

NICHOLAS DE PICOLI ZANÉ

TENACIFICAÇÃO DE POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) ATRAVÉS DE
BLENDAS COM PEBD E EVA

SÃO PAULO
2007

NICHOLAS DE PICOLI ZANÉ

TENACIFICAÇÃO DE POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) ATRAVÉS DE
BLENDAS COM PEBD E EVA

Trabalho de formatura apresentado ao
Departamento de Engenharia Metalúrgica
e de Materiais da Escola Politécnica de
Universidade de São Paulo.

Áreas de Concentração:
Engenharia de Materiais
Caracterização de Polímeros

Orientador: Profa. Dra. Wang Shu Hui

SÃO PAULO
2007 8

RESUMO

Na sociedade contemporânea, os polímeros vêm sendo utilizados em quase todos os setores da economia como alternativa para a substituição de outros materiais, isso faz com que a produção de plásticos cresça cada vez mais e, uma vez que a grande maioria dos plásticos é resistente à degradação biológica, cresce irreversivelmente o volume de resíduos plásticos acumulados no meio ambiente. Neste sentido, este trabalho de formatura traz um estudo sobre blendas poliméricas biodegradáveis de poli(3-hidroxi-butirato) (PHB) com polietileno de baixa densidade (PEBD) e poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA). As blendas foram obtidas pela extrusão em extrusora mono-rosca, as misturas obtidas por extrusão foram moídas, prensadas entre placas e depois cortadas em corpos de prova retangulares, para serem analisadas quanto às suas propriedades mecânicas. Os resultados obtidos mostraram um aumento nas propriedades mecânicas do PHB.

ABSTRACT

On modern society, polymers has been used as an alternative to others materials in many areas of economy, this process leads to an increase in plastic production and, as the majority of plastics are resistant to biological degradation, also an increase in the volume of plastics waste in the environment. In accordance to that, this work brings an study about biodegradable polymeric blends of poly(3-hydroxybutyrate) (PHB), polyethylene and poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA). These blends were prepared by extrusion using single-screw extruder, and then they were chopped, pressed into flat sheets and cut to rectangular strips, in order to evaluate their mechanical proprieties. The results have shown an improvement on the mechanical properties compared to PHB.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	7
2. Revisão Bibliográfica.....	9
2.1. Degradação de Polímeros.....	9
2.1.1. Degradação por macroorganismos.....	9
2.1.2. Fotodegradação.....	10
2.1.3. Degradação química.....	10
2.1.4. Degradação abiótica.....	10
2.1.4.1. Degradação por hidrólise.....	11
2.1.4.2. Degradação por oxidação.....	13
2.1.5. Degradação microbiológica.....	13
2.1.5.1. A ação de fungos.....	14
2.1.5.2. A ação de bactérias.....	15
2.2. Polímeros Biodegradáveis.....	16
2.2.1. Polímeros biodegradáveis sintéticos.....	17
2.2.2. Polímeros biodegradáveis naturais.....	18
2.2.2.1. Ácidos algínicos.....	18
2.2.2.2. Polissacarídeos.....	18
2.2.2.3. Polipeptídios naturais.....	19
2.2.2.4. Poliésteres bacterianos.....	20
2.3. Poli(3-hidroxiacetato) (PHA).....	22
2.4. Polietileno de baixa densidade (PEBD).....	28
2.5. Poli(etileno-co-acetato de vinila).....	31
2.6. Blendas.....	33
2.6.1. Miscibilidade.....	34
2.6.2. Compatibilidade.....	38
2.6.2.1. Adição de copolímero em blocos.....	39
2.6.2.2. Compatibilização reativa.....	41
2.7. Propriedades mecânicas.....	44
2.7.1. Ensaio de Tração.....	45
3. Materiais e Métodos.....	48
3.1. Processamento.....	48

3.2. Ensaio de Tração.....	49
4. Resultados e Discução.....	50
4.1 Processamento.....	50
4.2 Ensaio de Tração.....	50
4.2.1. EVA e PEBD.....	50
4.2.2. Misturas da série A.....	52
4.2.3. Misturas da série B.....	55
4.2.4. Misturas da série C.....	58
4.2.5. Misturas da série D.....	61
4.2.6. Comparação entre às série.....	64
5. Conclusões.....	68
6. Referências Bibliográficas.....	69

1. Introdução

Na sociedade contemporânea, os polímeros vêm sendo utilizados em quase todos os setores da economia como alternativa para a substituição de outros materiais, pela escassez destes, pelos altos custos de obtenção dos mesmos, ou simplesmente pelas melhores propriedades apresentadas pelos polímeros em relação aos materiais substituídos¹.

Isso faz com que a produção de plásticos cresça cada vez mais e, uma vez que a grande maioria dos plásticos é resistente à degradação biológica, cresce irreversivelmente o volume de resíduos plásticos acumulados em aterros, rios, lagos ou mares, aumentando os custos mundiais para a eliminação dos resíduos e para a preservação do meio ambiente. Esta resistência à degradação biológica se dá porque os microorganismos não possuem enzimas capazes de degradar ou utilizar como insumo a maioria dos polímeros sintéticos, soma-se a isso a pequena área superficial e a inerente alta massa molecular, além da característica hidrofóbica dos plásticos, que inibe a atividade de enzimas⁴.

Na busca por soluções desejáveis e como alternativa aos polímeros convencionais, os polímeros biodegradáveis têm adquirido fundamental importância. Além disso, o esgotamento inexorável da principal fonte de matéria-prima para os polímeros sintéticos (o petróleo) implica em se acelerar essa busca por alternativas industrialmente realizáveis. Dessa forma, a modificação física de polímeros de fontes agrícolas, tais como celulose e amido, e de fontes biotecnológicas, que produzem, por exemplo, os polissacarídeos de origem microbiana, vêm crescendo em termos de importância industrial, permitindo a competição destes com os polímeros sintéticos. A ampliação das pesquisas em torno desses produtos deverá contribuir para que produtos e subprodutos industriais de todos os tipos acabem voltando ao ciclo da Natureza, com conseqüente renovação das fontes de matéria-prima⁵.

Atualmente, os polímeros participam de diversos segmentos industriais, tais como: embalagens, têxteis, automobilísticos, eletrônicos, etc. No Brasil, ao longo dos últimos trinta anos, a indústria de polímeros adquiriu um importante status em termos de produção². O setor de embalagens é o que se destaca na

utilização de polímeros sendo que, no Brasil, aproximadamente 30% das resinas plásticas consumidas destinam-se à indústria de embalagens³.

Assim o presente trabalho irá estudar as propriedades mecânicas de blendas poliméricas de PHB com PEBD e EVA para possível utilização destas na indústria de embalagens.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Degradação de Polímeros

A degradação de um polímero é um processo ocasionado por vários fatores responsáveis pela perda de algumas de suas propriedades físicas. Nesse processo, em geral, ocorre cisão da cadeia polimérica e também a deterioração da estrutura no retículo cristalino. Os fatores que podem provocar a degradação de um polímero podem ser decorrentes do processamento e dos efeitos ambientais sobre os mesmos¹.

Certas características dos polímeros podem influenciar o processo de degradação. Além da estrutura química dos polímeros, há outros fatores que também influenciam a velocidade de degradação. Na celulose, a alta porcentagem de cristalinidade determina uma velocidade de degradação menor se comparada a do amido, que apresenta baixa cristalinidade. Polímeros amorfos tendem a degradar mais rapidamente, pelo menor empacotamento das cadeias¹.

A ação de microrganismos sobre os polímeros pode determinar sua degradação. Como há maiores dificuldades para a ação dos microrganismos sobre os polímeros sintéticos, o uso de misturas de polímeros naturais com polímeros sintéticos vem crescendo, uma vez que a ação dos microrganismos sobre os polímeros de origem natural tende a ser mais eficaz¹.

Os principais mecanismos de degradação de um polímero são os descritos nos itens a seguir:

2.1.1. Degradação por macrorganismos

A degradação por macrorganismos ocorre quando um polímero é ingerido por insetos, animais ou outros seres vivos, mastigado, digerido e posteriormente evacuado¹³. Nesses processos, de certa forma ocorre uma combinação de ações mecânicas degradativas (a mastigação), que provocam quebras na cadeia polimérica, com aquela decorrente de agentes químicos presente no processo de digestão dos animais¹⁴. Na mastigação, ocorre uma considerável deterioração da estrutura física e química do polímero. Por sua

vez, a digestão remove os componentes digeríveis através de enzimas. Na medida em que o amido se constitui em fonte de alimentação para muitos insetos, a incorporação do amido em blends poliméricas pode contribuir para a aceleração do processo degradativo¹⁵.

2.1.2. Fotodegradação

O termo fotodegradação se refere a um processo que consiste na degradação de um polímero quando o mesmo é exposto à luz solar. A radiação ultravioleta é, em geral, o componente do espectro eletromagnético que inicia as reações nos grupos fotossensíveis, podendo resultar em quebras de cadeias e degradação do polímero¹³. Este processo de degradação é bem compreendido e tem permitido o desenvolvimento e a utilização de aditivos na preparação de *commodities*, buscando preveni-los da fotodegradação. Por outro lado, quando se quer aumentar a fotodegradabilidade de um polímero, grupos fotoativos são incorporados à cadeia polimérica¹⁵.

2.1.3. Degradação química

A degradação química consiste no processo de degradação de um polímero quando uma espécie química reage com o material polimérico, formando radicais livres e, eventualmente, causando cisão na cadeia polimérica. Essas reações químicas presentes nesse processo resultam em quebras das ligações e redução da massa molecular do polímero¹³.

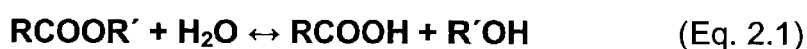
2.1.4. Degradação abiótica

A degradação dos polímeros pode ocorrer de forma abiótica, ou seja, sem a presença de seres vivos. Em geral, o ataque biológico sobre os polímeros é precedido por processo abióticos. Há basicamente dois tipos de reações abióticas: reações de hidrólise e de oxidação. Os poliésteres são mais susceptíveis à hidrólise, devido à presença do grupo -COO- em suas estruturas. Já os polímeros que apresentam duplas ligações olefínicas nas estruturas poliméricas são os mais susceptíveis à oxidação¹.

A cristalinidade do polímero é um fator determinante na possibilidade de ocorrência dessas duas reações. Na medida em que as regiões cristalinas são impermeáveis à água e ao oxigênio, tanto a hidrólise como a oxidação ficam restritas às regiões amorfas do polímero¹.

2.1.4.1. Degradação por hidrólise

A reação de hidrólise é a que mais acontece para os poliésteres. A hidrólise de ésteres é bastante conhecida na química orgânica, como ilustrado na Equação 2.1¹.



Produtos dessa reação também podem funcionar como catalisadores, reacelerando a hidrólise. Ácidos e bases também podem catalisar essa reação¹⁶. A hidrólise de ésteres catalisada por ácidos é o processo inverso da esterificação de Fisher, onde ocorre a reação de um ácido carboxílico com um álcool, na presença de um ácido mineral como catalisador, segundo mecanismos especiais. Se a proporção alcoólica na degradação de um poliéster é capaz de formar um íon carbônio estável, os mecanismos de hidrólise serão dos tipos Substituição Nucleofílica (Sn1) e de Eliminação denominada E1, conforme ilustrada na Figura 2.1¹⁷.

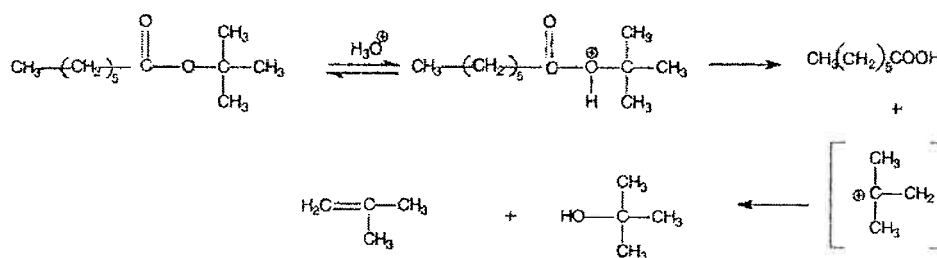


Figura 2.1 – Ilustração do mecanismo de hidrólise de um poliéster¹⁷.

O mecanismo de degradação hidrolítica apresentado na Figura 2.1¹, pode ser dividido em 3 etapas, conforme descrito abaixo e ilustrado na Figura 2.2¹ e Figura 2.3¹:

Etapa 1: Amostra polimérica homogênea.

Etapa 2: Difusão de água (representada pelos pontos brancos) para o interior do polímero, promovendo a quebra das ligações de éster por hidrólise. Nesta, etapa a superfície do polímero pode degradar mais rapidamente que o interior do mesmo¹.

Etapa 3: Migração reversa do gradiente de acidez; a degradação se torna mais rápida no interior no polímero que em sua superfície, ocorrendo a migração das espécies ácidas geradas de hidrólise para a superfície do polímero¹.

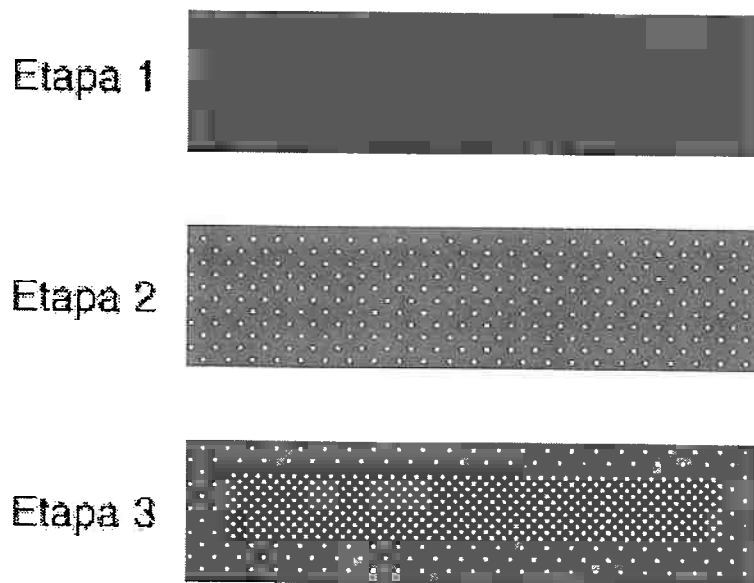


Figura 2.2 – Ilustração esquemática da progressão do processo de hidrólise (Etapas 1, 2 e 3)¹.

À medida que o mecanismo alcança a Etapa 3, ocorre uma aceleração da reação de hidrólise, onde o polímero assume as características ilustradas nas Etapas 4 e 5, onde há uma redução da massa molecular do polímero¹.

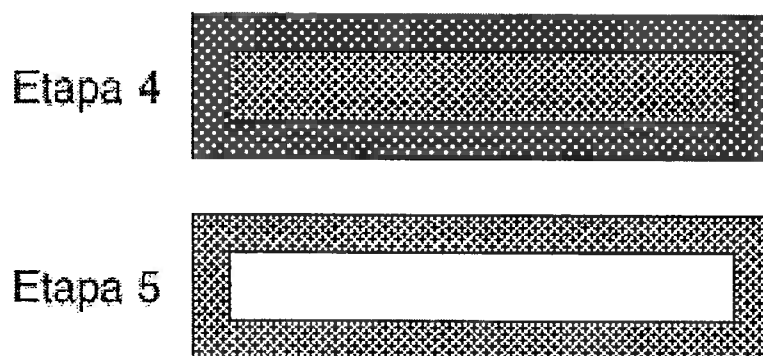


Figura 2.3 – Ilustração esquemática da progressão do processo de hidrólise (Etapas 4 e 5)¹.

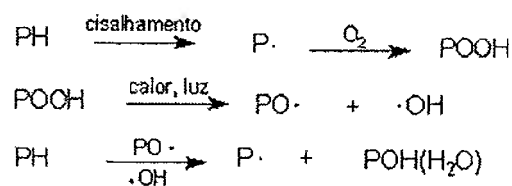
2.1.4.2. Degradação por oxidação

A oxidação consiste no processo de introdução de átomos de oxigênio (O) na estrutura do material. Em geral, é um processo que ocorre principalmente nos polímeros que contém cadeias carbônicas. A oxidação de um polímero depende de sua estrutura química e também de sua morfologia¹.

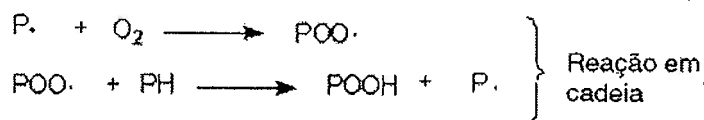
Os elastômeros poliinsaturados são muito susceptíveis à oxidação devido à presença de duplas ligações olefínicas no esqueleto polimérico e à falta de cristalinidade¹.

A oxidação de um polímero envolve três estágios distintos: iniciação, propagação e terminação, conforme ilustra a Figura 2.4, onde PH representa a cadeia polimérica¹ com hidrogênio reativo.

INICIAÇÃO



PROPAGAÇÃO



TERMINAÇÃO

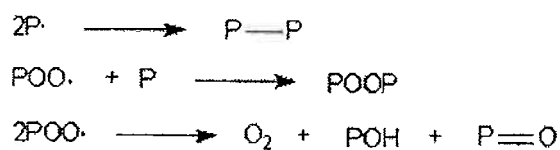


Figura 2.4 – Oxidação de um polímero¹.

2.1.5. Degradação microbiológica

A degradação microbiológica – ou biodegradação – é o processo de degradação de um polímero que resulta da ação de microrganismos, tais como bactérias ou fungos, em ambientes aeróbicos ou anaeróbicos. Dessa forma, o

processo só pode ocorrer na biosfera, uma vez que sua ocorrência depende da presença desses microrganismos¹⁵.

A biodegradação é um processo natural pelo qual compostos orgânicos, em contato com o meio ambiente, são convertidos em compostos mais simples, mineralizados e redistribuídos através de ciclos elementares como o do carbono, nitrogênio e enxofre. Em geral, derivam desse processo CO₂, CH₄, componentes celulares microbianos e outros produtos^{13, 11}.

2.1.5.1. A ação de fungos

Fungos são os microrganismos responsáveis pela chamada biodegradação de materiais poliméricos, principalmente no caso dos polímeros de origem natural, tais como o amido e a celulose. Os fungos produzem enzimas como lipases, invertases, lactases, proteinases, amilases etc., que hidrolisam os substratos para suprirem-se de materiais nutrientes²². As ações dos fungos resultam de processos necessariamente aeróbicos, que liberam gás carbônico na atmosfera e devolvem ao solo compostos nitrogenados e outros materiais²³.

Certas condições ambientais são essenciais para se otimizar o crescimento e a ação degradativa dos fungos. Essas condições incluem temperatura e umidade adequadas, além da presença de material nutriente para os mesmos. A temperatura de crescimento abrange uma larga faixa, havendo espécies psicrófilas, mesófilas e termófilas¹.

Os fungos, como os seres vivos, necessitem de água para o seu desenvolvimento. Alguns são halofílicos, crescendo em ambiente com elevada concentração de sal¹.

O pH mais favorável ao desenvolvimento de fungos está entre 5 e 7, embora a maioria dos fungos tolere amplas variações de pH. Os fungos filamentosos podem crescer na faixa entre 1,5 e 11, mas as leveduras não toleram pH alcalino¹.

Muitas espécies fúngicas exigem luz para seu desenvolvimento; outras são por ela inibidas e outras ainda mostram-se indiferentes a este agente. Em geral, a luz solar direta, devido à radiação ultravioleta, é elemento fungicida¹.

O crescimento dos fungos é mais lento que o das bactérias e suas culturas precisam, em média, de 7 a 15 dias, ou mais de incubação¹.

2.1.5.2. A ação de bactérias

As bactérias presentes no solo também são importantes agentes no processo de degradação de materiais poliméricos. Ocorrem em todos os tipos de *habitats* e, devido à grande versatilidade metabólica que apresentam, podem sobreviver em ambientes que não sustentam outras formas de vida²³.

