

EIJI OHASHI

**CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E MECÂNICA DE BLENDA
NANOESTRUTURADAS DE POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) (PHB) E
POLIETILENO**

**São Paulo
2007**

EIJI OHASHI

**CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E MECÂNICA DE BLENDA
NANOESTRUTURADAS DE POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) (PHB) E
POLIETILENO**

**Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção de
título em Engenheiro de Materiais.**

**Área de concentração:
Engenharia de Materiais**

**Orientadora:
Profª Dra. Wang Shu Hui**

**São Paulo
2007**

Este trabalho é dedicado à minha família, em especial aos meus pais, Luzia e Toshihiko, que me suportaram por estes longos 6 anos na faculdade.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à prof^a Wang Shu Hui, pelas orientações, pela paciência demonstrada e por ter acreditado no meu potencial.

A todos do laboratório de Macromoléculas, pelo apoio e dicas que me ofereceram durante toda a jornada para terminar este trabalho de formatura.

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram na execução deste trabalho.

*"Nem tudo que se enfrenta pode ser
modificado, mas nada pode ser
modificado até que seja enfrentado".*
(Albert Einstein)

Resumo

Devido às suas características de resistência, moldabilidade e leveza, os polímeros apresentam um papel muito importante na sociedade moderna. Entretanto, o seu uso abrangente em importantes segmentos como embalagem e produtos descartáveis em geral, tem levado a um acúmulo de rejeitos plásticos que aumentam o volume dos aterros sanitários. A propriedade de durabilidade dos plásticos, outrora muito apreciada, vem trazendo preocupação ambiental crescente. A pesquisa e o desenvolvimento de polímeros e produtos poliméricos que apresentem boas propriedades mecânicas e que adicionalmente sejam biodegradáveis apresentam alta relevância social e econômica. Neste sentido, este trabalho de formatura procura trazer uma contribuição tecnológica e social ao pesquisar blendas e compósitos do polímero biodegradável poli(3-hidroxibutirato) (PHB) com poliolefinas, polietileno e poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA), largamente utilizados em embalagens, e sílica coloidal. As misturas foram preparadas por extrusão através de extrusora mono-rosca e as misturas foram analisadas quanto às suas propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas. Os resultados obtidos mostraram a tenacificação do PHB nestas composições tendo sido obtido pelo menos 30% de alongamento de ruptura nos ensaios mecânicos, em comparação com 7% do PHB.

Abstract

Due to their resistance, moldability and lightness, polymers present an important role in the modern society. However, their broad application in important segments of the packaging and general dischargeable products resulted in large amount of rejected plastic products and increasing volumes in the landfills. The durability of plastics products, once appreciated, brings increasing environment concerns. The research and development of polymers and polymer products, which present good mechanical properties and are additionally biodegradable present high social and economical relevance. In accordance to that, this work seeks bringing a technological and social contribution by searching blends and composites of poly(3-hydroxybutyrate) (PHB), polyethylene and poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA), widely used in packaging films, and colloidal silica. The mixtures were prepared by extrusion using a single-screw extruder and the mixtures, thus prepared were analyzed regarding their thermal and mechanical properties and morphology. The results have shown PHB toughness in the studied compositions, which elongation at break was at least 30 % compared to 7 % for neat PHB.

Índice

1.	Introdução	1
2.	Objetivos	4
3.	Revisão Bibliográfica	5
3.1.	Blendas	6
3.1.1.	Miscibilidade e Compatibilidade	7
3.1.2.	Teorias de Miscibilidade	7
3.1.2.1.	Teoria de Flory-Huggins	9
3.1.2.2.	Teoria da miscibilidade de Hildebrand	10
3.1.2.3.	União das duas teorias	10
3.1.3.	Compatibilidade	11
3.1.3.1.	Métodos de compatibilização	11
3.1.3.1.1.	Adição de copolímeros segmentados	13
3.1.3.1.2.	Compatibilização reativa	15
3.2.	Compósitos	18
3.2.1.	Introdução	19
3.2.2.	Cálculo de propriedades dos compósitos	20
3.3.	Nanocompósitos	21
3.3.1.	Introdução	22
3.3.2.	Interface	23
3.3.3.	Molhabilidade	24
3.3.4.	Adesão interfacial	24
3.3.4.1.	Adesão mecânica	23
3.3.4.2.	Adesão eletrostática	23
3.3.4.3.	Adesão química	24
3.3.4.4.	Adesão por reação ou interdifusão	24
3.3.4.5.	Modificação química de superfícies	26
3.4.	Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)	28
3.4.1.	Introdução	28
3.4.2.	Síntese	28
3.4.3.	Propriedades e usos	29
3.5.	Poli(3-hidroxibutirato) (PHB)	31
3.5.1.	Introdução	33
3.5.2.	Biosíntese	33
3.5.3.	Produção de PHB	33
3.5.3.1.	Métodos de extração de PHB	33
3.5.3.1.1.	Extração por solvente	33

3.5.3.1.2. Extração por hipoclorito de sódio	34
3.5.3.1.3. Digestão enzimática	35
3.5.4. Propriedades	35
3.5.5. Biodegradação	37
3.5.6. Aspectos econômicos	39
3.5.7. Blendas, copolímeros, compósitos e nanocompósitos de PHB	40
3.5.8. Aplicações	43
4. Preparação das Amostras	
4.1. Materiais	44
4.2. Equipamentos	44
4.3. Série de Amostras	44
4.4. Testes de caracterização	46
4.4.1. Ensaio de tração	46
4.4.2. Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)	47
4.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	48
5. Resultados e Discussão	
5.1 DSC	49
5.2. Ensaio de tração	54
5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura	57
6. Conclusões	65
7. Bibliografia	66

1. Introdução

Polímeros são hoje materiais fundamentais para o nosso dia-a-dia. Devido a características como baixo custo de produção, alta processabilidade, estabilidade química e baixa densidade, estão substituindo gradualmente materiais tradicionais, como aço, vidro e alumínio, nas mais diversas áreas de atuação. Um exemplo é a indústria automobilística, que vêm buscando aumentar a porcentagem de produtos poliméricos em seus produtos, de modo a diminuir o peso dos automóveis. Segundo [1], a substituição por polímeros pode levar a uma economia de combustível de 7,5% para cada 100 quilos de polímeros substituídos (cálculo feito para um carro de 1 tonelada.)

