferenças mais significativas nos menores tempos de injeção, sendo, 1,2 e 3 segundos respectivamente para os corpos de prova de impacto e tração, onde foram encontrados os maiores valores de  $R^2$ . A única exceção ficou por conta dos resultados de dureza shore D, os quais foram obtidos quando o PHB foi injetado com o tempo de 10 segundos.

Neste contexto, conclui-se que a variação do tempo de injeção proporciona o ajuste das propriedades finais do moldado, conforme as aplicações requeridas do produto, bem como, ampliar o campo de utilização de um polímero proveniente de



fontes renováveis, além de explorar suas características biorreabsorvíveis, por meio do controle das propriedades mecânicas e morfológicas, concomitante com o processo de regeneração da região lesionada, onde a cristalinidade de um suporte temporário produzido em PHB, pode ser ajustada de acordo com a taxa de degradação requerida na região implantada.

## 5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dando continuidade ao trabalho, sugere-se efetuar um estudo abordando o tempo de injeção do PHB, juntamente com a aplicação de um agente nucleante, em um determinado modelo de placa para fixação óssea.

Sugere-se injetar placas em PHB com no mínimo cinco diferentes tempos de injeção, sendo o primeiro muito curto até a último muito elevado, possibilitando que se obtenha uma grande amplitude referente ao tempo de injeção e uma morfologia formada por esferulitos de pequeno tamanho. As placas injetadas deverão ser submetidas ao processo de degradação *in vitro* e *in vivo* nos tempos de 0, 45, 90, 135 e 180 dias, possibilitando que se obtenham curvas de tendência relacionada às principais caracterizações.

## REFERÊNCIAS

ALMEIDA, A. M.; BRANCIFORTI, Márcia C.; BRETAS, Rosario ES. Avaliação da orientação molecular de moldados de polipropileno utilizando figuras de pólo obtidas por difração de raios X. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 1, p. 28, 2007.

ALVES, E.G.L *et al.* Avaliação mecânica da placa de compósito de poli-hidroxiбутирато e hidroxiapatita em modelos ósseos de gato. **Arq. Bras. Med. Vet. Zootec.**, Belo Horizonte, v. 62, n. 6, Dec. 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Specification For Labeling Of Plastics Designed To Be Aerobically Composted In Municipal Or Industrial Facilities: ASTM D6400**. Philadelphia: Astm Standards, 2012. v. 08.03, 2012.

ANTUNES, Maria Cecilia Moraes. **Transesterificação do poli (3-hidróxibutirato) com etilenoglicol via catálise ácida–Influência nas propriedades finais e morfologia**. 2003. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil.

AVEROUS, L., BOQUILLON, N., “Biocomposites Based on Plasticized Starch: Thermal and Mechanical Behaviors”, **Carbohydrate polymers**, v.56, pp. 111-122, 2004.

BAI, Shibing; WANG, Qi. Effect of injection speed on phase morphology, crystallization behavior, and mechanical properties of polyoxymethylene/poly (ethylene oxide) crystalline/crystalline blend in injection processing. **Polymer Engineering & Science**, v. 52, n. 9, p. 1938-1944, 2012.

BATISTA, Emily Correna Carlo Andrea Pacheco *et al.* Compósito para fabricação de implantes reabsorvíveis para osteossíntese: avaliação da biocompatibilidade em coelhos. **Ciência Rural**, v. 39, n. 1, 2009.

BARBANTI, Samuel H.; ZAVAGLIA, Cecília A. C.; DUEK, Eliana A. R. Polímeros biorreabsorvíveis na engenharia de tecidos. **Polímeros**, São Carlos, v. 15, n. 1, Mar. 2005.

BARBETTA, Pedro Alberto. **Estatística aplicada às ciências sociais**. 8. ed. Florianópolis: Editora da UFSC, 2012.

BARKOULA, N. M.; GARKHAIL, S. K.; PEIJS, T. Biodegradable composites based on flax/polyhydroxybutyrate and its copolymer with hydroxyvalerate. **Industrial Crops and Products**, v. 31, n. 1, p. 34-42, 2010.