Assim como no caso dos fungos, a ação degradativa das bactérias é devida principalmente à produção de enzimas, responsáveis pela quebra das cadeias, para que as bactérias obtenham materiais nutrientes. Na falta de nitrogênio, quando não podem sintetizar proteínas nem ácidos nucleicos, as bactérias acumulam o carbono excedente sob a forma de polímeros do ácido hidroxibutírico, como o PHB, ou de polímeros de glicose, como o amido e o glicogênio. Estes grânulos são utilizados como fonte de carbono para síntese de proteínas e ácidos nucleicos, em meios contendo nitrogênio suficiente²⁵.

Diferentemente dos fungos, no caso das bactérias os processos biodegradáveis podem ser tanto aeróbicos quanto anaeróbicos¹.

2.2 Polímeros Biodegradáveis

A busca iniciada por polímeros sintéticos esteve baseada em sua relativa inércia e resistência a biodegradação, ao contrário dos polímeros naturais como amido, celulose e proteínas. Paradoxalmente, os primeiros estudos relativos a biodegradação foram realizados visando retardar e prevenir o ataque por fungos, bactérias e outros organismos vivos a esses materiais.⁶

Segundo a ASTM (American Society for Testing and Materials), Norma D 883⁷, polímeros biodegradáveis são polímeros degradáveis nos quais a degradação resulta primariamente da ação de microorganismos tais como bactérias, fungos e algas de ocorrência natural. Nos últimos anos, tem havido um interesse crescente, em nível mundial, em relação aos polímeros biodegradáveis, principalmente quando se considera o desenvolvimento de novos produtos que provoquem menor impacto ambiental⁸.

Descobertos há cerca de 15 anos, os plásticos biodegradáveis, também denominados plásticos biológicos ou bioplásticos⁹, hoje ainda têm uma participação mínima no mercado internacional¹⁰. Isto ocorre, pois apesar da vantagem de sua aplicação quanto à preservação do meio ambiente, os plásticos biológicos são mais caros, e têm aplicações mais limitadas que os sintéticos, por serem menos flexíveis¹¹. Tabela 2.1 mostra uma comparação entre o custo de polímeros sintéticos convencionais e biodegradáveis⁴.

Tabela 2.1: Custo de polímeros sintéticos convencionais e polímeros biodegradáveis⁴.

Base	Matéria Prima	Preço (US\$/kg)
Biopolímeros	Poli(lactídeo) (PLA)	3,0 - 4,0
	Poli(3-hidroxibutirato) (PHB)	3,0 - 5,0
	Amido	2,0 - 4,0
Polímeros sintéticos convencionais	Poliétileno (PE)	0,85 - 0,92
	Polipropileno (PP)	0,82 - 0,89
	Poli(cloreto de vinila) (PVC)	0,81 - 0,85
	Poliestireno (PS)	1,17 - 1,22

Os polímeros biodegradáveis podem ser divididos em classes: naturais e sintéticos.

2.2.1 Polímeros biodegradáveis sintéticos

Esta classe de polímeros tem sido muito empregada em usos biomédicos, tais como cápsulas de liberação de droga em organismos vivos, fixadores em cirurgias (suturas, clips, pinos para ossos) e para embalagens especiais. Os polímeros mais usados têm sido poli(ácido láctico) (PLA), poli(ácido glicólico) (PGA), poli(ácido glicólico-ácido láctico) (PGLA), poli(ϵ -caprolactona) (PCL)^{11,12,14}. A figura 2.5 mostra a estrutura química destes polímeros.

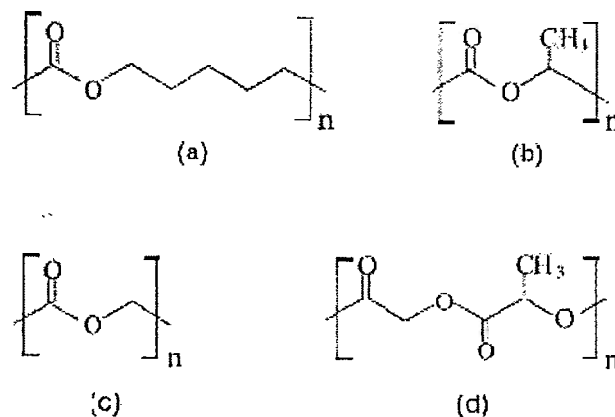


Figura 2.5: Estrutura química de: a) PCL; b) PLA; c) PGA; d) PGLA¹².

Estes polímeros são ésteres alifáticos biodegradáveis, por possuírem cadeias carbônicas hidrolisáveis. Se a biodegradação se der por meio da ação de enzimas, a cadeia polimérica deve se ajustar aos sítios ativos das enzimas, e isto é favorecido pela flexibilidade das cadeias poliméricas alifáticas, o que não ocorre com os poliésteres aromáticos¹². PLA, PGA, PGLA são poliésteres muito utilizados em suturas absorvíveis dentro de um sistema vivo, sendo que uma grande vantagem é a sua biodegradabilidade por hidrólise simples da cadeia de éster em meio aquoso, ou seja, nos fluidos corporais¹¹. PCL foi muito estudado como substrato para biodegradação e como matriz para liberação

controlada de drogas. PCL é também biodegradável através da hidrólise enzimática, por fungos¹¹.

2.2.2 Polímeros biodegradáveis naturais

Polímeros formados durante o ciclo de crescimento de organismos vivos são, então, denominados polímeros naturais. Sua síntese envolve, geralmente, reações catalisadas por enzimas e reações de crescimento de cadeia a partir de monômeros ativados, que são formados dentro das células por processos metabólicos complexos¹².

2.2.2.1 Ácidos algínicos

Estes ácidos são formados de monômeros de ácidos manurônico e gulurônico. São solúveis em água e tornam-se insolúveis na presença de cátions, como cálcio, berílio, alumínio e ferro, formando géis, que podem servir para liberação controlada de drogas em sistemas vivos, para encapsulamento de herbicidas, microorganismos e células¹¹. A Figura 2.6 mostra a estrutura química dos ácidos manurônico e gulurônico¹².

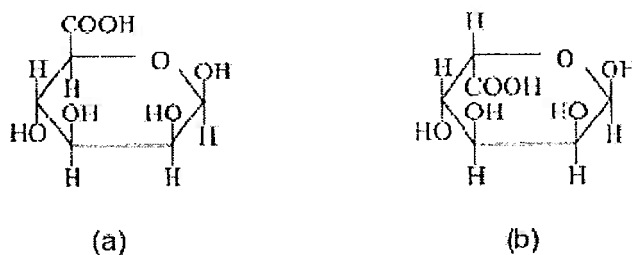


Figura 2: Estrutura química de: a) ácido manurônico, b) ácido gulurônico.

2.2.2.2 Polissacarídeos

Os principais polissacarídeos de interesse comercial são celulose e amido, havendo uma atenção especial aos carboidratos mais complexos: quitosanas, quitinas e xantanas¹¹. Comparando-se as estruturas de alguns destes polímeros, verifica-se que são formados por unidades básicas de

glicose, ligadas como anéis de grupos acetais (aldeído a álcool) e, portanto, com grande quantidade de grupos hidroxilas (alta hidrofiliçidade). A celulose é um polissacarídeo formado de unidades de glicose (Figura 2.7), presente em madeira, papel e algodão. Os outros polissacarídeos têm estrutura semelhante à da celulose¹².

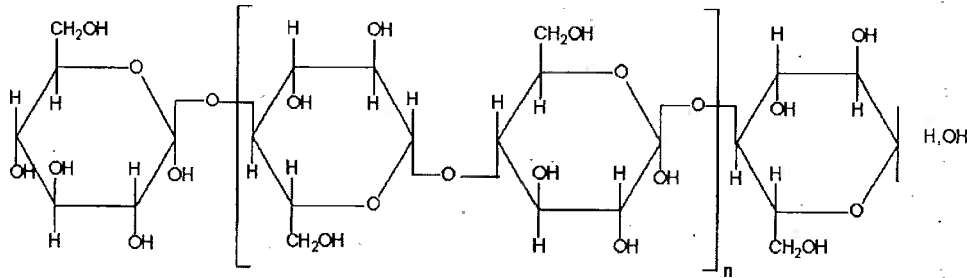


Figura 2.7: Estrutura da celulose¹.

A quitina é uma molécula complexa encontrada nos crustáceos (caranguejo, siri, lagosta, camarão), também é encontrada em insetos, fungos, cogumelos e minhocas.

A quitosana é um polímero derivado da quitina, utilizado em aplicações médicas e em dietas de perda de peso. Possui uma significativa compatibilidade com tecidos vivos e melhora a cicatrização de ferimentos, enquanto a xantana é um polímero hidrofílico, muito utilizado como espessante e estabilizante, em cosméticos e alimentos e como cápsulas de liberação controlada de drogas^{19,20}.

O amido tem sido utilizado disperso em uma matriz polimérica não-biodegradável, usualmente polietileno, para facilitar a acessibilidade dos microrganismos ao polímero sintético^{11,21}. O amido é adicionado como aditivo, sendo degradado facilmente por microrganismos, provocando a degradação parcial da matriz²¹.

2.2.2.3 Polipeptídios naturais

As gelatinas são polímeros biodegradáveis, constituídos por proteínas do tipo animal, com grande aplicação industrial, farmacêutica e biomédica, empregados como coberturas e microencapsulação de drogas e no preparo de hidrogéis¹¹. Na conformação β , as proteínas apresentam a cadeia polipeptídica

estendida em uma estrutura em ziguezague, denominada de folha β , mantidas por pontes de hidrogênio²⁴. A figura 2.8 mostra esta estrutura.

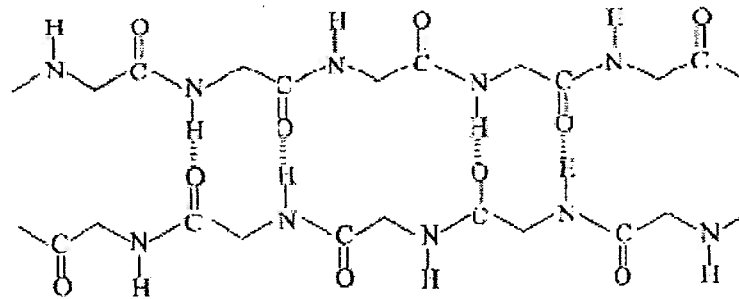


Figura 2.8: Estrutura da cadeia de polipeptídios, conformação β ¹².

2.2.2.4 Poliésteres bacterianos

Poliésteres naturais, que são produzidos por uma grande variedade de bactérias, como materiais de reserva intracelular, têm sido alvo de muita atenção para aplicações comerciais, como polímeros biodegradáveis, vantajosamente produzidos por fontes renováveis¹².

Esta classe de polímeros, a qual pertencem os poli(hidroxialcanoatos) (PHAs) e os poliésteres alifáticos, também denominados biopolímeros ou bioplásticos, mostra uma grande variação em suas propriedades, isto é, de materiais rígidos e quebradiços a plásticos com boas propriedades de impacto ou até elastômeros resistentes, dependendo do tamanho dos grupos alquilas ramificados e da composição do polímero^{9,11}. Os poli(hidroxialcanoatos) mais conhecidos são poli(3-hidroxibutirato) (PHB), poli(3-hidroxivalerato) (PHV) e poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHB-V), sendo este último conhecido comercialmente como Biopol. Suas estruturas químicas podem ser vistas na Figura 2.9¹².

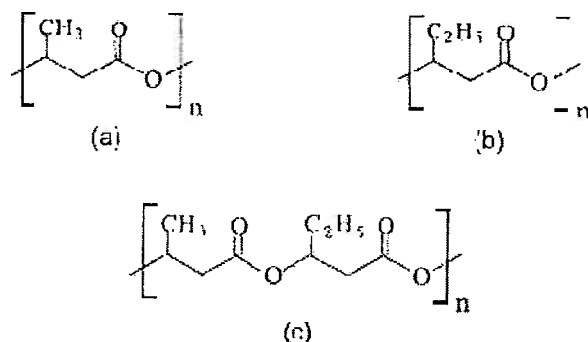


Figura 2.9 – Estrutura química dos poli(hidroxiálcanoatos) (PHAs): a) poli(3-hidroxi butirato) (PHB), b) poli(3-hidroxi valerato) (PHV) e c) poli(hidroxi butirato-co-valerato)¹².

Estes poliésteres tem sido sintetizados por vários tipos de microrganismos, tais como *Alcaligenes eutrophus*²⁶, *Ralstonia eutropha*²⁷, *Icaligenes lótus*, *Comamonas acidvorans*¹⁴ e *Pseudomonas putida*²⁸ em meios apropriados, como material de reserva de energia e têm como principais vantagens sua biocompatibilidade e biodegradabilidade²⁹.

PHB é um polímero cristalino com alta temperatura de fusão ($T_f = 180$ °C) e temperatura de transição vítrea (T_g) de cerca de 5 °C. Isto torna os filmes de PHB muito quebradiços, o que pode ser melhorado utilizando-se o copolímero PHB-V (Biopol). Este copolímero foi sintetizado pela primeira vez pela ICI (UK) em 1983 e, em 1990, garrafas deste material foram produzidas na Alemanha, para embalar shampoo¹⁴. O preço corrente do Biopol na Europa é de £8000/t, comparado com £500/t de outros polímeros comuns como o poli(cloreto de vinila) (PVC) e polipropileno (PP) e £ 600/t para polietileno de alta densidade (PEAD) e poliestireno (PS)¹⁴. Poliésteres microbianos são relativamente resistentes à hidrólise química, mas são suscetíveis ao ataque bacteriológico, restringindo seu uso para embalar alimentos. Entretanto, o PHBV tem excelentes propriedades de barreira contra gás e pode ser usado associado com camadas de gelatinas metacriladas, que conferem ao produto uma baixa permeabilidade a oxigênio, alta resistência à água em ebulição e boa capacidade de adesão¹⁴.

2.3. Poli(3-hidroxiacetato) (PHA)

Dentre os polímeros biodegradáveis o poli(3-hidroxiacetato) se destaca por apresentar um grande potencial em aplicações como plástico biodegradável e biocompatível¹³, na área médica (implantes)^{33,34}, farmacêutica (micro encapsulamentos)³⁵, copos e garrafas descartáveis³⁶, tintas, têxtil e, principalmente, na área de filmes para embalagens de alimentos³⁷.

O poli(3-hidroxiacetato) - PHA ou P(3HA) pertence à família dos poliésteres alifáticos e pode ser produzido por uma variedade de algas e microorganismos, através da fermentação bacteriana⁴. É um poliéster termoplástico duro e quebradiço, com propriedades físicas comparáveis ao polipropileno, por possuir ponto de fusão, grau de cristalinidade e temperatura de transição vítrea similares³⁸.

Lemoigne do instituto Pasteur (1925) foi o primeiro a descrever o isolamento de um poliéster alifático - poli(3-hidroxiacetato) (PHA), do citoplasma de bactérias *Alcaligenes eutrophus*. O polímero é produzido como reserva de energia⁴.

O PHA e outros PHAs são acumulados em grânulos esféricos discretos no citoplasma celular e a proporção mássica, entre o peso do polímero e o peso total da bactéria seca, pode atingir 90%⁴.

O PHA é 100% isotático é similar ao polipropileno isotático. Sua massa molecular varia entre 10.000 e 3.000.000 g/mol, sendo sua massa molar crítica, valor inferior ao qual o material apresenta perda acentuada de propriedades, considerada em torno de 160.000 g/mol. Possui um grupo metila pendente fixado na cadeia principal numa configuração unitária, como mostra a figura 2.10⁴. Apresenta uma configuração em hélice estabilizada pela interação dos grupos metila e carboxila, representando uma das poucas exceções da natureza que não dependem da ligação de hidrogênio para sua formação e estabilidade⁴.

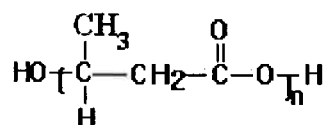


Figura 2.10: Estrutura química do PHA⁴.

Este polímero possui características que, se melhoradas, podem torná-lo um polímero com ampla aplicação tecnológica⁴, os filmes de PHB apresentam baixa permeabilidade ao O₂, vapor d'água e ao CO₂, características altamente desejáveis para filmes de embalagens de alimentos. Suas propriedades físicas e mecânicas são comparáveis às do polipropileno, além disso o PHB não é solúvel em água, porém é 100% biodegradável¹². Entre as características que dificultam a sua utilização estão a fragilidade na aplicação em embalagens e filmes (quebradiço e duro)⁴, reflexo de sua alta cristalinidade (acima de 60%), que aumenta ainda mais quando estocado a temperatura ambiente, e também a sua baixa estabilidade térmica, que dificulta seu processamento¹².

O processamento do PHB é limitado pela temperatura de fusão do material, aproximadamente 177°C, o qual requer uma temperatura da ordem de 190°C. Sob estas condições a massa molar do PHB diminui rapidamente devido à sua degradação. Assim é necessário reduzir ao máximo o tempo de residência e a temperatura de exposição do material, sendo recomendado menos de 3 minutos a 170°C⁴.

O desenvolvimento de blendas de polímeros biodegradáveis com um balanço ótimo de propriedades físicas e biodegradabilidade, num custo próximo dos polímeros convencionais é o fator chave para resolução de problemas ambientais decorrentes dos resíduos gerados de plásticos não-biodegradáveis¹².

A técnica de mistura com outros polímeros vem sendo muito estudada. Blendas de PHB com poli(óxido de etileno), poli(fluoreto de vinila), poli(acetato de vinila), poli(álcool vinílico), poli(metacrilato de metila) entre outros, visando a flexibilização do PHB, foram estudados por Ghaffar³⁹, An et al⁴⁰ e Rosa et al⁴¹. Estes componentes não biodegradáveis limitam as aplicações de biodegradabilidade da blenda.

O PHB é produzido no Brasil pela PHB S.A., na Usina da Pedra, utilizando uma tecnologia desenvolvida, patenteada e licenciada pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). O texto a seguir foi retirado do site www.mercadodeplastico.com e nos traz um histórico sobre o PHB no Brasil e as perspectivas para o futuro.

A Usina da Pedra, em Serrana, região de Ribeirão Preto, interior de São Paulo, é o principal pólo de produção de plástico derivado de açúcar de cana

do País. Em meio à vasta área de plantações de cana funciona, desde 2002, uma fábrica piloto de PHB. PHB abrevia polihidroxibutirato, nome de um composto orgânico, sintetizado por bactérias que se alimentam de açúcar, com propriedades similares aos plásticos — que também são compostos orgânicos, mas derivados de petróleo. A empresa que construiu a planta piloto, e é responsável por sua operação, leva o mesmo nome: PHB Industrial S/A. Não por acaso a planta piloto está na Usina da Pedra: a empresa resulta da associação do Grupo Irmãos Biagi, proprietário da usina, com o Grupo Balbo, também do setor sucroalcooleiro. Além da planta piloto, a PHB também é proprietária de uma marca registrada: Biocycle. Esse é o nome do produto de PHB fabricado em Serrana.

Os sócios investiram R\$ 30 milhões na planta piloto, que produz atualmente 60 toneladas de Biocycle por ano. Trabalha 24 horas por dia, tem 18 funcionários. Praticamente toda a produção é exportada para empresas nos Estados Unidos, no Japão e Alemanha — com as quais há contratos de sigilo firmados que impedem a identificação. O volume de vendas e de produção atual não compensa o investimento. Uma nova planta industrial prevista para operar a partir de 2008 vai permitir colocar no mercado de plástico 10 mil toneladas de PHB por ano. "A partir desta escala de produção será possível começar a ter retorno do investimento e a mudar o perfil do mercado de plástico", afirma Jeffer Fernandes do Nascimento — engenheiro de materiais que coordena o projeto de pesquisa e desenvolvimento para melhoria do processo de obtenção do PHB financiado dentro do programa PIPE da Fapesp.

Mas por que o Biocycle mudaria o perfil do mercado de plástico, como diz o engenheiro? Pelo fato de o PHB ser biodegradável. Embalagens feitas de PHB — a aplicação na qual a empresa aposta mais —, quando jogadas fora, "viram" água e gás carbônico em um período que varia entre seis e 12 meses. Já o plástico convencional utilizado mais frequentemente em embalagens — o polipropileno, derivado de petróleo — passa 200 anos no ambiente antes de se decompor.

