

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**"ESTUDO DE BLENDS POTENCIALMENTE BIODEGRADÁVEIS DE POLI(3 -
HIDROXIBUTIRATO) (PHB) E POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD)."**

Autor: Eng^a Cristiane Evelise Ribeiro da Silva

Orientadora: Prof. Dr.^a. Lúcia Helena Innocentini Mei

Co-Orientador: José Augusto Marcondes Agnelli

**Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química
como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química.**

Campinas – São Paulo,

Maiο 2001

UNIDADE	BE
Nº CHAM.	UNICAMP
	5000
TOMSO (C)	48852
PROC.	16-837102
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	08/05/02
Nº CPD	

CM00167204-3

18 ID 239262

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Si38e

Silva, Cristiane Evelise Ribeiro da.
Estudo de blendas potencialmente biodegradáveis de Poli(3-Hidroxitirato) (PHB) e Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) / Cristiane Evelise Ribeiro da Silva. – Campinas, SP: [s.n.], 2001.

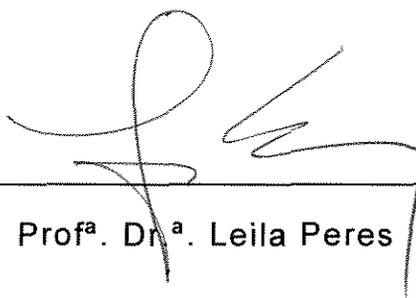
Orientadores: Lúcia Helena Innocentini Mei ; José Augusto Marcondes Agnelli.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Biodegradação. 2. Mistura (Química). 3. Biopolímeros. 4. Poliolefinas. I. Mei, Lúcia Helena Innocentini. II. Agnelli, José Augusto Marcondes. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

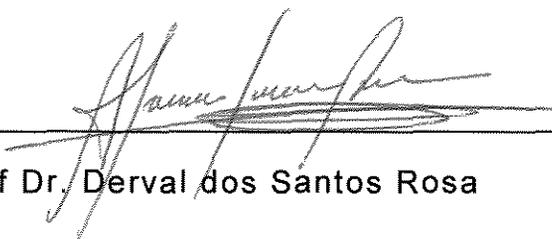
Dissertação de Mestrado defendida por Cristiane Evelise Ribeiro da Silva e aprovada dia 31 de maio de 2001 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr.^a Lucia Helena Innocentini Mei



Prof.^a. Dr.^a. Leila Peres



Prof Dr. Derval dos Santos Rosa

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.



Prof. Dr^a. Lucia Helena Innocentini Mei

*Dedico este trabalho a
meu pai Braz e minha mãe Maria
por estar ao meu lado sempre,
apoando, compreendendo e ajudando.*

Mais uma Vitória nossa!

Meu muito obrigada!!

AGRADECIMENTOS

À Deus.

À professora Dr.^a. Lúcia Mei pela orientação, dedicação e acima de tudo pela amizade.

Ao professor Dr. Agnelli, pela co-orientação durante o trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro a esta pesquisa.

À Union Carbide do Brasil, na pessoa de José Wilson, pelo fornecimento da resina de PEBD e execução de corpos de prova para conclusão deste trabalho. Sem sua ajuda e de sua equipe, José Augusto e Vanessa este trabalho não seria possível.

À Empresa Resin Pó, por gentilmente pulverizar o PEBD usado nesta tese.

À Cognis do Brasil na pessoa do Vanderson, pelo doação do aditivo utilizado neste trabalho.

À USF- Universidade São Francisco, na pessoa do Prof. Dr. Derval, pelas análises de biodegradação.

Aos alunos de Iniciação Científica Fabiana e Paulo, pela ajuda durante este trabalho.

Ao Dema - Dpto. de Materiais da UFSCar - pelo espaço cedido, na pessoa do Prof. Dr. Agnelli.

Ao Instituto de Química- Unicamp, na pessoa do Prof. Dr. Marco Aurélio de Paoli, por conceder o espaço de seu laboratório para processarmos nosso material.

Às estagiárias do Bloco G - Instituto de Química, Katlen e Aline, pela ajuda e dedicação durante este período.

Aos meus irmãos Camila e Carlos e a toda minha família por estarem sempre ao meu lado me apoiando.

À Ana Paula (Xuxa), Daniela, Fabíola, Ana Carolina, Giovana, Fania e Wesley, foi muito bom ter passado mais dois anos com vocês, uma oportunidade que muitas pessoas gostariam de ter e nós tivemos.

À Elisanda por estar sempre por perto, uma amiga de todas as horas.

Aos meus amigos Rodrigo e Gustavo, por me ajudarem sempre que precisei, pelos conhecimentos adquiridos, companheirismo e acima de tudo pela amizade.

Ao Rodolfo pela ajuda prestada e pela amizade.

À Tereza e Disney por serem prestativos em todos os momentos.

À Iliana e Noeli, pelas "ajudas" e pela amizade;

Aos alunos do DTP, Elvio, Alex, Marquinho, Furquim, Stela, Harold, Fábio, Clara, Andrea, Angela, Zaida, Alexandre, que neste tempo foram meus companheiros.

À todas as pessoas que estiveram envolvidas diretamente ou indiretamente, colaborando para a concretização deste trabalho.

À todos meu muito obrigado.

*"As grandes obras, são executadas, não pela força,
mas pela perseverança."*

Samuel Johnson

Índice

Resumo	1
Abstract	1
Nomenclatura	1
Capítulo 1	10
1- INTRODUÇÃO	10
1.1 Objetivos	10
Capítulo 2	19
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 Blendas Poliméricas	19
2.1.1. Blendas preparadas por misturas mecânicas.	20
2.2. Miscibilidade e Compatibilidade em blendas poliméricas.	20
2.2.1 - Determinação da miscibilidade em blendas.	21
2.3- Blendas em estudo.	23
2.3.1-Polietileno de Baixa Densidade.	23
2.3.2 - Polí (3-hidroxibutirato) - PHB.	26
2.3.3-Blendas de PHB e outros polímeros.	29
2.3.4- Biodegradabilidade do PHB, seus copolímeros e blendas e do PEBD.	32
2.3.5. Possíveis Aplicações para PHB e suas Blendas.	38
Capítulo 3	40
3 - PARTE EXPERIMENTAL	40
3.1- Materiais	40
3.2-Preparação das Blendas Poliméricas PEBD/PHB.	41
3.3- Preparação de Placas para Confecção de Corpos de Prova para Ensaio Mecânico e Teste de Biodegradação.	43
3.4- Caracterização Térmica, Mecânica e Morfológica dos Polímeros Puros e das Blendas Poliméricas PEBD/PHB.	44
3.4.1- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .	44
3.4.2- Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).	45
3.4.3- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).	46
3.4.4-Ensaio Mecânicos de Tração.	47
3.4.5-Teste de Biodegradação	48
Capítulo 4	49
4.- RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
4.1- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).	49

4.3- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).	61
4.4- Ensaio Mecânico de Tração.	74
4.5- Teste de Biodegradação	81
Capítulo 5	88
5 - CONCLUSÕES	88
Capítulo 6	90
6.- SUGESTÕES	90
Capítulo 7	92
7.- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

Resumo

A grande quantidade de plásticos sintéticos que é anualmente descartada no meio ambiente tem sensibilizado as autoridades do mundo todo. Na busca de alternativas para minimizar o problema, várias soluções estão sendo propostas. Uma delas é a busca de materiais potencialmente biodegradáveis no solo. O presente trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de blendas compatíveis de poli(3-hidróxibutirato) ou PHB, um polímero biodegradável, com polietileno de baixa densidade (PEBD), com boas propriedades mecânicas para obtenção de filmes potencialmente biodegradáveis. As blendas de PHB/PEBD foram preparadas em composições de 10/90, 20/80, 30/70 respectivamente, em formulações puras e também aditivadas. Estas foram processadas em extrusora monorosca. Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC); Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) e Microscopia Eletrônica de Varredura, foram usados para determinar as temperaturas de transição vítrea (T_g), variação de entalpia de fusão (ΔH_m), grau de cristalinidade, morfologia de fratura e composição das blendas de PHB/PEBD. Foram enterrados em solo corpos de prova circulares, para o acompanhamento da biodegradação, cujo efeito foi avaliado através da perda de massa das amostras. As blendas de PHB e PEBD preparadas mostraram-se termodinamicamente imiscíveis apresentando elementos morfológicos próprios com interfaces visíveis entre a fase dispersa (PHB) e a matriz PEBD. Quanto à cristalinidade, para os dois componentes da blenda foi observada uma notável queda. Após 100 dias de biodegradação quase não foi possível observar perda de massa do material, que apresenta, entretanto, mudanças no aspecto dos corpos de prova, como aumento da rugosidade da superfície e embranquecimento.

Palavras Chaves: Blendas, PHB, PEBD, Biodegradação.

Abstract

The great amount of synthetic plastics that is discarded annually in the environment it has been sensitizing the authorities of the whole world. In the search of alternatives to minimize the problem, several solutions are being proposed. One of them is potentially the search of materials biodegradable in the soil. The present work has for objective the development of compatible blends of poly (3-hydroxybutyrate) or PHB, a polymer one biodegradable, with polyethylene of low density (LDPE), in the solid state, with good mechanical properties for obtaining of films potentially biodegradable. The blends of PHB/LDPE were prepared in compositions of 10/90, 20/80, 30/70 respectively, in pure formulations and also additives. These were processed in extruders single screen. Differential Scanning Calorimetry (DSC); Analysis Dynamic-Mechanical (DMA), Scanning Electron Microscopy (SEM), they are being used to determine the temperatures of glass transition (T_g), melting heat (ΔH_m), crystallinity degree, and composition of the blends of PHB/LDPE. They were buried in soil bodies of test circulate, for the accompaniment of the biodegradation, whose effect was evaluated through the loss weight of polymers. The blends of PHB and LDPE are thermodynamically incompatible and form the proper morphological elements with good visible interfaces between the disperse phase (PHB) and continuous matrix LDPE. As the crystallinity, for the two elements of the blend a notable fall was observed. After 100 days of biodegradation it was hardly possible to observe loss of mass of the material, but it presents a changes in the aspect of the test bodies, as roughly of the surface

Key words: Blends, PHB, LDPE and Biodegradation.

Nomenclatura

T_g - Temperatura de Transição Vítrea ($^{\circ}\text{C}$)

T_m - Temperatura de Fusão ($^{\circ}\text{C}$)

T_c - Temperatura de Cristalização ($^{\circ}\text{C}$)

ΔH_m - Variação de Entalpia de Fusão (J/g)

ΔH_c - Calor de Cristalização (J/g)

X_c - Grau de Cristalinidade (%)

σ_r - Tensão na Ruptura (MPa)

σ_{mas} - Tensão na Força Máxima (MPa)

ε_r - Deformação Específica na Ruptura (%)

ε_{max} - Deformação Específica na Força Máxima (%)

DSC - Calorimetria Diferencial Exploratória

DMA - Análises Dinâmico-Mecânico

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

$\tan \delta$ - Fator de Dissipação, "damping"

α - Temperatura de Transição Mecânica em Baixa Temperatura

β - Temperatura de Transição Mecânica em Alta Temperatura, $\sim 0,75 T_g$

γ - Temperatura de Transição Mecânica em Baixa Temperatura, abaixo de Tg

Mw - Massa molar ponderal média

Mn - Massa molar

PVAc - Poli (acetato de vinila)

PECH - Poli epicloridrina

PVDF - Poli (fluoreto de vinilideno)

P(R,S-HB-b-EG) - Poli((R,S) 3 - hidroxibutirato -co- etileno glicol)

PMMA - Poli metacrilato de metila

PBA - Poli (adipato de butileno)

EPR - Poli etileno propileno

EPR -g- AS - Poli (etileno propileno - g - anidrido succínio)

EPR-DBM - Poli (etileno propileno - g -dibutil maleato)

PCHMA - Poli (ciclo hexil metacrilato)

P(HB-co-HV) - Poli (3 - hidrovibutirato - co.- hidroxivalerato)

PVC - Poli (cloreto de vinila)

ABS - Acrilonitrila - butadieno- estireno

SAN - Estireno acrilonitrila

PS - Poliestireno

PTMG - Metiletilenoglicol

PP – Polipropileno

PEBD. – Polietileno de baixa densidade

PEAD – Polietileno de alta densidade

PEBDL. – Polietileno de baixa densidade linear

MSA – Mono rosca sem aditivos

MAD – Mono rosca com aditivos

Capítulo 1

1- INTRODUÇÃO

A produção mundial de plásticos é maior que 78 milhões de toneladas por ano, sendo praticamente a metade desta descartada rapidamente para, em seguida, permanecer em depósitos de lixo e aterros por décadas [1]. Isto se deve ao fato de que os polímeros sintéticos, além de apresentarem boas propriedades como estabilidade estrutural, resistência química e baixa massa específica, também apresentam boa resistência à deterioração biológica [1].

O polietileno, das famílias das poliolefinas, representa 64% dos plásticos sintéticos produzidos, sendo que quantidades aproximadamente iguais de polietileno de alta e de baixa densidade são lançadas no mercado anualmente. Eles são principalmente utilizados na fabricação de embalagens, as quais são descartadas em curto período de tempo (sacolas plásticas, garrafas, utensílios domésticos e hospitalares, dentre outros)[1].

Uma das alternativas para se resolver o problema do acúmulo de lixo plástico no ambiente é através da produção de polímeros ambientalmente degradáveis. Tais materiais podem sofrer uma biodegradação, ou seja, um processo biológico onde microorganismos degradam compostos orgânicos para obter alimento e energia para seu crescimento. Mais especificamente, este termo tem sido aplicado para alguns polímeros que são facilmente degradados por via aeróbica /anaeróbica em água, CO₂ / metano e biomassa microbiológica pela união de solo comum e microorganismos[2].

Os plásticos biodegradáveis podem ser divididos em duas categorias, baseadas no tipo de polimerização, ou seja: sintética ou biológica. A primeira consiste de polímeros sintéticos com grupos susceptíveis ao ataque enzimático. Os polímeros sintéticos mais facilmente biodegradáveis são os poliésteres alifáticos, como poli (ácido glicólico) - (PGA),

poli (ácido láctico) - (PLA) e policaprolactona (PCL). Outros polímeros também conhecidos como degradáveis são o poli (álcool vinílico) - (PVA) e o poli (óxido de etileno) - (PEO) [2].

A segunda classe de plásticos biodegradáveis são os polímeros naturais, obtidos de fontes vegetais ou bacterianas, sendo uma das mais importantes famílias, a dos poli (hidróxilcanoatos) - (PHA)s . Desta família se destacam o poli(3- hidroxibutirato) ou PHB e os copolímeros de PHAs tal como o 3-hidroxibutirato-co-3- hidroxivalerato - P(HB-HV), o qual tem sido comercializado sobre o nome de Biopol [3].

Produzido através de bactérias, o PHB é muito atrativo como um poliéster termoplástico biodegradável, pois pode ser biodegradado em água e dióxido de carbono, sob condições ambientais, por uma variedade de bactérias presentes no solo. Seu potencial de aplicações como plástico ambientalmente degradável, tem sido amplamente explorado [4]

O PHB é um polímero de alta cristalinidade (mais que 60%), com temperatura de fusão (T_m) na faixa de 175-180°C e temperatura de transição vítrea (T_g) na faixa de 4 - 7°C, assemelhando-se ao polipropileno e polietileno quanto às propriedades termo-mecânicas. Por outro lado, ele apresenta propriedades indesejáveis como um comportamento frágil e janela de processamento pequena, ou seja, a temperatura de degradação do polímero é bem próxima da sua temperatura de fusão (T_m) [5], impossibilitando seu uso em aplicações de Engenharia. Além disso, os homopolímeros e copolímeros de PHB são muito mais caros que os polímeros de "commodities".

Uma das alternativas para se melhorarem suas propriedades mecânicas, além de outras, é a obtenção de blendas de PHB com outros polímeros sintéticos visando diminuir seu grau de cristalinidade, melhorando a T_m e a rigidez, e também obtem-se adequada adesão interfacial entre a matriz e o outro polímero, melhorando sua resistência ao impacto, bem como diminuindo o custo [2].

Entretanto, muito dos polímeros sintéticos são imiscíveis com PHB no nível molecular, freqüentemente acarretando baixos desempenhos destas blendas [6].

1.1 Objetivos

Atentos ao grande acúmulo de lixo plástico na natureza e o prejuízo gerado ao meio ambiente, estamos todos cientes da importância do desenvolvimento de novos materiais que possam diminuir este problema.

Como o Brasil é o único país na América Latina a produzir o PHB, e um dos problemas com relação ao desenvolvimento de produtos poliméricos biodegradáveis, é o custo elevado se comparado aos polímeros de "commodities", o presente trabalho tem como objetivos:

1. Desenvolver formulações de blendas de PHB/PEBD sem e com aditivos e estudar sua miscibilidade e compatibilidade e a influência dos aditivos no sistema em estudo através de caracterizações, térmicas, mecânicas e morfológicas.
2. Selecionar a melhor formulação em termos de propriedades mecânicas.
3. Verificar a biodegradabilidade das formulações obtidas, seguindo as normas vigentes.

Capítulo 2

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Blendas Poliméricas

Passado o período de grande avanço na descoberta de novos monômeros, pouco resta hoje para se fazer neste sentido. Desta forma, a blendagem de polímeros é uma rota economicamente viável para melhorar as propriedades dos materiais poliméricos já existentes [7]. As blendas poliméricas são materiais obtidos à partir da mistura física de dois ou mais polímeros, sem que haja qualquer reação química intencional entre eles[8,9].

Os componentes da blenda são selecionados de tal maneira, que a principal vantagem do primeiro polímero compense as deficiências do segundo, e vice-versa. O intuito de se desenvolver uma blenda é a de melhorar as propriedades dos polímeros componentes, como é o caso da adição de um polímero tenaz como polibutadieno a um outro rígido (alto módulo de Young) como poliestireno, para se obter uma blenda compatível (poliestireno de alto impacto (HIPS)) com um bom módulo e também tenaz [10].

Embora na teoria isto seja perfeito, na prática nem sempre é possível obter blendas com as características desejadas, pois os polímeros são constituídos de moléculas de alta massa molar, o que lhe atribui características especiais, como alta viscosidade e pouca miscibilidade. Estas propriedades dificultam a obtenção de blendas, visto que ocorrerá a separação de fases, se as interações secundárias entre os diferentes polímeros não forem suficientemente fortes [11].

As blendas poliméricas, quanto ao método de obtenção, podem ser divididas em três classes: blendas obtidas por solução (casting), por mistura mecânica e por mistura reativa (reticulados poliméricos interpenetrantes).

Cada método tem suas vantagens e desvantagens e nesta introdução será dada ênfase ao método por mistura mecânica, por ser este o utilizado para o preparo das blendas estudadas neste trabalho.

2.1.1. Blendas preparadas por misturas mecânicas [10].

A blendagem mecânica é o método industrial predominante para produzir blendas poliméricas, por razões econômicas. As blendas são obtidas pela mistura no estado fundido (alta temperatura) ou por amolecimento (alto cisalhamento), de dois ou mais polímeros, usando-se equipamentos convencionais de processamento contínuo: que são as extrusoras do tipo mono e dupla - rosca e injetoras; batelada: através de calandras ou misturadores. Os requisitos para um processo de mistura ideal são: uniformidade da mistura; controle flexível de temperatura; pressão e tempo de residência uniformes; capacidade para homogeneização de líquidos com propriedades reológicas diferentes (viscosidade); homogeneização eficiente antes do ponto de degradação e flexibilidade para mudanças dos parâmetros de mistura, de maneira controlável. Primeiramente se faz necessário acertar as condições de processamento.

2.2. -Miscibilidade e Compatibilidade em blendas poliméricas.

Antes de qualquer consideração, é conveniente definir miscibilidade e compatibilidade. Miscibilidade relaciona-se com a capacidade para dois ou mais componentes se misturarem em nível molecular, resultando numa mistura homogênea. O termo compatibilidade, por sua vez, está relacionado com as propriedades desejadas em uma determinada mistura. Se estas propriedades são alcançadas, as blendas são ditas compatíveis, caso contrário, tem-se a incompatibilidade [10]. Comercialmente os interesses estão voltados para as blendas e compatíveis.

Uma forma simples de verificação da miscibilidade pode ser feita por inspeção visual do filme, sugerindo que um material transparente irá ser formado se a blenda for miscível; ou translúcido, se houver separação de fases. Este critério, entretanto, falha quando os índices de refração dos polímeros que formam a blenda são muito próximos, porém um critério razoavelmente seguro quando estes forem bastante diferentes. No entanto, mesmo quando estes índices forem bem diferentes, o critério poderá falhar devido à não detecção dos microdomínios menores que o comprimento de onda da luz incidente [12]. Além disso, em misturas de polímeros miscíveis é comum detectar-se uma única temperatura de transição vítrea (T_g), intermediária às T_g s dos dois componentes poliméricos [12].

2.2.1 - Determinação da miscibilidade em blendas.

Os métodos usados para estudar miscibilidade de blendas podem ser divididos em três grupos: métodos relativos ao equilíbrio de fases, através de medidas de χ_{12} (coeficiente de interação termodinâmica entre as espécies 1 e 2) e testes indiretos [10].

2.2.1.1 - Métodos de Equilíbrio de Fases [10].

Para blendas poliméricas envolvendo polímeros de alta massa molar, de importância comercial, a variação de entropia de mistura combinatória é muito pequena e a contribuição do volume livre ajuda a aumentar a energia livre de mistura. Como um resultado, a miscibilidade depende de interações específicas ou de repulsões intermoleculares que estão relacionadas com a variação da entalpia de mistura.

Os métodos de equilíbrio de fases incluem: medidas de turbidez, espalhamento de luz, difração de raios-X de baixo ângulo (SAXS) e difração de nêutrons de baixo ângulo (SANS), técnicas de fluorescência e de ultra-som.

2.2.1.2 - Medidas dos Parâmetros de Interação Polímero / Polímero, χ_{ij} [10].

As medidas de χ_{ij} podem ser divididas em dois grupos: aqueles que não requerem um meio de teste adicional, isto é, onde $\chi_{ij} = \chi_{12}$ é medido diretamente nas blendas e aquelas onde um meio de teste (comumente um líquido de baixa massa molar) é necessário para calcular indiretamente o coeficiente $\chi_{ij} = \chi_{23}$.

As primeiras medidas incluem as técnicas de SANS, SAXS, depressão de ponto de fusão e outras. As medidas indiretas de $\chi_{ij} = \chi_{12}$, envolvendo sistemas ternários contendo solvente, podem ser feitas através de técnicas de: pressão osmótica; sorção de vapor; ciclo de Hess e cromatografia gasosa inversa.[10]

2.2.1.3 - Métodos Indiretos [10].