Contudo, a alta estabilidade química dos polímeros traz um problema: o descarte de resíduos. Polímeros apresentam alta resistência à degradação por elementos naturais, como fungos e bactérias. Resíduos poliméricos, segundo [2] respondem por 17,4%, em peso, de todo o lixo de São Paulo. Normalmente, os resíduos são tratados através de reciclagem, incineração ou são acomodados em aterros sanitários. Contudo, segundo estimativas, apenas 20% de todo plástico pós-consumo é reciclado [3].

Uma resposta promissora a este problema é o uso de polímeros biodegradáveis. Segundo Falcone et al. [4], na última década as pesquisas sobre estes materiais se intensificaram, o que pode ser justificado pelo aumento do número de patentes desenvolvidas nesta década. Como prova, o governo do Rio Grande do Sul, através da lei nº 119/2004, decretou que toda embalagem plástica seja produzida com polímeros biodegradáveis a partir de 2010 [5]. O Estado de São Paulo também possui um projeto de lei semelhante, de nº 69, de 2007 [6].

Algumas definições para polímeros biodegradáveis:

- Norma ISO 472 (1988): plásticos que, devido à ação de microorganismos, sofrem mudanças significativas em sua estrutura química sob condições ambientais específicas, resultando na alteração de suas propriedades.

- Norma ASTM, D883: polímeros degradáveis nos quais a degradação resulta primariamente da ação de microorganismos tais como bactérias, fungos e algas;
- Sociedade Japonesa de Plásticos Biodegradáveis: materiais que são transformados em componentes de menor massa molar e que pelo menos um passo do processo de degradação se dê através da presença de microorganismos naturais.

Polímeros biodegradáveis podem ser divididos em duas classes: naturais e sintéticos [7]. Polímeros naturais são aqueles formados durante o ciclo de crescimento de seres vivos, sendo sintetizados por reações catalisadas por enzimas e reações de polimerização a partir de monômeros ativados gerados por processos metabólicos. Seus principais representantes são os polissacarídeos, ácidos algínicos, polipeptídeos naturais e poliésteres bacterianos, também chamados de poli(hidroxialcanoatos), ou PHA. Dos polímeros sintéticos biodegradáveis, os mais usados são o poli(ácido láctico) (PLA), poli(ácido glicólico) (PGA), poli(ácido glicólico-ácido láctico) (PGLA) e poli(ϵ -caprolactona) (PCL).

Destas categorias de polímeros, os poli(hidroxialcanoatos) vêm atraindo a atenção de pesquisadores e indústrias devido às suas propriedades mecânicas, similares a polímeros termoplásticos e termofixos derivados do petróleo; sua produção por diversas bactérias, uma fonte renovável; e alta biodegradabilidade. O PHA de maior destaque é o PHB, poli(3-hidroxibutirato), cuja fórmula segue abaixo (Fig. 1), e seu copolímero, poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) - P(3HB-co-HV), ou PHBV, que é comercializado pela Monsanto com o nome de Biopol™.

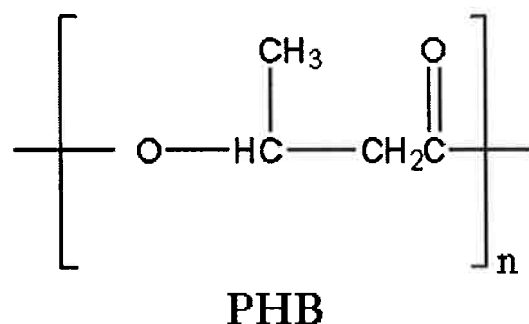


Fig. 1: Estrutura química do Poli(3-hidroxibutirato). [8]

PHB é um poliéster termoplástico com propriedades termomecânicas semelhantes ao polipropileno. Possui um alto grau de cristalinidade, com T_g (temperatura de transição vítrea) entre 4 e 7 °C e temperatura de fusão entre 175 e 180 °C. Não é degradado pela água, é uma barreira eficiente contra a passagem de oxigênio, água e gás carbônico, além de ser biocompatível, isto é, pode ser completamente absorvido pelo corpo humano. Estas características fazem com que sejam usados na área médico-farmacêutica [9], além de embalagens.

PHB foi primeiramente descoberto por Lemoigne, do instituto Pasteur, em 1925 [10], ao isolar um poliéster alifático a partir do citoplasma de bactérias *Alcaligenes eutrophus*. PHB e PHBV são produzidos no mundo inteiro, tendo destaque a companhia britânica ICI, que produz PHBV com a marca Biopol. Desde 1990, a Wella vem utilizando Biopol em embalagens de xampu [11]. No Brasil, a Copersucar, produtora em larga escala de açúcar e álcool, montou uma planta industrial de PHB, com produção de apenas 60 toneladas por ano.

O PHB ainda apresenta alguns fatores que dificultam sua aplicação industrial: alta fragilidade, pequena janela de processamento (diferença de temperatura entre a fusão e o início da degradação térmica, a aproximadamente 200°C) [11] e alto custo, quando comparado aos polímeros sintéticos. Como solução, blendas poliméricas de PHB estão sendo desenvolvidas, de modo a obter produtos biodegradáveis e biocompatíveis com o corpo humano, mas com melhores propriedades mecânicas e térmicas que o PHB puro. [12]

Neste trabalho, blendas e nanocompósitos de matriz polimérica à base de PHB e PEBD foram pesquisados na tentativa de obter um produto com propriedades superiores ao PHB comum, mantendo a propriedade de biodegradabilidade. Deve-se notar que este tema é inédito na literatura, segundo o conhecimento do autor.