O PHB não é o único plástico biodegradável disponível no mercado. Hoje, existem quatro classes diferentes deles, nenhum, no entanto, é tão bom no quesito biodegradabilidade. Outra vantagem é o preço: sempre segundo os envolvidos no projeto, o quilo do polímero derivado da cana-de-açúcar está na

casa dos US\$ 5, enquanto o quilo de outros plásticos biodegradáveis provenientes, por exemplo, da beterraba ou do milho, custa US\$ 14. Uma das razões do preço competitivo vem do fato de as instalações da fábrica serem totalmente auto-suficientes: a cana fornece a matéria-prima, o açúcar e um álcool especial, chamado superior, usado na etapa final da fabricação. O bagaço de cana é usado para gerar energia elétrica e vapor, necessários ao processo industrial. "A grande sacada inicial foi a elaboração de um processo que não dependesse de energia externa. Isto derrubou o preço para valores comercializáveis", afirma José Geraldo da Cruz Pradella, pesquisador do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) envolvido na história de 20 anos que levou até a fábrica piloto da PHB Industrial.

Atualmente, o mundo produz 200 milhões de toneladas por ano de polipropileno. "O PHB não é indicado para substituir todas as aplicações do polipropileno, mas alcançará nos próximos anos algo entre 1% a 2% deste mercado", afirma Jeffer, mestre em engenharia química pela Unicamp em 2001. O projeto elaborado por ele e apresentado pela empresa à Fapesp recebeu, até se encerrar, R\$ 838.840,00. Passou pela fase I, em 2001, para provar a viabilidade do produto; depois, na fase II, mostrou que era possível sua produção; finalmente, no final de 2004, foi selecionado para a fase III — quando vieram os recursos para a montagem de um laboratório de determinação das características físicas e termomecânicas do PHB. "A caracterização foi fundamental para calibrar o processo de produção", explica o coordenador.

O passo fundamental para aumentar a escala de produção foi o domínio das especificações para a produção dos pellets de PHB. O polipropileno é comercializado em pellets — bolinhas do plástico, que são fundidas nas máquinas dos compradores para produzir as diferentes embalagens. Essa tarefa também foi cumprida com recursos do PIPE. Agora em novembro, a Injecom, empresa de São Paulo que produz objetos de plástico injetado, vai lançar uma embalagem para mudas de eucalipto feita com o plástico da PHB. Três meses depois de a muda ser plantada, o invólucro de PHB se degrada na terra. A produtividade cresce — o que já interessa grandes indústrias de papel e celulose.

Não foi o PIPE o primeiro programa público de investimento a apoiar as atividades de pesquisa e desenvolvimento que levaram ao produto fabricado pela PHB Industrial, mas a Financiadora de Estudos e Projetos (Finep). Com recursos do Programa de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (PADCT), a agência investiu cerca de R\$ 5 milhões. Mas a iniciativa para a obtenção do bioplástico partiu do extinto Proálcool. No final dos anos 1980, o programa incumbiu o então Centro de Tecnologia da Copersucar — hoje Centro de Tecnologia Canavieira (CTC) — de buscar novas alternativas para o uso da cana-de-açúcar. Na época, o engenheiro químico Carlos Rossell, doutor em engenharia de alimentos pela Unicamp, trabalhava no centro. "Existia uma visão econômica de longo prazo associada, já naquela época, a uma visão ambiental. Pensávamos que era possível produzir em larga escala um substituto para o plástico da petroquímica", conta. Mais tarde, o engenheiro tornou-se um dos coordenadores do projeto.

O CTC estrategicamente procurou parceiros que pudessem enfrentar o desafio. "Foi reunida uma massa crítica de 25 cientistas, um feito inédito para as condições do Brasil", lembra Rossell. Um grupo de pesquisa do Instituto de Ciências Biomédicas da Universidade de São Paulo (ICB-USP), liderado pela bióloga Ana Clara Schemberg, selecionou a bactéria — a *Alcaligenes eutrophus*, encontrada no solo dos canaviais — e produziu uma cepa transgênica mais eficiente para sintetizar o PHB. Enquanto isso, o IPT e o CTC buscaram soluções tecnológicas para a fermentação, em que as bactérias "produtoras" do plástico se multiplicam, alimentadas por uma mistura que contém açúcar; e para a extração do PHB de dentro delas.

O IPT testou mais de 300 espécies de bactérias. Quando ficou claro que o processo industrial era viável, o CTC apresentou o projeto aos canavieiros associados à instituição: apenas os grupos Balbo e Biagi encararam o desafio. Em 1997, foi feito o projeto da unidade piloto de Serrana. A fábrica passou por diversas modificações até alcançar o processo produtivo atual. "A realidade nos mostrou que não bastava pegar a matéria-prima e transformá-la em produto com o menor custo possível: faltava conhecimento do negócio", lembra Rossell.

O engenheiro explica que cada aplicação — frasco, garrafa ou filme (como se designa, no jargão, a forma do plástico usada em sacos) — necessita uma composição diferente do produto final. "Faltava um ajuste à demanda do

mercado que se refletia no processo de produção. Foi quando firmamos uma parceria com o Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar [Universidade Federal de São Carlos] que nos permitiu chegar a uma metodologia de produção para os plásticos injetáveis e soprados", afirma Rossell.

Cinco patentes resultaram do projeto. Três pertencem ao IPT e ao CTC; duas, à USP e ao CTC. As patentes descrevem o processo de produção, fermentação e extração do PHB. Todas foram licenciadas à PHB Industrial S/A, que paga aos detentores da propriedade intelectual 3% de royalties sobre as vendas da fábrica. O processo em etapas organiza o funcionamento da fábrica, que é dividida em três grandes blocos: a fermentação, onde a bactéria se reproduz e sintetiza o polímero; a extração, onde se tira o polímero da bactéria; e a purificação e secagem, onde se eliminam os resíduos orgânicos — restos de bactéria — do polímero.

Hoje, o mercado se prepara para as novas aplicações possíveis com o plástico biodegradável. A Injecom, empresa paulistana que produz objetos de plástico injetado, saiu na frente. Há 18 anos no mercado e com 120 funcionários, começa a comercializar em novembro de 2006 os invólucros de PHB para mudas. No mercado, esses invólucros — tubos — são chamados de tubets. O tempo de decomposição depois de enterrado e seu formato foram projetados especialmente para a reprodução de mudas de eucaliptos. Votorantim e International Papers, gigantes da indústria de papel e celulose, estão na lista de interessados pelo novo produto. A Injecom promete redução de custos e ganho de produtividade. Atualmente, explica Marcos Maglio, o dono da empresa, o processo de reprodução *in vitro* de eucaliptos é feito em tubets de plástico convencional. As pequenas mudas saem dos viveiros nesses tubos de plástico, de onde são retiradas antes de serem plantadas na terra. Os tubets de plástico convencional são reutilizáveis, mas pagam custos de frete, lavagem, esterilização e de reposição da ordem de 20% ao ano. Testes feitos em tubets de PHB mostraram que, como as mudas são plantadas direto na terra, a eliminação do manuseio evita a contaminação — que atinge cerca de 20% das plantas quando são usados os tubets convencionais. "O aumento da produtividade provocará uma forte demanda pelos tubets biodegradáveis —

para a cultura de eucaliptos e também para café, pupunha e mamão", afirma Marcos Maglio, muito esperançoso.

Por ser biocompatível, o PHB também atenderá a área da medicina. Poderá ser transformado, por exemplo, em fios de sutura que serão naturalmente absorvidos pelo organismo. Fabricantes de computadores também estudam trocar o plástico petroquímico pelo biodegradável dos seus produtos, que viram sucata rapidamente e entulham os lixões. Na Alemanha, as leis ambientais estão cada vez mais rígidas e obrigam as empresas a dar destinação ao seu próprio lixo.

Nestes 20 anos de pesquisa, todos os institutos envolvidos conseguiram aproveitar o conhecimento adquirido no desenvolvimento de outras tecnologias. O IPT, por exemplo, obteve três outras patentes de polímeros fabricados a partir de outras matérias-primas, como bagaço de cana, palha de arroz e resíduos de madeira. "Agora estamos estudando como aproveitar os resíduos de óleo diesel, óleo vegetal e até soro de leite", conta Pradella (IPT). "Os institutos conquistaram o conhecimento para estabelecer a tecnologia que vira produção industrial. Aprenderam a interagir as pesquisas em três níveis: fundamental, tecnológico e industrial", avalia Rossell.

Nesse processo de interação entre academia, pesquisa e indústria, todos os entrevistados ressaltaram o papel do pesquisador Celso Lellis Bueno Netto, engenheiro químico graduado na Escola Politécnica (Poli) da USP e doutorado em biotecnologia em Toulouse, na França. Celso, falecido em 2004, coordenou durante quase dez anos o projeto PHB. "Ele coordenou os grupos de pesquisa dentro da USP e teve participação importante na gestão do projeto", de acordo com Rossell. "Celso foi um entusiasta do projeto. Comprou a idéia de uma maneira que nos dava segurança em torno do objetivo que buscávamos. Foi dele a ousadia de juntar 20 pesquisadores, 56 técnicos e 20 alunos em torno de uma idéia que, para mim, no início, parecia coisa de ficção científica", homenageia Pradella.

2.4 Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)

Polímero com a mais simples estrutura química, $(CH_2)_n$, o polietileno (PE) é amplamente utilizado industrialmente. É um polímero termoplástico da família das poliolefinas, parcialmente cristalino e flexível. Possui alta inércia química, solubilidade a quente em alguns solventes, alta capacidade de isolamento térmico, baixa toxicidade e baixa permeabilidade a gases, o que justifica o seu freqüente uso em embalagens alimentícias⁴².

Diferentes tipos de polietileno existem, sendo estes diferenciados pela densidade ou pela presença de ramificações. Os principais são: PEAD (PE de alta densidade), PEBD (PE de baixa densidade) e PEBDL (PE de baixa densidade linear). As propriedades do material são dependentes da densidade, da massa molar média, do grau de ramificação das cadeias e do comprimento das cadeias laterais⁵³.

O aumento da densidade leva a um aumento na temperatura de fusão, na resistência à tração, no módulo de elasticidade e na estabilidade a solventes. Contudo, a permeabilidade a gases e a resistência a impacto diminuem⁴².

Aumento na massa molar média faz com que haja um aumento da resistência ao rasgamento e ao impacto; da tenacidade a baixas temperaturas; da temperatura de transição vítrea; e da degradação ambiental. Como contrapartida, há a redução da fluidez, ductilidade e o coeficiente de atrito do fundido⁴².

Nos PEBDs, o efeito do comprimento das ramificações das cadeias longas sobre as propriedades pode ser medido através do índice de polidispersividade. Um menor índice (ou seja, uma baixa distribuição de massa molar) significa que o polímero possui menor ramificação do que um polímero com alto índice de polidispersividade. A diminuição do índice acarreta maior dificuldade de processamento, mas aumenta a resistência à tração, da tenacidade, da resistência ao impacto, da T_g e da cristalinidade, entre outras. Há também uma diminuição na viscosidade⁴².

Estima-se que os polietilenos correspondem a 64% do consumo mundial de termoplásticos. Em 2005, aproximadamente 2 milhões de toneladas de PE foram produzidas no Brasil. Destes, 35,21% foram de PEBD, 22,84% de

PEBDL e 41,95% de PEAD. A capacidade brasileira atual de produção é de 3,73 milhões de toneladas/ano⁵⁴.

As propriedades dos diferentes tipos de PE podem ser vistas na tabela 2.2:

Tabela 2.2: Propriedade de diferentes tipos de polietilenos⁵⁵.

Propriedade	PEBD	PEAD	PEBDL
Densidade, g/cm ³	0,912-0,925	0,95-0,96	0,92-0,94
Temperatura de fusão cristalina, °C	102-112	125-132	120-130
Alongamento no escoamento, %	100-800	10-12	630
Resistência à Tração, MPa	6,9-16	20-40	37

O PEBD é sintetizado a partir do etileno, cuja estrutura química está representada na figura 2.11. O processo de produção utiliza pressões entre 1000 e 3000 atmosferas (razão pela qual o PEBD também é denominado PE de alta pressão) e temperaturas entre 100 e 300 °C. Temperaturas acima de 300 °C são evitadas, devido à degradação do polímero⁴².

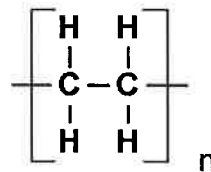


Figura 2.11: Estrutura do polietileno.

Vários iniciadores (peróxidos orgânicos) têm sido usados, porém o oxigênio é o principal. A reação é altamente exotérmica e assim uma das principais dificuldades do processo é a remoção do excesso de calor do meio reacional. Essa natureza altamente exotérmica da reação a altas pressões conduz a uma grande quantidade de ramificações de cadeia, sendo a maioria de cadeias curtas⁴².

O PEBD tem uma combinação única de propriedades: tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis. Possui baixa permeabilidade a água e a gases. O PEBD é atacado lentamente por agentes oxidantes e solventes alifáticos, aromáticos e clorados causam inchamento a temperatura ambiente. O PEBD é pouco solúvel em solventes polares como alcoóis, ésteres e cetonas⁴².

O PEBD pode ser processado por extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção. Assim sendo, é aplicado como filmes para embalagens industriais e agrícolas, filmes destinados a embalagens de alimentos líquidos e sólidos, filmes laminados e plastificados para alimentos, embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos e utilidades domésticas, revestimento de fios e cabos, tubos e mangueiras⁴².

A maior aplicação de resinas de PEBD encontra-se no setor alimentício (embalagens), 51% da produção de PEBD são destinadas a este setor, 12% são usados em embalagens de produtos de higiene e limpeza, 11% em embalagens agrícolas, 6% no setor de construção civil e 20% em outras aplicações⁴².

2.5 Poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA)

O EVA é um copolímero de etileno com acetato de vinila. Sua formação se dá pela polimerização do etileno com acetato de vinila, via radicais livres, em reatores de alta pressão e pode apresentar propriedades diferentes de acordo com a porcentagem de acetato de vinila utilizado na polimerização, podendo apresentar características de termoplástico ou elastômero. A redução do teor de acetato de vinila aumenta o módulo de rigidez desses copolímeros e a temperatura de amolecimento¹⁸.

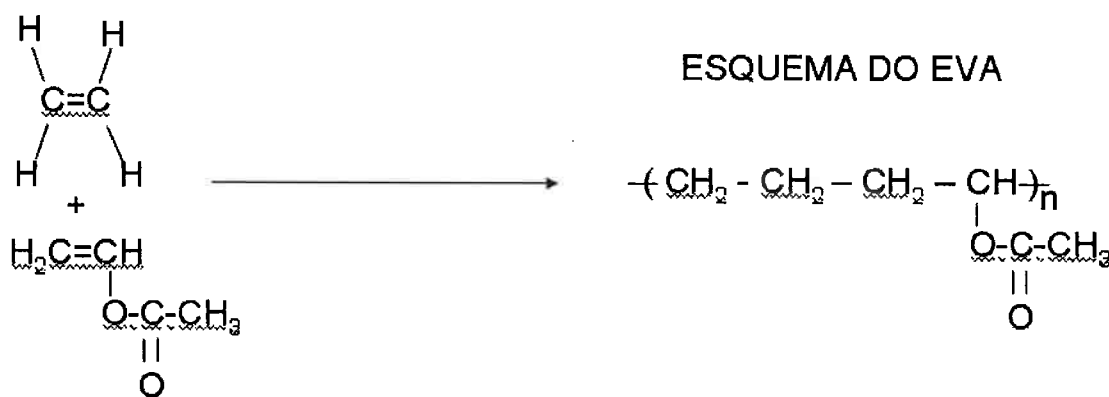


Figura 2.12: Esquema da reação de polimerização do EVA.

O EVA apresenta, do modo geral, boa processabilidade, estabilidade térmica, boa resistência ao impacto, à fadiga, resiliência, tenacidade e flexibilidade e tem uma densidade variando de 0,922 a 0,945 g/cm³¹⁸.

A indústria trabalha com resinas de EVA que contêm de 2% a 28% de acetato de vinila (VA) e índices de fluidez (MI) na faixa de 0,3 a 150 g/10min. A combinação destes dois parâmetros determina as propriedades da resina formada e, portanto, o seu campo de aplicação. Aumentando-se o valor de VA, para um mesmo MI, consegue-se maiores densidades, transparência e resistência ao ozônio e às baixas temperaturas. Por outro lado, mantendo-se o teor de VA constante e diminuindo o valor do MI, conseguem-se maiores resistências mecânicas, maior temperatura de amolecimento e ligeira elevação na dureza e densidade¹⁸.

O EVA é uma substância orgânica e não oferece riscos à saúde humana em seu estado normal. Apesar de ser um material atóxico e ser classificado pela NBR 10004/04 (ABNT, 2004) como resíduo sólido não perigoso, o EVA

não é biodegradável. O seu descarte deve ser feito de acordo com regulamentações federais, estaduais ou locais, que recomendam que sejam aterrados ou incinerados, neste último caso com risco de liberação de gases tóxicos, como CO₂, CO, fumaça, hidrocarbonetos e possibilidade de traços de acroleína¹⁸.

O EVA com teor de acetato em torno de 19%⁴⁹ apresenta características de elastômero e tem grande aplicação em artigos esportivos (bolas, cintos, bolsas, solados para calçados leves e resistentes), bem como outras modalidades como calçados femininos, palmilhas, expandidos e artefatos de uso geral.

Também é utilizado em filmes para embalagens de alimentos, moldagem por sopro, tubos, perfis, mangueiras. Outra grande aplicação se encontra em adesivos do tipo Hot Melt, utilizando polímeros com teor de acetato entre 20 a 28%⁴⁹.

2.6 Blendas Poliméricas

O termo blenda é utilizado para definir a mistura física de pelo menos dois polímeros, visando a obtenção de materiais com propriedades específicas para um determinado uso tecnológico. A reticulação, a combinação de diferentes polímeros, a aditivação de polímeros visando ao amolecimento, ao enrijecimento ou outra alteração de propriedade, são algumas das várias possibilidades³⁰. As blendas podem também contribuir para a melhoria das propriedades dos materiais poliméricos. Tome-se o exemplo de alguns polímeros como o poli(metacrilato de metila) (PMMA), o poliestireno (PS) e as resinas epóxi. Esses polímeros são extremamente quebradiços, o que consiste num problema em sua utilização. A solução dessa questão foi obtida com o desenvolvimento de blendas constituídas por uma fina dispersão de um elastômero na matriz quebradiça. Nesses materiais, conhecidos como polímeros de alto impacto, a fase elastomérica impede a quebra do material, uma vez que a energia que causaria fraturas é absorvida e convertida em energia térmica pelo elemento elastomérico³⁰.

A mistura física de dois ou mais polímeros também possibilita a formulação de polímeros biodegradáveis, na medida em que as blendas formadas podem ser elaboradas a partir da mistura de polímeros degradáveis em maior velocidade com outros de degradação mais lenta, resultando num produto com propriedades industriais desejáveis e, ao mesmo tempo, degradáveis num tempo considerado satisfatório. Aditivos naturais, tais como celulose, lignina ou amido têm sido empregados na preparação de blendas, visando a obtenção de materiais com propriedades similares aos plásticos convencionais e que apresentam boa velocidade de degradação. Um exemplo disso é a mistura de polietileno com amido. Este último, ao ser decomposto pelos microrganismos que dele se alimentam, provoca um esfarelamento do material, o que aumenta consideravelmente a velocidade de degradação do polietileno¹¹.

Entre os métodos mais empregados na obtenção de blendas estão a mistura mecânica no estado fundido, a solubilização dos polímeros em solvente comum, seguida da sua evaporação e a polimerização *in situ*³⁰. No primeiro caso, ou seja, a mistura mecânica no estado fundido, dois ou mais polímeros

são misturados em temperaturas elevadas em uma extrusora que provoca o cisalhamento. Os elementos constituintes são misturados por uma rosca sem fim, que é responsável por forças mecânicas de cisalhamento e que garantem a distribuição homogênea dos constituintes. Esse método tem sido o mais utilizado comercialmente, dada a sua viabilidade econômica. Uma das vantagens que o método apresenta é a possibilidade de eliminação, durante o processo, dos líquidos ou gases utilizados para efetuar a mistura, reduzindo-se assim os custos associados à remoção de solventes. A desvantagem desse método é que as altas temperaturas utilizadas podem gerar a formação de ligações cruzadas indesejáveis ou ainda a degradação polimérica causada por quebras na cadeia principal, podendo até resultar em um produto pobre em propriedades mecânicas¹⁶.