Os métodos indiretos são aqueles que não fornecem a composição binodal/espínodal nem o valor numérico do parâmetro de interação. Eles incluem: Temperatura de transição vítrea, Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e técnicas de microscopia.

A temperatura de transição vítrea, T_g , de um polímero é a temperatura na qual as cadeias possuem energia suficiente para apresentar movimentos vibracionais e rotacionais.

O número e a posição das T_g s fornecem informações sobre a natureza de uma blenda polimérica. Por exemplo, uma blenda miscível homogênea deve apresentar somente uma T_g , enquanto uma blenda de duas fases deve apresentar duas transições vítreas, uma para cada fase. A cristalização de um dos polímeros durante a medida de T_g pode interferir com a análise. Quando os componentes puros da blenda polimérica possuem T_g s relativamente próximas, pode ocorrer a superposição fazendo com que uma análise térmica da blenda apresente uma única T_g , mesmo que os componentes sejam completamente imiscíveis [8].

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Para blendas imiscíveis bifásicas esperam-se duas Tgs praticamente iguais às dos polímeros individuais, enquanto que para uma parcialmente miscível, esperam-se que as Tg fiquem entre as dos polímeros individuais, sendo que o componente com Tg menor tem este valor aumentado por causa da mistura molecular parcial [9].

Existem várias técnicas para determinar a temperatura de transição vítrea, sendo as de maior destaque a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), e a Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA ou DMA).

Os métodos espectroscópicos usados nos estudos das interações das blendas poliméricas incluem: RMN, FTIR e Espectroscopia Dielétrica (DS).

Os métodos microscópicos podem ser divididos em três categorias: microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

As técnicas de DSC, DMA e MEV serão mais profundamente discutidas posteriormente.

2.3- Blendas em estudo.

As blendas estudadas neste trabalho foram as blendas de poli (3 - hidroxibutirato) o PHB com polietileno de baixa densidade (PEBD) no estado sólido. As características de cada componente das blendas preparadas, outras blendas com PHB já estudadas e a biodegradação destes polímeros, são discutidas a seguir:

2.3.1-Polietileno de Baixa Densidade.

O Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) (Figura 1) é um polímero termoplástico da família das poliolefinas, produzido através da polimerização do etileno.[13]

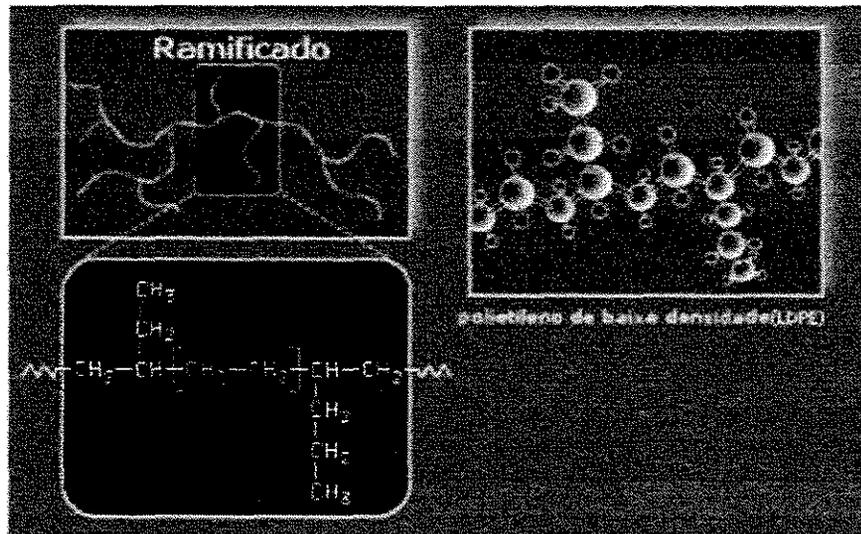
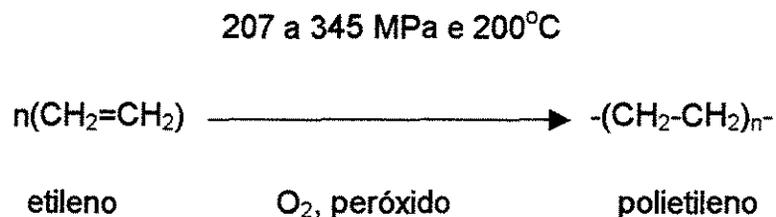


Figura 1: Estrutura química do Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)

As propriedades físicas dos polietilenos são dependentes de quatro variáveis: massa molar média, distribuição de massa molar, grau de ramificações das cadeias e o comprimento das cadeias laterais.

Convencionalmente, polietileno de baixa densidade (PEBD) é preparado por polimerização do etileno sob alta pressão e temperatura, como mostra a reação abaixo, e apresenta um grau de ramificação grande, sendo poucas ramificações de cadeias longas e muitas de cadeias curtas [13].



O polietileno cristaliza-se de 40% a 80%, dependendo do processo de polimerização e das variações de temperatura sofridas. Assim, o PEBD apresenta um grau de cristalinidade

40% a 55%, com massa específica variando de 0,915 a 0,930 g/cm³ e o PEAD varia o grau de cristalinidade de 60% a 80% e massa específica de 0,940 e 0,965 g/cm³.

Dessa forma, a massa específica é fator importante a ser analisado para se caracterizar o polímero, pois o seu aumento causa elevação na temperatura de fusão, na resistência à tração; no módulo de elasticidade; na estabilidade aos solventes. Em contrapartida, este aumento de massa específica provoca uma queda na resistência ao impacto e na permeabilidade aos gases e vapores.

O efeito da massa molar média é evidenciado claramente nas propriedades do fundido e nas propriedades que implicam grandes deformações do sólido. Ao ser aumentada a massa molar, aumentam: a resistência ao rasgamento e ao impacto; a tenacidade a baixas temperaturas; a temperatura de amolecimento; e a degradação ambiental; Por outro lado, a fluidez, a ductilidade do fundido e o coeficiente de fricção diminuem.

O efeito do comprimento das ramificações das cadeias longas sobre as propriedades dos polietilenos é avaliado a partir da largura da distribuição da massa molar, M_w / M_n (ou índice de polidispersividade), onde M_w é a massa molar ponderal média e M_n é a massa molar numérica. Mantendo constantes os demais parâmetros estruturais, a diminuição da razão M_w / M_n ocasiona dificuldades no processamento, porém implica num aumento da resistência à tração; da tenacidade; da resistência ao impacto e da temperatura de amolecimento, entre outras.

As propriedades físicas do PEBD são intermediárias comparadas às do poliestireno cristal e às dos compostos de PVC flexível.

O PEBD possui boa tenacidade e flexibilidade num amplo intervalo de temperatura. Entretanto, sua massa específica diminui rapidamente acima da temperatura ambiente, ocasionando grandes mudanças dimensionais, dificultando alguns processos de fabricação ou conformação.

Suas propriedades elétricas do PEBD são excepcionalmente boas, próximas às do politetrafluoretileno, quando utilizadas à elevadas frequências [13].

2.3.2 - Poli (3-hidroxi-butirato) - PHB.

A idéia de promover a biodegradabilidade de polímeros sintéticos pela adição de biopolímeros em suas formulações, nasceu por volta de 1970 e vem sendo experimentalmente testada por grupos de pesquisas acadêmicas e industriais, visto o vasto potencial de aplicação destes em diversas áreas, colaborando ao mesmo tempo para o controle do lixo plástico no ambiente [6].

Os polihidroxicanoatos (PHAs) representam uma família de poliésteres que são produzidos através de fontes renováveis, por bactérias, algas, fungos e plantas. Dentro desta classe de polímeros biodegradáveis, se destaca o poli (3- hidroxi-butirato), o PHB, que é inteiramente sintetizado por algumas bactérias, a partir de um ácido orgânico simples, o ácido β -hidroxi-butírico. Sua fórmula estrutural é mostrada na Figura 2 abaixo:

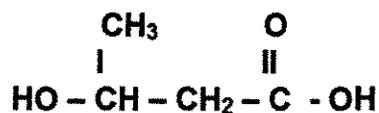


Figura 2 – Fórmula estrutural do ácido 3-hidróxi-butírico

O ácido β -hidroxi-butírico contém tanto um grupo alcoólico (-OH) como um grupo ácido carboxílico (-COOH). O polímero consiste de uma cadeia de unidades do ácido associadas por meio de ligações éster entre o grupo alcoólico de uma unidade e o grupo carboxila de outra unidade. A formação química de cada ligação resulta na eliminação de água, caracterizando uma reação de condensação, como mostrado na Figura 3 a seguir:

Produtores de Cana, Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo). O processo de produção de bioplástico consiste basicamente de duas etapas; uma fermentativa onde o microorganismo metaboliza o açúcar disponível no meio e acumula o bioplástico no interior da célula, como fonte de reserva; e uma segunda onde o plástico acumulado no interior da célula do microorganismo é extraído e purificado até obtenção do produto sólido e seco que pode ser processado por uma fábrica de plástico convencional [16].

Dentro da célula, no interior de inclusões granulares, o polímero é armazenado como reserva de energia e fonte de carbono, durante o período de fartura (alimentação). A figura 5 ilustra a micrografia da bactéria congelada, *Alcaligenes eutrophus*. A área branca representa os grânulos do polímero cercado por uma membrana externa [17].

Sob condições ótimas, 80% da massa celular seca é constituída de PHB. *In vivo*, o polímero é produzido com altas massas molares, podendo exceder uma massa molar ponderal média, M_w , de 1 milhão; mas esta frequentemente se encontra na faixa de 200.000-450.000. Isto significa que a presença do polímero tem pouca influência sobre a pressão osmótica da célula e não interfere no seu metabolismo [17].

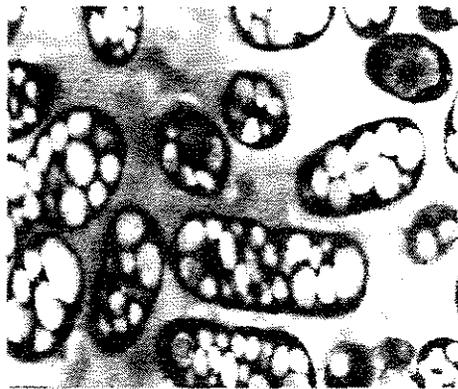


Figura 5 - Foto do Biopolímero no interior da bactéria *Alcaligenes eutrophus* [18].

Quando as fontes nutricionais se tornam escassas, a célula é capaz de despolimerizar o polímero para produzir energia, desse modo prolongando sua existência e suprimindo suficientemente sua alimentação normal [17].

Curiosamente, dentro da célula, o polímero permanece no estado amorfo. Após o rompimento da célula, por exemplo, quando o polímero é extraído, ocorre cristalização rápida em altos graus de cristalinidade [19].

O PHB apresenta como desvantagens, em comparação aos termoplásticos convencionais, uma janela de processabilidade estreita e fragilidade, devido à sua alta cristalinidade [20-23]. Entretanto apresenta similaridades em suas propriedades físicas ao polipropileno isotático, que é um polímero sintético, como mostrado na tabela 1 abaixo:

Tabela 1: Propriedades do PHB comparadas ao Polipropileno (PP) [24].

PROPRIEDADES	PP	PHB
Ponto de fusão Cristalina Tm (°C)	176	175
Cristalinidade (%)	70	80
Massa Molar (x 10 ⁵)	2	5
Transição Vítreas Tg (°C)	-10	5-10
Densidade (g/cm ³)	0,905	1,25
Tensão Ruptura (MPa)	38	40
Deformação à Ruptura (%)	400	6

2.3.3-Blendas de PHB e outros polímeros.

Como já citado anteriormente, a alta cristalinidade, a fragilidade, bem como o alto custo, são problemas associados ao desenvolvimento de produtos poliméricos a partir do PHB. Uma das maneiras para se melhorar este comportamento, é a obtenção de blendas deste polímero com outros polímeros sintéticos, tornando estes materiais biodegradáveis com custo inferior e propriedades mecânicas adequadas ao seu uso em Engenharia.

Uma dessas blendas é a de PHB com um copoliéster alifático, sintetizado pela esterificação do ácido adípico, etileno glicol e ácido láctico [25]. A blenda mostrou uma única T_g e a taxa de crescimento dos esferulitos de PHB, a temperatura de cristalização (T_c) e a temperatura de fusão (T_m) no equilíbrio da blenda foram diminuindo à medida que a quantidade de copoliéster foi aumentada. Como resultado disto, foi obtido um sistema compatível; contudo, o grau de cristalinidade e as variações de entalpias de fusão e cristalização do PHB na blenda continuaram inalteradas, indiferentes à mudança composicional, mesmo com a taxa de cristalização diminuindo com a blendagem. Também foi verificado que a taxa de degradação por fungos foi menor com o aumento da quantidade de copoliéster na blenda.

Outras blendas miscíveis de PHB com outros polímeros como poli(acetato de vinila) (PVAc); a poli(epicloridrina) (PECH); o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF); o copolímero poli(R,S) 3-hdroxibutirato; o poli(etileno glicol) P(R,S-HB-b-EG), e o poli(metil metacrilato) foram formadas. Também algumas blendas imiscíveis como as de PHB com poli(1,4 butileno adipato) PBA, as borrachas como : etileno-propileno (EPR); o etileno vinil acetato (EVA), o EPR modificado (grafitizado com anidrido succínico (EPR -g -SA) ou o dibutil maleato (EPR-DBM)), o EVA modificado contendo grupo -OH (EVAL) e o policiclo-hexil metacrilato (PCHMA), foram investigadas [2].

Uma queda no ponto de fusão experimental foi observada para todas as blendas miscíveis acima, quando a quantidade do segundo polímero aumentou. Por outro lado, a adição de 20% das borrachas já mencionadas resultou em blendas imiscíveis com separação de fase, observada na morfologia da blenda a partir da fratura por impacto.

Vários aspectos podem ser discutidos aqui sobre estas blendas, tais como:

-Cristalização

O comportamento de cristalização do PHB/PVDF é amplamente influenciado pela nucleação competitiva e o processo de crescimento dos esferulitos de PVDF e PHB, como observado por Marand e Collins [26]. Já na blenda de PHB/PCHMA (poli(ciclohexil

metacrilato)), não foi observado retardamento no processo de cristalização. A blenda de PHB/PCHMA cristaliza a uma taxa constante, que não varia com a mudança de composição da blenda [26].

-Propriedades Mecânicas

Quanto às propriedades mecânicas, nas blendas de PHB/PBA o módulo de Young e a resistência à tração variam linearmente com o aumento da quantidade de PBA. No estudo da blendagem de PHB com borrachas, a adição de 20% destas ao PHB resulta na queda da tensão e módulo de elasticidade, mas ocorre um aumento da elongação até ruptura. Um exemplo, são as blendas de *EPR-g-SA/PHB* onde o aumento na elongação até ruptura é bem evidente, e resulta em melhor compatibilidade e melhor adesão da borracha com a matriz devido à formação de um copolímero enxertado (*EPR-g-AS*)-*g*-PHB durante a blendagem [27].

Estudos da blendagem de PHB com PE e PS estão sendo feitos. O objetivo destes, é melhorar a propriedade física do polialcanoato, enquanto conserva sua biodegradabilidade.[6].

As blendas de PHB e PEBD são termodinamicamente incompatíveis e mostram elementos morfológicos próprios com interfaces visíveis entre a fase dispersa (PHB) e a matriz PEBD. Quanto à cristalinidade, para os dois elementos da blenda foi observada uma notável queda. [28].

Outro grupo de blendas é aquele composto por poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) P(HB-co-HV) e materiais como poli(cloreto de vinila) ou PVC; acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), estireno acrilonitrila (SAN), poliestireno (PS), politetra metileno glicol (PTMG). Alguns trabalhos comentam sobre a miscibilidade desta blendas [2].

Vários aspectos podem ser discutidos aqui sobre estas blendas, tais como:

-Determinação da miscibilidade

As blendas de P(HB-co-HV)/PVC, por exemplo, apresentam uma única Tg, mas como diferem do estipulado pela equação de Fox: $1/tg = w_1/tg_1 + w_2/tg_2$, (onde tg_1 e tg_2 são as temperaturas de transições vítreas de cada componente individualmente, e w_1 e w_2 são as porcentagens em massa de cada polímero na mistura)[10], tem-se certa dúvida sobre sua miscibilidade. Isso já fica mais claro para as blendas de P(HB-co-HV) e SAN ou ABS, as quais são tidas como parcialmente miscíveis, já que possuem uma Tg intermediária que não varia com a composição da blenda.

A blenda de P(HB-co-HV) e PS mostrou-se imiscível já que os valores das Tgs foram iguais aos valores dos componentes individuais. Na blenda de PTMG/ P(HB-HV) só a Tg do PHB foi registrada, formando assim, um sistema imiscível[29-30].

-Cristalinidade

No que se refere à cristalinidade, por exemplo, temos a blenda de P(HB-co-HV) / EVA, onde foi constatada que a presença do EVA diminuiu a cristalinidade do biopolímero, enquanto manteve a sua cristalinidade inafetada [31].

-Propriedades Mecânicas

Quanto ao comportamento mecânico, as blendas de P(HB-co-HV) contendo PS e SAN, demonstraram-se quebradiças; a blenda composta com SAN apresentou pobres qualidades mecânicas, o que indica baixa compatibilidade entre os polímeros [32].

2.3.4- Biodegradabilidade do PHB, seus copolímeros e blendas e do PEBD.

Embora o termo "polímeros biodegradáveis" esteja se tornando mais popular, ele ainda apresenta diferentes significados. As definições não são sempre muito claras e estão abertas a uma diversidade de interpretações. Assim sendo, na área biomédica, "biodegradação" refere-se a hidrólises e oxidações, que são processos de degradação de polímeros primários. Para materiais expostos ao ambiente natural, este termo significa fragmentação, perda das propriedades mecânicas ou modificação química, através da ação de microorganismos. Desta maneira, modos diferentes de degradação, isto é: degradação

abiótica (degradação que ocorre devido a ação de agentes tais como: oxigênio, água, luz solar, etc.) ou degradação biótica (degradação devido a ação de microorganismos) podem sinergisticamente combinarem-se em condições naturais para degradar polímeros induzindo a diferentes graus de degradabilidade (isto é, fragmentação, solubilização, fragilização) e cada ação específica (degradação abiótica e/ou biótica e condições naturais) é dificultada isoladamente [33].

Biodegradação é um processo complexo e natural de decomposição facilitada por microorganismos através de mecanismos bioquímicos, e cada organização, por exemplo: Committee of the American Society of Testing and Materials (ASTM), Japanese Normative Reference (JIS), European Committee of Normalization (ECN), entre outros, tem sua própria definição de polímeros biodegradáveis. Em síntese, biodegradabilidade pode ser definida como uma capacidade intrínseca do material de ser degradado pela ação de microorganismos a estruturas mais simples e atóxicas. Mais precisamente, existem duas definições em concordância para os polímeros:

-Biodegradabilidade primária (ou parcial): é a alteração na estrutura química. Resulta na perda das propriedades específicas dos polímeros.

-Biodegradabilidade final (ou total): total mineralização, o material é totalmente degradado em CO₂ (sobre condições aeróbicas), ou metano (condições ambientais anaeróbicas), água, sais minerais e biomassa microbiana. Entretanto, em alguns casos, esta mineralização não é completa, porque gera produtos finais oligoméricos, resistentes a degradação [33].

Recentemente, G. Swift introduziu o conceito de "polímeros biodegradáveis ambientalmente aceitos". Um polímero biodegradável pode ser totalmente ou parcialmente degradado ao passo que um "polímero biodegradável ambientalmente aceito" deve ser totalmente mineralizado ou se apenas parcialmente, não deve produzir nenhum resíduo nocivo ao meio ambiente. Consequentemente, esta definição inclui não apenas o grau de biodegradação, mas também, o impacto do polímero sobre o ambiente. É interessante introduzir o conceito "compostabilidade", a qual é mais restritiva que biodegradabilidade. Esta

é a habilidade do material ser degradado por microorganismos em composto feito a partir de lixo verde, água e lascas de madeira.

O modo de biodegradação inclui agentes biológicos responsáveis pela deterioração de substâncias poliméricas; ou sejam, os microorganismos e suas enzimas. Dois tipos de microorganismos são de maior interesse na biodegradação de polímeros naturais e sintéticos: as bactérias, os fungos e suas respectivas enzimas. Tais microorganismos consomem uma substância como fonte de alimento até que sua forma original desapareça. Sobre condições apropriadas de umidade, temperatura e disponibilidade de oxigênio, a biodegradação é um processo relativamente rápido [34].

Muitos esforços em diminuir o tempo de degradação dos plásticos após o descarte no meio ambiente estão sendo desenvolvidos; trabalhos sobre este assunto estão aparecendo na literatura, relatando a biodegradação do PHB e de seus derivados, bem como, de polímeros sintéticos não biodegradáveis, como o PEBD, empregado neste trabalho.

Dos compostos de alta massa molar, os que mostram-se mais susceptíveis à biodegradação são os poliésteres alifáticos, devido aos grupos ésteres hidrolisáveis presentes na cadeia. Os poliésteres derivados de monômeros diácidos de tamanho médio (de 6 a 10 C) se mostram mais facilmente degradados que os obtidos de monômeros de tamanhos maiores ou menores. Para os polímeros sintéticos serem biodegradados por ação de catálise enzimática, suas cadeias devem ser capaz de encaixar-se ao sítio ativo da enzima. Esta é a razão porque poliésteres alifáticos são degradados e poliésteres aromáticos rígidos não [34].

De acordo com a definição de biodegradabilidade, a família dos polihidroxicanoatos, sendo o PHB um dos membros, é facilmente degradada em dióxido de carbono, água e biomassa microbial em contato com o solo comum e microorganismos. Deve-se lembrar aqui que a biodegradação é função de vários fatores tais como cristalinidade, morfologia, orientação molecular, estrutura química entre outros. Será visto a seguir como estes fatores influenciam na biodegradação.

A taxa de degradação enzimática de filmes de PHB na depolimerase extracelular de *A. faecalis*, diminui com aumento da cristalinidade; entretanto não é influenciada pelo tamanho dos esferulitos de PHB. A enzima depolimerase primeiro hidrolisa as cadeias de PHB no estado amorfo, sobre a superfície do filme e então subsequentemente, as cadeias no estado cristalino[5].

Doi et al. [5] estudaram a hidrólise enzimática do PHB e copolímeros P(HB-HV) e P(3HB - 4HB) usando enzima depolimerase. Concluiu-se que polímeros contendo unidades 4HB degrada mais rapidamente. Dados similares foram observados em solo e lodo ativado. Em ambiente marinho, filmes PHB e P(HB-21%HV) desapareceram em 8 semanas. Brandl e Puchner concluíram que embalagens de shampoo tinham uma vida útil de 10 anos no lago Suíço.