2.Objetivos

Este trabalho tem como objetivos:

- Produzir blendas e nanocompósitos de PHB e PEBD;
- Estudar o comportamento mecânico e térmico das amostras;
- Estudar o efeito da adição de nanosílica à blenda de PHB e PEBD;
- Estudar o efeito da concentração de PHB na blenda.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Blendas

Com o desenvolvimento acelerado da indústria, materiais poliméricos com melhores propriedades são necessários. Contudo, o desenvolvimento destes novos materiais é muito custoso, tanto em termos de tempo quanto de dinheiro. Um exemplo é o polietileno “verde” da Braskem, produzido a partir do etanol derivado da cana de açúcar, no qual foram investidos cinco milhões de dólares em pesquisa e desenvolvimento. [13].

Uma alternativa de baixo custo é a produção de blendas poliméricas. A IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) define blendas como misturas macroscopicamente homogêneas de dois ou mais polímeros ou copolímeros [14] cuja mistura se dá sem a ocorrência significativa de reação entre os componentes. O produto é um material facilmente processável, com melhor resistência ao impacto, propriedades mecânicas e químicas, resistência à solventes e chamas. Isto é especialmente interessante para os polímeros de alto desempenho, que apresentam alta dificuldade de processamento. Blendas destes com polímeros de fácil processamento melhoram sua processabilidade.

As principais vantagens na produção de blendas são:

- 1) Melhor processabilidade, gerando maior uniformidade do produto e redução na geração de resíduos;
- 2) Possibilidade de criar blendas específicas para necessidades específicas;
- 3) Possibilidade de mudar rapidamente a composição, gerando alta produtividade e maior flexibilidade na produção;
- 4) Melhor processamento e menor custo de polímeros de alto desempenho ao utiliza-los em blendas com polímeros de baixo custo, mas propriedades mecânicas inferiores ao polímero de alto desempenho;
- 5) Uso de material pós-consumo como matéria-prima;
- 6) Baixo custo de desenvolvimento;

O processo de desenvolvimento de blendas é feito através da escolha de monômeros ou copolímeros com as propriedades desejadas e a obtenção de compatibilidade durante o a incorporação de um material polimérico no outro.

3.1.1. Miscibilidade e compatibilidade

O principal fator em uma blenda é a miscibilidade ou compatibilidade 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 fases.

A variação de energia livre deve obedecer à seguinte inequação [15]:

$$\Delta G = \Delta H - T^* \Delta S < 0, \quad (\text{eq.1})$$

Onde:

- ΔG é a energia livre de Gibbs-Helmoltz, a energia total do sistema;
- ΔH é a 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 temperaturas.

A inequação 1 é uma condição necessária, mas não é a única condição para miscibilidade. Estabilidade termodinâmica de uma mistura de fase única só pode existir se:

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

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 blenda.[16].

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 ocorre.

3.1.2 Teorias de miscibilidade

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

3.1.2.1. Teoria de Flory-Huggins

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 solvente [17].

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 matriz.

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

$$\left(\frac{\Delta G_M}{RTV}\right) = \left(\phi_1 \ln \phi_1 / V_1\right) + \left(\phi_2 \ln \phi_2 / V_2\right) + \left(\chi_{12} \phi_1 \phi_2 / V_1\right) \quad (\text{eq. 3})$$

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 χ_{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 imiscíveis.

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.

3.1.2.2. Teoria da miscibilidade de Hildebrand.

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 maneira:

$$\delta = \frac{\rho \sum G}{MM_{\text{mero}}}, \quad (\text{eq. 4})$$

Onde:

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

Outro meio para o cálculo do parâmetro é:

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_v}{V}}, \quad (\text{eq. 5})$$

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 relação:

$$\Delta H_M = \varphi_1 \varphi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (\text{eq. 6})$$

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 a miscibilidade do sistema.

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% amorfos.

3.1.2.3 União das duas teorias

O valor do parâmetro de interação de Flory-huggins pode ser calculado a partir dos parâmetros de solubilidade através da relação:

$$\chi_{12} = V_{SEG} (\delta_1 - \delta_2)^2 / RT, \quad (\text{eq. 5})$$

onde V_{SEG} é o volume de um segmento do polímero [17].

3.1.3. Compatibilidade

Compatibilidade é um termo mais amplo do que miscibilidade. Segundo Bonner e Hope [18], 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 a 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 compatibilizantes.

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 processamento.

3.1.3.1. Métodos de compatibilização

3.1.3.1.1. 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 seguir.

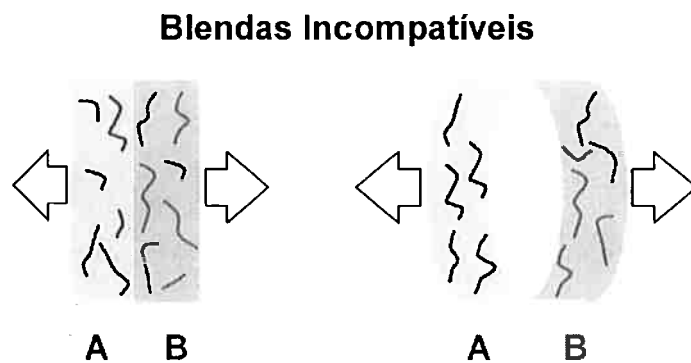


Fig. 02: Blenda imiscível, antes e após a tração. Fonte: [19]

Compatibilização copolímero em bloco

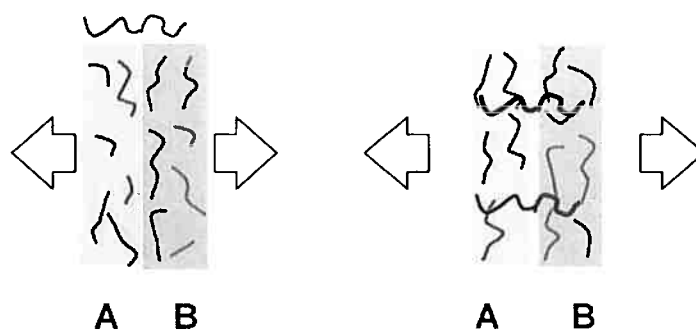


Fig. 03: Blenda com componentes imiscíveis entre si compatibilizadas (agente compatibilizante em preto). Fonte: [19]

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 surfactantes. A diminuição da tensão interfacial leva também a uma diminuição do tamanho de fase, gerando uma maior homogeneidade microscópica, como pode ser visto abaixo (Fig.04)