BARHAM, P. J. *et al.* Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate. **Journal of Materials Science**, v. 19, n. 9, p. 2781-2794, 1984.

BIOCYCLE (São Paulo) (Org.). **Meio Ambiente**. Disponível em: <[www.biocycle.com.br](http://www.biocycle.com.br)>. Acesso em: 15 mai. 2016.

CANEVAROLO JUNIOR, Sebastião Vicente. **Ciência dos Polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2002.

CANEVAROLO JUNIOR, Sebastião Vicente. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004.

CASARIN, Suzan A. *et al.* Blendas PHB/poliésteres biodegradáveis: biodegradação em solo. **Polímeros**, São Carlos, v. 23, n. 1, 2013.

CERMÁK, Roman *et al.* Injection-moulded  $\alpha$ - and  $\beta$ -polypropylenes: I. Structure vs. processing parameters. **European Polymer Journal**, Czech Republic, v. 8, n. 41, p.1838-1845, ago. 2005.

CERMÁK, Roman *et al.* Injection-moulded  $\alpha$ - and  $\beta$ -polypropylenes: II. Structure vs. processing parameters. **European Polymer Journal**, Czech Republic, v. 9, n. 42, p.2185-2191, sep. 2006.

CHEN, Guo-Qiang; WU, Qiong. The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials. **Biomaterials**, v. 26, n. 33, p. 6565-6578, 2005.

COSTA, Carolina Zanon *et al.* Degradação microbiológica e enzimática de polímeros: Uma revisão. **Quim. Nova**, v. 38, n. 2, p. 259-267, 2015.

DE PAOLI, Marco Aurelio. **Degradação e estabilização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2009.

DOMÍNGUEZ-DÍAZ, Maraolina *et al.* Thermo-mechanical properties, microstructure and biocompatibility in poly- $\beta$ -hydroxybutyrates (PHB) produced by OP and OPN strains of *Azotobacter vinelandii*. **European Polymer Journal**, v. 63, p. 101-112, 2015.

DUARTE, Márcia Adriana Tomaz. **Estudo do Processamento e da Degradação Térmica do Poli(3-hidroxiбутирато) e de suas Blendas com Poli( $\epsilon$ -caprolactona).** 2004. 109 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências e Engenharia de Materiais, Departamento de Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2004.

GHAFFAR, Ahmed Mohamed El-hadi Abdel. **DEVELOPMENT OF A BIODEGRADABLE MATERIAL BASED ON POLY (3-HYDROXYBUTYRATE) PHB.** 2002. 115 f. Tese (PhD) - Faculty Of Mathematics and Natural Sciences and Technology, University Of Halle, Halle, Germany, 2002.

HARADA, Júlio. **Moldes para injeção de termoplásticos: projetos e princípios básicos.** São Paulo: Artliber, 2004.

HINÜBER, C. *et al.* Hollow fibers made from a poly(3-hydroxybutyrate)/ poly- $\epsilon$ -caprolactone blend. **Express Polymer Letters**, Dresden, Germany, v. 5, n. 7, p.643-652, jan. 2011

KUNZE, Carmen *et al.* In vitro and in vivo studies on blends of isotactic and atactic poly (3-hydroxybutyrate) for development of a dura substitute material. **Biomaterials**, v. 27, n. 2, p. 192-201, 2006.

LEHRLE, Roy *et al.* Thermolysis and Methanolysis of Poly (. beta.-hydroxybutyrate): Random Scission Assessed by Statistical Analysis of Molecular Weight Distributions. **Macromolecules**, v. 28, n. 13, p. 4408-4414, 1995.

LIN, Chung-Chih. Influence of injection velocity and joint geometry on quality of insert molding. **Polymer Engineering & Science**, v. 52, n. 2, p. 268-276, 2012.

LI, S.; VERT, M.; Biodegradation of aliphatic polyesters, in Degradable Polymers: principles e applications (eds.G. Scott e D. Gilead), Chapman & Hall, London, pp.42-87, 1995.

LIU, Y.; WANG, M. Developing a composite material for bone tissue repair. **Current Applied Physics**, v. 7, n. 5, p. 547-554, 2007.