Budwill et al. usaram em seu estudo PHB e P(HB-co-HV). Estes são digeridos anaerobicamente em esgoto doméstico, o qual é usado como fonte de inóculo metanogênico. Os poliésteres são fermentados a metano e CO₂ dentro de 16 dias. A produção de metano a partir do poliéster é a mesma para os primeiros dias de controle; entretanto no terceiro dia ocorre um significativo aumento na quantidade deste produto. Aproximadamente, 87% de carbono de PHB e 96% do carbono de P(HB-co-HV) é convertido em gases [33].

Já nas blends de PHB e outros polímeros, a biodegradação depende da miscibilidade do PHB com o outro componente e da quantidade deste outro na blenda [5].

Observaram-se através da degradação enzimática, que a blenda de PHB/PBA perdeu massa linearmente com o aumento da fração mássica de poli(1,4 butileno adipato) PBA e que blends com 50 a 100% de poli(acetato de vinila) PVAc não mostram degradação nenhuma. Entretanto, a blenda de P(R,S - HB - b - EG) apresentou melhor resultado que o PHB puro. Enquanto 50% da massa da blenda foi degradada, uma amostra de PHB degradou apenas 20% [2].

Quanto à miscibilidade, a blenda de P(HB-co-HV)/SAN parcialmente miscível, degrada mais lentamente que a blenda miscível de P(HB-co-HV)/PS [29-30].

Nas resinas poliméricas não biodegradáveis, como é o caso do PEBD, o maior problema na biodegradação é seu alto nível de hidrofobicidade e alta massa molar. [1,33,34]. O limite máximo de massa molar, onde acima deste não ocorre degradação intracelular, foi estabelecido para todos materiais derivados de alcanos. A degradação de parafinas, polietilenos glicóis (PEG), e sulfonatos de alquil benzeno ocorrem muito lentamente quando o comprimento da cadeia excede 24-30 átomos de carbono. O PEBD com uma massa molar média ponderal $M_w = 150000$, contém aproximadamente 11000 átomos de carbono [32]. Entretanto, tratamentos térmicos ou radiação sobre o polietileno reduz o tamanho da cadeia polimérica e forma grupos oxidados (carbonila, carboxila e hidroxila). Estes tratamentos modificam as propriedades (nível de cristalinidade, mudanças morfológicas) do polímero original e facilitam a biodegradação do mesmo. Os plásticos tratados por radiação devem ser mais recalcitrantes que os tratados termicamente, indicando assim, diferenças estruturais nos plásticos residuais [1].

Outros estudos mostram que frequentemente, a diminuição do tamanho da molécula para dimensões aceitáveis biologicamente requer extensiva destruição da matriz de PE. Esta destruição pode ser acompanhada em blendas de PE e polímeros naturais biodegradáveis pela ação de microorganismos [34].

O amido tem sido usado como carga natural, renovável e biodegradável para induzir a biodegradação de polímeros sintéticos não biodegradáveis. São empregadas duas diferentes tecnologias, a primeira utiliza amido gelatinizado, e a segunda utiliza amido granular em masterbatch formulados com produtos biodegradáveis. A desintegração destes materiais é acompanhada pelo uso de metais de transição, que agem como pró-oxidante, catalisando os processos foto e termooxidativo, de acordo com os mecanismos da figura 6. A luz e a temperatura são iniciadores primários para oxidação de poliolefinas contendo foto e pró-oxidantes. Na presença de oxigênio estes pro-oxidantes iniciam a degradação do polímero produzindo radicais livres os quais reagem com oxigênio molecular, e

possivelmente com os grupos carboxilas e cetonas do polietileno oxidado. O material perde parte de suas propriedades físicas e torna-se mais susceptível ao ataque de microorganismos (biodegradação) [35].



Figura 6. Mecanismos ação dos compostos organometálicos (Fe, Al) em polímeros [35].

Quando são empregados aditivos biodegradáveis, tal como o amido, o consumo deste pelos microrganismos aumenta a porosidade e a razão superfície/volume do filme, o qual resulta na perda da integridade da matriz polimérica, aumentando a sua degradabilidade [34, 35, 36, 37, 38, 39].

Khabbaz et al [35] observaram que amostras de PEBD contendo pró-oxidantes foram fortemente susceptíveis a oxidação térmica. Amostras contendo só amido não apresentaram degradação durante o período de teste. O amido age como inibidor e reduz a taxa de degradação térmica do polietileno. A maior taxa de degradação foi identificada apenas em PEBD contendo pro-oxidantes e PEBD incorporado com 20% de masterbatch (amido e pró-oxidante).

Nesta mesma linha, Ohtake [36] estudou poliolefinas incorporadas com amido e enterradas em solo. Ele observou o desaparecimento do amido e a degradação do polímero, que ocorrem simultaneamente. Análises comparativas de diferentes partes do mesmo filme de PEBD enterrados em solo em Hirayama (Japão), mostraram que os filmes em contato com o solo sofreram vigorosa deterioração e degradação comparada aos filmes expostos sobre o solo. Também foi confirmada a presença de uma grande quantidade de fungos *hyphae* sobre a superfície dos filmes enterrados. [36].

A degradação de polímeros ocorre mais rapidamente quanto menor for a cristalinidade deles. Assim, para a família das poliolefinas; por exemplo, o desaparecimento aumenta na ordem a seguir: PP <PEAD< PEBDL < PEBD [36].

2.3.5. Possíveis Aplicações para PHB e suas Blendas.

As aplicações para polímeros biodegradáveis tem sido focadas em três áreas: médica, agricultura, e embalagens para alimentos. Alguns estudos já resultaram em produtos comerciais. Devido a sua natureza especializada e maior valor agregado, as aplicações médicas tem-se desenvolvido mais rapidamente que as outras duas.

A aplicação na área biomédica, se dá com sucesso devido a biocompatibilidade do PHB. Ele é geralmente usado em suturas cirúrgicas, próteses e outras aplicações. Microesferas de PHB contendo droga anti-câncer, tem sido estudadas para uso como material de liberação controlada. Um exemplo disso é o uso do "lastet", um agente anti-câncer, em sistemas de liberação controlada de drogas [5].

A biocompatibilidade do copolímero de P(HB-co-HV) e sua habilidade para degradar-se dentro do corpo humano em um longo período de tempo, faz dele um candidato ideal para pinos ortopédicos, parafusos, enxertos ósseos, entre outros. O copolímero de P(HB-co-HV) pode ser usado em moldagem de materiais; produtos de higiene pessoal; produtos medicinais e produtos para liberação controlada [5]. Garrafas, filmes e recobrimentos de P(HB-HV) podem ser usados especialmente em embalagens. Devido a sua excelente resistência a gordura, ele tem potencial para ser aplicado em embalagens de fast-food [5].

Na agricultura pode ser aplicado como "mulches", filmes plásticos, usados sobre o solo para ajudar a conservar a umidade, e assim aumentar a temperatura do solo, melhorando assim a taxa de crescimento das plantas. Os plásticos usados para "multches" são geralmente PEBD, cloreto de poli (cloreto de vinila) e poli(butileno), sendo que a remoção e descarte destes é onerosa e inconveniente. Entretanto o interesse em

desenvolver filmes biodegradáveis ou fotodegradáveis com curto tempo de vida ven aumentando [34].

Capítulo 3

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1- Materiais

Os materiais utilizados na preparação das blendas poliméricas foram: poli(3-hidroxi-butirato) (PHB) doado pelo Usina da Pedra - Copersucar, sem qualquer purificação, e polietileno de baixa densidade (PEBD) - DFD-4400 A, uma resina isenta de aditivos, doado pela Union Carbide do Brasil. Os aditivos usados foram: óleo vegetal comercial e estearato de alumínio doado pela Cognis do Brasil. As especificações dos materiais acima estão apresentados na tabela 2 abaixo. O polietileno foi utilizado na forma de pó, pulverizado pela Resin Pó.

Tabela 2: Características da resina DFD-4400 A e do PHB utilizados neste trabalho:

Propriedades	Unidades	Métodos ASTM D	Valores ^a DFD-4400A	Valores PHB
Índice de Fluidez	g/10min	1238 (1)	2,2±0,5	30
Densidade	g/cm ³	1505	0,922±0,002	1,2
Massa Molecular	g/mol		30.991	250.000-400.000
Resistência à Tração na Ruptura	Mpa	638	10±1	31 ± 0,3
Alongamento à Ruptura	%	638	500±50	7 ± 0,2

^a - Valores fornecidos pelo fabricante, Union Carbide do Brasil.

(1)- Condição E: 190° / 2,16kg

3.2-Preparação das Blendas Poliméricas PEBD/PHB.

Os polímeros virgens foram pesados em separado e depois misturados manualmente. Deve-se salientar que os dois polímeros empregados estavam na forma de pó. As proporções das blendas PEBD/ PHB a serem estudadas foram 90/10, 80/20, 70/30 respectivamente.

As blendas de PEBD/ PHB foram preparadas por mistura mecânica em extrusora mono-rosca Wortex Máquinas e Equipamentos LTDA -Diâmetro da rosca-30 - Razão L/D-32 do Instituto de Química - IQ/ UNICAMP, isentas de aditivos e depois com adição de aditivos. Utilizou-se como aditivos 1% de estearato de alumínio e 1% óleo vegetal comercial em massa.

As condições de processo foram preliminarmente fixadas com base na literatura pesquisada, sendo ajustadas de acordo com as variáveis na operação da extrusora. Foi usado o perfil térmico da resina de PEBD.

As Tabelas 3, 4, 5, 6, 7 e 8 apresentam as principais condições empregadas na preparação das blendas PEBD/PHB com e isentas de aditivos.

Tabela 3: Condições empregadas na preparação da blenda PEBD/PHB (90/10) isenta de aditivos; RPM= 90

Temperaturas(°C):	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5
Programada	105	156	165	172	180
Real	107	156	166	172	180

Tabela 4: Condições empregadas na preparação da blenda PEBD/PHB (80/20) isenta de aditivos; RPM= 93

Temperaturas(°C):	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5
Programada	107	157	150	172	170
Real	107	146	150	172	170

Tabela 5: Condições empregadas na preparação da blenda PEBD/PHB (70/30) isenta de aditivos; RPM= 93

Temperaturas(°C):	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5
Programada	120	150	165	172	180
Real	119	152	166	171	180

Tabela 6: Condições empregadas na preparação da blenda PEBD/PHB (90/10) com aditivos; RPM= 120

Temperaturas(°C):	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5
Programada	116	157	160	170	172
Real	115	155	160	170	175

Tabela 7: Condições empregadas na preparação da blenda PEBD/PHB (80/20) com aditivos; RPM= 120

Temperaturas(°C):	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5
Programada	115	155	160	170	175
Real	116	156	160	172	175

Tabela 8: Condições empregadas na preparação da blenda PEBD/PHB (70/30) com aditivos RPM= 120

Temperaturas(°C):	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5
Programada	115	155	160	175	180
Real	116	156	160	176	180

3.3- Preparação de Placas para Confeção de Corpos de Prova para Ensaio Mecânico e Teste de Biodegradação.

Para obtenção de corpos de prova Figura 7, o material foi prensado em uma prensa Luxor nº 2762 U.M. Cifali Construções Mecânicas LTDA.

Ensaio Mecânico: foram confeccionadas três placas de 2mm de cada amostra para a produção de 25 corpos de prova do tipo IV, conforme Norma ASTM D638. As amostras forma prensadas com resfriamento controlado (15°C/minuto), temperatura de 165°C, 5 minutos de pré-aquecimento e 30 ton. de pressão.

Teste de Biodegradação: foram confeccionadas duas placas de 1mm de cada amostra para a produção de 18 corpos de prova circulares de 5cm de diâmetro. As amostras foram prensadas a temperatura de 165°C, 5 minutos de pré-aquecimento e 30 ton. de pressão e resfriamento rápido.

Para todas as placas, o material foi passado no Roll-mill (Calandra) William R. Thropp & Sons Division of J.M Lehamann Company INC. Machinery Manufactures-Cyndhurst, N.J: Machinery nº T2499, para uma melhor homogenização, e depois prensado.

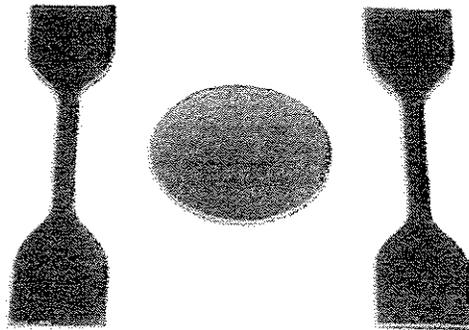


Figura 7 - Foto de corpos de prova de Ensaio Mecânico e Teste de Biodegradação da amostra de Blenda PEBD/PHB 80/20 isenta de aditivos.

3.4- Caracterização Térmica, Mecânica e Morfológica dos Polímeros Puros e das Blendas Poliméricas PEBD/PHB.

Os polímeros puros, bem como as blendas poliméricas PEBD/PHB, foram caracterizados através dos Módulos: Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) 2920 e Análise Dinâmico-Mecânico (DMA) 2980 de um sistema de Análises Térmicas da TA Instruments, e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) JEOL JXA - 840 -A da Faculdade de Engenharia Mecânica-UNICAMP para caracterização morfológica. Os ensaios mecânicos de Tração foram realizados numa máquina de Ensaio Universal EMIC 2000.

3.4.1- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) [40].

3.4.1.1- Procedimento Experimental.

Foram analisadas os polímeros puros de PEBD e PHB, e as blendas PEBD/PHB com e sem adição de aditivos, nas proporções (90/10, 80/20, 70/30 respectivamente), empregando-se as seguintes condições:

-Para cada amostra foram obtidos os termogramas do 1º aquecimento, resfriamento e 2º aquecimento.

-Faixa de temperatura: -145°C a 200°C;

-Taxa de aquecimento: 20°C/minuto;

-Taxa de resfriamento: as amostras foram resfriadas de 200°C até -150°C a uma taxa de 20° C/min, em seguida deu início ao 2º ciclo de aquecimento até 200°C. Isso foi feito para se obter o histórico de cristalização das amostras utilizadas.

-Principais determinações: T_g, T_m, entalpia de fusão (ΔH_m), T_c e (ΔH_c).

3.4.2- Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) [41].

Essa análise mede a deformação de um material submetido as forças periódicas. A natureza dessas forças variam de acordo com as diversas situações em que o material é submetido, tais como forças de tensão, compressão cisalhamento, torção e flexão.

O ensaio tem como objetivo principal determinar o módulo (cisalhamento G', elástico E') e o módulo de perda (E''), ou seja a energia armazenada e a energia dissipada como calor durante a deformação do material.

De maneira geral, os testes dinâmico-mecânicos são importantes para estudar a estrutura de polímeros relacionados com T_g, cristalinidade, ligação cruzada, separação de fase, agregação molecular, etc. estes testes, podem também ser utilizados para analisar a composição química de copolímeros e misturas poliméricas.

Na determinação de propriedades dinâmico-mecânicas de materiais poliméricos, o fenômeno de transição vítrea e a superposição de tempo e temperatura, princípios da viscoelasticidade são fatores importantes.

Métodos dinâmicos facilmente detectados nas relaxações do estado vítreo, são expansivamente aplicados para este estudo. Geralmente medidas dinâmicas são conduzidas

a uma faixa de frequência a temperatura constante ou a uma faixa de temperatura a frequência constante.

Para polímeros amorfos ou cristalino, uma grande queda no módulo na região de transição vítrea é observada, enquanto $\tan \delta$ e módulo de perda E'' é máxima nessa região.

Como um exemplo, dados dinâmicos, de um polietileno tereftalato amorfo não orientado mostrado na figura 1.3 ($\tan \delta \times$ Temperatura) na faixa de -70°C a $+100^{\circ}\text{C}$, numa frequência constante de 11 cps. Dois picos de relaxação são nítidos: um correspondente a transição vítrea a 85°C e um segundo a -50°C .

3.4.2.1 - Procedimento Experimental.

A utilização desta técnica inicialmente foi como complementação às análises de DSC no sentido de se observar as possíveis transições térmicas que não ficaram bem resolvidas. As seguintes condições foram utilizadas:

- Frequência: 1Hz
 - Amplitude: 140 μm
 - Taxa de aquecimento: $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$
 - Faixa de temperatura: -145°C a 40°C
 - Principal determinação: T_g
- Ensaio: Tração

3.4.3- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) [42].

A caracterização morfológica feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizada para o estudo topográfico da superfície de materiais sólidos. A resolução do microscópio eletrônico de varredura é aproximadamente 30nm. O microscópio eletrônico de varredura é composto basicamente por canhão de elétrons; lentes eletromagnéticas; câmara

da amostra; e sistema eletrônico para revelar as imagens. O funcionamento consiste em: um feixe de elétrons passa através de uma coluna evacuada e é focado por lentes eletromagnéticas sobre a superfície da amostra. Este feixe é então rastreado sobre a superfície e sincronicamente analisado por um tubo de raios catódicos permitindo assim registrar a imagem da superfície. O contraste da imagem do MEV é determinado por quatro parâmetros [42].

- Contraste de alívio: depende da orientação da superfície da amostra com relação à direção da incidência de elétrons primários;
- Contraste do material: depende do número atômico da amostra;
- Contraste de voltagem: depende da carga da área da amostra investigada;
- Contraste de orientação: depende da posição relativa da superfície da amostra e o detetor de elétrons.

3.4.3.1- Procedimento Experimental

Para obtenção das micrografias de fraturas das amostras por MEV, as amostras das blendas PEBD/PHB, com composição de PHB de 10, 20 e 30%, com e sem aditivos, foram fraturadas em nitrogênio líquido e presas na lateral do porta amostras com uma fita de carbono, de modo que a superfície da fratura ficasse visível. Em seguida foram revestidas com uma camada de ouro/ por 250 segundos, em um metalizador Balkers SCD-050. A voltagem do feixe eletrônico utilizada foi 10 kv.

3.4.4-Ensaio Mecânico de Tração.

Os ensaios de tração foram realizados em uma Máquina de Ensaio Universal EMIC-2000 com carga de 5000kg. Realizou-se o ensaio sempre em 5 corpos de prova segundo Norma ASTM D 638, tipo I, nas seguintes condições:

Célula de Carga: 500kN.

Velocidade do ensaio: 50mm/min.

Temperatura do ensaio: 20°C ± 2°C.

Umidade relativa: 50%± 5%.

3.4.5-Teste de Biodegradação

Para o teste de biodegradação, os corpos de prova circulares de 5 cm de diâmetro foram enterrados em solo previamente preparado em 03 diferentes pHs, 7, 9 e 11, como se segue:

Preparo do Solo:

O solo foi composto de uma mistura homogênea, nas seguintes proporções,

- 23% - Areia;
- 23% - Silte;
- 23% - Matéria Orgânica;
- 31% - Água destilada;

Os corpos de prova foram previamente pesados, antes de serem enterrados. As amostras foram desenterradas após 30, 60 e 100 dias, lavadas em água corrente e secadas a temperatura ambiente e novamente pesadas para verificação da perda de massa dos corpos em estudo.

Capítulo 4

4.- RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados e as discussões das análises térmicas, mecânicas, morfológicas e de biodegradação dos polímeros puros e das blendas poliméricas PEBD/PHB.

4.1- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

Os resultados da análise térmica por DSC, das amostras de resina virgem PEBD, PHB e das blendas PEBD/PHB processadas em extrusoras mono-rosca, sem e com aditivos, se encontram na Tabela 9 e 10, respectivamente e também estão ilustradas nas Figuras 21 e 22. Neste trabalho trataremos as amostras pela seguinte simbologia: amostras de blendas processadas em extrusora mono-rosca sem aditivos - **MSA** e amostras de blendas processadas em extrusora mono-rosca com aditivos -**MAD**.

Na tabela 9 - encontram-se os parâmetros térmicos dos polímeros virgens e suas blendas com 3 proporções dos componentes apresentados. Nesta tabela, as temperaturas de fusão de todas as blendas não sofreram notável alteração com o aumento da concentração de PHB. Mantiveram-se praticamente iguais às temperaturas de fusão dos polímeros puros.

Tabela 9 - Valores de T_m , T_c , ΔH_m , e Grau de Cristalinidade obtidos por DSC, das resinas de PEBD, PHB e suas blends processadas, sem aditivos, em extrusora mono-rosca.

%PEBD/ PHB MSA	$T_m(^{\circ}C)$				$\Delta H_m (J/g)$				$T_c(^{\circ}C)$				$\Delta H_c(J/g)$			%X _c	
	PE ¹	PHB ¹	PE ²	PHB ²	PE ¹	PHB ¹	PE ²	PHB ²	PE ^r	PHB ^r	PE ²	PHB ²	PE ^r	PHB ^r	PHB ²	PE ²	PHB ²
100/0	113,50	-	113,50	-	121,2	-	64,27	-	93,56	-	ND	-	83,32	-	-	21,79	-
90/10	113,17	170,00	113,44	ND	90,72	5,637	57,17	ND	95,42	ND	ND	ND	74,43	ND	ND	20,83	ND
80/20	112,70	178,68	112,45	169,66	80,67	8,35	51,77	6,87	95,65	ND	ND	60,60	58,55	ND	5,51	20,38	2,71
70/30	112,43	171,21	112,26	169,35	73,26	17,14	42,79	9,01	95,60	ND	ND	55,99	52,80	ND	7,38	18,33	3,86
0/100	-	170,85	-	170,79		66,47	-	55,84	-	ND	-	47,72	-	ND	39,65	-	62,04

ND - Não detectado

1- Dados referentes ao 1º aquecimento. r- Dados referentes ao resfriamento. 2- Dados referentes ao 2º aquecimento.

Tabela 10 - Valores de T_m , T_c , ΔH_m e Grau de Cristalinidade, obtidos por DSC, das resinas de PEBD, PHB e suas blends processadas, com aditivos, em mono-rosca aditivadas.

%PEBD/ PHB MSA	$T_m(^{\circ}\text{C})$				$\Delta H_m (\text{J/g})$				$T_c(^{\circ}\text{C})$				$\Delta H_c(\text{J/g})$			%Xc	
	PE ¹	PHB ¹	PE ²	PHB ²	PE ¹	PHB ¹	PE ²	PHB ²	PE ^r	PHB ^r	PE ²	PHB ²	PE ¹	PHB ¹	PHB ²	PE ²	PHB ²
100/0	113,50	-	113,35	-	63,87	-	75,58	-	95,21	-	ND	-	83,64	-	-	25,62	-
90/10	113,63	159,11	112,97	ND	88,05	6,185	54,44	ND	94,65	ND	ND	ND	69,43	ND	ND	19,83	ND
80/20	112,59	165,91	112,46	ND	68,41	11,70	48,11	ND	95,36	ND	ND	ND	59,44	ND	ND	18,94	ND
70/30	112,49	162,28	111,93	ND	69,30	20,08	47,10	ND	95,53	ND	ND	ND	47,86	ND	ND	20,17	ND
0/100	-	170,85	-	167,05	-	51,37	-	48,52	-	ND	-	47,60	-	ND	36,83	-	53,91

ND - Não detectado

1- Dados referentes ao 1º aquecimento.

r- Dados referentes ao resfriamento.