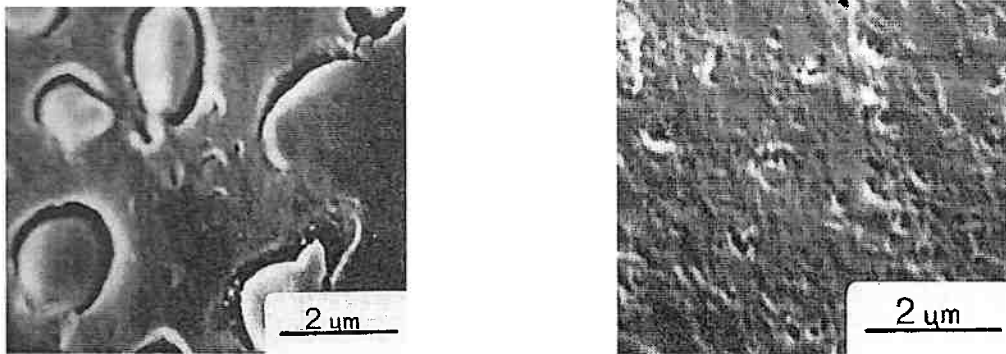


Fig.04: Microscopia eletrônica de varredura de blendas de PELBD/PP contendo 20% em peso de PP; à esquerda sem compatibilizante, e à direita com compatibilizante. [18]

A variação de tensão interfacial devido à adição de copolímeros foi estudada por Noolandi e Hong. [20]. 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:

$$\Delta\gamma = \gamma - \gamma_0 = \frac{1}{Q_0} \int dz \left(\frac{\phi_c(z)}{N_c} \ln \left[\frac{\phi_c(z)}{\phi_c} \right] \right) - \frac{1}{N_c} [\phi_c(z) - \phi_c] - \frac{1}{2} \chi \phi_H [\phi_c(z) - \phi_c] \quad (\text{eq. 6})$$

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 $N_C \chi \phi_C \ll 1$, a equação acima pode ser aproximada para:

$$\Delta\gamma \approx \frac{\phi_C Q_0 a}{N_C} \exp\left(\frac{1}{2} \chi N_C \phi_C\right) \quad (\text{eq. 7})$$

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 peso [21].

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 blenda.

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 têm alto custo. Assim, compatibilizantes comercialmente utilizados, normalmente, são materiais multicomponentes, que são compatíveis com um ou mais componentes da blenda.

3.1.3.1.2 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 compatibilizante.

Este método possui a 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 multicomponente.

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 na unidade de processamento.

Os tipos de reações químicas que podem ocorrer durante o processamento reativo estão listados na Tabela 01. 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 hidroxilas.

Tab.01: Processos químicos de formação de copolímeros durante o processamento reativo. Adaptado de: [22]

Tipo de reação química	<i>Tipo de copolímero obtido</i>
Quebra de cadeia e recombinação	Bloco ou aleatórios
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 ou injetoras. Os polímeros são alimentados em diferentes entradas e o cisalhamento levará à quebra das cadeias, levando à formação de copolímeros na interface dos componentes da blenda. Iniciadores de radicais livres podem ser adicionados.

3.2. Compósitos

3.2.1.Introdução

De acordo com a definição de Lubin [23], compósitos são materiais criados pela união sintética de dois ou mais componentes – uma fase (ou agente) de reforço e uma matriz compatível. Os componentes do compósito, assim como a interface entre eles, devem ser visualmente reconhecíveis. Contudo, esta definição ignora materiais compósitos naturais como madeira, ossos ou bambu. Uma melhor definição é oferecida por Hull [24]:

- I. Compósitos consistem de dois ou mais materiais fisicamente distintos e mecanicamente separáveis.
- II. Podem ser produzidos ao misturar os materiais de tal forma que a dispersão de um material no outro possa ser controlada de modo a obter propriedades otimizadas.
- III. As propriedades são superiores, e possivelmente únicas em alguns aspectos específicos, do que as propriedades dos componentes individuais.

Segundo esta definição, plásticos contendo pequenas quantidades de lubrificantes ou aditivos voltados à redução de custos ou facilitar o processamento não são considerados compósitos. Contudo, blendas poliméricas miscíveis ou compatibilizadas podem ser consideradas materiais compósitos, já que atendem às condições descritas acima.

O componente contínuo, geralmente presente em maior quantidade é denominado matriz. Normalmente, deseja-se melhorar as propriedades da matriz através da inclusão de um segundo componente, o agente ou carga de reforço. Outro importante uso de cargas é na redução de custos do compósito, quando utilizados agentes de reforço de baixo custo. Matrizes podem ser materiais metálicos, poliméricos ou cerâmicos, ou ainda podem ser constituídos de materiais orgânicos, como, por exemplo, madeira, composta de fibras de celulose ligadas entre si por uma matriz de lignina.

O segundo componente do compósito é conhecido como fase de reforço, já que melhora ou reforça as propriedades da matriz. A geometria da fase de reforço é um dos parâmetros mais importantes na eficácia do reforço, ou seja, as propriedades mecânicas do compósito são função da forma e dimensões da carga de reforço. Basicamente, agentes podem ser divididos em duas categorias: partículas e fibras.

Partículas de reforço possuem dimensões aproximadamente similares em todas as direções, podendo ter formatos esféricos, cúbicos, de plaquetas ou

qualquer geometria regular ou irregular. Um exemplo pode ser visto na Figura 05.a. A distribuição destas partículas pode ser aleatória ou possuir uma orientação específica, mas em sua grande maioria, compósitos reforçados com partículas de reforço possuem orientação aleatória.

Reforço fibroso é caracterizado por possuir comprimento muito superior ao seu diâmetro. O parâmetro mais importante de fibras é sua razão de aspecto, a razão entre o comprimento e seu diâmetro, que pode variar entre as diferentes fibras. Fibras com alta razão de aspecto são denominadas fibras contínuas (Fig 05.b), enquanto que as de baixa razão de aspecto são denominadas fibras curtas (Fig 05.c). A orientação das fibras pode ser aleatória ou preferencial, sendo que fibras contínuas são normalmente unidirecionais.