O alto custo de produção dos polímeros biodegradáveis em comparação aos plásticos convencionais ainda tem se constituído num problema para ser resolvido. A título de exemplificação, o polietileno apresenta um custo de produção médio da ordem de 1,5 US\$/Kg, ao passo que os polímeros biodegradáveis apresentam um custo médio de produção na faixa de US\$ 5/Kg a US\$ 8/Kg³¹. As blendas são vistas como uma solução para os problemas de custo dos processos, uma vez que tem sido possível misturar plásticos de alto custo de produção com outros de preços menores, com a finalidade de conseguir um material resultante com certas propriedades desejáveis e com custo de produção mais aceitável. Os polissacarídeos, amido e celulose, têm sido amplamente empregados em blendas com PHB, devido a alta biodegradabilidade e os baixos custo de produção dos mesmos³².

2.6.1 Miscibilidade

O principal fator em uma blenda é a miscibilidade entre os componentes desta. Blendas são consideradas miscíveis quando a mistura dos componentes leva a uma diminuição da energia livre do sistema, gerando uma mistura homogênea, sem que haja separação de fases⁴².

A variação de energia livre deve obedecer à seguinte inequação⁴³:

$$\Delta G = \Delta H - T * \Delta S < 0, \quad (\text{eq. 2.2})$$

Onde:

- ΔG é a energia livre de Gibbs-Helmoltz, a energia total do sistema.
- ΔH é variação da entalpia, associada às interações químicas específicas entre as moléculas.
- ΔS é a variação da entropia, associada ao movimento translacional das moléculas.

Misturas são processos entropicamente favoráveis (devido ao aumento de configurações do sistema), mas devido à elevada massa molar dos polímeros, somente um número pequeno de configurações pode ser alcançado (quando comparado com a mistura de componentes de baixa massa molar). Assim, a variação de entropia é baixa em blendas. Isto implica que misturas exotérmicas ($\Delta H < 0$) misturarão homogeneamente enquanto que misturas endotérmicas só serão miscíveis a altas temperaturas⁴².

A equação 2.3 é uma condição necessária, mas não é a única condição para miscibilidade. Estabilidade termodinâmica de uma mistura de fase única só pode existir se:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi^2} \right)_{T,p} > 0 \quad (\text{eq. 2.3})$$

Onde Φ simboliza a composição. Caso esta condição não seja obedecida em toda a extensão da composição, a blenda será parcialmente miscível, ou seja, misturas estáveis de fase única só poderão existir nas extremidades do espectro de composições possíveis para a blenda⁴⁴.

Os principais fatores que afetam a miscibilidade de uma blenda são a natureza química dos polímeros e o peso molecular destes. A natureza química influencia na entalpia da blenda através da força de ligação entre as macromoléculas e o peso molecular pode afetar a miscibilidade por duas maneiras: se a mistura é endotérmica, quanto maior for a massa, menor é a mudança de entropia e menor é a miscibilidade da blenda. Caso a mistura seja exotérmica (ΔH negativo), o contrário ocorre⁴².

Existem duas principais teorias que permitem prever, de modo geral, se uma blenda será miscível ou não. São a teoria de solução de Flory-Huggins e a teoria de miscibilidade de Hildebrand.

A teoria de soluções de Flory-Huggins é um modelo matemático da termodinâmica de soluções de polímeros que leva em consideração a presença de macromoléculas no cálculo da entropia de mistura. O resultado é uma equação para a variação de energia livre de Gibbs ΔG_m em uma mistura de um polímero com um solvente⁴⁷.

A teoria baseia-se em um modelo de matriz dinâmica, onde cada molécula ocupa uma das posições da matriz. A entropia de uma solução líquida está ligada ao número de permutações de moléculas possíveis entre os locais da matriz⁴².

No caso de macromoléculas, cada local é ocupado por segmentos da cadeia polimérica. Como os segmentos estão conectados, o número de configuração do sistema é menor do que o de uma solução de baixo peso molecular. A equação 2.4 final obtida é:

$$\frac{\Delta G_M}{RTV} = \frac{\phi_1 \ln \phi_1}{V_1} + \frac{\phi_2 \ln \phi_2}{V_2} + \frac{X_{12} \phi_1 \phi_2}{V_1} \quad (\text{eq. 2.4})$$

Onde:

- ΔG_M é a variação de energia livre da mistura;
- R é a constante dos gases;
- T é a temperatura de mistura;
- V é o volume molar da solução;
- ϕ_1 e ϕ_2 são a fração volumétrica dos componentes 1 e 2;
- V_1 e V_2 são o volume molar dos componentes puros 1 e 2;

O termo X_{12} representa a interação entre polímero e solvente (no caso, a matriz da blenda) e é denominado parâmetro de interação de Flory-Huggins. Este termo é o mais importante da equação acima (visto que os dois primeiros termos serão sempre negativos). Um valor negativo do parâmetro contribui para a estabilidade da blenda, enquanto que valores positivos gerarão blendas imiscíveis⁴².

A principal limitação desta teoria reside no fato de que a ocupação das posições da matriz é considerada puramente estatística, sem levar em conta as interações específicas entre os polímeros. Estas interações são consideradas

apenas como contribuições para a ΔH_M , mas também contribuem para a variação da entropia da mistura. Isto faz com que previsões de miscibilidade usando a teoria de Flory-Huggins gerem discrepâncias com observações experimentais.

A teoria de Hildebrand é uma aproximação semi-empírica para prever a miscibilidade de misturas poliméricas. É baseada no parâmetro de solubilidade δ , que pode ser calculado da seguinte maneira⁴²:

$$\delta = \frac{\rho \Sigma G}{MM_{\text{mero}}} \quad (\text{eq. 2.5})$$

Onde:

- G é a constante de atração molar de cada grupo molecular na fórmula estrutural;
- P é a densidade do polímero;
- MM_{mero} é a massa molecular da unidade repetitiva (mero).

Outro meio para o cálculo do parâmetro é⁴²:

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_v}{V}} \quad (\text{eq. 2.6})$$

Onde:

- ΔH_v é a variação de entalpia de vaporização a 25 °C;
- V é o volume molar;

A entalpia da mistura pode ser calculada usando o parâmetro de solubilidade através da relação⁴²:

$$\Delta H_M = \varphi_1 \varphi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (\text{eq. 2.7})$$

Para um processo endotérmico de mistura, o quadrado da diferença dos parâmetros de solubilidade $(\delta_1 - \delta_2)^2$ é proporcional ao calor de mistura ΔH_M . Portanto, quanto menor a diferença entre os parâmetros, maior será a tendência de miscibilidade do sistema⁴².

Contudo, a teoria de Hildebrand não leva em conta a existência de forças específicas atuando na mistura, como pontes de hidrogênio ou fortes interações polares entre as cadeias. Nestes casos, ΔH_M é negativa, e a solução

ocorre mesmo se a diferença $(\delta_1 - \delta_2)^2$ for grande. Portanto, a teoria de Hildebrand possui sérias restrições e é usada como uma indicação para prever a miscibilidade do sistema. A teoria é precisa no caso de polímeros 100% amorfos⁴².

Assim uniu-se as duas teorias, definindo o parâmetro de interação de Flory-Huggins, que pode ser calculado a partir dos parâmetros de solubilidade através da relação:

$$X_{12} = \frac{V_{SEG}(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \quad (\text{eq. 2.8})$$

Onde V_{SEG} é o volume de um segmento do polímero⁴⁵.

2.6.2 Compatibilidade

Compatibilidade é um termo mais amplo do que miscibilidade. Segundo Bonner e Hope⁴⁷, uma blenda é considerada compatível quando uma mistura heterogênea possui um conjunto desejável de propriedades, mesmo quando seus componentes são termodinamicamente imiscíveis.

Na maioria dos casos, a mistura de dois polímeros é imiscível, gerando um produto com baixa coesão entre os componentes da blenda, o que leva as baixas propriedades mecânicas. Para melhorar a adesão entre os componentes, e, portanto, suas características mecânicas e térmicas, métodos de compatibilização são usados. A compatibilização envolve a modificação física ou química da interface entre os componentes da blenda ou a adição de compatibilizantes⁴².

A compatibilização leva a uma redução da tensão interfacial entre os componentes da blenda, levando a uma dispersão extremamente fina de fases. Outro efeito gerado é a maior adesão entre estas, acarretando em uma maior transferência de carga mecânica. Também há uma estabilização da fase dispersada, preservando assim a morfologia de fases desejada durante o processamento⁴².

2.6.2.1. Adição de copolímeros segmentados

Um dos principais usos de copolímeros em bloco é o de compatibilização de blendas imiscíveis e, com isso, obter ligas poliméricas. Ligas são blendas imiscíveis compatibilizadas que apresentam interface e morfologia modificadas e são de interesse comercial. A separação macrofásica pode ser suprimida pela adição de copolímeros em bloco ou enxertados, como pode ser visto nas figuras a seguir⁴².

Blendas Incompatíveis

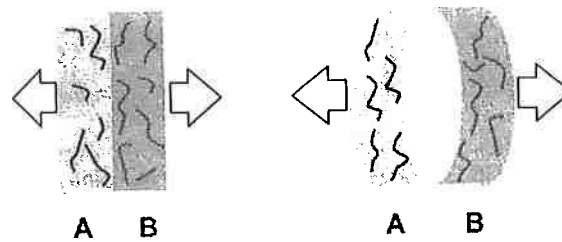


Figura 2.13: Blenda imiscível, antes e após a tração⁴².

Compatibilização copolímero em bloco

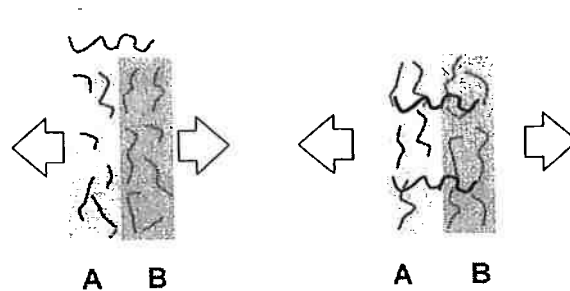
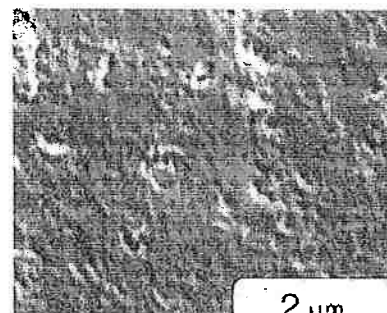
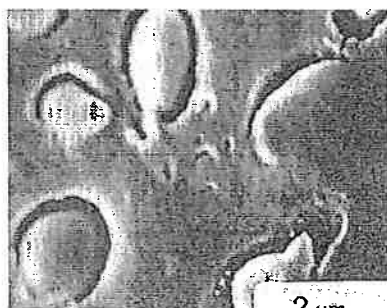


Figura 2.14: Blenda com componentes imiscíveis entre si compatibilizadas (agente compatibilizante em preto)⁴².

A compatibilização é obtida através da diminuição da tensão interfacial



entre os componentes, devido à segregação dos copolímeros para a interface entre os polímeros da blenda. O copolímero atua de modo análogo a surfactantes⁴². A diminuição da tensão interfacial leva também a uma diminuição do tamanho de fase, gerando uma maior homogeneidade microscópica, como pode ser visto abaixo na Figura 2.15.

Figura 2.15: Microscopia eletrônica de varredura de blendas de PELBD/PP contendo 20% em peso de PP; à esquerda sem compatibilizante, e à direita com compatibilizante⁴⁷.

A variação de tensão interfacial devido à adição de copolímeros foi estudada por Noolandi e Hong⁴. Para uma blenda com concentrações iguais de homopolímeros e iguais graus de polimerização e um copolímero em bloco simétrico, a tensão interfacial entre os homopolímeros varia com a adição do copolímero através da seguinte relação:

$$\Delta\gamma = \gamma - \gamma_0 = \frac{1}{\varrho_0} \int dz \left(\frac{\phi_c(z)}{N_c} \ln \left[\frac{\phi_c(z)}{\phi_c} \right] \right) - \frac{1}{N_c} [\phi_c(z) - \phi_c] - \frac{1}{2} X\phi_H [\phi_c(z) - \phi_c] \quad (\text{eq. 2.9})$$

Onde:

- γ representa a tensão interfacial;
- Q_0 representa a densidade numérica (densidade dividida pelo volume) dos componentes puros;
- N_c é o grau de polimerização do copolímero;
- $\phi_c(z)$ é a fração volumétrica do copolímero na interface;
- ϕ_c é a fração volumétrica geral do copolímero.

Considerando $N_c X \phi_c \ll 1$, a equação acima pode ser aproximada para:

$$\Delta\gamma = \frac{\phi_c \varrho_0 a}{N_c} \exp \left(\frac{1}{2} X N_c \phi_c \right) \quad (\text{eq. 2.10})$$

Através da equação acima, é possível observar que uma pequena quantidade de copolímero gera uma considerável variação na compatibilização de blendas imiscíveis. Hu et al., ao estudarem a redução da tensão interfacial na adição de um copolímero em bloco PS-b-PMDS a uma blenda de PS e

PMDS, observaram que uma redução máxima de 82% da tensão interfacial pode ser obtida com concentrações tão baixas quanto 0,002% em peso⁵¹.

Uma desvantagem deste método é a tendência do copolímero em formar micelas nas blendas, reduzindo sua efetividade como compatibilizante e aumentando a viscosidade da blenda, reduzindo sua processabilidade. Para evitar isso, copolímeros adicionados como agentes compatibilizantes devem ser projetados de forma a maximizar a miscibilidade entre os componentes da blenda, possuir baixa massa molecular e minimizar sua concentração na blenda⁴².

Embora copolímeros de idêntica composição aos componentes sejam preferíveis para obter maior miscibilidade, há certos obstáculos ao seu uso: geralmente não estão comercialmente disponíveis, ou tem alto custo. Assim, compatibilizantes comercialmente utilizados, normalmente, são materiais multicomponentes, que são compatíveis com um ou mais componentes da blenda⁴².

2.6.2.2. Compatibilização reativa

Compatibilização reativa consiste na formação de reações químicas específicas entre os componentes poliméricos da blenda durante o processamento. Estas reações ocorrem na interface, levando à formação *in situ* de copolímeros em blocos ou enxertados. A principal diferença entre este e outros métodos é que os componentes são escolhidos ou modificados de modo a possibilitar a reação durante o processamento, sem que haja a necessidade de adicionar um compatibilizante⁴².

Este método possui vantagem de ser mais econômico e efetivo do que a adição de copolímeros, já que não há a necessidade de adição de um terceiro componente para compatibilização, e o processamento reativo leva a uma interfase mais larga do que a obtida pela adição de copolímeros, obtendo-se assim maior adesão entre componentes. Blendas de policarbonato (PC) e poliamidas (PA) e de poli(éterfenileno) (PPE) e PA são produzidas por este método. Outra vantagem é a capacidade de poder combinar diversos polímeros em uma liga multicomponente⁴².

Para que haja o processamento reativo são necessárias mistura dispersiva e distributiva suficientes para garantir que haja renovação constante da interface; presença de grupos funcionais reativos, para que ocorra a reação na interface; e taxa de reação alta o suficiente para que haja a produção de quantidade necessária de compatibilizante durante o tempo de residência da blenda a unidade de processamento⁴².

Os tipos de reações químicas que podem ocorrer durante o processamento reativo estão listados na Tabela 2.3. Como pode ser visto, copolímeros em bloco são preferencialmente formados em reações envolvendo grupos terminais funcionais de dois polímeros. Para que isso ocorra, são necessários grupos funcionais altamente reativos e altas concentrações de grupos funcionais. Normalmente, são utilizados polímeros contendo grupos terminais nucleofílicos, como ácido carboxílico, anidridos ou hidroxilas⁴².

Tabela 2.3: Processos químicos de formação de copolímeros durante o processamento reativo. Adaptado da ref [52].

Tipo de reação química	Tipo de copolímero obtido
Quebra de cadeia e recombinação	Bloco ou aleatório
Grupo terminal do 1º polímero reagindo com grupo terminal do 2º.	Bloco
Grupo terminal do 1º polímero reagindo com grupo pendente do 2º.	Graftizado
Ligações cruzadas entre grupos reativos dos dois polímeros	Graftizado ou matriz reticulada
Formação de ligação iônica	Graftizado ou matriz reticulada
Transesterificação (reação de troca direta de ésteres na porção interna de dois polímeros).	Bloco

O processamento reativo é realizado preferencialmente em equipamentos de processamento contínuo, como extrusoras. Os polímeros são alimentados em diferentes entradas e o cisalhamento lavará a cisão das cadeias e formação de copolímeros na interface dos componentes da blenda. Iniciadores de radicais livres podem ser adicionados⁴².

2.7 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas compreendem a totalidade das propriedades que determinam a resposta dos materiais às influências mecânicas externas; são manifestadas pela capacidade de esses materiais desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis, e resistirem à fratura⁴⁸.

Para muitos materiais poliméricos, o ensaio simples de tensão deformação é empregado para a caracterização de alguns desses parâmetros mecânicos. As características mecânicas dos polímeros, em sua maioria, são muito sensíveis à taxa de deformação, à temperatura e à natureza química do ambiente (a presença de água, oxigênio, solventes orgânicos etc.)⁵⁰, assim o controle das variáveis do ensaio é essencial para a obtenção de resultados fidedignos.

São encontrados três tipos de comportamento tensão-deformação tipicamente diferentes nos materiais poliméricos, como está representado na Figura 2.16. A curva A ilustra o comportamento tensão-deformação apresentado por um polímero frágil, mostrando que este sofre fratura enquanto deforma elasticamente. O comportamento apresentado pelo polímero da curva B é semelhante àquele encontrado para muitos materiais metálicos; a deformação inicial é elástica, a qual é seguida por um escoamento e por uma região de deformação plástica. Finalmente, a deformação apresentada pela curva C é totalmente elástica; essa elasticidade é típica de elastômeros, grandes deformações recuperáveis são produzidas, mesmo sob pequenos níveis de tensão⁵⁰.

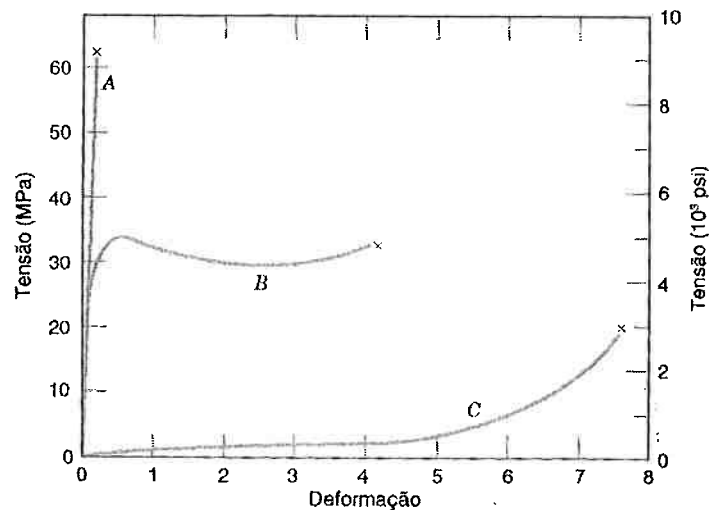


Figura 2.16: Diferentes comportamentos tensão-deformação nos polímeros.

As principais propriedades mecânicas são: tenacidade, alongamento na ruptura, módulo de elasticidade, resistência à compressão, resistência à flexão, resistência à fadiga, resistência ao impacto, dureza, resistência à fricção e resistência à abrasão. Neste trabalho iremos detalhar a tenacidade, alongamento na ruptura e módulo elástico.

2.7.1 Ensaio de tração

Um dos ensaios mecânicos de tensão-deformação mais comuns é executado sob tração. O ensaio de tração pode ser executado para avaliar diversas propriedades mecânicas dos materiais. Uma amostra é deformada, geralmente até a sua fratura, mediante uma carga de tração gradativamente crescente que é aplicada uniaxialmente ao longo do eixo mais comprido de um corpo de prova⁵⁰.

O corpo de prova é preso pelas extremidades nas garras de fixação do dispositivo de testes. A máquina de ensaios de tração é projetada para alongar o corpo de prova a uma taxa constante, além de medir continuamente e simultaneamente a carga instantânea aplicada (com uma célula de carga) e os alongamentos resultantes (usando um extensômetro). Tipicamente, um ensaio de tensão-deformação leva alguns minutos e é destrutivo⁵⁰.