2- Dados referentes ao 2º aquecimento.

Na tabela 10, encontram-se os parâmetros térmicos dos polímeros virgens com aditivos e suas blendas aditivadas, com 3 proporções dos componentes apresentados. No 2º aquecimento é detectado apenas um único pico endotérmico, próximo a T_m do PE; para todas as blendas e também não se detecta nenhum pico de cristalização. Sugere-se que o óleo e o estearato podem estar agindo como plastificante para o PHB, diminuindo sua cristalinidade.

Observação: Os dados para PE com aditivos, na tabela 10, foram obtidos por um processamento diferente em relação aos demais dados da mesma tabela.

Nas tabelas 9 e 10, estão os valores da cristalinidade total X_c para cada composição. Os quais foram calculados pela fórmula para calcular grau de cristalinidade obtida na literatura [43]. (vide pág. 44, Materiais e Métodos).

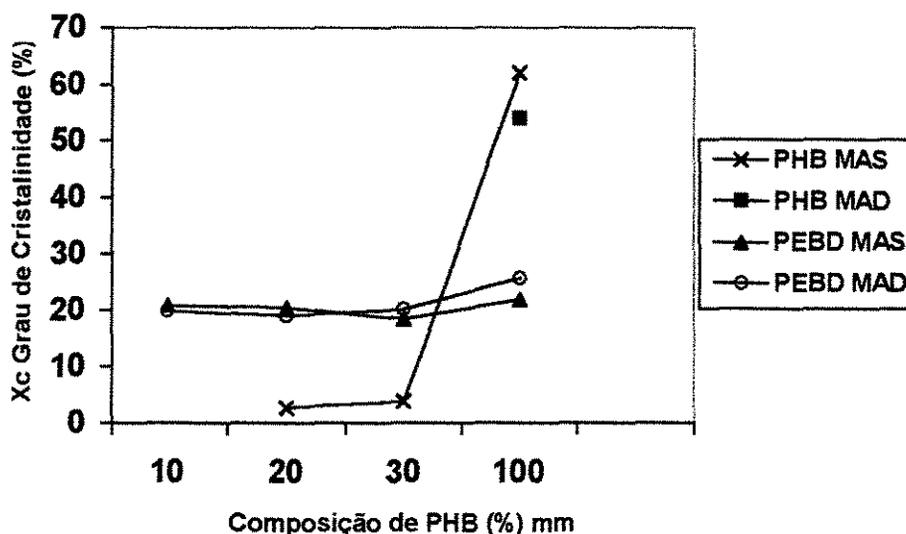


Figura 9. X_c Grau de Cristalinidade x Composição de PHB (%), nas blendas de PEBD/PHB processadas em extrusora mono-rosca sem aditivos e com aditivos.

Na literatura os valores de grau de cristalinidade do PEBD encontrados ficam em torno de 40 a 50 %, os valores obtidos neste trabalho foram bem inferiores, estando por volta

de 20%. Acredita-se que este comportamento é devido ao resfriamento rápido após o processamento, o qual impediu que o processo de cristalização não fosse completado.

Pode-se notar, pela tabela 9 e pela figura 9, que cada componente das blendas afeta um ao outro no que diz respeito à cristalinidade; os graus de cristalinidade de ambos componentes sofrem queda se comparados aos polímeros de origem, esta é mais pronunciada no PHB.

Com relação aos picos de cristalização no resfriamento, pode-se verificar nas figuras 11 e 20 que o PEBD apresenta um pico estreito e bem definido, característica de formação de cristais bem uniformes. Para o PHB, durante o resfriamento, o pico de cristalização não pode ser definido claramente podendo ser verificado nas figuras 14 e 17; a ocorrência de um pico exotérmico para o PHB pode ser visto apenas após 60h de armazenamento à temperatura ambiente [28]. Acredita-se que a velocidade do resfriamento foi muito alta impedindo que os cristais se formassem. Como consta na literatura, a cristalização não isotérmica do PHB é dependente da taxa de varredura. [44].

Comparando-se a tabela 9 e 10, nota-se que o ΔH_m (J/g) do PHB sofreu uma queda quando aditivado. No polietileno o mesmo não acontece, o ΔH_m (J/g) aumenta para o PE sozinho aditivado, podendo ser atribuído ao diferente tipo de processamento, ocorrendo maior alinhamento das cadeias. Entretanto comparando-se os valores de ΔH_m (J/g) do PE nas blendas, este teve uma pequena queda quando as formulações foram aditivadas sugerindo a interferência dos aditivos na morfologia das mesmas. Podemos verificar pelos dados obtidos nas tabelas 9 e 10 que os aditivos estão agindo plastificando e nucleando, diminuindo a cristalinidade do PHB.

Nas figuras 15, 18, 22, onde estão ilustradas as curvas térmicas de DSC do 2º aquecimento, nota-se que para as blendas de 20 e 30% e para o homopolímero PHB isento e com aditivos, acima da temperatura de transição vítrea do PHB encontra-se um pico exotérmico de cristalização; com o aumento da concentração de PHB nas blendas, este pico exotérmico desloca-se para temperaturas mais baixas se aproximada da curva de PHB puro;

Supõe-se que durante o resfriamento não houve tempo suficiente para a cristalização completa do PHB e esta só foi concluída no segundo aquecimento, comprovando que o PHE cristaliza mais lentamente que o PEBD. Este comportamento sugere que acima da T_g , fases de PHB amorfo podem cristalizar-se, quando na presença do outro componente polimérico [45], ou seja, o polietileno, a cristalização do PHB sofre interferência. Entretanto, o mesmo não acontece para o PE. Sugere-se que a difícil cristalização do PHB pode ser devido a dois fatores: 1- Maior concentração do Polietileno; 2- A massa molar do PHB, muito maior que a do PE, dificultando a acomodação das cadeias. Como continuação deste trabalho, estudaremos blendas com maiores concentrações de PHB, para confirmação destes resultados.

Na tabela 4.1 e 4.2 através dos dados do 1º e 2º aquecimento podemos observar que para o PHB no 1º aquecimento não é possível se detectar o pico de cristalização que é detectado no 2º aquecimento, o 1º aquecimento é feito a partir da amostra após o processamento (resfriamento rápido), já no 2º aquecimento ocorreu a relaxação e acomodação das cadeias. Portanto, permite-se detectar tais transições. Figuras 13 e 15. O mesmo ocorre para as blendas com 20 e 30 % de PHB sem aditivos.

Na figura 22, para as blendas com 20 e 30% de PHB, além do pico exotérmico de resfriamento, observa-se dois picos endotérmicos referentes a fusão, e estes são iguais ao dos polímeros de origem. Para a blenda com 10% de PHB, bem como, nas blendas aditivadas, figura 23, a presença destes picos não ocorre, apenas uma única T_m é observada em todo o sistema estudado, a qual é próxima à do PEBD puro. Isto sugere uma interferência dos aditivos na cristalinidade do sistema, sendo muito mais pronunciada no PHB que no PEBD. Observou-se ainda a exudação do óleo para a superfície das amostras, mais pronunciada nas amostras de 10% de PHB, do que nas composições com maior proporção do biopolímero. Isto sugere que o óleo é mais compatível quimicamente com o PHB do que com PEBD. Isto poderá ser observado nas figura 45. (Teste de Biodegradação).

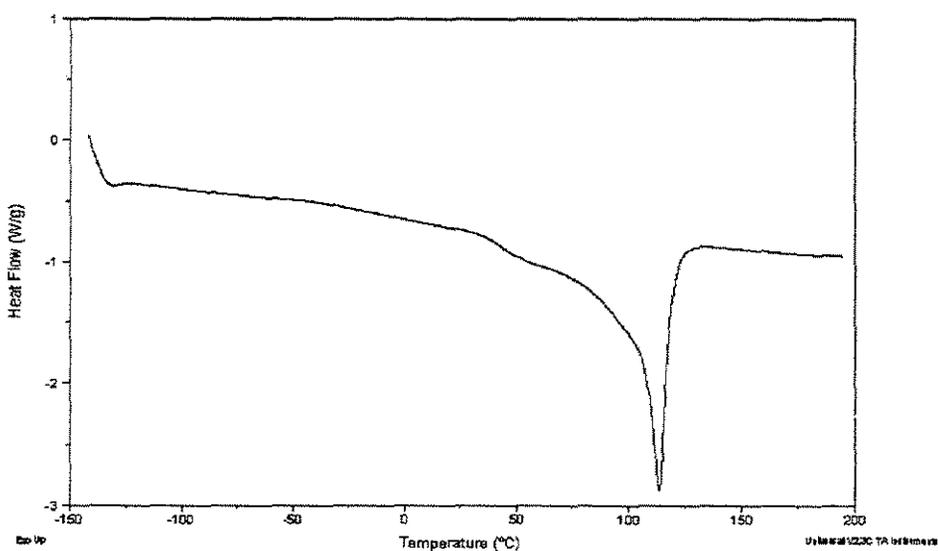


Figura 10 – Curva térmica de DSC do 1º aquecimento de PEBD sem aditivos.

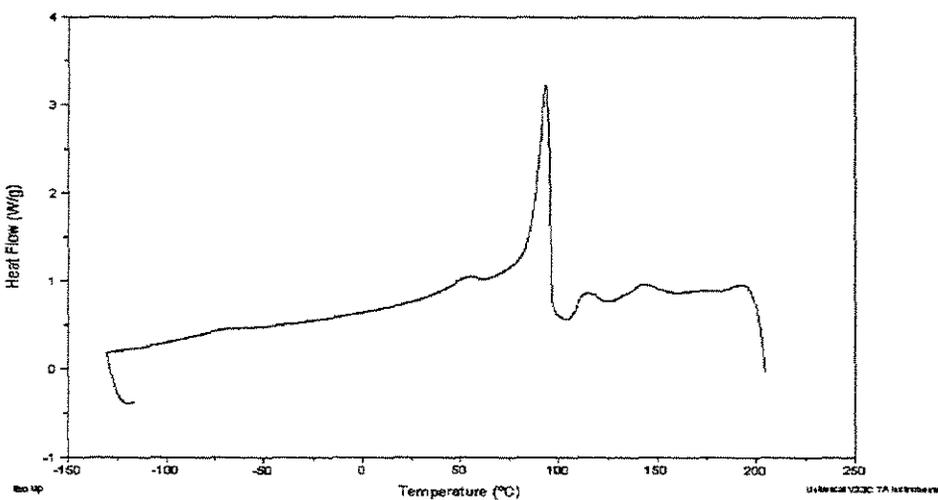


Figura 11- Curva térmica de DSC para o PEBD após resfriamento (20°C/min) e sem aditivos.

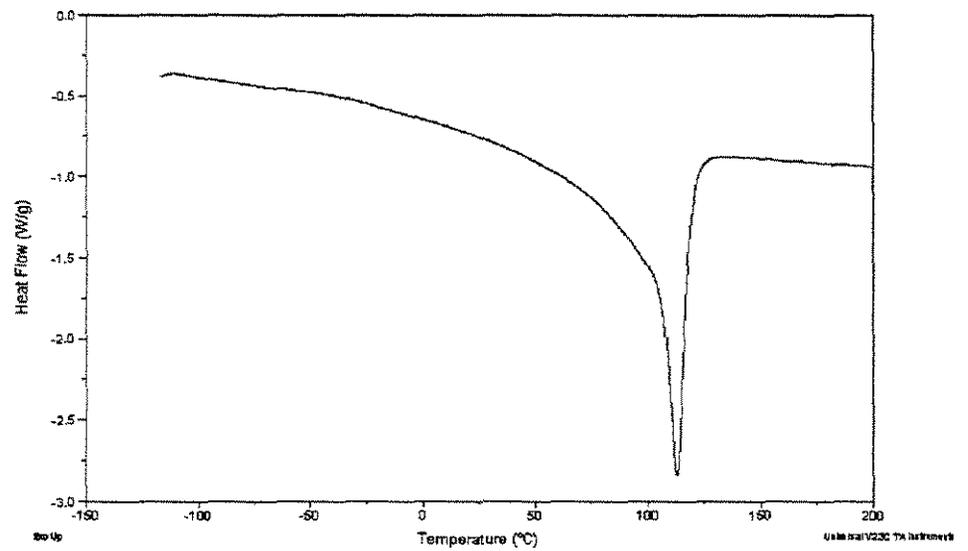


Figura 12 – Curva térmica de DSC do 2º aquecimento de PEBD sem aditivos.

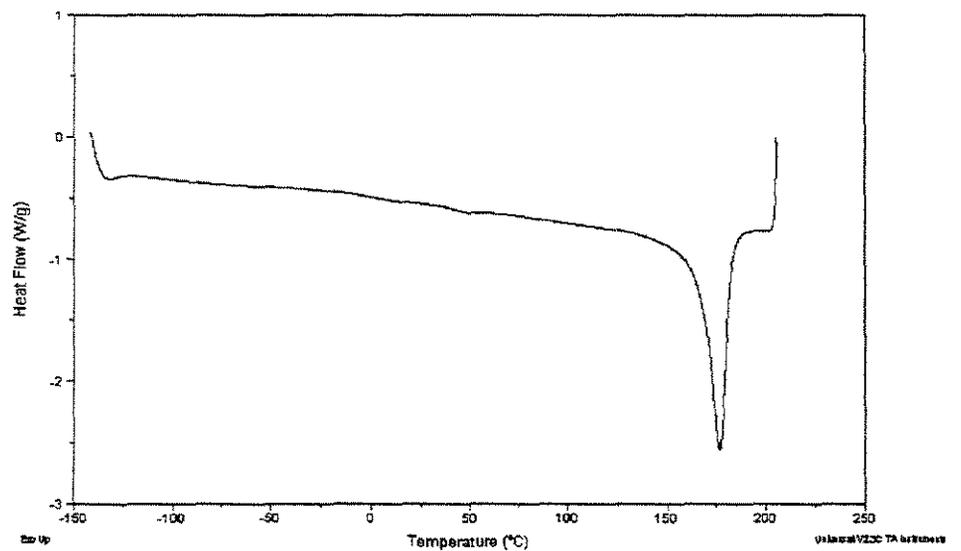


Figura 13 – Curva térmica de DSC do 1º aquecimento de PHB sem aditivos.

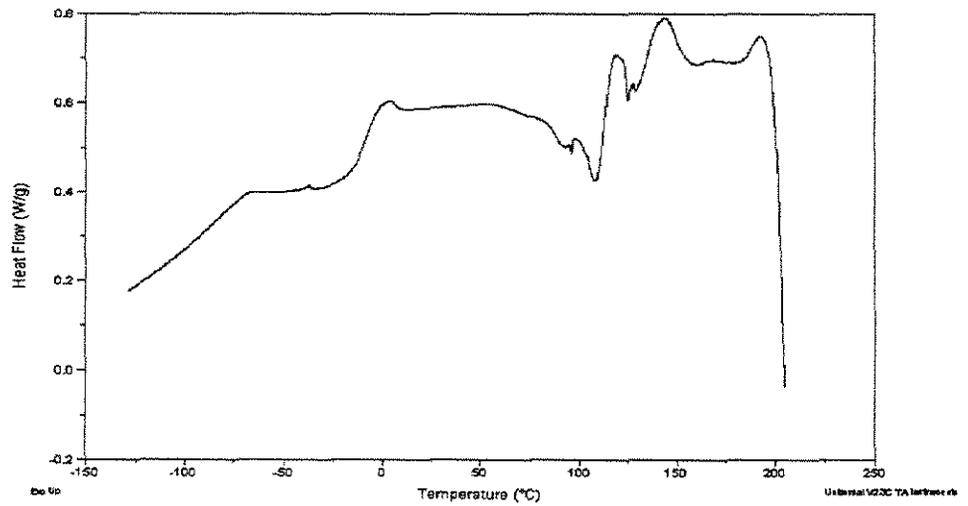


Figura 14. Curva térmica de DSC do resfriamento do PHB (20°C/min), sem aditivos.

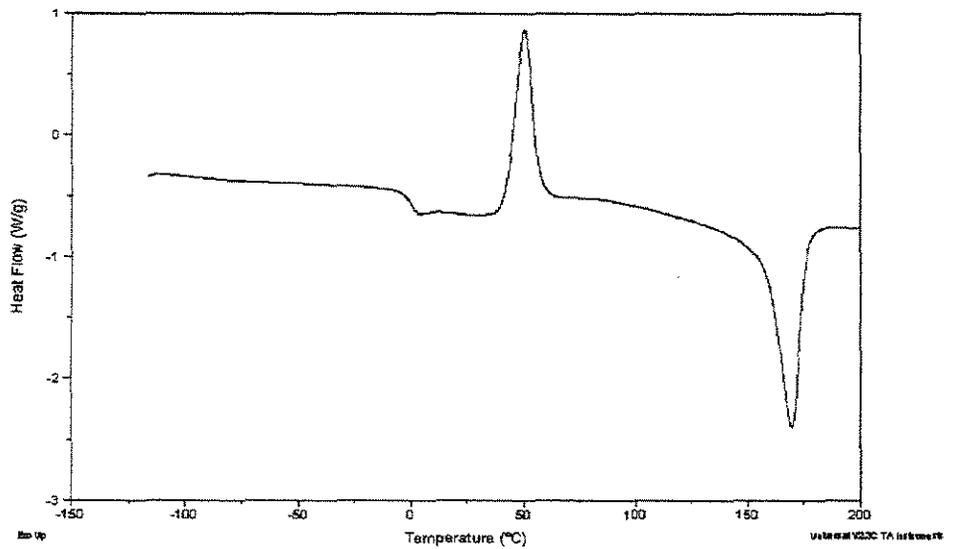


Figura 15. Curva térmica de DSC 2º aquecimento do PHB, sem aditivos.

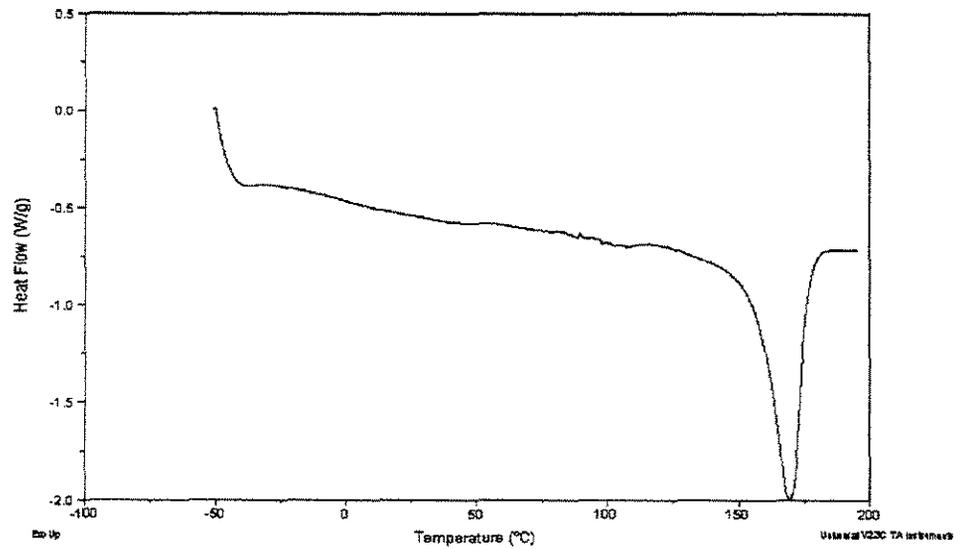


Figura 16. Curva térmica de DSC 1º aquecimento do PHB, com aditivos.

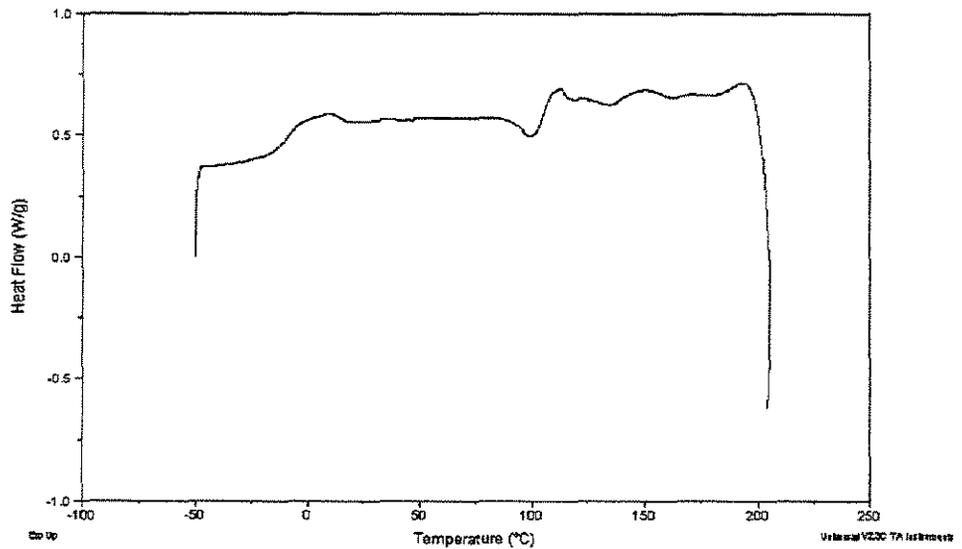


Figura 17. Curva térmica de DSC do resfriamento do PHB (20°C/min), com aditivos.

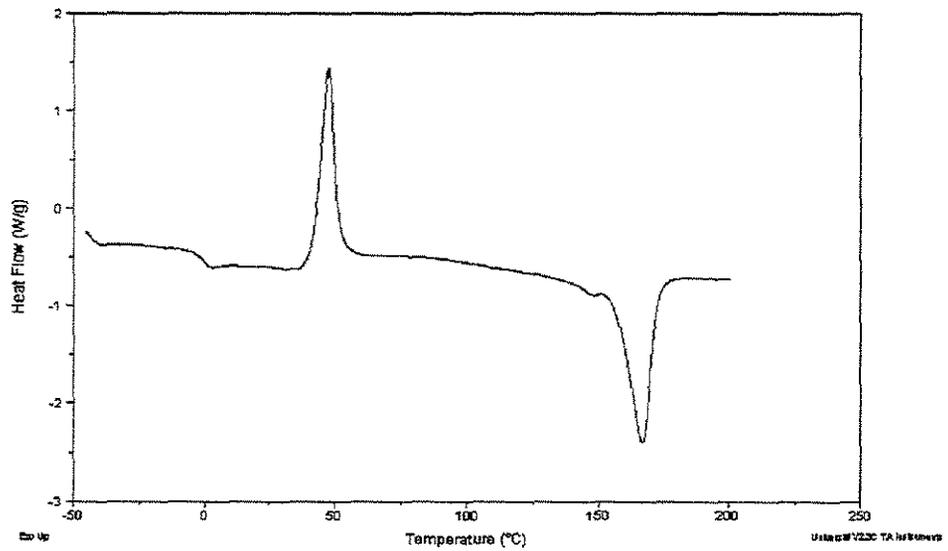


Figura 18. Curva térmica de DSC do 2º aquecimento do PHB, com aditivos.