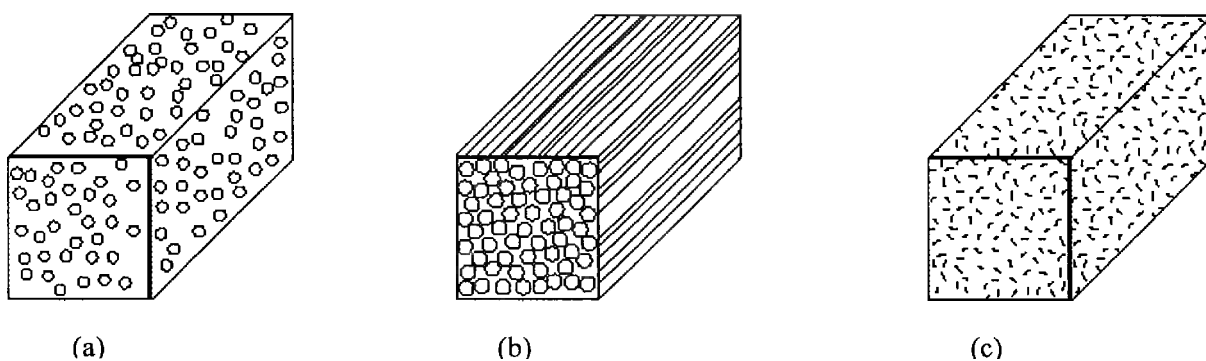


Fig. 05: Exemplos de cargas de reforço em compósitos. (a): reforço particulado; (b): fibras contínuas e (c): fibras curtas. Adaptado de: [25]

Compósitos estão estabelecidos como materiais de engenharia e são amplamente utilizados especialmente para fins estruturais, como vigas de cimento, contendo cimento e barras de aço, ou compósitos poliméricos contendo fibra de vidro, usados em peças de aviões e automóveis. Compósitos também possuem usos na indústria automobilística e aeronáutica, na forma de matéria-prima de asas, fuselagem, pára-choques e painéis de instrumentos.

Os principais agentes de reforços são fibras de vidro, fibras celulósicas, alumina, asbesto, silicato de cálcio, carbetto de silício, carbonato de cálcio, algodão (em diferentes formas), silicato de cálcio, esferas de vidro, granito, pó de óxido de ferro, mica, sisal, óxido de titânio e carbetto de tungstênio. A adição destes componentes possui vantagens como: maior dureza e resistência, maior resistência térmica, viscosidade e resistência à abrasão, menor custo e porosidade, entre outros. Contudo, estes também podem gerar problemas, como a limitação de métodos de fabricação e à inibição da cura de algumas resinas, além de poder dificultar a reciclagem do compósito. [23]

3.2.2. Cálculo de propriedades dos compósitos

Cargas de reforço alteram o comportamento mecânico e térmico da matriz. Uma equação muito utilizada para o cálculo de propriedades dos compósitos é a equação de Lewis-Nielsen [26]. Esta equação permite calcular o módulo de elasticidade do compósito e a condutividade térmica deste.

Para o cálculo do módulo de elasticidade:

$$\frac{M}{M_p} = \frac{1 + AB\phi}{1 - B\psi\phi}, \quad (\text{eq. 8})$$

sendo:

$$A = k_E - 1$$

$$B = \frac{M_F / M_p - 1}{M_F / M_p + A}$$

$$\psi = 1 + (1 - P) \frac{\phi}{P^2}$$

onde

- k_E é o coeficiente de Einstein, uma medida da forma do agente de reforço;
- ϕ é a fração volumétrica do reforço;
- P é o fator máximo de empacotamento;
- M é o módulo do compósito;
- M_p é o módulo da matriz;

- M_F é o módulo da carga de reforço.

3.3. Nanocompósitos

3.3.1. Introdução

Nanocompósitos são criados através da adição de agentes de reforço com pelo menos uma das dimensões inferior a 100 nm. A adição de até 5% de cargas de reforço nanométrico à matriz produz propriedades mecânicas e/ou térmicas superiores aos compósitos convencionais (reforçados com partículas ou fibras micrométricas), previstas por equações derivadas da regra das misturas. Devido à baixa adição de cargas, alta melhora de propriedades do compósito em relação à matriz original e a compósitos convencionais, e a possibilidade de uso de equipamento de processamento de compósitos convencionais, fazem com que haja um interesse científico crescente na área de nanocompósitos. O investimento do governo americano em pesquisas voltadas à nanotecnologia passou de US\$464 milhões em 2001 para mais de um bilhão de dólares em 2005. [27]

A principal diferença entre partículas micro e nanométricas é a área superficial de materiais nanométricos. Quanto menor o tamanho da partícula, maior é a área superficial por unidade volumétrica. Materiais nanométricos, portanto, possuem uma grande área superficial, o que leva a uma grande área de interface entre a fase de reforço e a matriz, alterando as propriedades do nanocompósito quando comparado a um microcompósito de igual composição.

Devido à forte atuação da interface gerada pelas nanocargas de reforço, as propriedades dos nanocompósitos não obedecem à equação de Lewis-Nielsen (Eq. 8), uma vez que esta não considera o efeito da interface nas propriedades do compósito. Modelos matemáticos usando o Método de Elementos Finitos podem ser usados para prever as propriedades do nanocompósito, desde que a interface seja considerada como uma terceira fase separada, como uma película envolvendo a fase de reforço [28].

Fases de reforço nanométricas são divididas em partículas, fibras e nanomateriais em camadas. Exemplos de partículas nanométricas usadas são negro de fumo e nanosílica [29]. Exemplos de nanofibras são fibras de celulose [30] e nanotubos de carbono. Nanotubos de carbono são amplamente estudados, devido à sua alta resistência mecânica: o módulo de elasticidade teórico é de aproximadamente 1 TPa [31]. Materiais como a argila, cujas partículas possuem espessura nanométrica e alta razão de aspecto, são denominados nanomateriais em camadas (*layered nanomaterials*) [32].