MACEDO, Jeremias de Souza. **Desenvolvimento de Biocompósitos à Base de Polihidroxiбутирато e Resíduos do Processamento de Fibras de Casca de Coco.** 2010. 138 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e Materiais, Departamento de Coppe, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

MACHADO, Miriam L. C. *et al.* Study of mechanical and thermal properties of the polymer Poly-3-hydroxybutyrate (PHB) and PHB/wood flour composites. **Polímeros**, São Carlos, v. 20, n. 1, 2010.

MANRICH, Silvio. **Processamento de Termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. 2ª ed. São Paulo: Artiber Editora, 2013.

MAIA, Mário *et al.* Reconstrução da estrutura facial por biomateriais: revisão de literatura. **Rev. Bras. Cir. Plást. (Impr.)**, São Paulo, v. 25, n. 3, Sept. 2010

MATHUROSEMONTI, Suchalinee *et al.* The Effect of Injection Speed on Morphology and Mechanical Properties of Polyoxymethylene/Poly (Lactic Acid) Blends. **Energy Procedia**, v. 56, p. 57-64, 2014.

MELLO, de Carolina C.; COSTA, Marysilvia F da; THIRÉ, Rossana MSM. Avaliação do efeito da cristalização secundária em compósitos de polihidroxibutirato e pó de coco silanizado. **11º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Campos do Jordão – SP, 2011

MENDONÇA, Roberta H. *et al.* Adsorção de fibronectina a arcabouços de polihidroxibutirato aplicáveis à engenharia óssea. **Polímeros**, São Carlos, v. 19, n. 2, June 2009.

MINATA, Mauricio K. *et al.* Estudo da biocompatibilidade da blenda de poli (L-ácido láctico) /policaprolactona-triol. **Polímeros**, São Carlos, v. 23, n. 2, 2013.

Ministério do Meio Ambiente. **Plano Nacional de Resíduos Sólidos**: Versão pós Audiências e Consulta Pública para Conselhos Nacionais. 2012. Disponível em: <[http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/E99F974D/Doc\\_PNRS\\_consultasp\\_ublicas1.pdf](http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/E99F974D/Doc_PNRS_consultasp_ublicas1.pdf)>. Acesso em: 01 jun. 2016.

MONTGOMERY, Douglas C.; RUNGER. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. 4ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

MOON, S.-I. *et al.* Melt/solid polycondensation of L-lactic acid: an alternative route to poly (L-lactic acid) with high molecular weight. **Polymer**, v. 42, n. 11, p. 5059-5062, 2001.

MOTTA, A. C.; DUEK, E. A. R. Síntese, caracterização e degradação" in vitro" do poli (L-ácido láctico-co-ácido glicólico). **Revista Matéria**, v. 11, n. 3, p. 340-350, 2006.

NAVARRO, Rômulo Feitosa. **Fundamentos de Reologia de Polímeros**. Caxias do Sul: Educs, 1997. 265 p

OLIVEIRA, Luciana Soares de Andrade Freitas *et al.* Biomateriais com aplicação na regeneração óssea—método de análise e perspectivas futuras. **Revista de ciências médicas e biológicas**, v. 9, n. 1, p. 37-44, 2010.

OLSSON, Débora Cristina *et al.* Comportamento biológico de matriz scaffold acrescida de células progenitoras na reparação óssea. **Cienc. Rural**, Santa Maria, v. 38, n. 8, Nov. 2008.

ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H. S. **Biomateriais: fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006.

PASSADOR, Fábio R.; PESSAN, Luiz A.; RODOLFO, Antônio. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 3, p. 174, 2006.

**PERFIL2014: Indústria brasileira de transformação de material plástico**. São Paulo: Adiplast, 2014. Anual.

QUENTAL, Antônio Carlos *et al.* Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 33, n. 2, 2010.

REIS, Emily C. C. *et al.* Desenvolvimento e caracterização de membranas rígidas, osteocondutoras e reabsorvíveis de polihidroxibutirato e hidroxiapatita para regeneração periodontal. **Polímeros**, São Carlos, v. 22, n. 1, 2012.