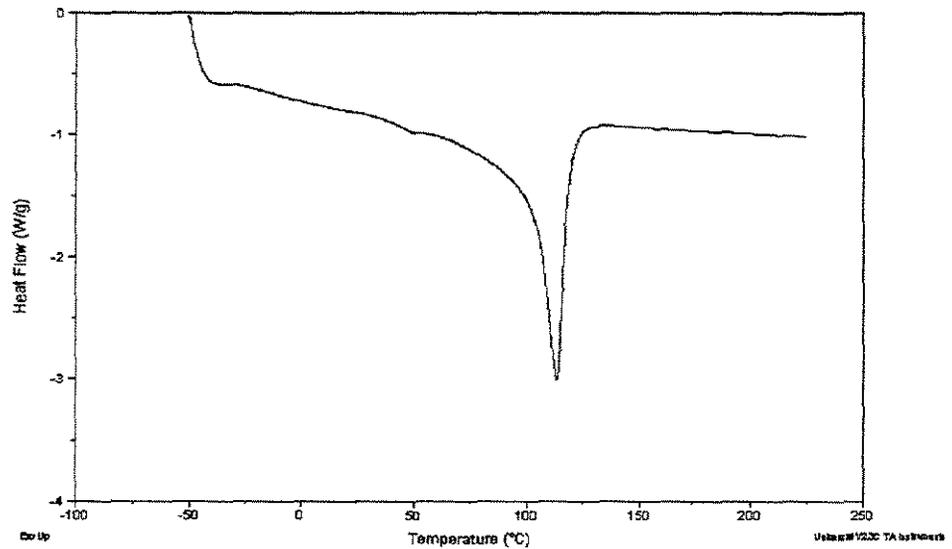


Figura 19. Curva térmica de DSC do 1º aquecimento do PEBD, com aditivos.

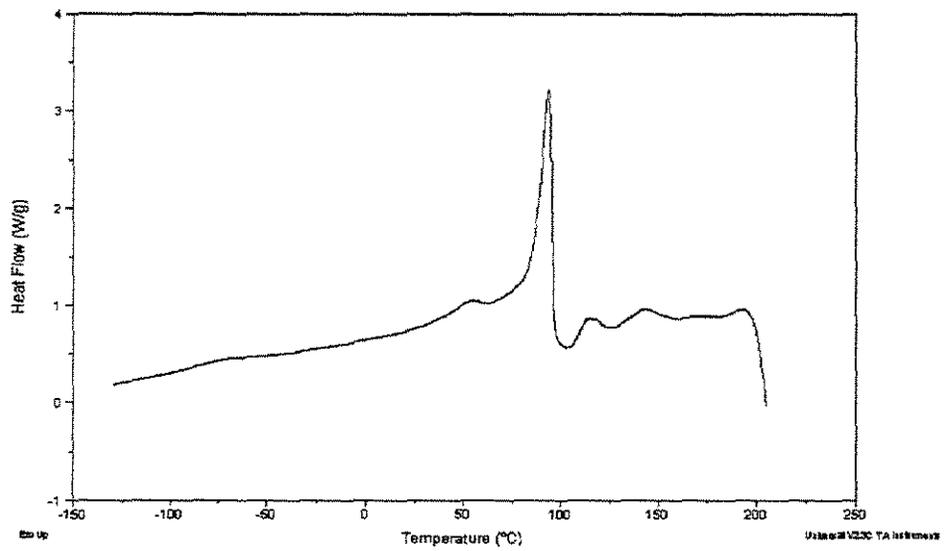


Figura 20. Curva térmica de DSC do resfriamento do PEBD (20°C/min), com aditivos.

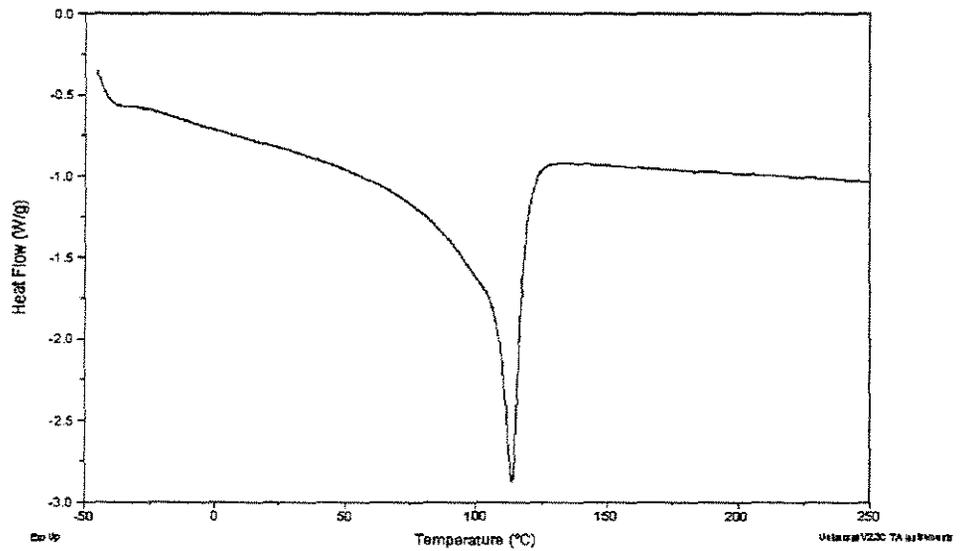


Figura 21. Curva térmica de DSC do 2º aquecimento do PEBD, com aditivos.

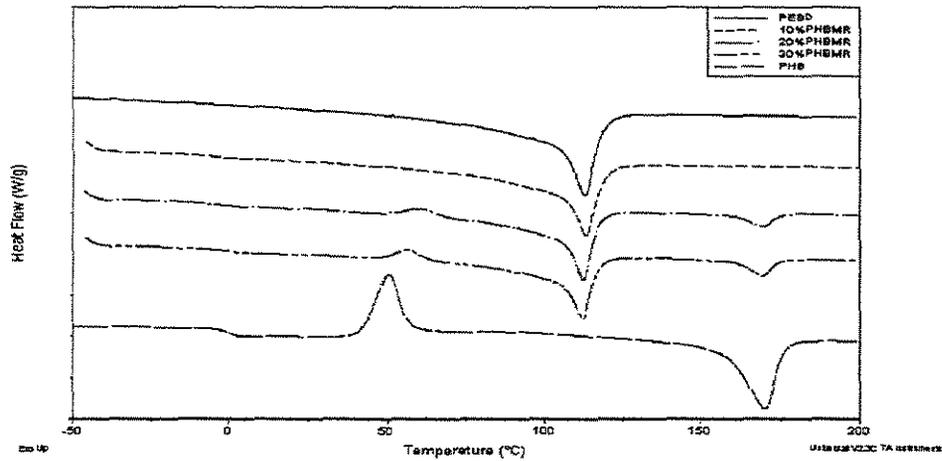


Figura 22- Curvas Térmicas de DSC das resinas de PEBD, PHB e das Blendas PHB/PEBD, nas seguintes composições 10/90, 20/80, 30/70 respectivamente, processadas em extrusora mono-roscas sem aditivos. (2º aquecimento).

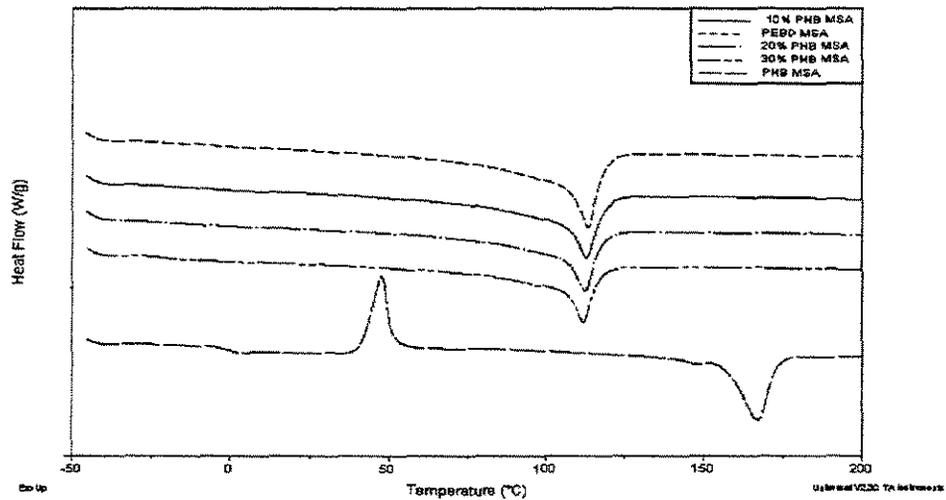


Figura 23- Curvas Térmicas de DSC das resinas de PEBD, PHB e das Blendas PHB/PEBD, nas seguintes composições 10/90, 20/80, 30/70 respectivamente, processadas em extrusora mono-roscas aditivadas. (2º aquecimento).

4.2- Análise Dinâmico- Mecânica (DMA) [46, 47].

A técnica de DMA foi utilizada para obter informações sobre o comportamento das fases de nossas blendas de PEBD/PHB.

O PEBD é um polímero semi-cristalino que apresenta transição vítrea (T_g) a -130°C e temperatura de fusão (T_m) a 110°C ; enquanto que o PHB, também semi-cristalino, exibe transição vítrea (T_g) entre 5 e 7°C e temperatura de fusão (T_m) a 170°C .

Na tabela 11, são apresentadas as temperaturas de transição vítrea (T_g) $^\circ\text{C}$, obtidas das curvas de DMA.

Tabela 11- Valores de T_g , obtidos por DMA, a partir das curvas de tan delta, das resinas de PEBD, PHB e suas blendas processadas em mono-rosca e amostras processadas em mono-rosca aditivadas.

% PEBD/ PHB	T _g -MSA ($^\circ\text{C}$)		T _g -MAD ($^\circ\text{C}$)	
	PE	PHB	PE	PHB
100/0	-125,49	-	-125,49	-
90/10	-125,39	ND	-125,46	-13,43
80/20	-125,08	ND	-125,01	2,39
70/30	-125,15	ND	-125,08	14,21
0/100	-	15,52	-	15,52

MAS (monorosca sem aditivos) e MAD (com aditivos)

ND - Não Detectada

Observação: Os valores de T_g para o PEBD e PHB para ambos os casos T_g -MAS e T_g -MAD, são obtidos dos polímeros puros sem aditivos.

O PHB, o qual foi armazenado por 3 meses à temperatura ambiente, mostra sua temperatura de transição vítrea α_2 próximo a temperatura, $\sim 15^\circ\text{C}$ e uma transição γ a -

87°C [45], que pode ser atribuída a movimentação de grupos laterais, observadas na figura 23 e 24.

Pode-se notar que a $T_g \alpha_1$ do PEBD nas blendas sem aditivos ficam bem próximas à $T_g \alpha_1$ do PEBD sozinho. Não é possível afirmar com certeza o valor das tgs para o PHB nestas blendas pois a aproximadamente -20°C detecta-se uma transição β , referente a fase amorfa-cristalina interlamelar do PEBD[46-47], a qual pode estar se sobrepondo à T_g do PHB. A transição β se refere às relaxações dos grupos laterais do PEBD e pode ser observada na figura 23 e 24. No caso das blendas aditivadas (MAD), para a composição com 10% de PHB observou-se uma diminuição da T_g do PHB, sugerindo uma sobreposição de detecção, devido a fase PHB ser pequena, pode estar sofrendo a influência da transição β do polietileno. Para as blendas de 20 e 30% o mesmo não ocorre e os valores de T_g são praticamente os mesmo dos polímeros de origem. Sugerindo assim, a imiscibilidade do sistema em estudo.

Para o sistema em estudo, através da técnica de DMA pouco se pode concluir, devido a interferência da transição β do PEBD, ao sistema. Para continuação deste trabalho, sugere-se o estudo da miscibilidade por outro método de determinação.

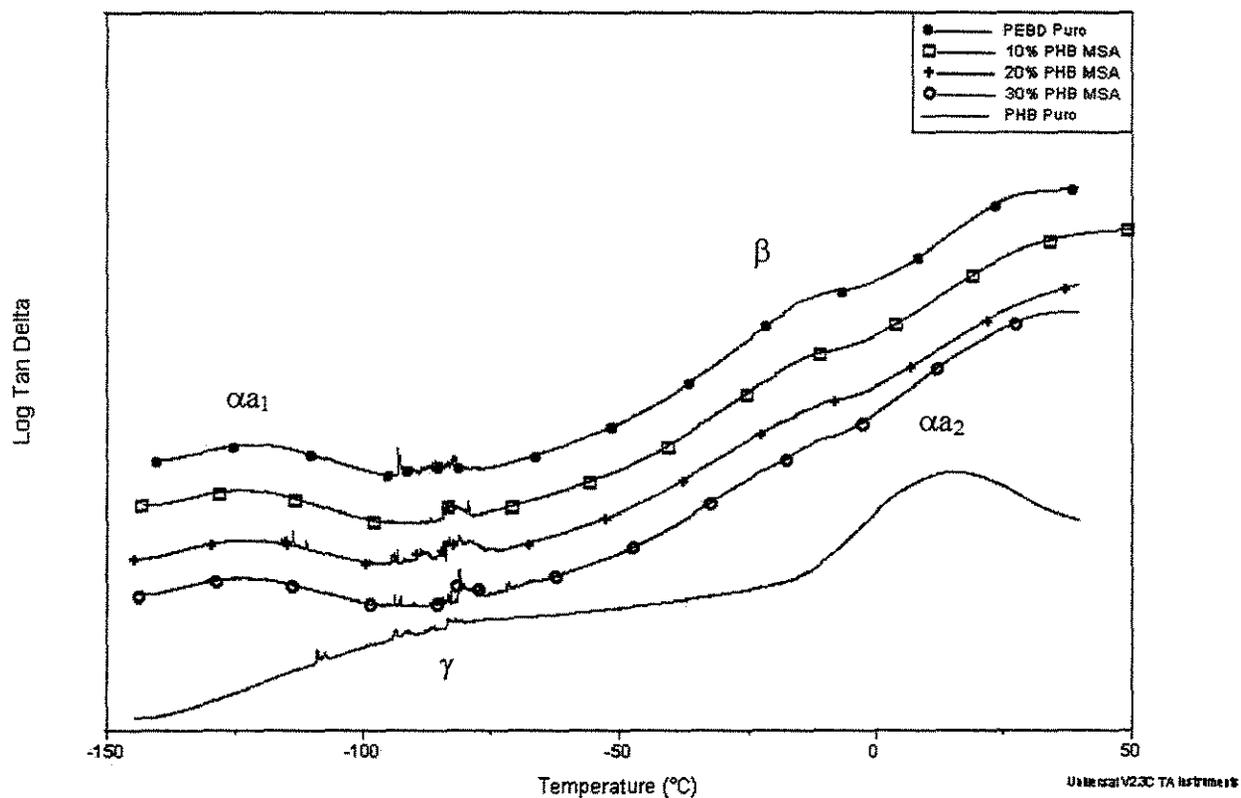


Figura 24- Logarítmo de tan delta, para as composições de 10, 20, 30% PHB em massa nas blendas PHB/PEBD, sem aditivos, processadas em extrusora mono-roscas.

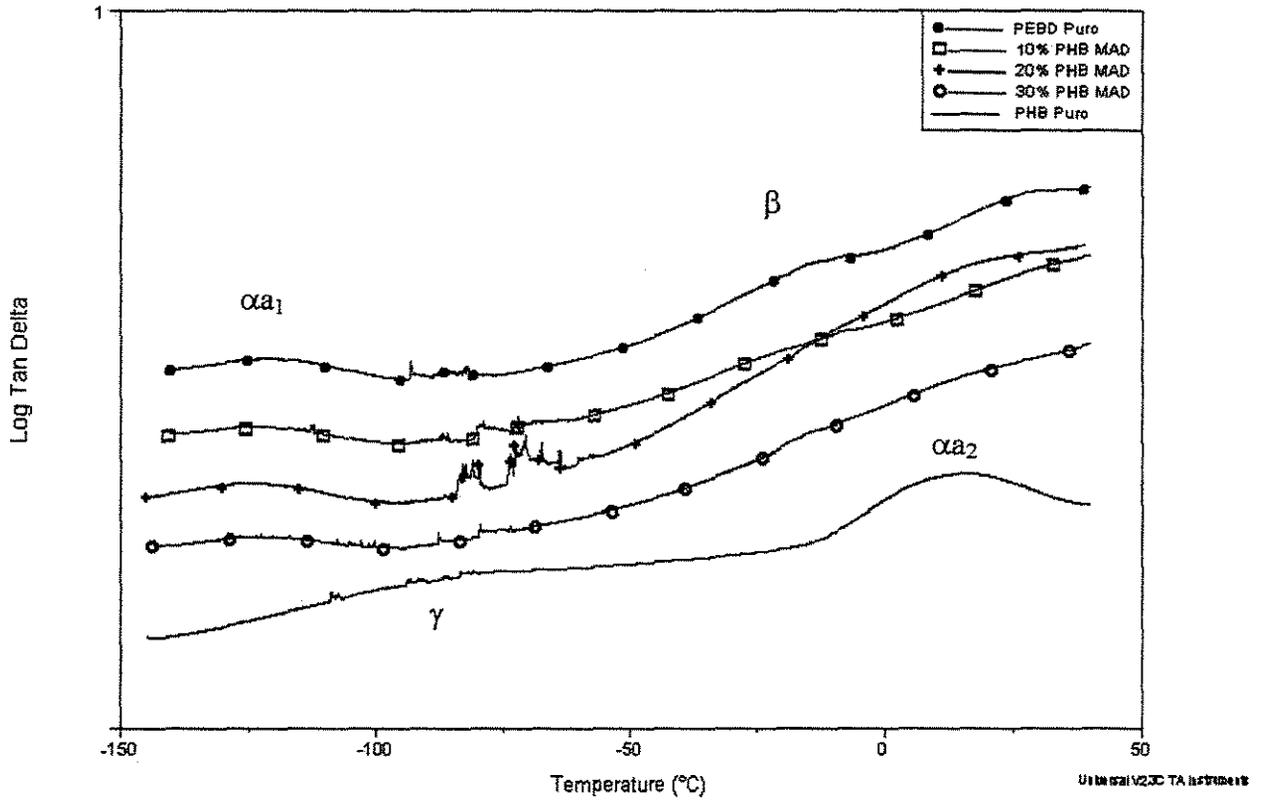


Figura 25 - Logarítmo tan delta, para as composições de 10, 20, 30% PHB em massa nas blendas PHB/PEBD aditivadas, processadas em extrusora mono-roscas .

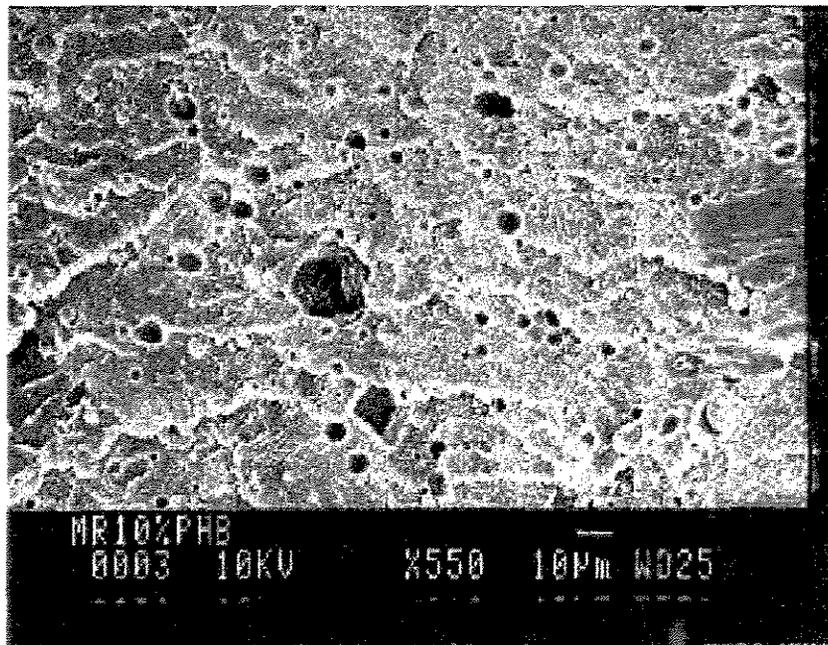
4.3- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Nesta seção serão discutidas as morfologias das blendas estudadas. Os ensaios no MEV foram realizados a fim de estudar a influência da concentração dos componentes da mistura na morfologia final da blenda PHB/PEBD. Como esperado, a maioria dos polímeros é imiscível entre si, desde os polímeros da mistura não apresentem boa afinidade química. Sendo assim, a mistura mecânica prevalece sobre a mistura química. Durante o processamento os componentes poliméricos formam um sistema multifásico na mistura com vários tipos de morfologia na forma de gotas, fibras, lamelas e estrutura co-continua. Vários fatores influenciam no controle da morfologia final das duas fases, como por exemplo: razão de concentração, razão de viscosidade, tensão interfacial dos componentes; bem como gradiente de cisalhamento e tempo de processamento da mistura [42].

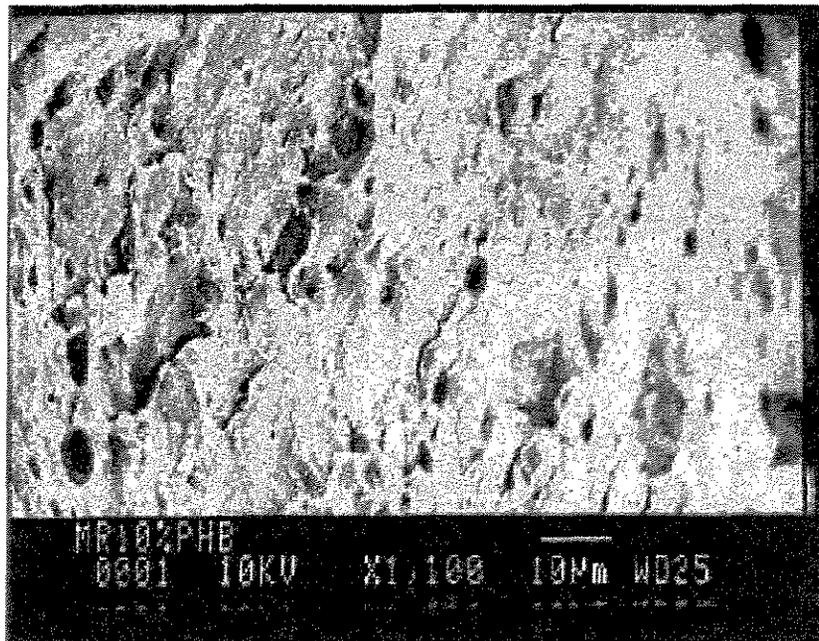
A caracterização morfológica foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), das superfícies fraturadas criogenicamente, das amostras processadas em extrusora mono-rosca sem aditivos e mono-rosca aditivadas.