Nanocompósitos podem ser aplicados em diversas áreas, desde a área farmacêutica até a informática. Sistemas de liberação controlada de drogas, materiais para implantes, microchips, componentes de automóveis e dutos são exemplos de usos de nanocompósitos [33]. A Braskem possui patentes na área de nanotecnologia, visando à produção de nanocompósitos de PE e PVC, que podem ser usados na área de embalagens e plásticos de engenharia [34].

3.3.2. Interface

Durante o processamento, ocorre a adsorção de cadeias poliméricas em sítios ativos presentes na superfície dos agentes de reforços, formando uma camada com propriedades diferentes tanto da matriz quanto da fase de reforço. Esta interface é um dos fatores determinantes para o comportamento mecânico do compósito ou do nanocompósito. A tensão atuando na matriz é transferida à fase de reforço através da interface. Uma interface de baixa adesão da fase de reforço à matriz leva a um compósito de baixa rigidez e resistência, mas alta resistência à fratura, devido à ação de mecanismos como descolamento de fibras, que atuam na dissipação de energia durante a fratura. Outras propriedades como resistência à fluência, fadiga e degradação ambiental são afetadas também pela interface.

Na interface há uma descontinuidade da natureza química, estrutura molecular e cristalina e propriedades térmica e mecânica. As características da interface são determinadas por esta descontinuidade das propriedades da matriz e são específicas para cada combinação de matriz-reforço. A rugosidade da superfície do reforço também deve ser considerada.

3.3.3. Molhabilidade

Para que haja a criação de uma interface, é necessário o contato íntimo entre o reforço e a matriz. Usualmente, em algum estágio de processamento de compósitos, a matriz encontra-se em uma condição onde possui características de líquidos, podendo fluir. A molhabilidade é a tendência de um fluido se espalhar por uma superfície. Boa molhabilidade indica que o fluido irá recobrir a superfície da fase de reforço.

A molhabilidade ocorre quando há uma diminuição da energia livre do sistema. A principal energia envolvida na molhabilidade é a energia livre por unidade de área das interfaces sólido-líquido, líquido-gás e sólido-gás, (σ_{SL} , σ_{LG} e σ_{SG} respectivamente). Considerando uma gota espalhando sobre um sólido, como demonstrado na figura abaixo (Fig. 06), a energia de criação de superfícies entre sólido-líquido e líquido-gás deve ser menor do que a energia livre da interface sólido-gás.

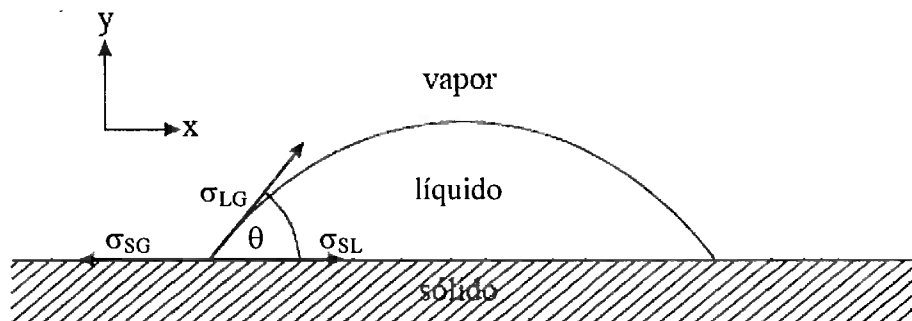


Fig. 06: Relação entre as tensões superficiais atuando em uma gota.

O ângulo de contato é θ , e pode ser calculado através da Equação 9.

$$\cos \theta = \frac{(\sigma_{SG} - \sigma_{SL})}{\sigma_{LG}} \quad (\text{eq. 9})$$

Para um ângulo de contato de 180° , a gota é esférica, com apenas um único ponto de contato com o sólido, e não há molhamento. No outro extremo ($\theta = 0^\circ$), a gota espalha-se perfeitamente pela superfície. Considera-se

normalmente que o líquido não molha o sólido (ou seja, a matriz não molha o reforço) se θ for maior que 90° .

3.3.4. Adesão interfacial

Depois da matriz molhar a fase de reforço, há a adesão entre a matriz e a carga de reforço. Diferentes tipos de mecanismos de adesão podem existir e, para um mesmo sistema, mais de um mecanismo de adesão pode estar ativo. O mecanismo de adesão pode também variar durante o processamento. O tipo de adesão varia de sistema a sistema e depende de detalhes como a presença de contaminantes superficiais ou agentes de acoplamento. A seguir serão discutidos os principais tipos de mecanismos de adesão.

3.3.4.1. Adesão mecânica

Travamento mecânico entre duas superfícies, como demonstrado na Fig 07, pode levar a uma adesão razoável. Quanto maior a rugosidade das superfícies, maior será o travamento e, portanto, maior será a adesão. Contrações da matriz na fase de reforço também favorece a adesão mecânica.

A adesão mecânica é mais efetiva na presença de tensões de cisalhamento. No caso de forças com sentido normal à interface (ou seja, separando as superfícies), a adesão mecânica é baixa, exceto quando uma alta densidade de reentrâncias (designadas como A na Fig. 07) está presente. Geralmente, o mecanismo de adesão mecânica está associado com outro tipo de mecanismo.



Fig. 07: Adesão mecânica. Fonte: [35]

3.3.4.2. Adesão eletrostática

Adesão eletrostática ocorre quando as superfícies em contato estão carregadas com cargas opostas, levando à atração eletrostática entre as superfícies, como demonstrado na Figura 08. A força desta atração depende da diferença de cargas das superfícies. Interações eletrostáticas são efetivas apenas em curtas dimensões, da ordem de átomos. Assim, é essencial que a matriz e a fase de reforço estejam em contato íntimo. Contaminantes superficiais ou gases aprisionados entre as superfícies diminuem a eficácia deste mecanismo

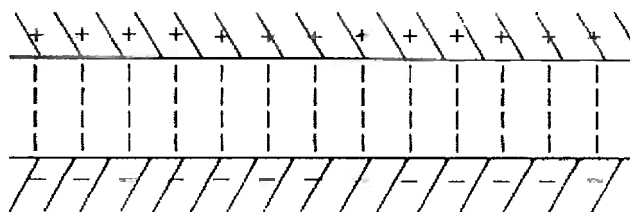


Fig. 08: Adesão eletrostática. [35]

3.3.4.3. Adesão química

Adesão química é formada quando uma ligação química é formada entre grupos químicos na superfície dos agentes de reforço e grupos compatíveis na matriz. A força de adesão depende do tipo de ligação e do número de ligações por unidade de área.