O resultado de um ensaio de tração é registrado em um registrador gráfico ou por um computador, na forma de carga ou força em função do alongamento. Essas características carga-deformação são dependentes do tamanho da amostra. Assim para minimizar esses fatores geométricos, a carga e o alongamento são normalizados de acordo com os seus respectivos parâmetros de tensão de engenharia e deformação de engenharia⁵⁰.

A tensão de engenharia σ é definida pela relação⁵⁰:

$$\sigma = \frac{F}{A_0}$$

Onde:

- F é a carga instantânea aplicada em uma direção perpendicular à seção reta da amostra, em N ou lb_f;
- A₀ representa a área da seção reta antes da aplicação de qualquer carga, em m² ou in².

A tensão de engenharia é expressa em MPa (SI), N/m² ou lb_f/in²⁵⁰.

A deformação de engenharia ε é definida pela expressão⁵⁰:

$$\varepsilon = \frac{l_i - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$$

Onde:

- l₀ é o comprimento original;
- l_i é o comprimento instantâneo;
- Δl é variação do comprimento num da instante.

A deformação de engenharia é adimensional, porém normalmente ela é expressa em porcentagem, por tanto basta multiplicá-la por 100.

O módulo de elasticidade, módulo elástico ou módulo de Young, é medido pela razão entre a tensão e a deformação, dentro do limite elástico, em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão⁴⁸. Os polímeros de alta cristalinidade, ou aqueles que apresentam estruturas rígidas aromáticas, ou ainda os polímeros reticulados, revelam módulos de elasticidade mais elevados⁴⁸.

O alongamento na ruptura ou deformação na ruptura representa o aumento percentual do comprimento do corpo de prova sob tração, no momento de ruptura⁴⁸. Os Polímeros geralmente apresentam altos valores de

alongamento na ruptura, em especial os elastômeros (até 900%)⁴⁸, a exceção são os polímeros mais rígidos já citados anteriormente.

A tenacidade representa uma medida da habilidade de um material em absorver energia até sua fratura. A geometria do corpo de prova, bem como a maneira como a carga é aplicada, são fatores importantes nas determinações de tenacidade⁵⁰. Para uma situação estática (pequena taxa de deformação), a tenacidade pode ser determinada a partir dos resultados de um ensaio tensão-deformação em tração. Ela é a área sob a curva de σ - ϵ até o ponto de fratura⁵⁰.

3. Materiais e métodos

3.1. Processamento

Foram preparadas blendas poliméricas de PHB/PEBD e PHB/PEBD-EVA, seguindo as composições da Tabela 3.1:

Tabela 3.1: Composição das misturas estudadas.

Misturas			Composição (gramas)				
SÉRIES			PHB	PEG 300	PEBD	EVA	Silica
A	1	PHB5/PEBD	5	0,5	100	-	-
	2	PHB10/PEBD	10	1	100	-	-
	3	PHB20/PEBD	20	2	100	-	-
	4	PHB30/PEBD	30	3	100	-	-
	5	PHB40/PEBD	40	4	100	-	-
	6	PHB50/PEBD	50	5	100	-	-
B	7	PHB5/PEBD-EVA	5	0,5	95	5	-
	8	PHB10/PEBD-EVA	10	1	95	5	-
	9	PHB20/PEBD-EVA	20	2	95	5	-
	10	PHB30/PEBD-EVA	30	3	95	5	-
	11	PHB40/PEBD-EVA	40	4	95	5	-
	12	PHB50/PEBD-EVA	50	5	95	5	-
C	13	PHB5/PEBD-EVA	5	0,5	80	20	-
	14	PHB10/PEBD-EVA	10	1	80	20	-
	15	PHB20/PEBD-EVA	20	2	80	20	-
	16	PHB30/PEBD-EVA	30	3	80	20	-
	17	PHB40/PEBD-EVA	40	4	80	20	-

D	18	PHB5/PEBD-EVA	5	0,5	70	30	-
	19	PHB10/PEBD-EVA	10	1	70	30	-
	20	PHB20/PEBD-EVA	20	2	70	30	-
	21	PHB30/PEBD-EVA	30	3	70	30	-
	22	PHB40/PEBD-EVA	40	4	70	30	-
SÉRIES			PHB	PEG 300	PEBD	EVA	Silica
Misturas			Composição (gramas)				

As blendas foram obtidas pela extrusão em extrusora monorosca (L/D=20, D=2,54 mm) com temperaturas de 120°C, 140°C e 160°C e velocidade de alimentação de aproximadamente 25g/min. Para facilitar o processamento e melhorar a homogeneização da mistura, o PHB foi misturado ao PEG 300 (líquido) em Becker e depois adicionado os outros componentes. Tomou-se o cuidado de secar o PHB em estufa a 60°C por 24h.

3.2. Ensaio de Tração

Para a realização de ensaios mecânicos foi necessária a preparação de corpos de prova. Para tanto as misturas obtidas por extrusão foram moídas e depois prensadas entre placas a temperatura de 160°C e pressão de 200Kgf/cm². Após este processamento as placas foram cortadas em corpos de prova retangulares com 3mm de espessura, 13 de largura e 140mm de comprimento, de acordo com a norma ASTM D 638. Foram preparados 7 corpos de prova para cada mistura.

Os ensaios de tração foram realizados segundo a norma ASTM D 638 utilizando o equipamento Kratos, célula de carga 500N, velocidade de deslocamento das garras 20mm/min, temperatura ambiente e umidade relativa do ar de 55%.

4. Resultados e Discussão

4.1 Processamento

Após o processamento do material (extrusão e prensagem) foram encontrados alguns defeitos: pequenas crateras, depressões e bolhas. Porém o mais importante foi que estes defeitos foram mais freqüentes com o aumento da concentração de PHB. Estes defeitos foram gerados por fatores tais como: diferença no índice de contração dos polímeros, baixa afinidade entre os polímeros (PHB e PEBD), diferença de temperatura de fusão dos polímeros, alto grau de cristalinidade do PHB.

Também foi possível observar que o acréscimo de EVA à mistura leva a uma diminuição destes defeitos, sendo estes quase inexistentes em misturas com maior concentração deste polímero. Acreditamos que o EVA diminui o grau de cristalização, age como um agente compatibilizante aumentando diminuído a segregação entre o PHB e o PEBD e a dispersão de finas partículas de EVA (elastômero) aumenta a tenacidade da mistura minimizando imperfeições.

Devemos lembrar que materiais plásticos não devem apresentar tais defeitos, pois estes precisam atender parâmetros de técnicos e/ou estéticos.

4.2. Ensaio de Tração

4.2.1. EVA e PEBD

Primeiramente foram feitos ensaios de tração do PEBD e do EVA puros, obtendo dados para comparação com as misturas. As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam os gráficos referentes aos ensaios de tração do EVA e do PEBD, respectivamente (notar que as curvas originais foram transformadas em curvas de engenharia).

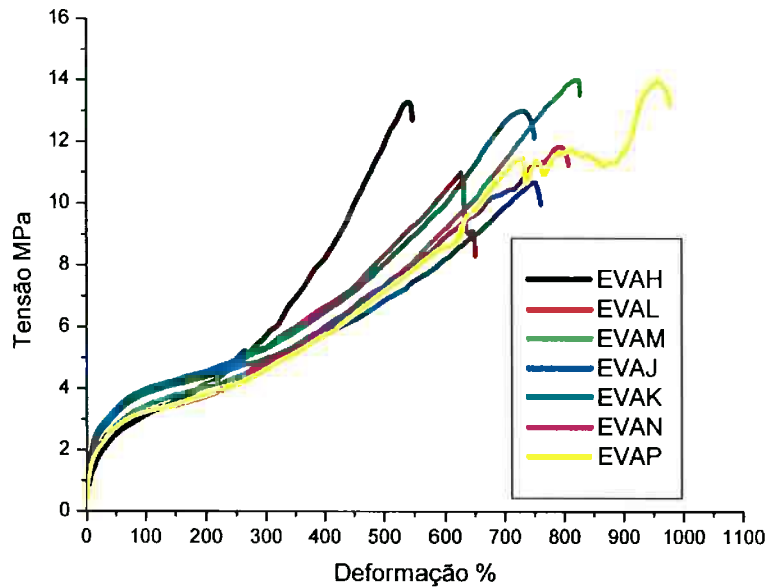


Figura 4.1: Gráfico tensão X deformação Eva puro.

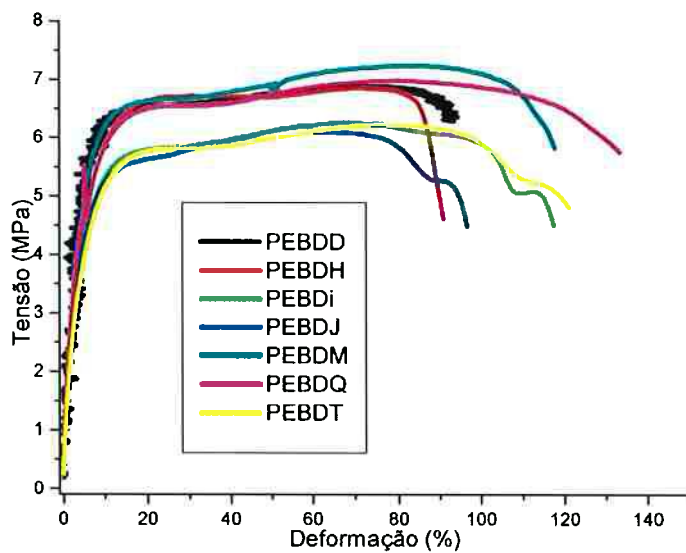


Figura 4.2: Gráfico tensão X deformação para PEBD puro.

A Tabela 4.1 mostra as propriedades mecânicas do EVA e do PEBD puros obtidos através da análise das curvas de tensão X deformação, são apresentados a média e o desvio padrão.

Tabela 4.1: Propriedades mecânicas do EVA e do PEBD puros.

	Modulo Elástico (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Alongamento no escoamento (%)	Tensão de Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Tenacidade (MPa)
EVA	12,9 ± 1,3	3,5 ± 0,4	97 ± 19	12,49 ± 1,4	748,15 ± 136	5058 ± 1257
PEBD	101,5 ± 8,1	6,2 ± 0,4	15,8 ± 1,5	6,1 ± 0,5	100 ± 13,4	676 ± 116

Através da análise da curva e das propriedades mecânicas do EVA, confirmamos sua característica elastomérica: baixo módulo elástico, elevados valores de alongamento e tenacidade.

Já no caso do PEBD podemos notar que este se mostra mais duro e frágil que o EVA. Isto fica evidente quando comparamos o módulo elástico destes materiais (PEBD bastante superior) e quando comparamos os valores de tenacidade dos materiais, mostrando que o EVA tem uma maior capacidade de absorver energia antes de se romper.

4.2.2. Misturas da série A

Foram feitos ensaios de tração com 5 das 6 misturas que compõem a série A (a mistura 6 apresentou muitos defeitos impossibilitando a obtenção de corpos de prova para realização do ensaio). A Figura 4.3 mostra os gráficos referentes aos ensaios de tração das misturas 1 a 5.

A Tabela 4.2 mostra as propriedades mecânicas das misturas da série A, obtidos através da análise das curvas de tensão X deformação, são apresentados a média e o desvio padrão.

Através da Tabela 4.2 podemos observar que o acréscimo de PHB aumenta significativamente o módulo elástico das misturas da série A.

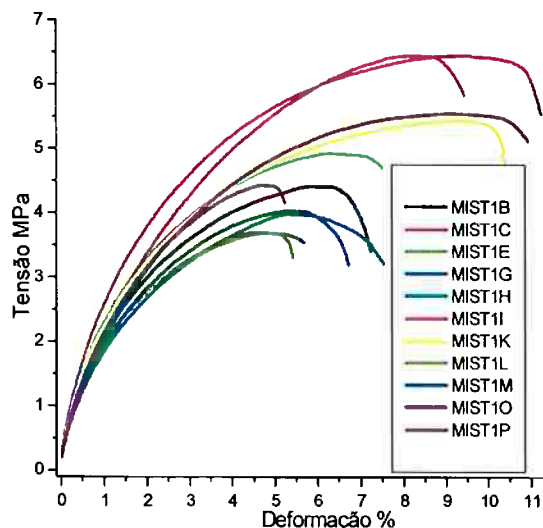


Figura 4.3A: mistura 1.

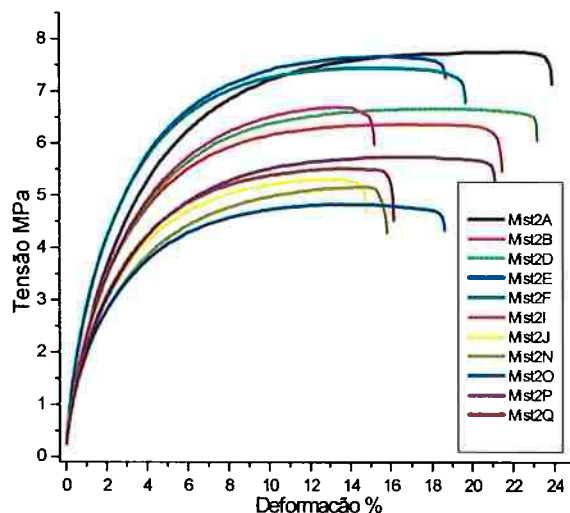


Figura 4.3B: mistura 2.

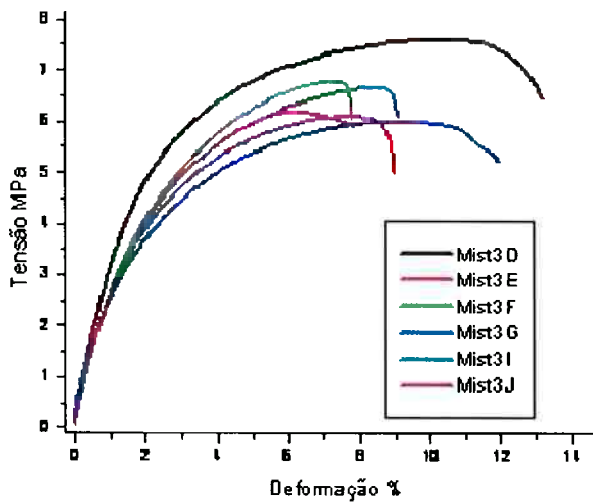


Figura 4.3C: Mistura 3.

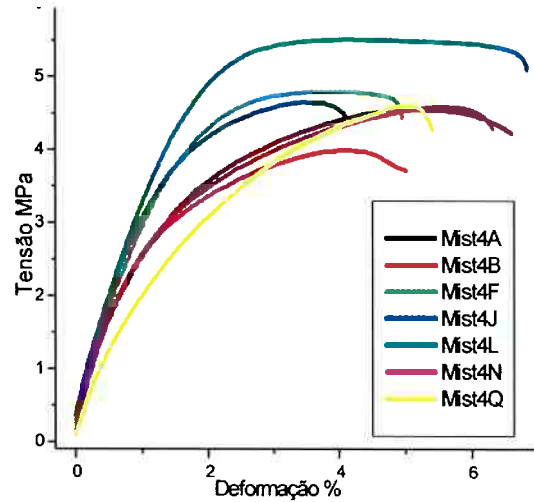


Figura 4.3D: Mistura 4.

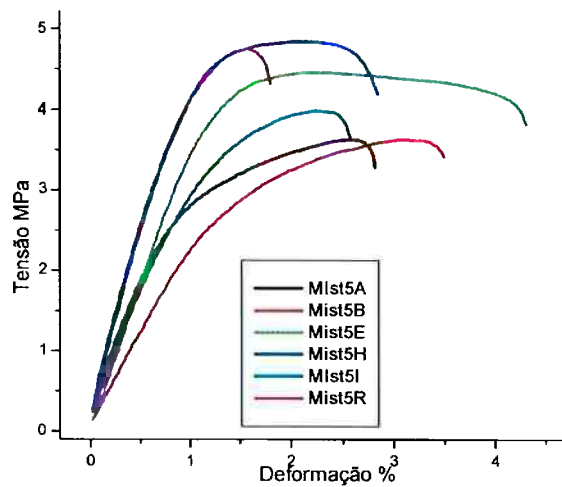


Figura 4.3E: Mistura 5.

Figura 4.3: Gráficos tensão X deformação para misturas da série A.

Tabela 4.2: Propriedades mecânicas das misturas de série A.

	Modulo Elástico (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Alongamento o no escoamento (%)	Tensão de Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Tenacidade (MPa)
Mistura 1	262,7 ± 30,5	2,6 ± 0,4	1,4 ± 0,2	4,7 ± 1,0	7,6 ± 2,1	31,2 ± 15,2
Mistura 2	280,0 ± 41,6	3,1 ± 0,6	1,7 ± 0,3	6,0 ± 1,0	18,7 ± 3,2	103,1 ± 31,3
Mistura 3	242 ± 16	3,5 ± 0,5	1,5 ± 0,2	6,3 ± 0,7	9,2 ± 1,5	51,7 ± 17,7
Mistura 4	385 ± 60	2,8 ± 0,7	7,2 ± 0,2	5,0 ± 0,7	5,0 ± 1,1	21,1 ± 6,0
Mistura 5	508,6 ± 160,4	3,9 ± 0,7	1,6 ± 0,3	4,0 ± 0,5	2,8 ± 0,9	9,6 ± 3,6

Acreditamos que tal evento ocorra devido ao aumento da cristalinidade e a natureza das interações entre os polímeros presentes. Importante ressaltar

que as misturas tiveram valores de módulo elástico superiores ao do PEBD puro mostrando que o acréscimo de PHB torna a matriz de PEBD mais rígida. Estas conclusões ficam mais claras Figura 4.4 que mostra um gráfico comparativo entre o módulo elástico e a quantidade de PHB.

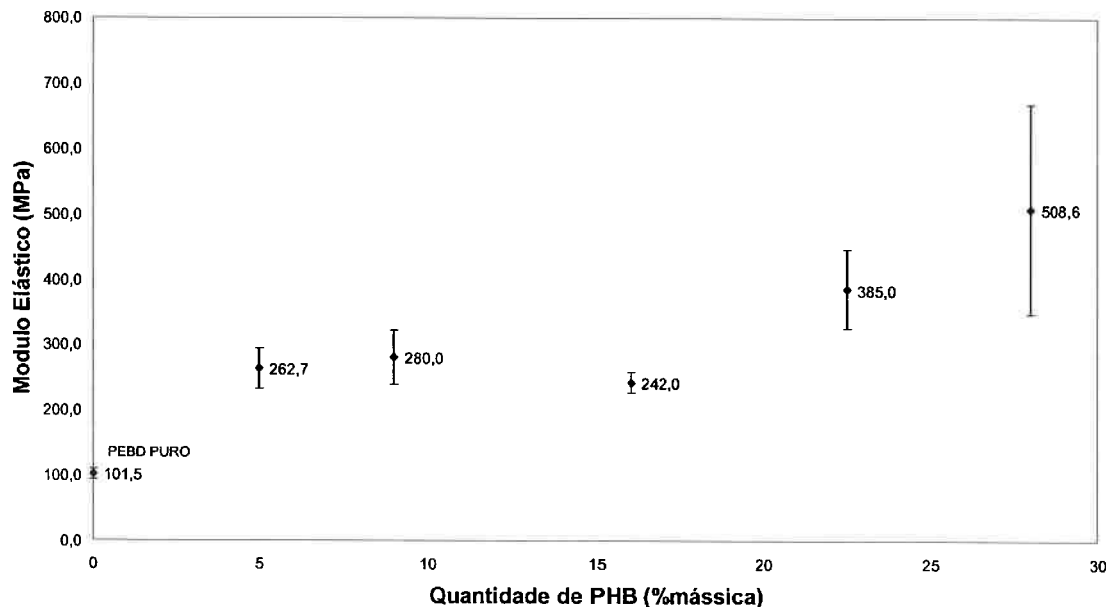


Figura 4.4: Gráfico Módulo Elástico X Quantidade de PHB, misturas da série A.