Devido a facilidade da realização dos testes, bem como da interpretação dos resultados, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica bastante usada para o estudo de blendas poliméricas.

Podemos observar pelas figuras 25 a 27 que à medida que a concentração de PHB aumenta na blenda, a formação de fases fica bem acentuada.

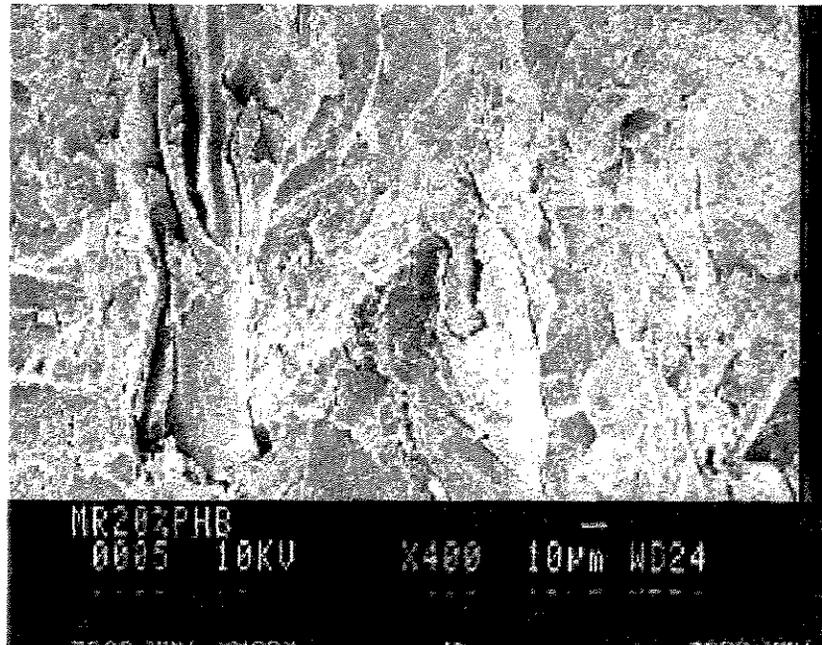


(a)

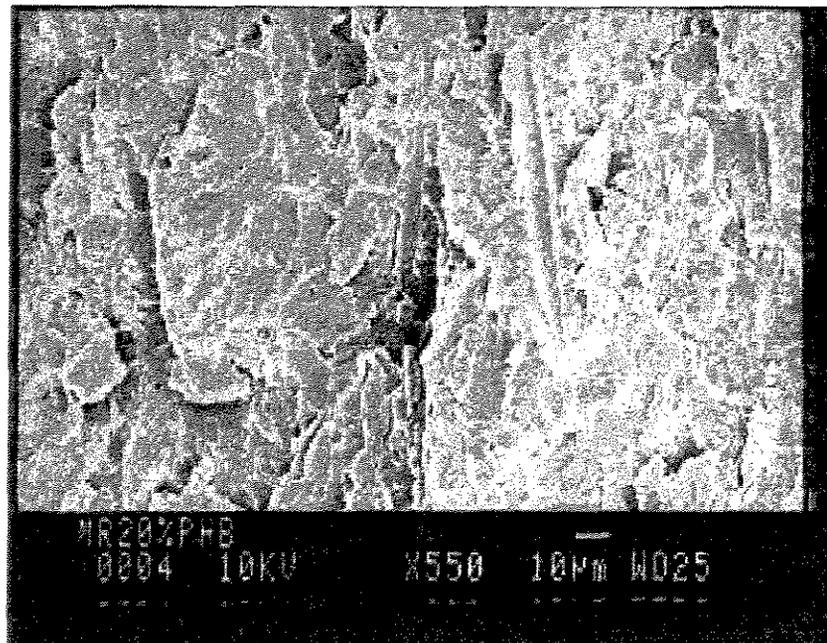


(b)

Figura 25- Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura criogênica da blenda PHB/PEBD (10/90) sem aditivos, obtida em extrusora mono-roscas, em diferentes ampliações.

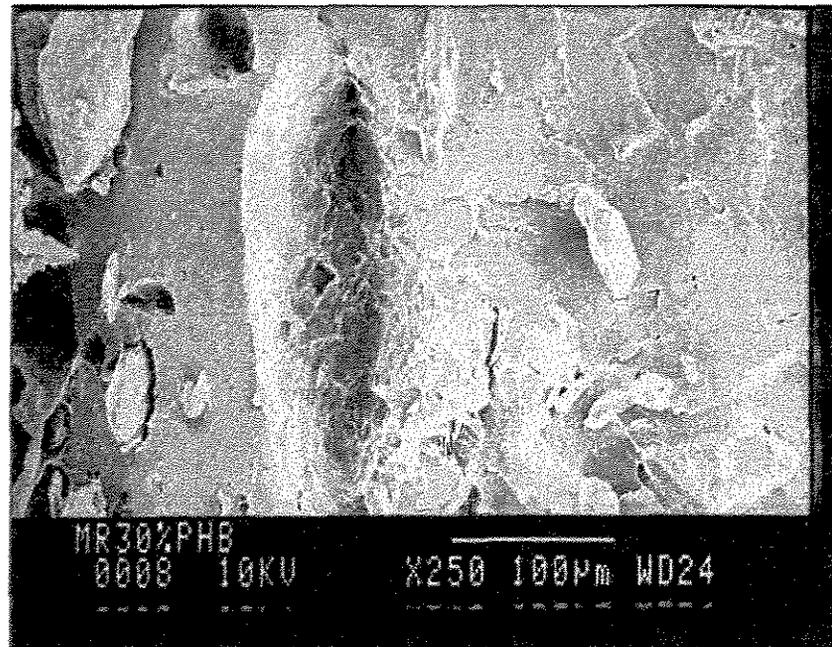


(a)

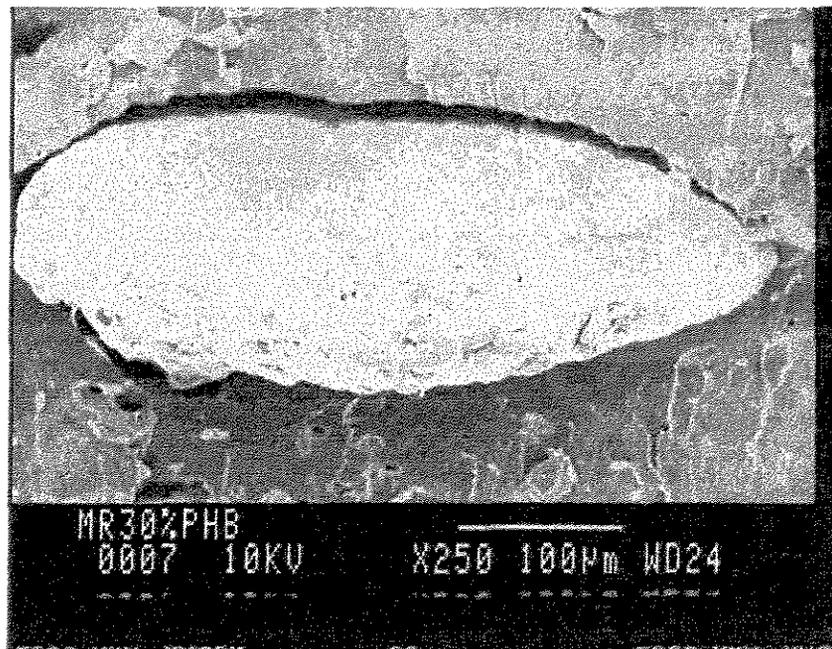


(b)

Figura 26- Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura criogênica da blenda PHB/PEBD (20/80) sem aditivos, obtida em extrusora mono-roscas, em diferentes ampliações.



(a)



(b)

Figura 27- Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura criogênica da blenda PHB/PEBD (30/70) sem aditivos, obtida em extrusora mono-rosca, em diferentes ampliações.

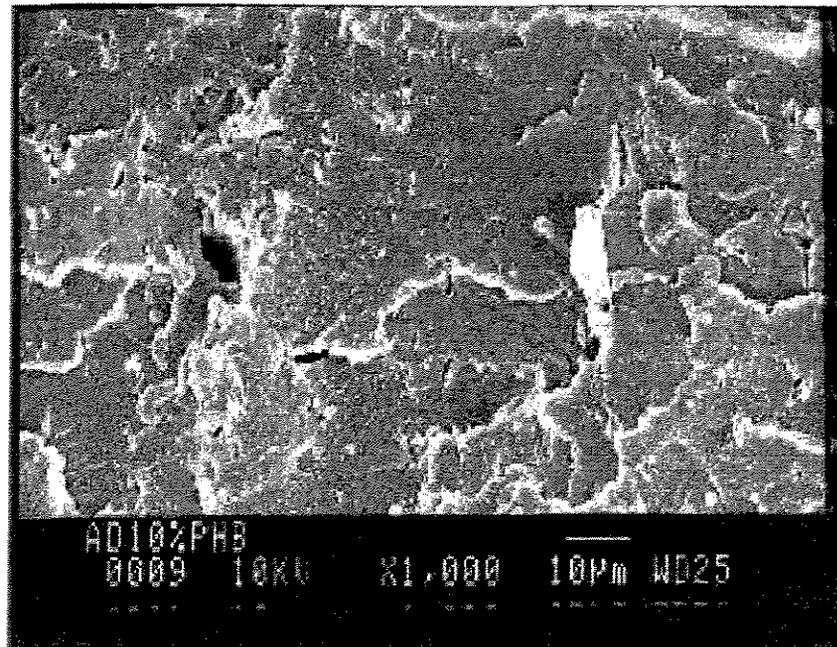
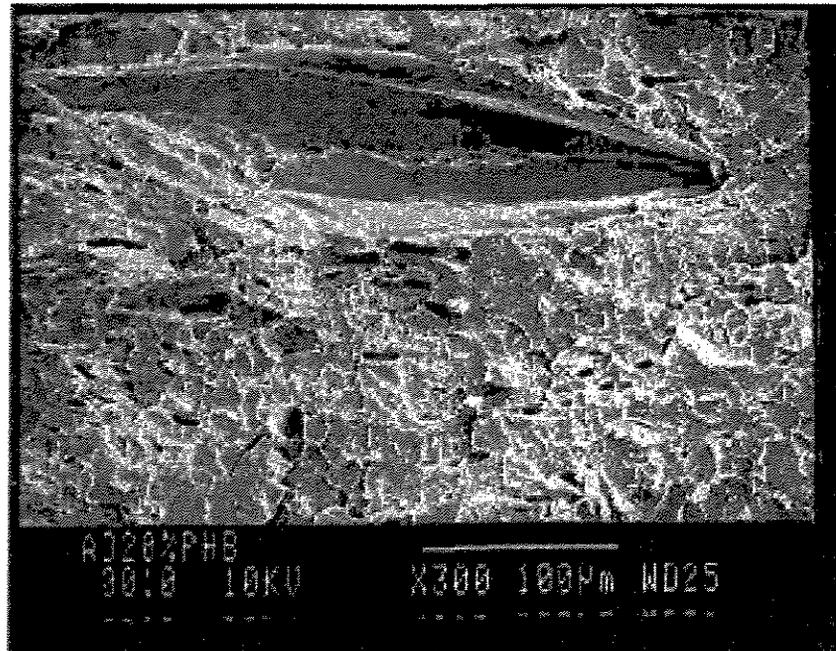
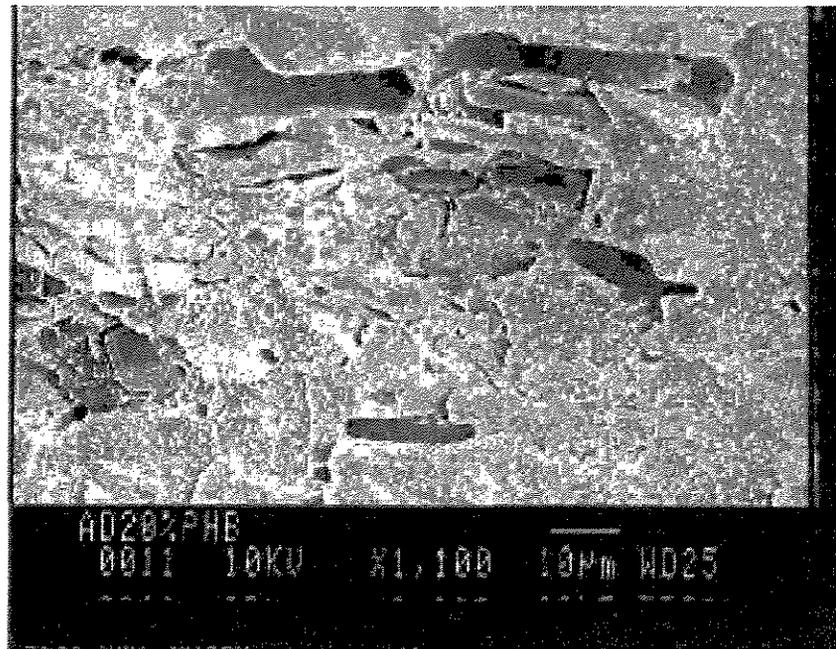


Figura 28- Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura criogênica da blenda PHB/PEBD (10/90) aditivada, obtida em extrusora mono-rosca.

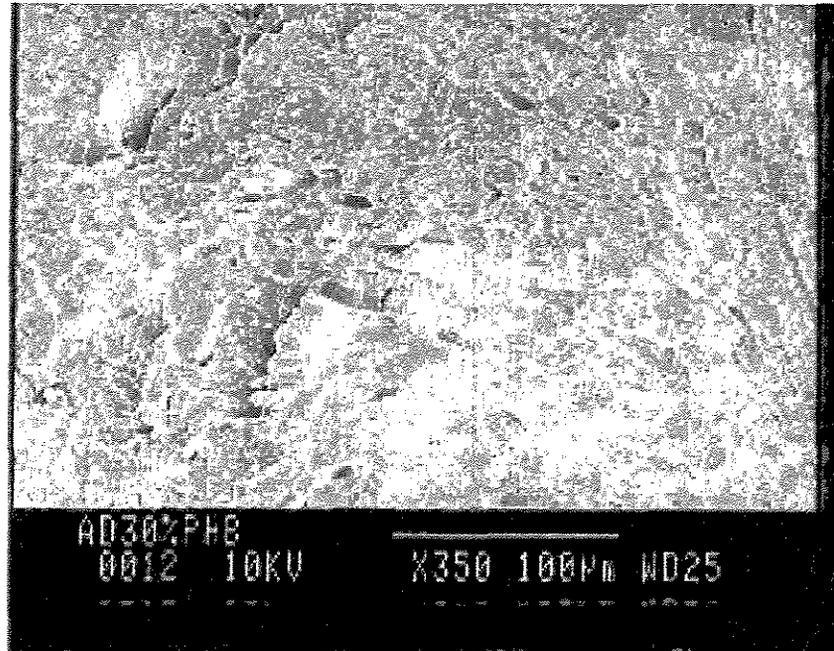


(a)

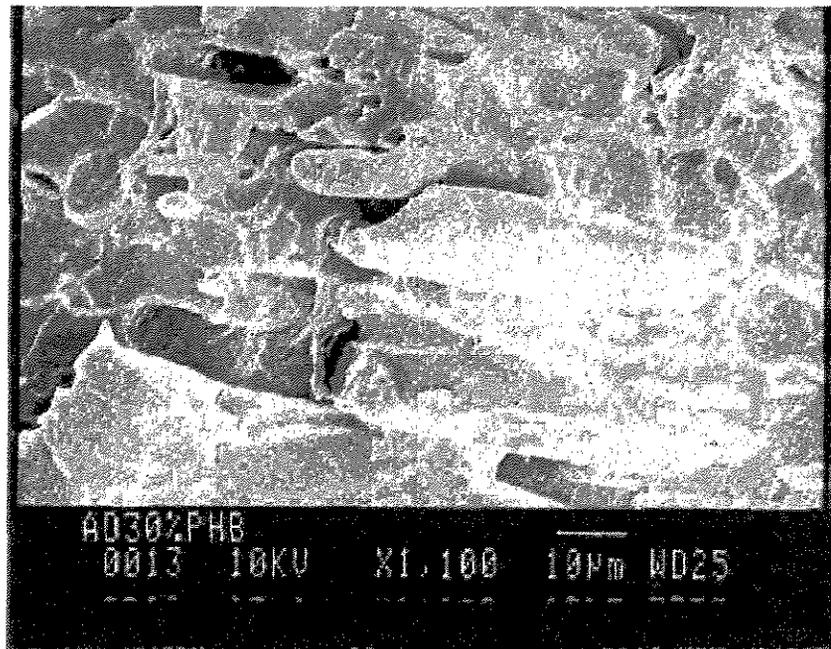


(b)

Figura 29- Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura criogênica, da blenda PHB/PEBD (20/80) aditivada, obtida em extrusora mono-roscas, em diferentes ampliações.



(a)



(b)

Figura 30 - Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura criogênica, da blenda PHB/PEBD (30/70) aditivada, obtida em extrusora mono-roscas, em diferentes ampliações.

Observando as figuras 25 a 30, nota-se diferenças significativas na morfologia da fase PHB dispersa na matriz PEBD. Verifica-se que o tamanho das partículas da fase dispersa PHB aumenta, conforme se aumenta a concentração deste. Também podemos observar um total descolamento da fase dispersa na matriz PEBD, não havendo adesão interfacial entre as duas fases.

Na figura 28 comparada com a figura 25 podemos observar uma maior homogeneidade entre a fase dispersa PHB e a matriz polietileno. Na figura 26, é possível observar, na matriz PEBD, poros cilíndricos onde os elementos estavam situados.

Nas figuras 29 e 30, a dispersão da fase de PHB é claramente visível através de, elementos morfológicos cilíndricos e fibrosos. Nas amostras com 30% de PHB nota-se uma maior presença de elementos na forma de fibras, o que difere da figura 27, onde observa-se uma maior heterogeneidade da fase dispersa na matriz PEBD. A presença de microdomínios está provavelmente condicionada com a exfoliação de elementos PHB da matriz PEBD, devido à forças mecânicas realizadas na extrusão conforme colocado por OL'KHOV [28] e ABBATE [48].

Em resumo, os estudos de MEV nos mostraram que as blendas obtidas com e sem aditivos, sempre formam mais uma fase, o que atribuímos à sua ausência de miscibilidade entre as mesmas, segundo também consta na literatura [28].

4.4- Ensaio Mecânico de Tração.

Os resultados do Ensaio Mecânico de Tração, das amostras de resina virgem PEBD, PHB e das blendas PEBD/PHB processadas em extrusora mono-rosca, sem e com aditivos, se encontram nas tabelas 12 e 13, respectivamente.

Tabela 12 - Valores de Ensaio Mecânico das blendas de PEBD/PHB, contendo 10, 20 e 30% PHB, processadas em extrusora mono rosca sem aditivos e das resinas puras PEBD e PHB.

PEBD/PHB (% peso)	σ_r (MPa)	ε_r (%)	σ_{max} (MPa)	ε_{max} (%)
100/0	10 ± 1^1	500 ± 50^1	12 ± 1^1	-
90/10MR	$8,43 \pm 0,28$	$47,00 \pm 9,84$	$9,30 \pm 0,76$	$22,57 \pm 2,05$
80/20MR	$6,98 \pm 0,21$	$41,82 \pm 4,06$	$7,78 \pm 0,15$	$20,52 \pm 1,35$
70/30MR	$7,53 \pm 0,22$	$15,90 \pm 1,77$	$7,73 \pm 0,17$	$14,47 \pm 1,02$
0/100	$31,02 \pm 0,80$	$7,98 \pm 0,44$	$31,44 \pm 0,24$	$6,64 \pm 0,32$

¹ Dados fornecidos pela Union Carbide do Brasil.

Tabela 13 - Valores de Ensaio Mecânico das blendas de PEBD/PHB, contendo 10, 20 e 30% PHB, processadas em extrusora mono rosca com aditivos e das resinas aditivadas PEBD e PHB.

PEBD/PHB (% peso)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	σ_{max} (MPa)	ϵ_{max} (%)
100/0	9,17 ± 0,30	91,18 ± 3,06	10,31 ± 0,24	72,45 ± 2,56
90/10AD	2,89 ± 0,34	74,13 ± 3,63	7,88 ± 0,21	21,83 ± 0,80
80/20AD	6,49 ± 0,19	45,89 ± 9,37	7,38 ± 0,38	20,35 ± 0,79
70/30AD	6,11 ± 0,29	25,94 ± 5,03	6,95 ± 0,14	14,81 ± 1,85
0/100	26,88 ± 0,58	6,30 ± 0,24	27,01 ± 0,53	6,19 ± 0,32

Observação: Neste trabalho, o módulo não foi considerado, devido ao escorregamento do corpo de prova que ocorre no início do ensaio, pela falta de aderência entre a garra e o corpo de prova; o software "MTEST" não permitir monitorar os resultados obtidos.

A partir da tabela 12 acima pode-se verificar, que com o aumento da quantidade de PHB, valores como resistência à tração no escoamento, σ_{max} e deformação à ruptura diminuem em relação ao PEBD puro. Nota-se que com o acréscimo de PHB, uma fase rígida, era esperado um aumento dos valores de σ_{max} e σ_r , entretanto, surge um grande intervalo entre os valores obtidos para a substância pura e os encontrados para as blendas principalmente em relação ao PHB puro. Por formar um sistema imiscível, sugere-se que com o aumento da concentração de PHB, aumenta a concentração de tensões interfaciais,

consequentemente, a nucleação de trincas passa a ser maior. Nota-se portanto, que este fenômeno tem maior relevância sobre o sistema em estudo, do que a adição de uma fase mais rígida. Pode-se também observar na tabela 12 e 13, através dos valores de σ_{\max} e σ_r e ϵ_{\max} , que estes diminuem com o aumento da fase rígida. Temos duas condições concorrendo entre si, concentração de tensões versus fase rígida, no presente trabalho até 30% de PHB as concentrações de tensões, exercem maior interferência ao sistema, à adição de uma fase mais rígida. Em trabalhos futuros, estudaremos mais composições de blendas com maiores proporções de PHB na matriz, para ver como o sistema irá se comportar.

Entretanto, pode-se verificar uma melhoria nas características de deformação das blendas confrontando-se os resultados em relação ao PHB puro, de maneira que o polietileno utilizado diminuiu a fragilidade do biopolímero, fornecendo-lhe maior maleabilidade, como esperado.