Alguns agentes de acoplamento usam este mecanismo de adesão. Por exemplo, silanos são usados para acoplar os grupos de óxidos na superfície dos vidros nas moléculas da matriz polimérica. Em uma das pontas da molécula do silano (A) pontes de hidrogênio são formadas entre os grupos de óxidos do vidro e o silano parcialmente hidrolisado, e na outra ponta (B), há uma reação com o grupo compatível do polímero (Fig. 09).

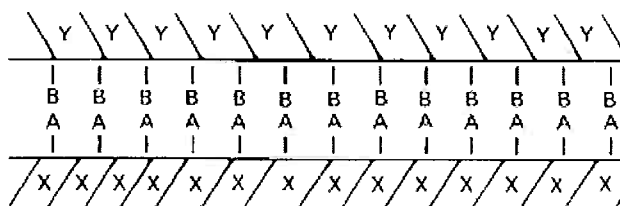


Fig. 09: Adesão química através do uso de silanos. [35]

3.3.4.4. Adesão por reação ou interdifusão

Átomos ou moléculas dos dois componentes podem interdifundir na interface, no mecanismo conhecido como adesão por reação ou interdifusão. Em interfaces envolvendo polímeros, este tipo de adesão pode ser entendido como o entrelaçamento de moléculas (Fig. 10). Muitos fatores controlam a força de adesão, incluindo a distância na qual as moléculas se entrelaçaram, a extensão do entrelaçamento e o número de moléculas por unidade de área da interface.

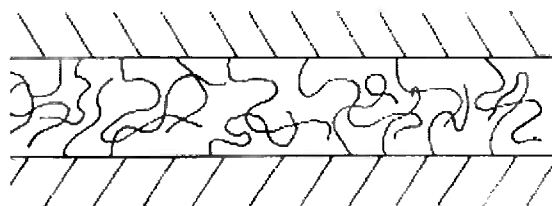


Fig. 10: Adesão por interdifusão envolvendo polímeros. [35]

3.3.4.5. Modificação química de superfícies

A reduzida afinidade química entre as cargas inorgânicas (de natureza hidrofílica) e o polímero (predominantemente hidrofóbico) pode ser melhorada através da modificação química superficial da interface. Esta modificação pode levar mudanças nas propriedades do compósito e no tipo de adesão entre as superfícies. Outro fator importante da modificação é a redução da tensão interfacial da fase de reforço, levando a uma diminuição da interação entre

partículas, diminuindo a agregação do sistema, fato especialmente importante em nanocompósitos.

O tipo e mecanismo de tratamento devem ser escolhidos de acordo com as propriedades físicas e químicas dos componentes, as condições de uso e as propriedades a serem obtidas. Modificações superficiais podem ser divididas em duas estratégias principais: passivação orgânica da superfície das partículas inorgânicas (a) e inserção prévia de um monômero hidrofílico na cadeia polimérica (b).

A Fig. 11(a) mostra os principais tipos de passivação orgânica. A estratégia mais simples é o uso de reações de substituição na superfície da fase de reforço (Fig. 11(a), procedimento 1). Outra estratégia é o uso de surfactantes orgânicos (procedimento 2), geralmente, compostos de baixo peso molecular contendo um grupo polar e uma cadeia alifática. Os grupos polares fixam-se na superfície dos surfactantes, enquanto que a parte apolar liga-se à matriz. A adição de surfactantes evita a agregação das partículas, mas pode promover a floculação das partículas. O procedimento 3 da Figura 11(a) demonstra a estratégia de ligar moléculas orgânicas à superfície da carga de reforço através de ligações covalentes.

A outra estratégia para promover a compatibilidade entre os componentes do compósito é a inserção de grupos hidrofílicos na cadeia polimérica da matriz, formando copolímeros. Outra alternativa é iniciar o processo de polimerização a partir de monômeros que possuam *à priori* grupos hidrofílicos. Um exemplo pode ser visto na Fig. 11(b)

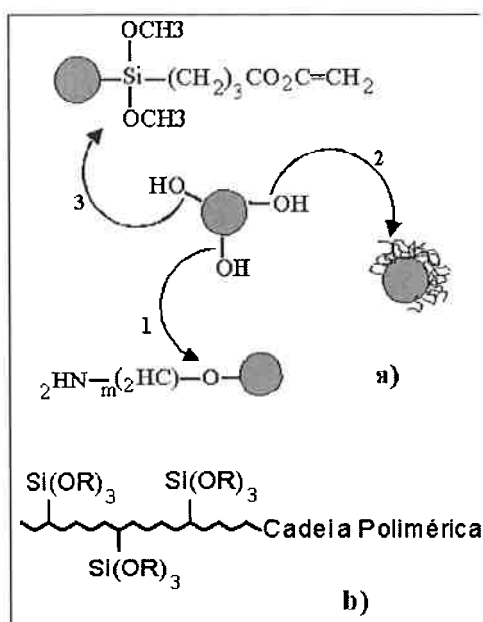


Fig. 11: Exemplos de modificações químicas superficiais para partículas de SiO_2 . A) Procedimento 1: esterificação da superfície; Procedimento 2: Adição de surfactantes; Procedimento 3: ligação de moléculas orgânicas à superfície. B) Esquema de uma cadeia polimérica com grupo alcóxido pendente.[37]

3.4. Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)

3.4.1 Introdução

Polímero com a mais simples estrutura química, $(\text{CH}_2)_n$, o polietileno (PE) é amplamente utilizado industrialmente. É um polímero termoplástico da família das poliolefinas, parcialmente cristalino e flexível. Possui alta inércia química, alta solubilidade em diversos solventes, alta capacidade de isolamento térmico, baixa toxicidade e baixa permeabilidade a gases, o que justifica o seu freqüente uso em embalagens alimentícias.

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 laterais [38].