A Tabela 4.2 também nos mostra que as misturas 2 e 3 apresentaram os maiores valores de tensão na ruptura entre as misturas da série A, valores este muito próximos ao do PEBD puro (6,1 MPa). Outro dado importante é o alongamento na ruptura, vemos que a mistura 2 teve um resultado muito superior às demais misturas da série A, porém ainda muito abaixo ao do PEBD puro (100%).

Quanto à tenacidade, vemos que as misturas 2 e 3 foram as que apresentaram melhor desempenho porém muito inferior ao PEBD puro. Isto fica mais bem demonstrado na Figura 4.5.

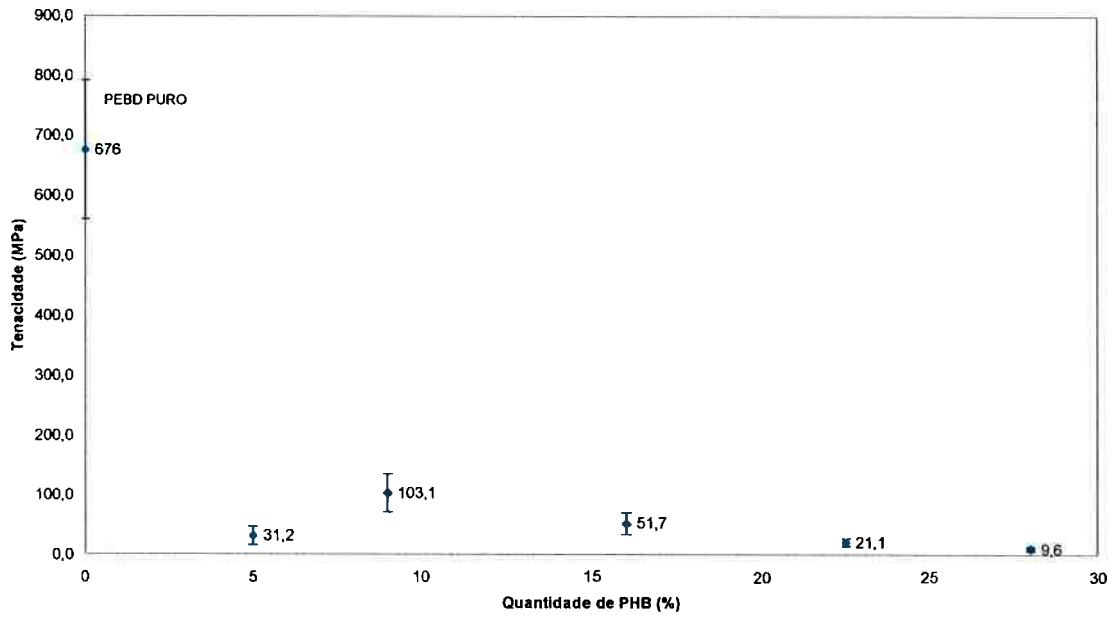


Figura 4.5: Tenacidade X Quantidade de PHB, misturas da série A.

Podemos concluir que a adição de PHB a matriz de PEBD leva a um aumento do módulo elástico (material mais rígido), porém a uma diminuição da tenacidade (material mais quebradiço).

4.2.3. Misturas da série B

Foram feitos ensaios de tração de tração com 5 das 6 misturas que compõem a série B (a mistura 12 apresentou muitos defeitos impossibilitando a obtenção de corpos de prova para realização do ensaio). A figura 4.6 mostra os gráficos referentes aos ensaios de tração das misturas 7 a 11.

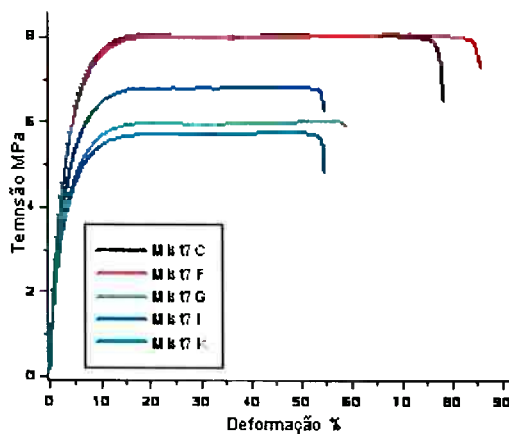


Figura 4.6A: mistura 7.

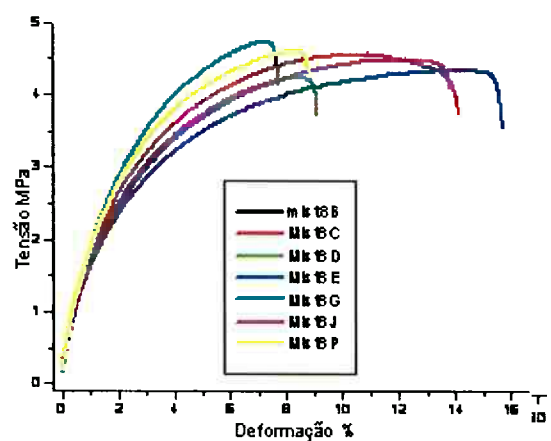


Figura 4.6B: mistura 8.

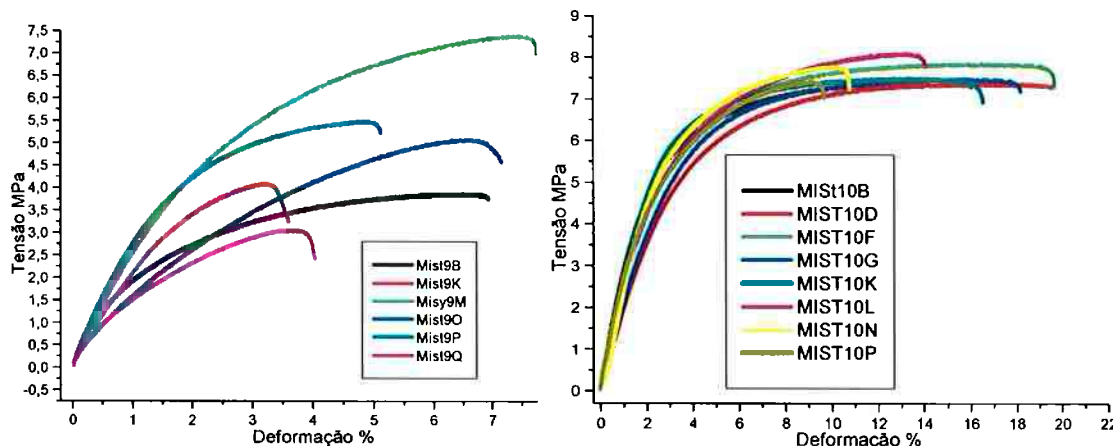


Figura 4.6A: mistura 9.

Figura 4.6B: mistura 10.

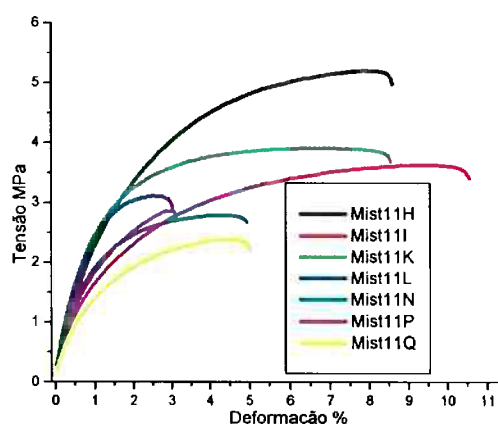


Figura 4.6A: mistura 11.

Figura 4.6: Gráficos tensão X deformação para misturas da série B.

A Tabela 4.3 mostra as propriedades mecânicas das misturas da série B, obtidos através da análise das curvas de tensão X deformação, onde são apresentados também a média e o desvio padrão.

Tabela 4.3: Propriedades mecânicas das misturas de série B.

	Modulo Elástico (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Alongamento no escoamento (%)	Tensão de Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Tenacidade (MPa)
Mitura 7	90,8 ± 10,6	5,9 ± 1,4	6,6 ± 2,0	6,7 ± 1,0	65,7 ± 14	447,8 ± 169
Mistura 8	160,9 ± 26,0	2,1 ± 0,3	1,3 ± 0,3	4,3 ± 0,2	11,6 ± 4,3	44,5 ± 14,7
Mistura 9	218 ± 43	2,5 ± 0,8	1,3 ± 0,2	4,7 ± 1,5	5,7 ± 1,8	21,3 ± 12
Mistura 10	185,4 ± 24	5,2 ± 0,5	2,9 ± 0,5	7,5 ± 0,2	15,5 ± 3,8	99,5 ± 27,4
Mistura 11	206 ± 56	2,8 ± 0,5	2,1 ± 0,2	3,3 ± 0,9	6,2 ± 3,0	18,6 ± 12,6

Similar às misturas da série A, nas misturas da série B ocorre o aumento do módulo elástico com o aumento da quantidade de PHB (com exceção da mistura 10, porém acreditamos que ocorreu algum tipo de defeito prejudicando o ensaio). A Figura 4.7 ilustra melhor este resultado.

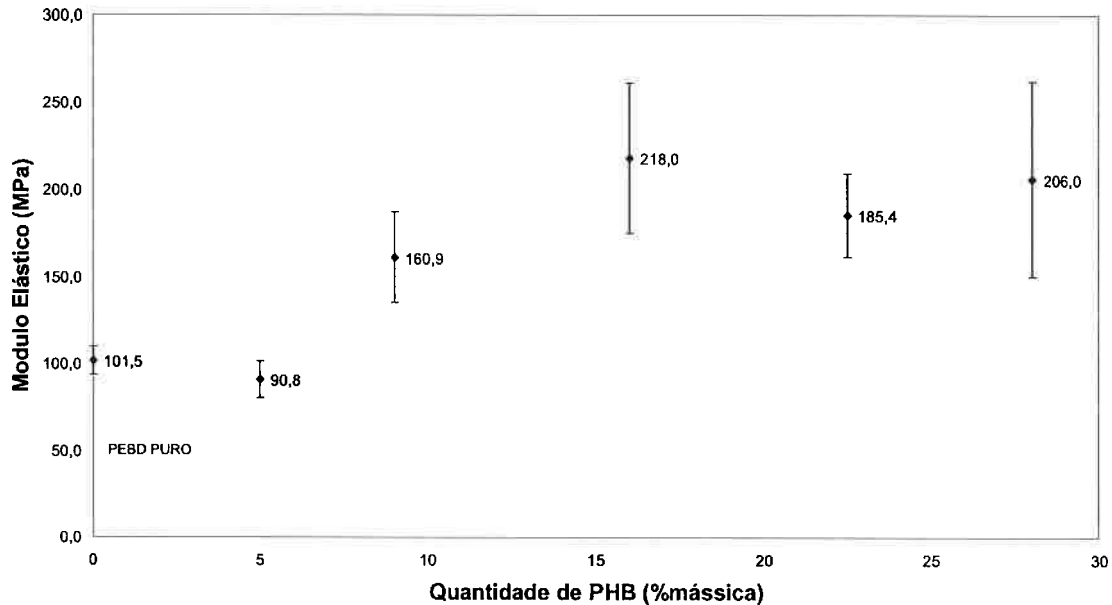


Figura 4.7: Gráfico Módulo Elástico X Quantidade de PHB, misturas de série B.

Através da Tabela 4.3 também podemos observar que as misturas 7 e 10 apresentaram os maiores valores de tensão na ruptura (6,7 e 7,5 MPa, respectivamente), ambos superiores ao PEBD puro (6,0 MPa), porém não houve um padrão definido dentro na série. Quanto à deformação na ruptura podemos ver que também não houve um padrão definido, todos os valores foram inferiores aos do PEBD puro (100 %), porém a mistura 7 apresentou um valor muito superior aos das outras misturas(65 %), isto é explicado pela menor concentração de PHB na mistura, facilitando a dispersão deste na matriz de PEBD. Este fator também é o responsável pela maior tenacidade da mistura 7 (447,8 MPa), valor próximo porém ainda inferior ao do PEBD puro (676,0 MPa). Quanto às outras misturas, todas apresentaram valores bem inferiores e novamente não houve um padrão definido. A Figura 4.8 que traz o gráfico tenacidade X quantidade de PHB que sumariza os resultados obtidos.

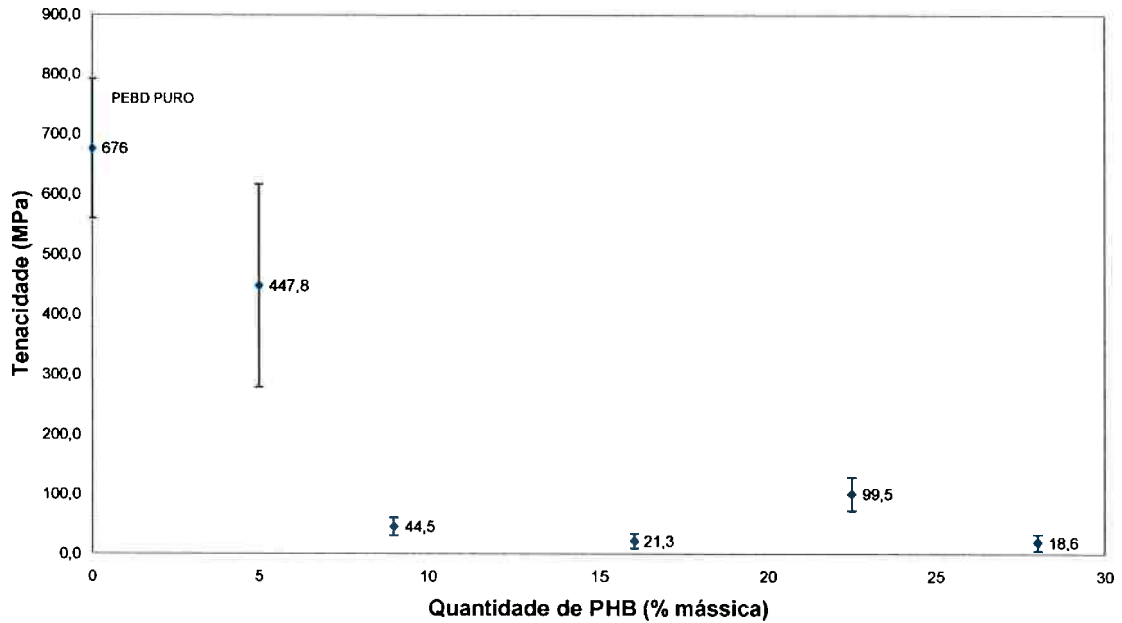


Figura 4.8: Tenacidade X Quantidade de PHB, misturas de série B.

4.2.4. Misturas da série C

Foram feitos ensaios de tração com as 5 misturas que compõem a série C. A Figura 4.9 mostra os gráficos referentes aos ensaios de tração das misturas 13 a 17.

A Tabela 4.4 mostra as propriedades mecânicas das misturas da série C, obtidos através da análise das curvas de tensão X deformação, são apresentados a média e o desvio padrão.

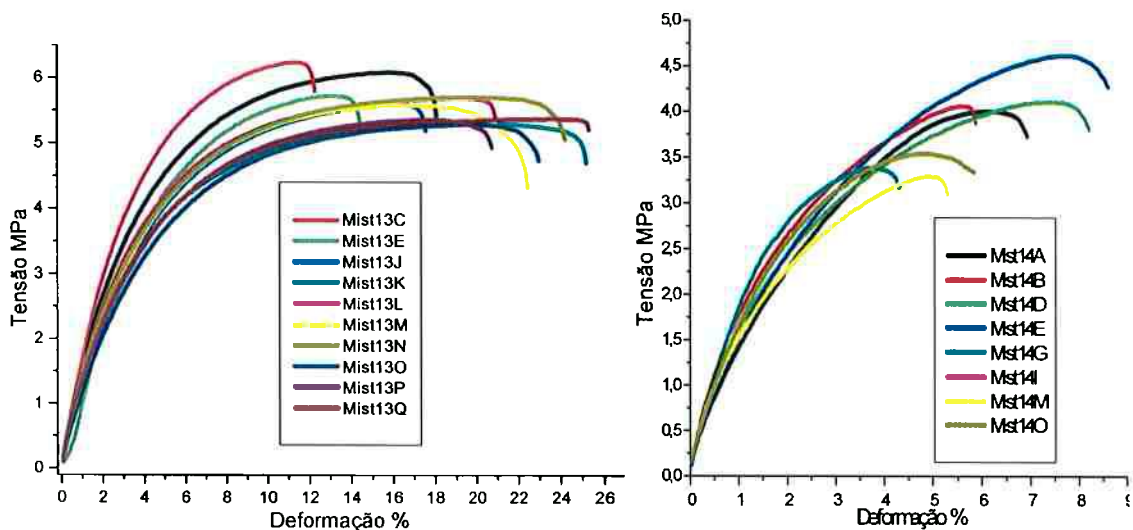


Figura 4.9A: mistura 13.

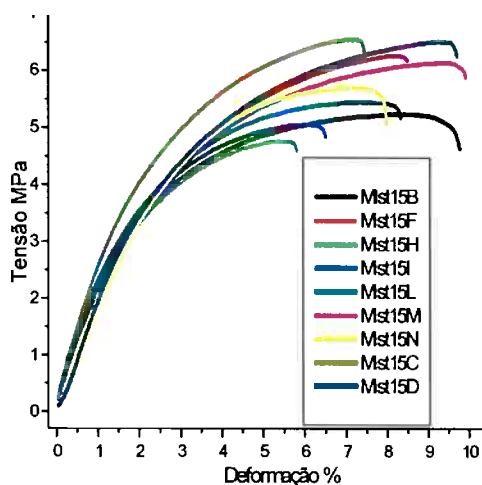


Figura 4.9B: mistura 14.

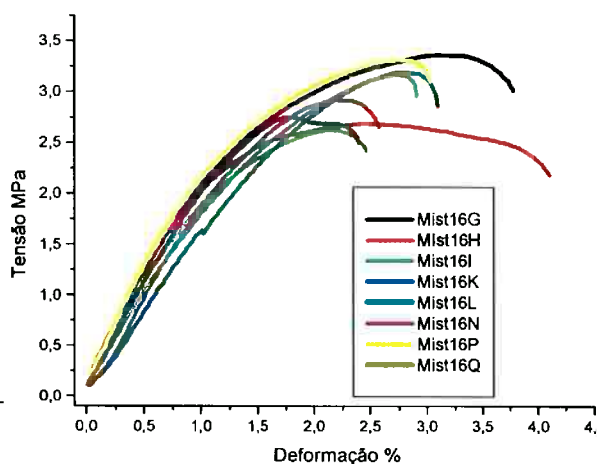


Figura 4.9A: mistura 15.

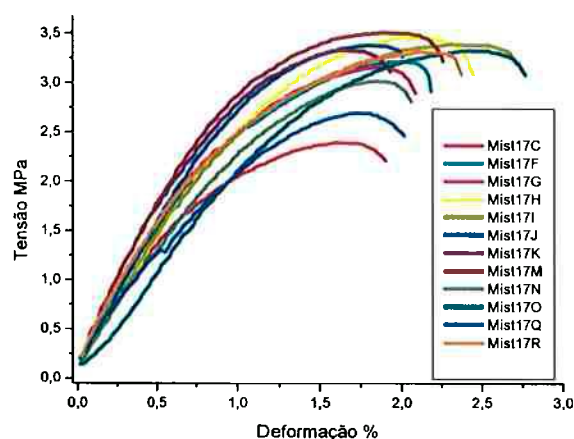


Figura 4.9B: mistura 16.

Figura 4.9A: mistura 17.

Figura 4.9: Gráficos tensão X deformação para misturas da série C.

Tabela 4.4: Propriedades mecânicas das misturas de série C.

	Modulo Elástico (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Alongamento no escoamento (%)	Tensão de Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Tenacidade (MPa)
Mistura 13	140,3 ± 21	3,6 ± 0,3	3,8 ± 0,2	5,5 ± 0,3	19,7 ± 4,2	93,8 ± 21,3
Mistura 14	145,5 ± 17,1	2,1 ± 0,3	1,4 ± 0,3	3,8 ± 0,5	6,4 ± 1,5	19,6 ± 6,7
Mistura 15	260,0 ± 53,6	4,0 ± 0,3	2,6 ± 0,1	5,7 ± 0,7	8 ± 1,5	36,5 ± 8,9
Mistura 16	232 ± 40,1	2,5 ± 0,3	1,7 ± 0,2	2,7 ± 0,3	2,9 ± 0,6	6,6 ± 1,9
Mistura 17	331,5 ± 50,3	2,9 ± 0,3	1,4 ± 0,2	3 ± 0,3	2,2 ± 0,3	5,1 ± 1,1

Verifica-se que o módulo elástico aumenta com o aumento da concentração de PHB, comportamento similar às misturas das séries A e B, porém devemos observar que todos os valores são superiores ao do PEBD puro apesar da maior quantidade de EVA, isto fica mais claro na Figura 4.10 que traz o gráfico módulo elástico X quantidade de PHB, para as misturas da série C.