Quanto aos valores para resistência à tração na ruptura verificou-se uma não linearidade em função do aumento da quantidade de PHB, possivelmente justificada pelo caráter não uniforme da mistura dos polímeros em geral. Todavia, analisando-se os valores de tensão máxima de deformação obtidos para cada corpo de prova a linearidade passa novamente a existir e a discordância do valor da blenda de 20% de PHB passa a se encaixar novamente, já que obteve-se como valores médios para os cinco corpos de prova utilizados 7,73, 7,78 e 9,30, respectivamente para 30, 20 e 10% do polímero biodegradável. Desta forma sugere-se a predominância dos efeitos ocasionados pela concentração de tensões sobre àqueles decorrentes da adição de uma fase rígida ao sistema.

Na tabela 13 pode-se observar que os valores de tensão e deformação na ruptura e tensão e deformação na força máxima, para PEBD e PHB aditivados diminuem em relação aos mesmos sem aditivos, devido ao efeito de plastificação, diminuindo a deformação na ruptura nas blendas. Isto pode ser melhor visualizado na figura 33. Quanto às tensões na Força Máxima e Ruptura, as blendas MSA são mais resistentes que as MAD, visto que os aditivos diminuem a cristalinidade do sistema como já discutido anteriormente, através da análise do DSC, figuras 31 e 32. Quando se trata da deformação na ruptura, as blendas com

aditivos demonstram um melhor comportamento às blendas não aditivadas, podendo ser observado nas figuras 33 e 34. Na deformação na força máxima, não foi observado este comportamento, isto mostra, que os plastificantes não exercem muita influência na deformação elástica, entretanto podemos observar que contribuem na deformação plástica, visto que para as blendas com aditivos a deformação na ruptura foi maior que as isentas de aditivos.

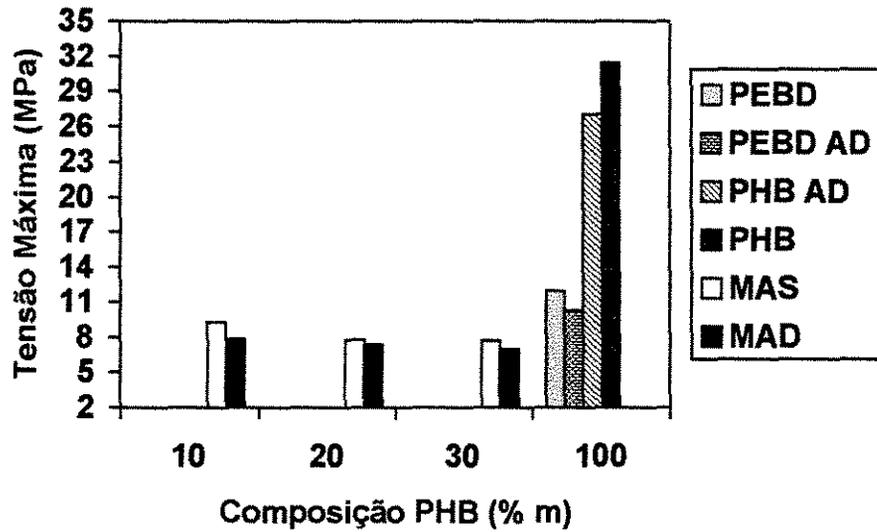


Figura 31 - Tensão Máxima (MPa) das amostras de blendas de PHB/PEBD, contendo 10, 20 e 30% PHB, processadas em extrusora mono rosca com e sem aditivos.

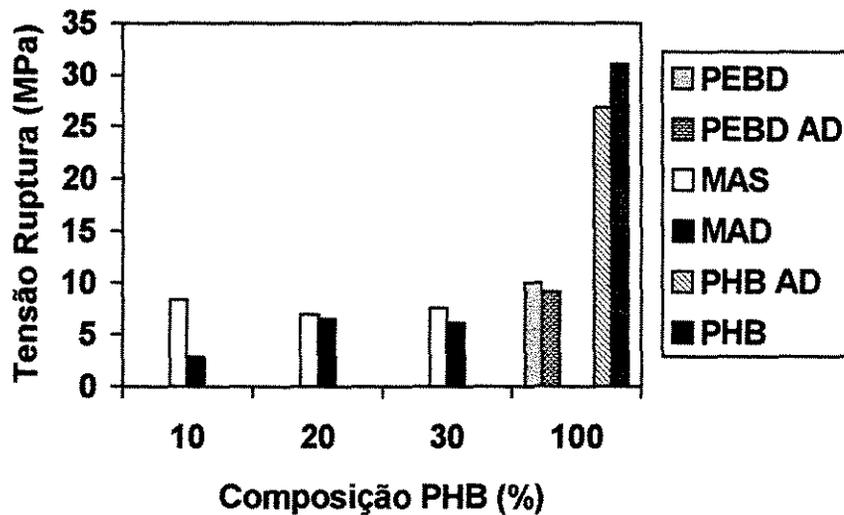


Figura 32 - Tensão na Ruptura (MPa) das amostras de blendas de PHB/PEBD, contendo 10, 20 e 30% PHB, processadas em extrusora mono-rosca com e sem aditivos.

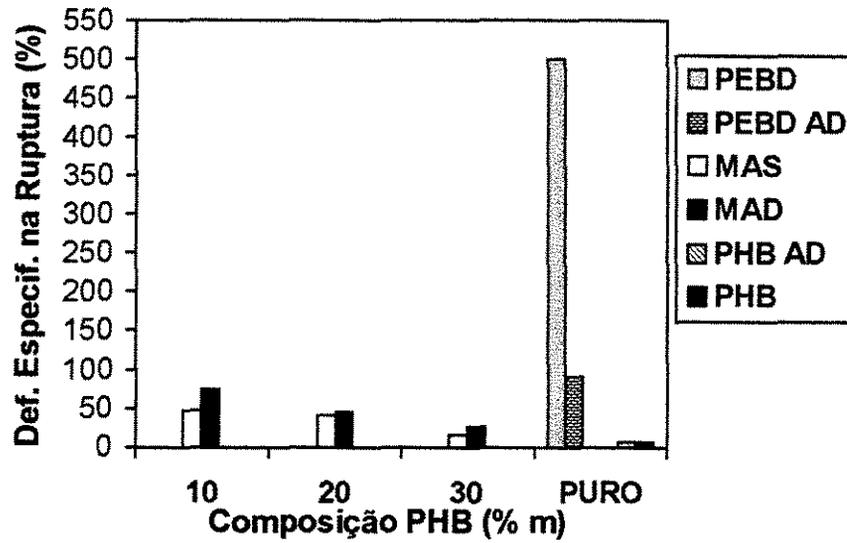


Figura 33 - Deformação Específica na Ruptura (%) das resinas de PHB e PEBD, e das blendas de PHB/PEBD, contendo 10, 20 e 30% PHB, processadas em extrusora mono-roscas e com e sem aditivos.

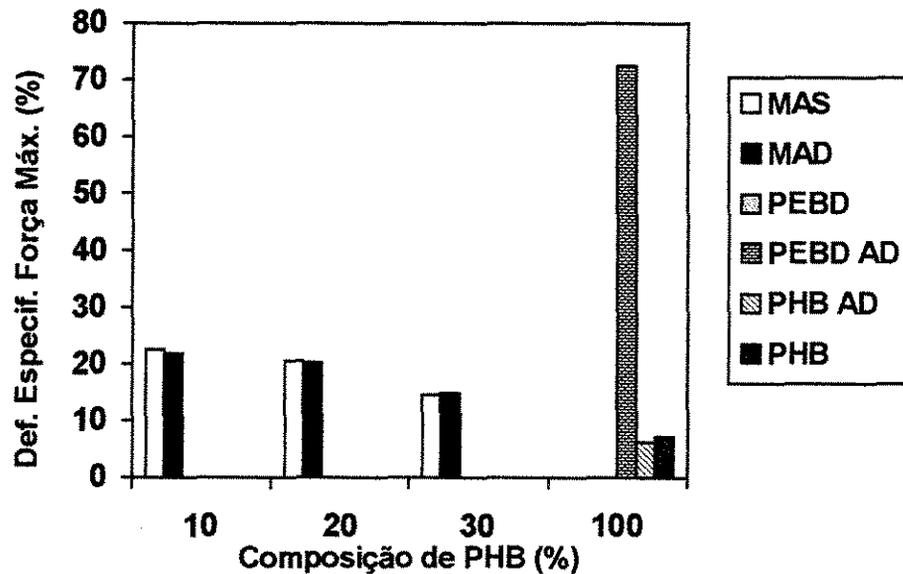


Figura 34 - Deformação Específica na Força Máxima (%) das resinas de PHB e PEBD, e das blendas de PHB/PEBD, contendo 10, 20 e 30% PHB, processadas em extrusora mono-roscas com e sem aditivos.

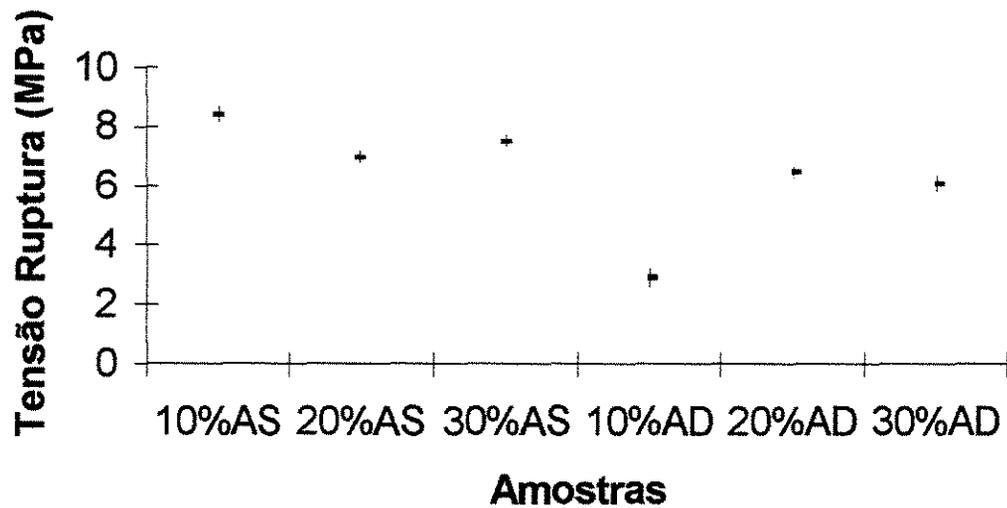


Figura 35 - Tensão Ruptura (MPa), valores máximos, médios e mínimos das blendas de PHB/PEBD, contendo 10, 20 e 30% de PHB, processadas em extrusora mono-roscas com e sem aditivos.

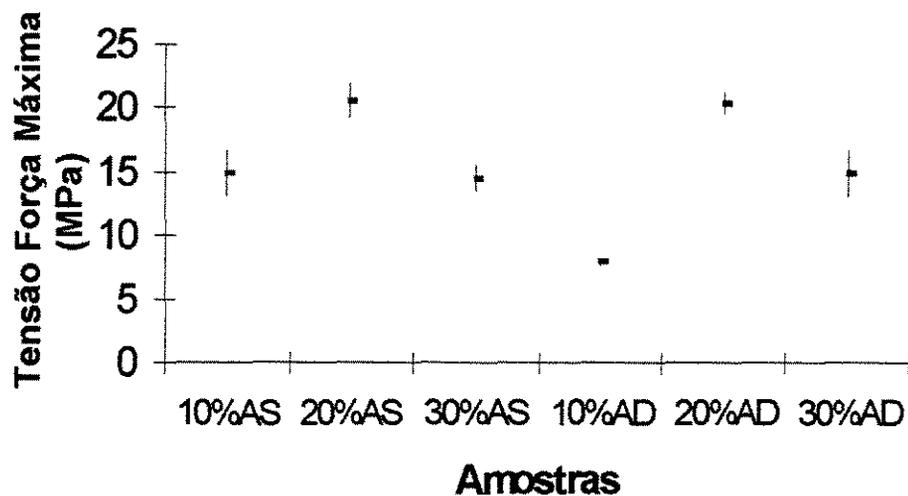


Figura 36 - Tensão na Força Máxima (MPa), valores máximos, médios e mínimos das blendas de 10, 20 e 30% de PHB processadas em extrusora mono-roscas com e sem aditivos.

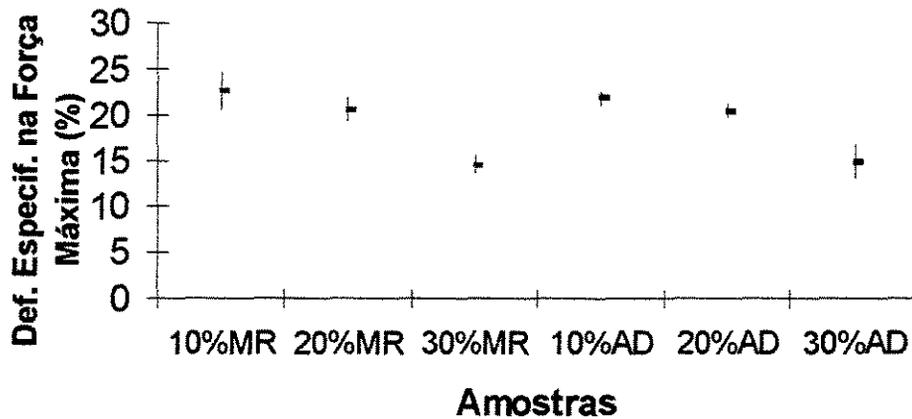


Figura 37 - Deformação Específica na Força Máxima (%), valores máximos, médios e mínimos das blendas de 10, 20 e 30% de PHB processadas em extrusora mono-roscas com e sem aditivos.

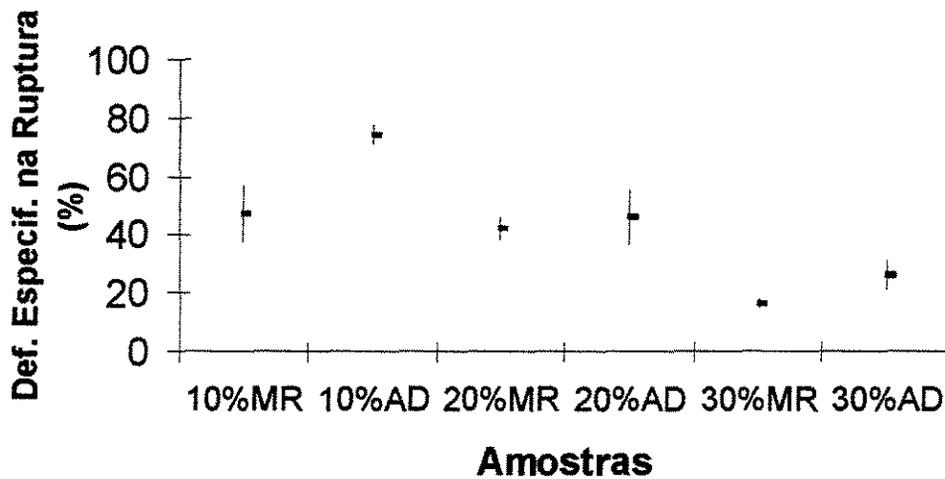


Figura 38 - Deformação Específica Ruptura (%), valores máximos, médios e mínimos das blendas de 10, 20 e 30% de PHB processadas em extrusora mono-roscas com e sem aditivos.

Através das figuras 35 a 38 pode-se observar a estimativa do desvio padrão para as amostras em estudo. Os ensaios foram feitos com o mínimo de amostras estipulados pela Norma ASTM. Os valores de desvio padrão ficaram abaixo de 10% para quase todas as blendas em estudo, com exceção das blendas de 10% de PHB sem aditivos e 20, 30% de PHB com aditivos nos resultados de deformação na ruptura, que se encontram por volta de 20%. Durante a deformação plástica a pobre adesão interfacial (podendo ser melhor visualizada no capítulo anterior, no estudo das amostras por MEV) aliada a má distribuição de fases, devido ao perfil de rosca usado durante o processamento, leva a um maior número de erros. Ainda, estes erros também estão sendo gerados na fratura do material, ou seja, a amostra não rompe imediatamente a partir da trinca gerada, diferente do comportamento do polietileno, que sofre deformação plástica e depois rompe, as blendas apresentam uma pequena deformação plástica, seguida de “rasgamento” e somente depois ocorre o rompimento, o programa detecta a tensão no rompimento. Estes erros correspondem ao esperado, visto que o sistema é imiscível, e não apresenta homogeneidade de mistura.

4.5- Teste de Biodegradação

Nesta seção serão discutidos os resultados de biodegradação das amostras das blendas de PEBD/PHB nas proporções estudadas neste trabalho, através da perda de massa dos corpos de prova enterrados em solo, com pHs, 7, 9, 11, após 100 dias de teste.

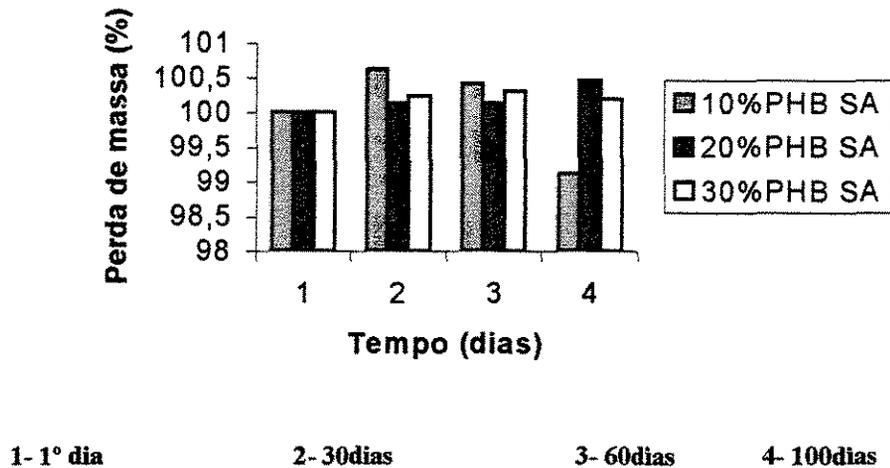
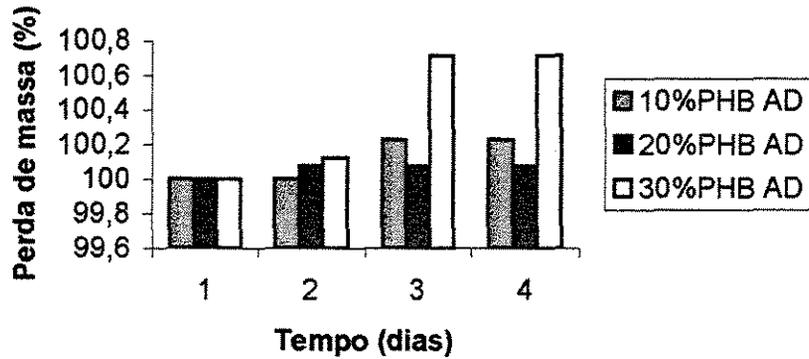


Figura 39 - Perda de Massa (g) X Composição de PHB (%), das amostras de blendas de PEBD/PHB, contendo 10, 20, 30% de PHB em peso, processadas em extrusora mono-roscas sem aditivos, enterradas em solo de pH 7, depois de biodegradadas em 30, 60, 100 dias.



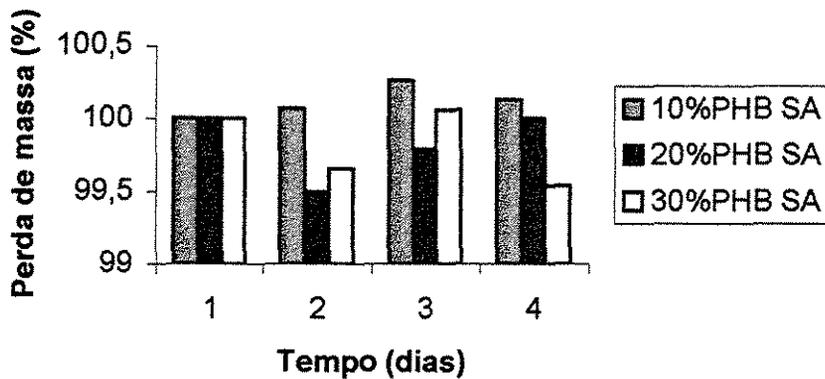
1- 1º dia

2- 30dias

3- 60dias

4- 100dias

Figura 40 - Perda de Massa (g) X Composição de PHB (%), das amostras de blendas de PEBD/PHB, contendo 10, 20, 30% de PHB em peso, processadas em extrusora mono-rosca aditivadas, enterradas em solo com pH 7, depois de biodegradadas em 30, 60, 100 dias.



1- 1º dia

2- 30dias

3- 60dias

4- 100dias

Figura 41 - Perda de Massa (g) X Composição de PHB (%), das amostras de blendas de PEBD/PHB, contendo 10, 20, 30% de PHB em peso, processadas em extrusora mono-rosca sem aditivos, enterradas em solo com pH 9, depois de biodegradadas em 30, 60, 100 dias.

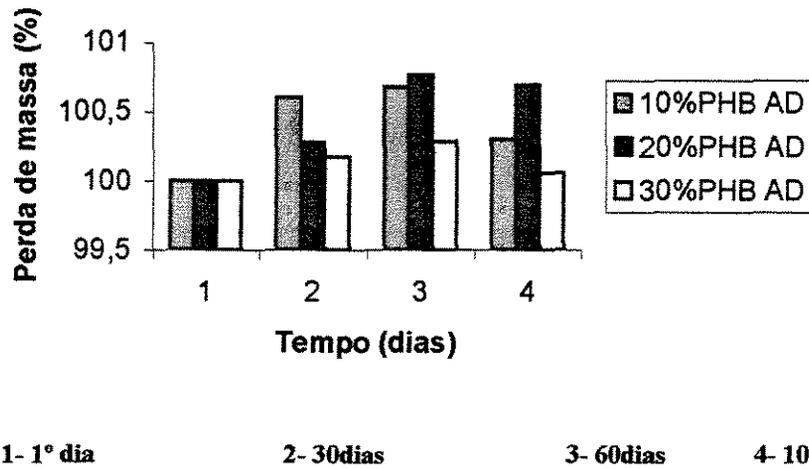


Figura 42 - Perda de Massa (g) X Composição de PHB (%), das amostras de blendas de PEBD/PHB, contendo 10, 20, 30% de PHB em peso, processadas em extrusora mono-roscas aditivadas, enterradas em solo com pH 9, depois de biodegradadas em 30, 60, 100 dias.