ROA, Juan P. B. *et al.* Síntese e caracterização do copolímero poli(3-hidroxibutirato-co- $\epsilon$ -caprolactona) a partir de poli (3-hidroxibutirato) e poli( $\epsilon$ -caprolactona). **Polímeros**, São Carlos, v. 20, n. 3, Sept. 2010.

ROSA, Derval dos Santos; PANTANO FILHO, Rubens. **Biodegradação: um ensaio com polímeros**. Bragança Paulista, Sp: Moara, 2003. 112 p.

ROSA, D. dos S.; PENTEADO, DENISE FRANCO; CALIL, MARIA REGINA. Propriedades Térmicas e Biodegradabilidade de PCL e PHB em um Pool de Fungos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 75-80, 2000.

SANTOS JR, Arnaldo R.; WADA, Maria Lucia F.. Polímeros biorreabsorvíveis como substrato para cultura de células e engenharia tecidual. **Polímeros**, São Carlos, v. 17, n. 4, Dec. 2007.

SCHROPFER, Suellen Brasil *et al.* Biodegradation evaluation of bacterial cellulose, vegetable cellulose and poly (3-hydroxybutyrate) in soil. **Polímeros**, São Carlos, v. 25, n. 2, p. 154-160, Apr. 2015

SHAH, Aamer Ali *et al.* Biological degradation of plastics: a comprehensive review. **Biotechnology advances**, v. 26, n. 3, p. 246-265, 2008.

SILVA, Luiziana Ferreira da *et al.* Produção biotecnológica de poli-hidroxicanoatos para a geração de polímeros biodegradáveis no Brasil. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1732-1743, 2007.

SURIYAMONGKOL, Pornpa *et al.* Biotechnological approaches for the production of polyhydroxyalkanoates in microorganisms and plants—a review. **Biotechnology advances**, v. 25, n. 2, p. 148-175, 2007.

TADA, Eduardo dos Santos. (2009). **Blendas com poli(3-hidroxi-butirato) (PHB) e copolímeros aleatórios: comportamento de fases e cinética de cristalização**. 2009. 247 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências, Físico-química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

TADMOR, Zehev; GOGOS, Costas G.. **Principles of Polymer Processing**. 2. ed. Usa: John Wiley & Sons, 2006.

VANIN, Mirela *et al.* Estudo da Degradação "In Vitro" de Blendas de Poli (beta-Hidroxi-butirato) (PHB)/Poli (L-Acido Lático)(PLLA) na Forma de Filmes. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, p. 187-193, 2004.

WELLEN, Renate Maria Ramos *et al.* Melting and crystallization of poly (3-hydroxybutyrate): effect of heating/cooling rates on phase transformation. **Polímeros**, v. 25, n. 3, p. 296-304, 2015.

VERT, M. *et al.* Bioresorbability and biocompatibility of aliphatic polyesters. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 3, n. 6, p. 432-446, 1992.

VERT, Michel. Polymeric biomaterials: Strategies of the past vs. strategies of the future. **Progress in polymer science**, v. 32, n. 8, p. 755-761, 2007.

VILLANOVA, Janaina C. O.; OREFICE, Rodrigo L.; CUNHA, Armando S. Aplicações farmacêuticas de polímeros. **Polímeros**, São Carlos, v. 20, n. 1, 2010.

VILLOUTREIX, G. *et al.* Estudo das propriedades reológicas, morfológicas e mecânicas de blendas injetadas de polipropileno com poliamidas reforçadas com fibras de vidro. **Polímeros**, São Carlos, v. 8, n. 4, dez. 1998.

VROMAN, Isabelle; TIGHZERT, Lan. Biodegradable polymers. **Materials**, v. 2, n. 2, p. 307-344, 2009.

WILLIAMS, David F. On the mechanisms of biocompatibility. **Biomaterials**, v. 29, n. 20, p. 2941-2953, 2008.

WILLIAMS, David F. On the nature of biomaterials. **Biomaterials**, v. 30, n. 30, p. 5897-5909, 2009.

WILLIAMS, David F. There is no such thing as a biocompatible material. **Biomaterials**, 2014.