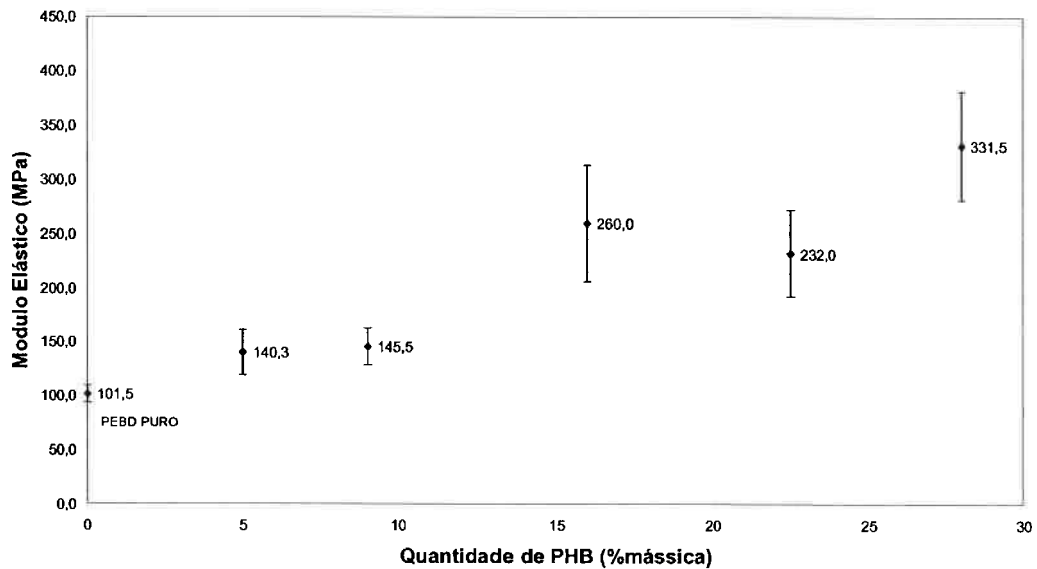


Figura 4.10: Gráfico Módulo Elástico X Quantidade de PHB, misturas de série C.

Através de Tabela 4.4 também podemos observar que os valores de tensão na ruptura são inferiores aos do PEBD puro (6,1 MPa), acreditamos que isto se deve à maior concentração de EVA nesta série de misturas. Quanto à deformação na ruptura, podemos observar que a mistura 13 apresentou o maior valor (19,6 %), porém inferior ao PEBD puro (100 %), enquanto que as outras misturas apresentaram valores muito inferiores (entre 2 e 8 %).

Quanto à tenacidade vemos que a mistura 13 apresentou o maior valor (93 MPa), enquanto que as outras misturas não ultrapassaram 36,4 MPa (mistura 15). Quando comparamos com o PEBD puro vemos que a série C apresenta valores de tenacidade bem inferiores, isto fica mais evidente na Figura 4.11 que apresenta um gráfico de tenacidade X quantidade de PHB para as misturas da série C.

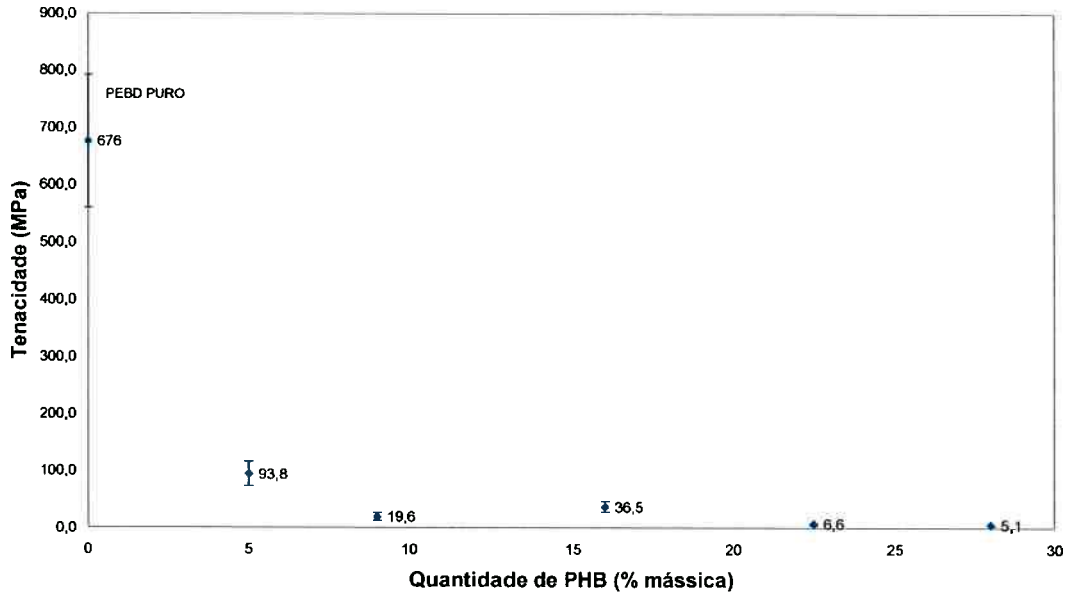


Figura 4.11: Tenacidade X Quantidade de PHB, misturas de série C.

4.2.5. Misturas da série D

Foram feitos ensaios de tração de tração com as 5 misturas que compõem a série D. A figura 4.12 mostra os gráficos referentes aos ensaios de tração das misturas 18 a 22.

A Tabela 4.5 mostra as propriedades mecânicas das misturas da série D, obtidos através da análise das curvas de tensão X deformação, são apresentados a média e o desvio padrão.

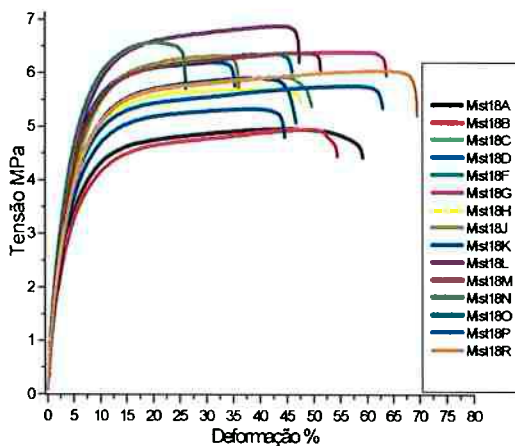


Figura 4.12A: mistura 18.

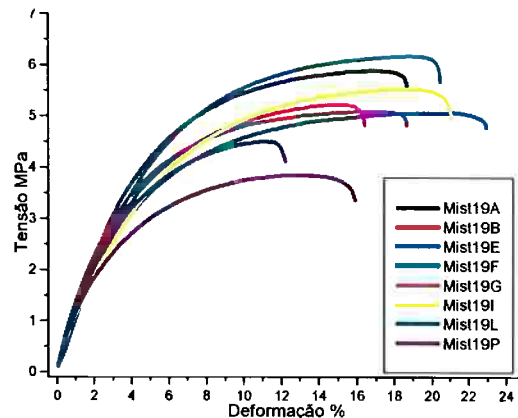


Figura 4.12B: mistura 19.

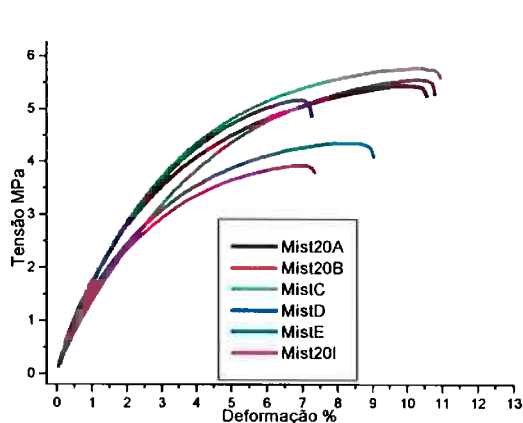


Figura 4.12C: mistura 20.

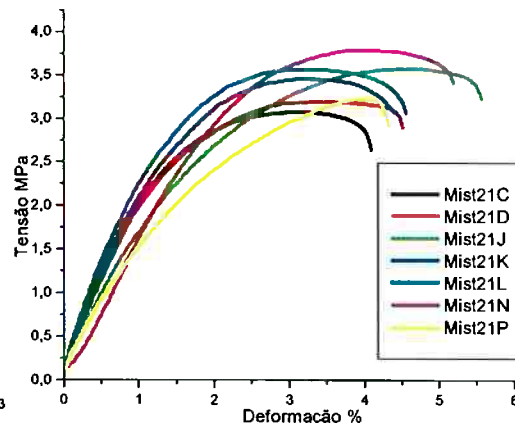


Figura 4.12D: mistura 21.

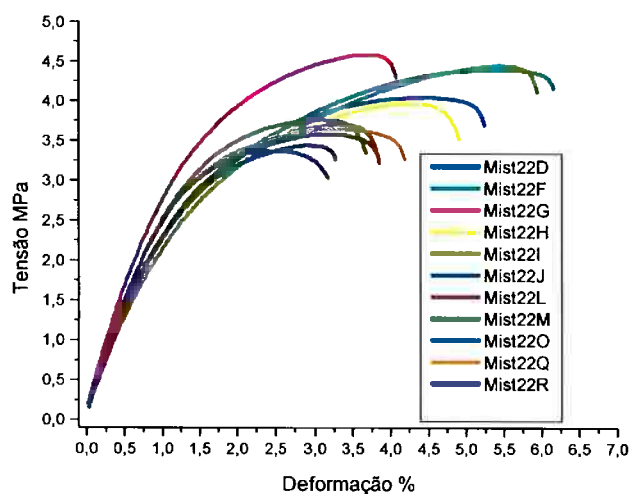


Figura 4.12E: mistura 22.

Figura 4.12: Gráficos tensão X deformação para misturas da série D.

Tabela 4.5: Propriedades mecânicas das misturas de série D.

	Modulo Elástico (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Alongamento no escoamento (%)	Tensão de Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Tenacidade (MPa)
Mistura 18	146,4 ± 23	5,48 ± 0,5	16,51 ± 1,6	5,7 ± 0,5	50 ± 10,1	277,1 ± 69,8
Mistura 19	131 ± 17	5 ± 0,5	7 ± 2,3	5 ± 0,7	18 ± 3,5	76 ± 21,5
Mistura 20	196 ± 16,5	4,4 ± 0,5	4,6 ± 0,8	5 ± 0,7	9,2 ± 1,7	35,2 ± 11
Mistura 21	241,3 ± 52	3,3 ± 0,3	2,9 ± 0,6	3,2 ± 0,2	4,5 ± 0,5	12,3 ± 2,1
Mistura 22	343,5 ± 30,8	3,5 ± 0,3	2,4 ± 0,5	3,8 ± 0,4	4,1 ± 1,0	13,4 ± 4,3

Através da tabela 4.5 podemos verificar que todas as misturas da série D apresentam módulo elástico maiores que o PEBD puro (101,5 MPa), mesmo com o aumento na concentração de EVA. Outro fato observado é que o

aumento da concentração de PHB leva a um aumento do módulo elástico, com exceção da mistura 19 que apresentou o menor valor desta série de misturas. Isto fica mais evidente na figura 4.13 que apresenta o gráfico módulo elástico X quantidade de PHB.

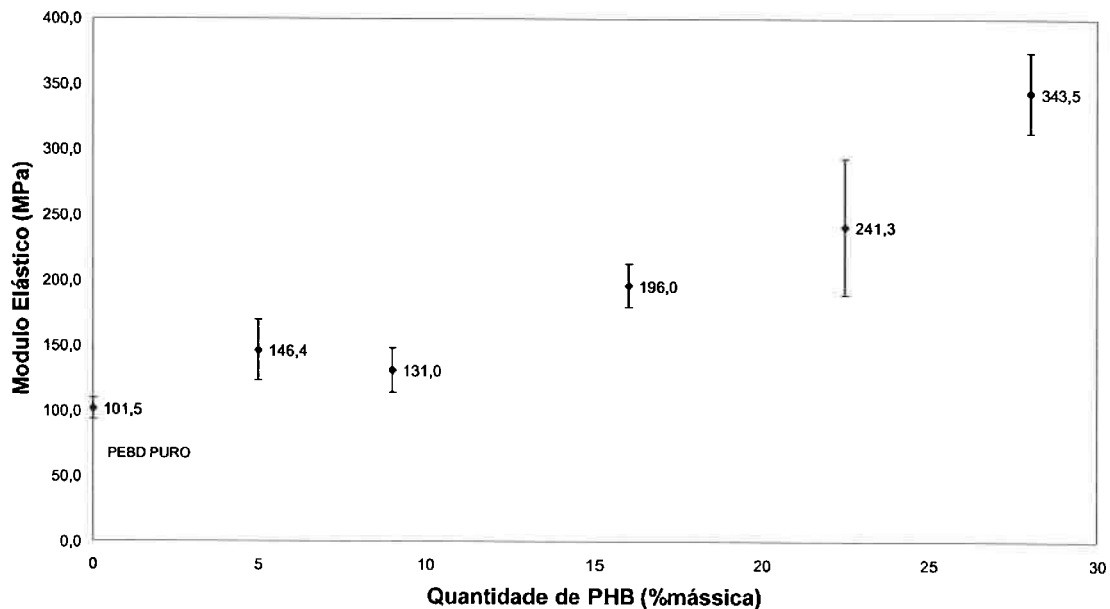


Figura 4.13: Gráfico Módulo Elástico X Quantidade de PHB, misturas de série D.

A partir da Tabela 4.5 podemos observar que as misturas 18, 19 e 20 apresentaram os maiores valores de tensão na ruptura (5,7 MPa, 5,0 MPa e 5,0 MPa, respectivamente), porém ainda inferiores ao do PEBD puro. Acreditamos que esta maior tensão de ruptura esta relacionada com uma interação mais forte entre as fases. Quanto à deformação na ruptura vemos que apenas as misturas 18 e 19 apresentam valores expressivos (50% e 18%, respectivamente). Nota-se que para concentrações de PHB superiores a 10% ocorre uma redução brusca nos valores de deformação na ruptura.

Já quanto à tenacidade, percebemos que o acréscimos de PHB leva a uma redução e que para concentrações de PHB superiores a 5% esta queda é acentuada. Isto fica mais claro na Figura 4.14 que traz o gráfico tenacidade X quantidade de PHB para as misturas da série D.

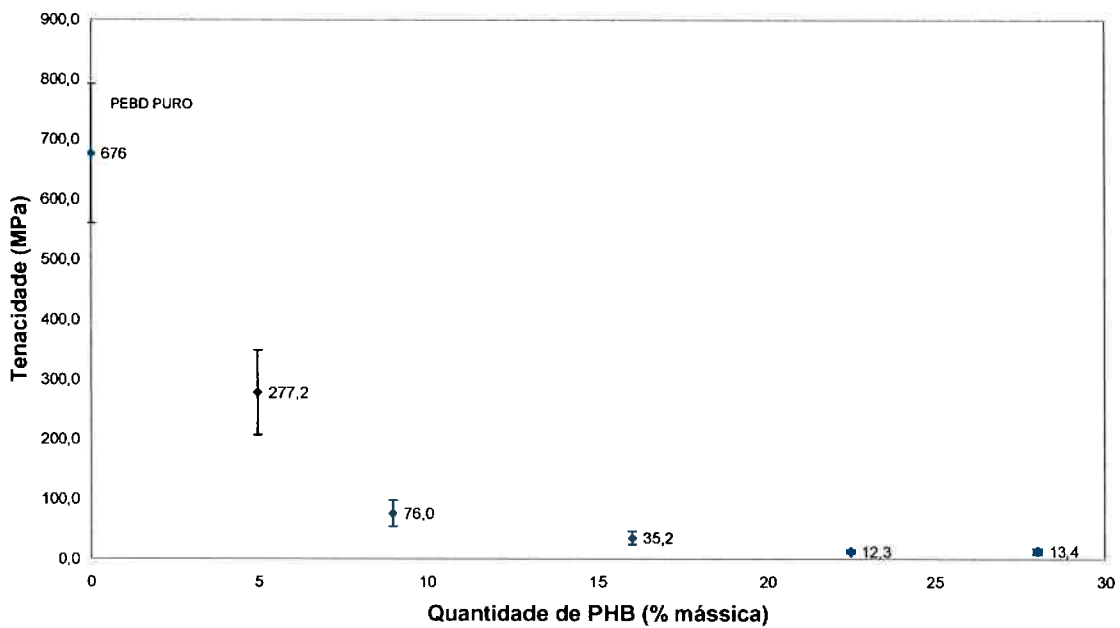


Figura 4.14: Gráfico Tenacidade X Quantidade de PHB, misturas de série D.

4.2.6. Comparação entre as séries

A Figura 4.15 mostra um gráfico comparativo entre os valores de módulo elásticos das diferentes misturas divididas por série.

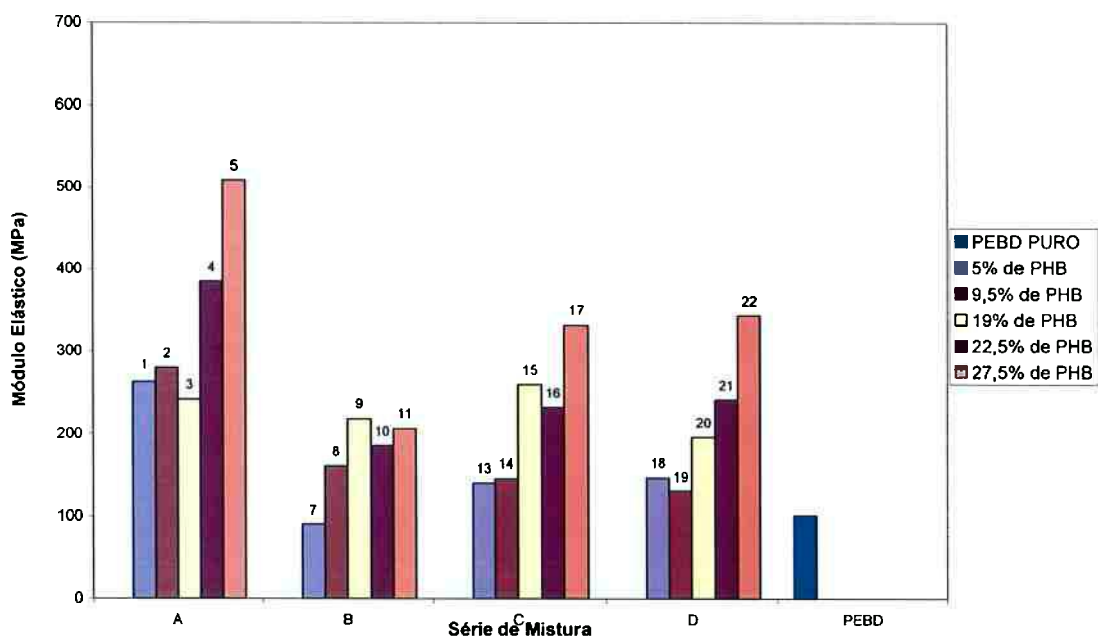


Figura 4.15: Gráfico comparativo de módulo elástico.

Através da Figura 4.15 podemos observar que em geral a adição de EVA leva a uma diminuição no módulo elástico, com exceção das misturas que contém aproximadamente 19% de PHB, comparando as misturas 3 da série A com as misturas 9 da série B, 15 da série C e 20 da série D, vemos que houve pouca variação no módulo elástico e no caso da mistura 15 este aumentou. Quando comparamos a série B com as séries C e D vemos que o aumento da concentração de EVA não leva necessariamente a uma diminuição no módulo elástico, isto vem reafirmar a hipótese de que o EVA age como um agente compatibilizante gerando uma melhor interação entre o PHB e o PEBD.