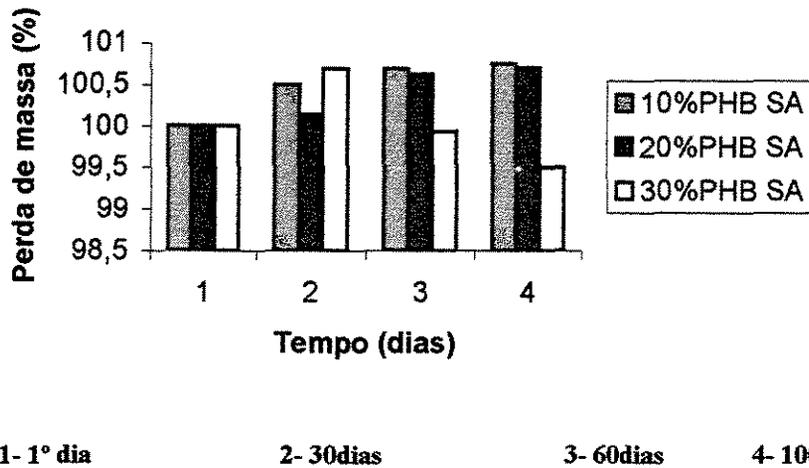


Figura 43 - Perda de Massa (g) X Composição de PHB (%), das amostras de blendas de PEBD/PHB, contendo 10, 20, 30% de PHB em peso, processadas em extrusora mono-roscas sem aditivos, enterradas em solo com pH 11, depois de biodegradadas em 30, 60, 100 dias.

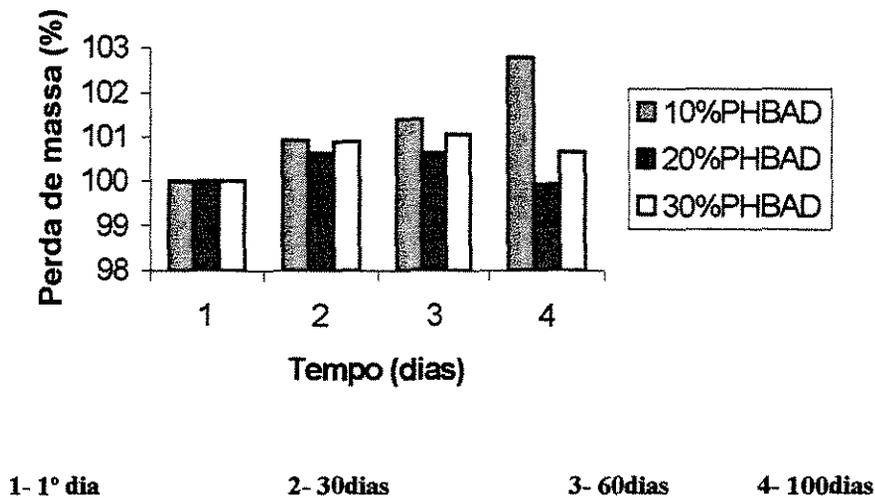


Figura 44 - Perda de Massa (g) X Composição de PHB (%), das amostras de blendas de PEBD/PHB, contendo 10, 20, 30% de PHB em peso, processadas em extrusora mono-roscas aditivadas, enterradas em solo com pH 11, depois de biodegradadas em 30, 60, 100 dias.

Este método de biodegradação através da perda de massa ocorre muito lentamente e as variações de massa sofridas são muito pequenas nos primeiros meses de análise para o sistema em estudo PEBD/PHB; por isso devido ao pouco tempo de exposição das amostras, apenas 100 dias, pouco pode-se concluir quanto a biodegradação das blendas PEBD/PHB com e sem aditivos.

A princípio as amostras enterradas em pH11, mostram uma tendência à biodegradação em relação às enterradas em pH 7 e pH 9; isto sugere que o pH 11 age como um catalisador, induzindo a hidrólise do éster. Todas amostras sofrem uma pequena variação de aumento de peso, devido a absorção de água até os primeiros 60 dias, o que pode ser observado em todas as figuras. Os aditivos presentes nas amostras, apesar destes diminuírem a cristalinidade do sistema como mostrado nas análises de DSC, a princípio mostraram retardar a biodegradação das mesmas, sugerindo que estes melhoram as propriedades de mistura do PHB na matriz PEBD, como observado pelas análises da MEV, conseqüentemente podendo estar dificultando o ataque microbiano ao biopolímero. Quanto à concentração, ainda não é possível observar maior perda de massa com o aumento da

concentração de PHB. As amostras sem aditivos apresentam manchas brancas em toda sua superfície, e estas aumentam com o aumento da concentração de PHB, enquanto as aditivadas não, elas apresentam manchas escurecidas, demonstrando ser o óleo que exudou para superfície do corpo de prova, como observado na figura 45, abaixo:

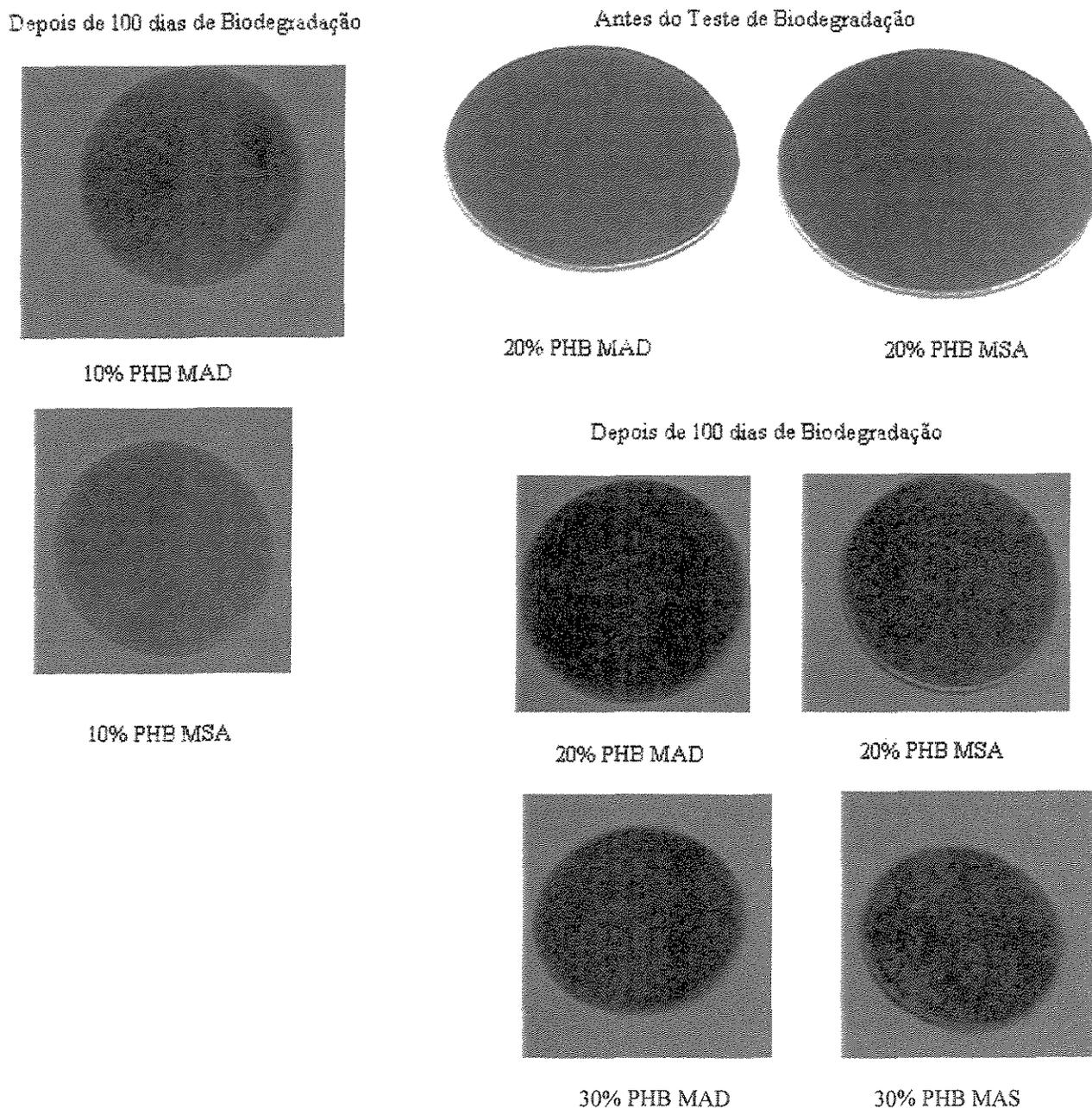


Figura 45 - Fotos dos corpos de prova antes e depois de 100 dias de biodegradação em solo de pH 11.

Capítulo 5

5 - CONCLUSÕES

Neste trabalho a imiscibilidade do PHB e PEBD, através do estudo térmico, morfológico e mecânico de suas blendas, pode ser demonstrada.

1 - Foi possível a preparação das blendas PEBD/PHB através de mistura mecânica.

2- O processo de extrusão, através de extrusora mono-rosca, foi decisivo na mistura dos componentes das blendas, afetando a cristalinidade (observado por DSC) para ambos PHB e PEBD, com mais intensidade para o PHB.

3- Quanto a determinação da miscibilidade através da detecção da Tg do material por DMA, observou-se limitação no método empregado, para detectar a Tg do PHB na blenda, visto que esta é sobreposta pela transição do polietileno. No entanto não houve mudança na Tg do polietileno nas blendas em relação ao polímero virgem.

4- Durante os Ensaio Mecânicos, as blendas, em algumas composições mostraram-se superiores ao PHB em algumas características mecânicas, como Tensão na Ruptura e Deformação na Ruptura como também observado por OL'KHOV.

5- O equipamento para Ensaio Mecânico ofereceu algumas limitações que não permitiram melhores conclusões sobre as análises, o software do "MTEST" não permite monitorar os dados obtidos.

6- Os componentes de formação das blendas são termodinamicamente imiscíveis e formam elementos de fases distintas (observado por MEV). Mas foi notado que a presença de aditivos pode tornar as blendas mais compatíveis.

7- Quanto as técnicas usadas para as caracterizações das amostras, a MEV complementa a DMA e o Teste Mecânico para a conclusão da imiscibilidade das blendas,

pois o uso destas técnicas isoladamente pouco se pode concluir, devido as influências dos aditivos ao sistema.

5-Quanto a biodegradação, devido ao pouco tempo de exposição das amostras, não foi possível obter-se dados conclusivos ainda. A princípio as amostras enterradas em pH 11, mostraram mais vulneráveis a biodegradação em relação, às enterradas em pH 7 e pH 9. Aparentemente os aditivos presentes nas amostras retardam a biodegradação das mesmas. As amostras sem aditivos apresentam manchas brancas em toda sua superfície, enquanto as aditivadas não, sendo que as manchas brancas aumentaram em extensão com o aumento da concentração de PHB.

Capítulo 6

6.- SUGESTÕES

Foi visto neste estudo preliminar realizado, que a blenda PEBD/PHB, apresenta potencial para biodegradação e que a blendagem, também diminuiu a cristalinidade e o custo para aplicação do PHB, colocando-se como uma alternativa para a diminuição do acúmulo de lixo plástico no planeta. Para continuação deste trabalho neste capítulo serão sugeridas algumas modificações que possivelmente poderão melhorar as propriedades mecânicas destas blendas.

1. Aumentar as proporções em peso de PHB na matriz polietileno, até atingir um máximo de polímero biodegradável disperso na matriz PE, podendo assim, resultar em um maior potencial de biodegradação.

2. Utilização de extrusora dupla-rosca para estudar o efeito do cisalhamento nas propriedades finais das blendas e comparar com as propriedades obtidas usando-se mono-rosca.

3. Usar polietileno modificado, como compatibilizante, possibilitando maior adesão interfacial entre as fases dispersas e a matriz, na blenda PEBD/PHB.

4. Fazer um estudo com plastificantes para o PHB, visando assim, diminuir sua cristalinidade, e aumentar compatibilidade do sistema.

5. Utilização de agentes nucleantes nas Blendas PEBD/PHB, visando assim estudar sua influência sobre a cristalização do sistema, através da técnica de Raios-X, juntamente com a análise térmica DSC.

6. Para obtenção de filmes, usar uma resina de PEBD ou PHB com menor índice de fluidez. Para que o Índice de Fluidez da mistura PEBD/PHB, não seja superior a 3.0. Para

obtenção de filmes o valor do Índice de fluidez das resinas não pode ser maior que 3.0 g/10min.

7. Irradiar as amostras de blendas com luz -U. V. antes de serem enterradas, para acompanhar o efeito deste envelhecimento acelerado provocado pela irradiação na biodegradação.

8. Estudar a biodegradação das amostras através de "Sturm Test". Com o objetivo de se obter resultados mais reprodutivos da biodegradação dos polímeros.

9. Estudar a biodegradação das amostras em aterros sanitários da cidade de Campinas, obtendo-se a biodegradação real depois de descartadas, sem envelhecimento acelerado. Para se prever em quanto tempo em um ambiente real estas amostras iriam decompor-se.

10. Fazer o planejamento experimental em estudos futuros, e análise estatística dos resultados apresentados.

11. Fazer o estudo da miscibilidade através do parâmetro de interação χ_{ij} .

Capítulo 7

7.- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SEPÚLVEDA, T. V., TORRES, E. F., GUZMÁN, A. M., GONZÁLEZ, M.L., QUINTERO, G. T., Microbial degradation of thermo - oxidized low-density polyethylene. J. of Applied Polymer Science, v. 73, 1435-1440 (1999).
- [2] VERHOOGT, H., RAMSAY, B.A., FAVIS, B. D. - Polymer blends containing poly(3-hydroxybutyrate). Polymer, Volume 35 Número 24 (1994).
- [3] HOGT, A. H., Proc. 46 th Antec'88, p 1478 -(1988) adub VERHOOGT, H., RAMSAY, B.A., FAVIS, B. D. - Polymer blends containing poly(3- hydroxybutyrate). Polymer, Volume 35 Número 24 (1994).
- [4] ZHANG, L., XIANMO, D., HUANG, Z. – Miscibility, thermal behavior and morphological structure of poly (3- hydroxybutyrate) and ethyl cellulose binary blends. Polymer V. 38, N 21, pp 5379-5387(1997).
- [5] SHARMA, R., RAY, A. R. - Polyhydroxybutyrate, Its Copolymers and Blends. Macromol. Chemical Physical, C35(2), 327-359 (1995).
- [6] CHANDRA, R., RUTSGI, R. – Biodegradation of maleated linear low-density polyethylene and starch blends. Polymer Degradation and Stability, v. 56, p. 185-202, 1997.
- [7] SIMIELLI, E. R.; Polímeros: Ciência e Tecnologia; Jan/Mar, 45, 1993.
- [8] OLABISI, O., et al, Polymer-Polymer Miscibility. N.Y.: Academic Press, 1979.
- [9] WALSH, D. J.; Polymer Blends in Encyclopedia of Comprehensive; Polymer Science; Allen, G., Bevington, J. C., et al, (eds.), Pergamon Press, Oxford, 02, p 135-154, 1989.

- [10] UTRACKI, L. A.; Polymer Alloys and Blends Thermodynamics and Rheology. New York: Hanser Publishers, 135-154,356; 1989.
- [11] PAUL, D. R.; et al, Polymer Blends; in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Mark, H. F., Bikales, N., Overberger, G. C. and Menges, G. (eds); 2nd. John Wiley & Sons, New York, vol. 12, p 399-461, 1988.
- [12] PAUL, D. R., and NEWMAN, Eds., Polymers Blends, vols. I e II; Academic Press, New York, 1978.
- [13] ROSA, D. S., Modificação do Polietileno de Baixa Densidade, Polipropileno Isotático e suas Blendas, por Radiação Gama, Biblioteca do Instituto de Química – UNICAMP, p. 1 a 3, 1991
- [14] STANIER, Roger Y., DOUDOROFF, M., ALDERBERG, E. O., Mundo dos Micróbios, Editora Blucher, Cap. 10, p. 206 a 209.
- [15] KUMAR, G. S., Biodegradable Polymers, Maral Delker, Inc., New York, 1987.
- [16] COPERSUCAR - Projeto PHB - Usina da Pedra.
- [17] KEMMISH, D., The Processing of Poly (3 – Hydroxybutyrate – co – hydroxyvalerate) PHBV, p 225-232, 1993.
- [18] HAMMOND, T., et al, Of Bacterially Derived Polyhydroxyalkanoates, Degradable Polymers, Chapman & Hall, London , 89-101, 1995
- [19] DOI, Y., Microbial Polyester. VCH. Publishers, New York, 1990.
- [20] OKAMURA, K.; et al; Conformational Aspects of Biopolymers, vol. 02 (G. N. Ramachandran, Ed), Academic Press, New York, 1967
- [21] CORNIBERT, J.; et al; Physical Properties of poly(β -hydroxybutyrate). IV Conformational Analysis and Crystalline Structure, J. Mol. Biol., 71, 735-756, 1972.

- [22] STEINBUCHER, A.; et al; Excretion of Pyruvate by Mutants of *Alcaligenes eutrophus* which are impaired in the accumulation of poly(β - Hydroxybutyrate Acid) (PHB) under conditions permitting synthesis of PHB. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 31: 168-175, 1989.
- [23] AVELLA, M., et al; Poly - D (-) (3-Hydroxybutyrate) / poly (ethylene oxide) blends: Phase diagram, Thermal and Crystallization Behavior, *Polymer*, 29: 1731-1737, 1988.
- [24] RAMSAY, B.A., et al, Biodegradability and Mechanical Properties of Poly (β - Hydroxybutyrate – co - β - Hydroxyvalerate) – Starch Blends, *Appl. Environmental Microbiol.*, 59: 1242-1246. 1993.
- [25] YOON, J. S., CHANG, M. C., et al, - Compatibility and Fungal Degradation of Poly [(R) -3-hydroxybutyrate] / Aliphatic Copolyester Blend, *Journal of Polymer Science*, Volume 34, 2543-2551 (1996).
- [26] MARAND, H., and COLLINS, M., *ACS Polymer Prep.* 31(1) 552 (1990) adub VERHOOGT, H., RAMSAY, B.A., FAVIS, B. D. - Polymer blends containing poly(3-hydroxybutyrate). *Polymer*, 35 (24) 1994.
- [27] LOTTI, N., PIZZOLI, M., CECORULLI, G. and SCANDOLA, M., - *Polymer*. 34 (23) 4935 adub VERHOOGT, H., RAMSAY, B.A., FAVIS, B. D. - Polymer blends containing poly(3- hydroxybutyrate). *Polymer*, 35 (24) 1994.
- [28] OL'KHOV, A. A.; et al; Morphologically Special Features of Poly(3 - Hydroxybutyrate) /Low Density Polyethylene Blends, *Polymer - Plastic Technol. Eng.*, 39 (5), 783-792, 2000.
- [29] ABBATE, M., MARTUSCELLI, E., RAGOSTO, G. and SCARINZI, G. - *J. Materials Science* 26, 1119 (1991) adub VERHOOGT, H., RAMSAY, B.A., FAVIS, B. D. - Polymer blends containing poly(3- hydroxybutyrate). *Polymer*, 35 (24) 1994.

- [30] DAVE, P. B., GROSS, R. A. and McCARTHY, S. P., Antec'. 90 SPE Tech. Papers. 36 1439 (1990) adub VERHOOGT, H., RAMSAY, B.A., FAVIS, B. D. - Polymer blends containing poly(3- hydroxybutyrate). Polymer, 35 (24) 1994.
- [31] DAVE, P. B., GROSS, R. A. and BRUCATO, C., WONG, S., Polymer Materials Science Eng. 62, 231 (1991) adub VERHOOGT, H., RAMSAY, B.A., FAVIS, B. D. - Polymer blends containing poly(3- hydroxybutyrate). Polymer, 35 (24) 1994.
- [32] GASSNER, F., and OWEN, A. J. Polymer 33(12) 2508 (1992) adub adut VERHOOGT, H., RAMSAY, B.A., FAVIS, B. D. - Polymer blends containing poly(3- hydroxybutyrate). Polymer, 35 (24) 1994.
- [33] DECRIAVED, C.; et al; Standard Methods for Testing the Aerobic Biodegradation Polymeric Materials - Review and Perspectives; In: Advances in Polymer Science: Blockcopolymers Polyelectrolytes Biodegradation; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998; 207-226.
- [34] CHANDRA, R., et al, Biodegradable Polymers, Prog. Polymer Science, Elsevier, 23, 1273-1335, 1998.
- [35] KABBAZ, F., et al, Chemical and Morfological Changes of Environmentally Degradable Polyethylene Films Exposed to Thermo- Oxidation, Polymer Degradation and Stability, 63, 127-138, (1999).
- [36] OHTAKE, Y., et al, Development of Biodegradable LDPE compound and evaluation of its Biodegradability, International Polymer Science and Technology, 22 (2) 49-56, 1995.
- [37] BARAK, P., et al, Biodegradability of Poly (hydroxybutyrate-co-Hydroxyvalerate) and Starch – Incorporated Polyethylene Plastics Films in Soils, Journal Environmental. Qual. (20) 173-179, Jan – Mar, 1991.

- [38] EL-SHAFEI, H. A., et al, Biodegradation of Disposable Polyethylene by Fungus and Streptomyces Species, *Polymer Degradation and Stability*, (62) 361-365, 1998.
- [39] MAL-NAM KIM, et al, Biodegradability of Poly (3-hydroxybutyrate) Blended with Poly(ethylene- co – vinyl acetate) or poly (ethylene oxide), *European Polymer Journal* 35 (6) 1153-1158, June 1999.
- [40] RICHARDSON, M. J., *Measurements Technique for Polymer Solids*, Solved., Elsevier Applied Science Publishers, NY, 1984, 101-105.
- [41] TURI, E. A.; *Thermal Characterization of Polymeric Materials*; Academic Press; 1981 New York.
- [42] SIBILIA, J. P., *A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis*. VCH Publishers, Inc. 1988, N. Y., 13-19, 142- 145, 217-221, 223-227.
- [43] AVELLA, M., et al; Poly(3-hydroxybutyrate)/ poly(methyleneoxide) blends: thermal crystallization and mechanical behaviour; *Polymer*, 38 (25) 6135-6143, 1997.
- [44] AVELLA, M., et al; The Fractioned Crystallization Phenomenon in poly(3-hydroxybutyrate)/ poly(ethylene oxide) blends; *Polymer*, 34 (15) 3234-3240, 1993.
- [45] LOTTI, N., et al; Binary Blends of Microbial Poly(3-hydroxybutyrate) with Polymethacrylates, *Polymer*, vol 34, N° 23, p 4935 - 4940, 1993.
- [46] McCURUM, N. G., et al, *Principles of Polymer Engineering*, Oxford University Press, NY, 1988, 122-123.
- [47] WETTON, R. E., *Developments in Polymer Characterization* In: Elsevier Applied Science Publishers, NY, 179-221.
- [48] ABBATE, M., et al; Tensile Properties and Impact Behaviour of poly(D(-) 3-hydroxybutyrate)/ rubber Blends; *Journal of Materials Science*, 26, p 1119-1125, 1991.