A Figura 4.16 mostra um gráfico comparativo entre os valores de tensão na ruptura das diferentes misturas divididas por série.

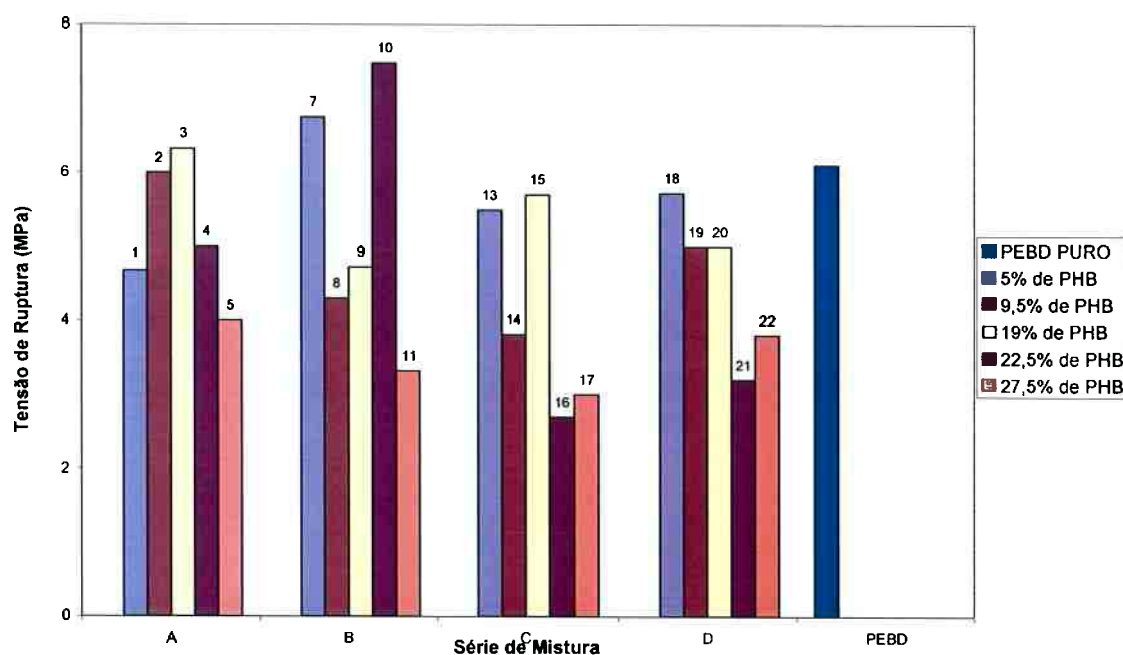


Figura 4.16: Gráfico comparativo de tensão na ruptura.

Observando o gráfico vemos que não existe um padrão bem definido entre os valores de tensão na ruptura e a composição das misturas, porém vemos que para concentrações de PHB maiores que 19% ocorre uma diminuição drástica na tensão de ruptura (exceto a série B onde a mistura 10 é quem apresenta maior tensão na ruptura), este fato nos leva a acreditar que uma concentração de 20% de PHB seja crítica, isto é, não há como obter misturas com boas propriedades mecânicas acima desta concentração, utilizando apenas os componentes deste estudo.

A Figura 4.17 mostra um gráfico comparativo entre os valores de deformação na ruptura das diferentes misturas divididas por série.

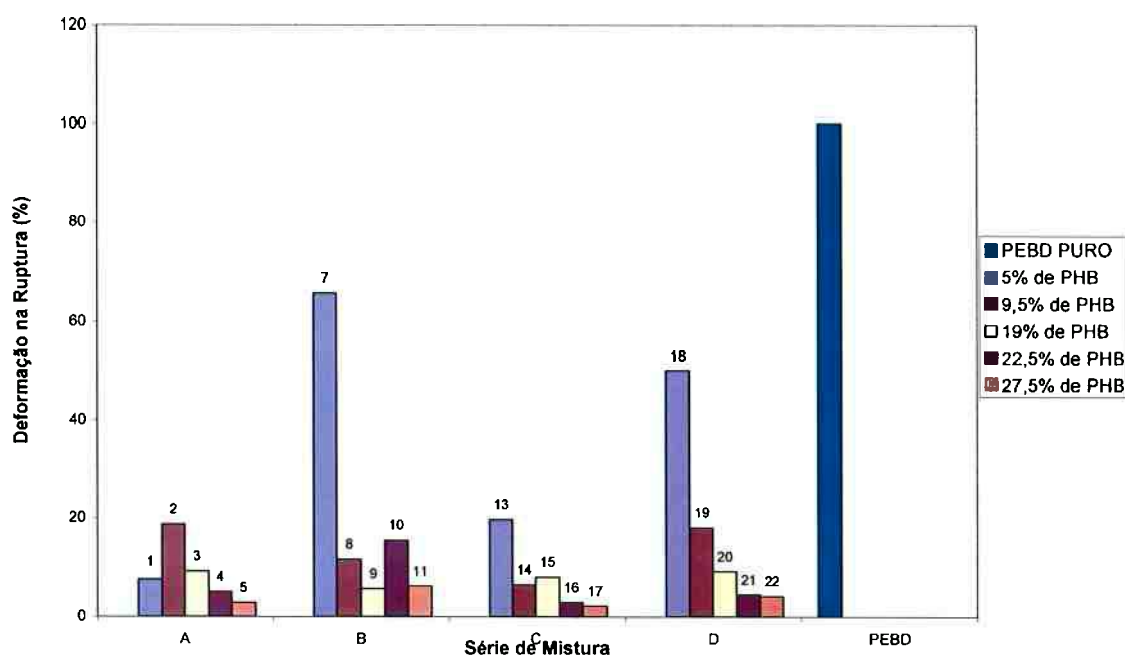


Figura 4.17: Gráfico comparativo de deformação na ruptura.

Através da Figura 4.17 podemos verificar que de modo geral a adição de EVA leva a um aumento nos valores de deformação na ruptura, isto já era esperado devido a natureza elastomérica do EVA. Também vale ressaltar que para misturas com concentração de PHB superior a 19 % ocorre uma drástica diminuição nos valores de deformação na ruptura (exceto a mistura 10 da série B), levando novamente a uma conclusão que uma concentração de 20% de PHB seja crítica para a obtenção de misturas com boas propriedades mecânicas.

A Figura 4.18 mostra um gráfico comparativo entre os valores de tenacidade das diferentes misturas divididas por série.

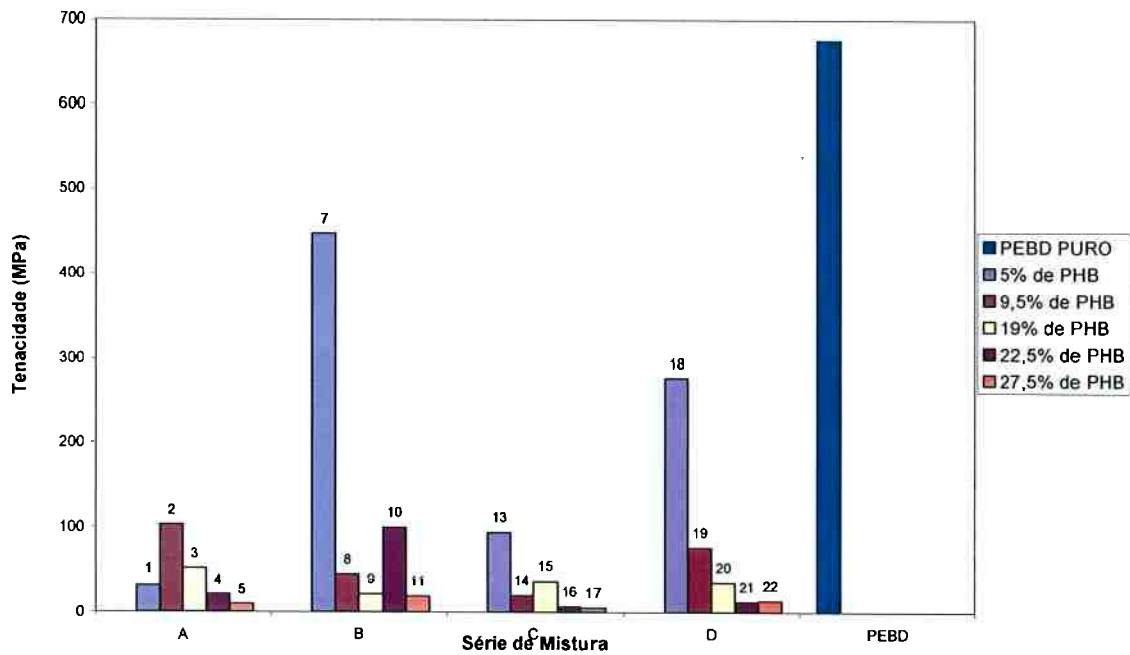


Figura 4.18: Gráfico comparativo de tenacidade.

Através da figura 4.18 podemos observar que de modo geral a adição de EVA leva a um aumento nos valores de tenacidade e que novamente para concentrações de PHB maiores que 19% ocorre uma drástica diminuição na tenacidade (exceto mistura 10 série B), reafirmando que uma concentração de PHB de aproximadamente 20% é crítica.

5. Conclusões

Durante o processamento do material ocorreram defeitos, tais como bolhas e depressões, foi notado que estes defeitos aumentam com o acréscimo de PHB, porém também se vê que estes defeitos são atenuados com a adição de EVA. Acredita-se que a dispersão de EVA (que é um elastômero) na matriz de PEBD/PHB tenacifica a mistura, outra possibilidade seria a atuação do EVA como um agente compatibilizante diminuindo a segregação entre as fases da mistura.

Quanto às propriedades mecânicas das misturas foi possível verificar que de modo geral a adição de PHB leva a um aumento do módulo elástico das misturas e a adição de EVA leva a uma diminuição do mesmo, porém quando comparamos as séries que contem EVA vemos que o aumento da concentração deste não leva necessariamente a uma diminuição no módulo elástico, reafirmando que o EVA atua como um agente compatibilizante melhorando a interação entre PHB e PEBD. É importante ressaltar que a maioria das misturas apresentaram modulo elástico superior ao do PEBD puro (101,5 MPa).

Já, quando comparamos os valores de tensão na ruptura e deformação na ruptura para as diferentes séries, vemos que na maioria das séries ocorre uma drástica diminuição nestes valores em misturas com concentração de PHB maiores que 19%, assim acredita-se que esta seja uma concentração crítica para a obtenção de misturas com boas propriedades mecânicas. Também foi possível observar que a adição de EVA, devido a sua natureza elastomérica, leva a uma leve diminuição nos valores de tensão de ruptura, porém a um aumento considerável na deformação na ruptura, convergindo em um aumento nos valores de tenacidade.

6. Referências Bibliográficas

1. ROSA, D.S.; PANTANO FILHO R. **Biodegradação um ensaio com polímeros**. 1 ed. São Paulo: Moara, 2003. 111 p.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE POLÍMEROS. Estratégia tecnológica e a indústria brasileira de transformação de polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. Vol XI. São Carlos, 2001
3. GRIPPI, S. **Lixo, reciclagem e sua história: guia para as prefeituras brasileiras**. Engenho Novo: Interciência, 2001. 134p.
4. CABRAL, J. G. **Processamento de poli(3-hidroxi-butirato) através de moagem de alta energia**, 2005, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, SP, Brasil.
5. MANO, E.B.; MENDES, L.C. **Introdução a polímeros**. 2 ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999. 191 p.
6. HUANG, S. J. **Comprehensive Polymer Science**. EASTMOND, G. C. et al. (Ed.). Oxford, V6, p. 597, 1989.
7. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. Terminology Relating to Plastics: ASTM D 883 – 99, **Annual Book of ASTM Standards**, v. 08.01, 2000.
8. Rosa, D. S. et al. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de misturas poliméricas com amido. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v.11, n.2, p.82-88, 2001.
9. REDDY, C. S. K.; CHAI, R.; RASHIMI; KALIA, V. C.; **Bioresour. Technol.** 2003, 87, 137.
10. KORNER, I.; REDEMANN, K.; STEGMANN, R.; **Waste Manag.** 2005, 25, 409.
11. CHANDRA, R.; Rustgi, R. Biodegradable polymers. **Prog. Polym. Sci.**, London, v. 23, p.1273-1335, 1998.
12. BLAZEK, G. R.; **Tenacificação de poli(3-hidroxi-butirato) através de blenda com poli(etileno glicol)**, 2007, Trabalho de Formatura (Graduação), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, SP, Brasil.
13. RAGHAVAN, D. Characterization of Biodegradable Plastics. **Polymers Plast. Technol. Eng.**, London, 34 (1)., p.41-63, 1995.
14. AMASS, W.; AMASS, A.; TIGHE, B.; **Polym. Int.** 1998, 47, 89.

15. SCOTT, G.; GILEAD, D. **Degradable polymers: principles & applications**. London: Chapman & Hall, 1995. 271p.
16. PACHEKOSKI, W. M. **Desenvolvimento de blendas poliméricas do polímero biodegradável poli-hidroxibutirato (PHB) com polipropileno (PP)**. 2001. 120 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
17. ALLINGER, N. L. ET AL. **Química Orgânica**. 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1976. 961 p. Título original: Organic Chemistry.
18. ILDEFONSO, J. S. **Análise da viabilidade técnica da utilização do copolímero etileno acetato de vinila(EVA) descartado pela indústria calçadista em misturas asfálticas (processo seco)**, 2007, Dissertação de mestrado, EESC/USP, São Carlos, SP, Brasil.
19. VENDRUSCOLO, C. W.; ANDREAZZA, I. F.; GANTER, J. L. M. S.; FERRERO, C.; BRESOLIN, T. M. B.; Int. J. Pharm. 2005, 296, 1.
20. SANTOS, H.; VEIGA, F.; PINA, M. E.; SOUZA, J. J.; Int J. Pharm. 2005, 295, 15.
21. KHANNA, S.; SRIVASTAVA, A. K.; Process Biochem. 2005, 40, 607.
22. STOREI, T. I. et al. **Zoologia Geral**. Tradução Erika Schlenz; Francisco Azevedo de Arruda Sampaio. 6 ed. São Paulo: Companhia Editora Nacional, 1989. 816p. Título original: general Zoology.
23. RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; CURTIS, H. **Biologia vegetal**. Tradução Patrícia Lydie Voeux ET AL. 2 ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S.A., 1978. 724 p. Título original: Biology of Plants.
24. LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M.; **Principles of Biochemistry**, 2nd ed., Worth Publisher, Inc.: New York, 1993.
25. JUNQUEIRA, L. C.; CARNEIRO, J. **Biologia Celular e Molecular**. 5 ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogaan S.A., 1991. 260 p.
26. KOIZUMI, F.; ABE, H.; DOI, Y.; J. Mat. Sci. – Pure Appl. Chem. 1995, A 32, 759.
27. DU, G. C.; CHEN, J.; YU, J.; LUN, S.; Biochem. Eng. J. 2001, 8, 103.
28. KONING, G.; WITHOLT, B.; Mater. Sci Eng., C 1996, 4, 121.
29. GRACIDA, J.; ALBA, J.; CARDOSO, J.; PEREZ-GUEVARA, F.; Polym. Degrad. Stab. 2004, 83, 247.

30. SANTOS, L. E. P. **Blendas de NBR e P(MMA-co-GMA)**. 1995. 77p. Dissertação (mestrado em química) – Instituto de Química, Universidade estadual de Campinas, Campinas.
31. ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M. Análise do desenvolvimento de dióxido de carbono de polímeros biodegradáveis quando submetidos a lodo ativado. **5 Congresso Brasileiro de Polímeros**, Água de Lindóia, p.1241-1246, Nov. 1999.
32. BALTIERI, R. C. ET AL. Blendas ambientalmente degradáveis de poli(ácido 3-hidróxibutírico) (PHB) e amido modificado. **5 Congresso Brasileiro de Polímeros**, Águas de Lindóia, p.1255-1257, Nov. 1999.
33. CHEN, L.J.; WANG, M. Production and Evaluation of Biodegradable Composites based on PHB-PHV Copolymer. *Biomaterials*, V. 23, 2002.
34. GALEGO, N.; ROZSA, C.; SANCHEZ, R.; FUNG, J.; VÁZQUEZ, A.; TOMAS, J.S. Characterization and Application of Poly(b-hydroxybutyrate) family as composite biomaterials. *Polymer Testing*, v. 19, 2000.
35. WANG, Y.; AMEER, G. A.; SHEPPARD, B. J.; LANGER, R. A tough biodegradable elastomer. *Nature Biotechnology*, v.20, June 2002.
36. PATEL, M.; Bastioli, C.; MARINI, L. Environmental Assessment of Biobased Polymers and Natural Fibers. Utrecht University, Utrecht, Netherland, 2003.
37. WEBER, C. J. Biobased Packaging Materials for the Food Industry – Status and Perspectives. The Royal Veterinary and Agricultural University, Denmark, 2000.
38. INOUE, Y.; YOSHIE, N. "Structure and physical properties of bacterially synthesized polyesters", *Progress in Polymer Science*, 17, 571-610, 1992.
39. GHAFAR. A.M.E.H.A. Developmente of a Biodegradable Material Based on Poly(3-hydroxybutyrate) PHB. 2002. Tese de Doutorado – University of Halle-Wittenberg, Halle, Germany.
40. AN, Y.; LI, L.; DONG, L.; MO, Z.; FENG, Z. Nonisothermal Crystallization and Melting Behaviour of Poly(b-hydroxybutyrate) – Poly(vinil-acetate) blends. *Journa of Polymer Science: Part B – Polymer Phisics*, v. 37, 1999.
41. ROSA, D.S.; PENTEADO, D.F.; CALIL, M.R. Avaliação das Propriedades Térmicas, Morfológicas e a Relação com a Biodegradabilidade

- em Fungos e Bactérias de PCL e PHB. Grupo de Polímeros Biodegradáveis, CCET/USF – Itatiba SP, 2003.
42. OHASHI, E. **Caracterização Térmica e Mecânica de Blendas Nanoestruturadas de Poli(3-Hidroxi-butirato) (PHB) e Polietileno. 2007**, Trabalho de Formatura (Graduação), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, SP, Brasil.
43. Disponível em: www.iupac.org. Acesso em 1 novembro 2008.
44. FOLKES, M. J.; HOPE, P.S. **Polymer blends and Alloys**. Blackie Academic & Professional, 1 ed., 1993, 262p.
45. AVELLA, M.; MARTUSCELLI, E.; RAIMO, M. Review: Properties of Blends and Composites Based on Poly(3-hydroxy)butyrate (PHB) and poly(3-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate) PHBV copolymers. *Journal of materials Science*, vol.35, p.523-545, 2000.
46. PHB Industrial em 2008, empresa começa a operar nova fábrica. Disponível em: www.mercadodeplasticos.com. Acesso em: 1 novembro 2008.
47. Flory-Huggins Solution Theory. Disponível em: www.en.wikipedia.org Acesso em: 1 novembro 2008.
48. MANO, E. B. Polímeros como materiais de engenharia, São Paulo: Edgard Blucher, 1991, 195 p.
49. Materiais Primas – B – Parte 3. Disponível em: www.vulcanizar.com.br. Acesso em: 9 novembro 2008.
50. CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 589 p.
51. NOOLANDI, J.; HONG, K. M. Effect of Block Copolymers at a Demixed Homopolymer Interface. *Macromolecules*, vol.17, p. 1531-1537, 1984.
52. HU, W.; KOBERSTEIN, J. T.; LINGELSER, J. P.; GALLOT, Y. Interfacial Tension Reduction in Polystyrene/Poly (dimethylsiloxane) by the Addition of Poly(styrene-b-dimethylsiloxane). *Macromolecules*, vol.28, p.5209-5214.
53. ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos. *Química Nova*, vol. 27, N 5, p. 789-806, 2004.

54. SILVA, C. E. R. **Estudo de Blendas Potencialmente Biodegradáveis de Poli(3-hidroxi-butirato) (PHB) e Polietileno de baixa Densidade (PEBD)**. Dissertação de Mestrado. Unicamp – Campinas, SP, 2005.
55. SOUZA, M.R. Blenda de Poli(tereftalato de etileno) com polietileno de baixa densidade. Dissertação de Mestrado. USP – São Paulo, SP, 2007.
56. Polyethylene. Disponível em: <www.en.wikipedia.org> Acesso em: 1 novembro 2008.