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 diminuem.

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 fundido.

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 viscosidade.

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/ano [39].

As propriedades dos diferentes tipos de PE podem ser vistas na tabela abaixo (Tabela 02):

Tabela 02: Propriedades de diferentes tipos de polietilenos. Fonte: [40]

Propriedade	PEBD	PEAD ⁽¹⁾	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

(1): baixo grau de ramificação

3.4.2 Síntese

PEBD é sintetizado a partir do etileno, cuja estrutura química está representada na Figura 12. 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 polímero.

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 curtas.

3.4.3. Propriedades e usos

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 álcoois, ésteres e cetonas.

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 mangueiras.

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 aplicações [43].

3.5. Poli(3-hidroxibutirato) (PHB)

3.5.1. Introdução

Poli(3-hidroxibutirato), também conhecido como PHB, é o poli(hidroxialcanoato) (PHA) de estrutura mais simples, podendo ser produzido por um variado número de microorganismos, como algas e bactérias. Lemoigne apud Cabral [2], em 1925, foi o primeiro pesquisador a descrever o isolamento de PHB a partir de bactérias *Alcaligenes eutrophus*. Contudo, outros pesquisadores, como Büsgen (1894), Lindle (1913) e Zikes (1915), já estudavam os grânulos presentes em bactérias *Sphaerotilus natans*, sem contudo identificar os grânulos como sendo um material polimérico. [45].

PHB é sintetizado dentro do citoplasma das bactérias como fonte de reserva de energia (de modo análogo à gordura em animais e ao amido em plantas), na forma de grânulos esféricos, como na figura abaixo (Fig 12). A faixa de diâmetro dos grânulos varia entre 100 a 800 nm, com uma cobertura de espessura de 2 a 4 nm, composta de proteínas e fosfolipídios. Em condições naturais, após secagem, o peso de PHB pode chegar de 1 a 30% da célula. Contudo, sob condições especiais, algumas espécies de bactérias podem acumular até 90% de PHA do peso total da biomassa seca.

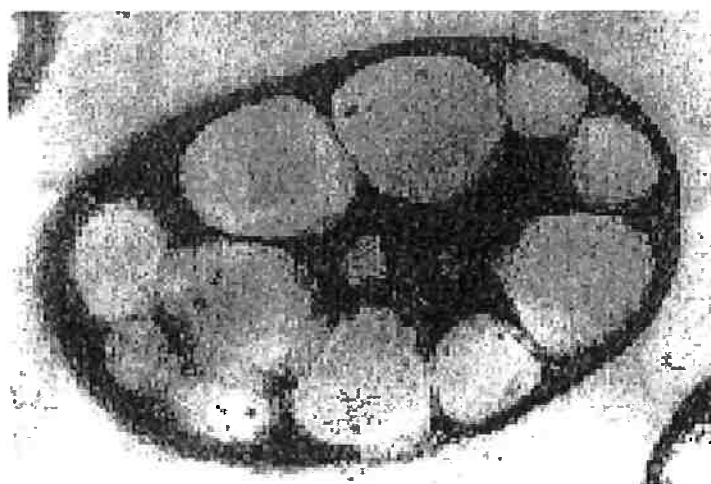


Figura 12: Microscopia eletrônica de transmissão (MET) da bactéria *Alcaligenes eutrophus* contendo grânulos de PHB. Fonte: [44]

PHA *in vivo* (ou seja, PHA ainda dentro dos microorganismos) é amorfo. Após o isolamento dos grânulos, ocorre a cristalização do polímero, atingindo graus elevados de cristalinidade [38]. A massa molar pode variar de 0,1 a 3 MDa, porém normalmente utiliza-se a faixa de 200 a 800 kDa, com uma polidispersividade de 2,2 a 3, indicando que há uma grande variação no tamanho das cadeias de PHB [44].

PHB é isotático e possui um grupo metila pendente fixado na cadeia principal numa configuração única. O PHB possui uma configuração em hélice estabilizada pela interação dos grupos metila e carboxila. Como o material é estereorregular, ele é altamente cristalino e também opticamente ativo, com o carbono quiral na configuração R no PHB biologicamente produzido. Através da síntese química do PHB, é possível obter PHB atático.

Muitos microorganismos, como bactérias, algas e fungos, sintetizam PHB, tendo normalmente como fonte carboidratos ou glicose, mas também podem utilizar outros materiais orgânicos como o metanol. A bactéria de maior uso industrial é *Alcaligenes eutrophus*. Linhagens selecionadas de *A. eutrophus* podem acumular mais de 80% de sua biomassa em PHB.

3.5.2. Biosíntese

A síntese de PHAs está associada a capacidade da bactéria ou microorganismo sintetizar hidroxiacil-CoA e da presença da enzima PHA sintase que é responsável pela união dos monômeros ao poliéster. O bloco básico é a acetilcoenzimaA (acetil-CoA), composto intermediário chave no metabolismo celular, produzido a partir de substratos como glicose, frutose, sucrose, metanol e ácido acético.

A produção de PHB na célula bacteriana ocorre pela seguinte via metabólica: a enzima β -cetotiolase catalisa a reação de duas moléculas de acetil-CoA, resultando na molécula de acetoacetil-CoA, que é reduzida a (R)-3-hidroxibutiril-CoA com o auxílio da enzima 3-cetoacil-CoA redutase, catalisada pela enzima NADPH. Por fim a enzima PHA sintase catalisa a polimerização da unidade (R)-3-hidroxibutiril-CoA, ligando-a a um polímero em crescimento. O processo está esquematizado na Fig. 13.

A enzima que regula esta via metabólica é a β -cetotiolase. Em condições normais de crescimento bacteriano (quando todos nutrientes necessários à multiplicação celular estão disponíveis) tem-se altos níveis de coenzima A (CoA). Altas taxas de CoA acabam inibindo a ação da enzima, impedindo a síntese de PHB. Em excesso de fonte de carbono e energia e limitação de alguns nutrientes como: nitrogênio, ferro, fósforo, magnésio, a multiplicação da bactéria é impedida, a demanda por acetil diminui, e com isso os níveis de CoA livre se tornam reduzidos, diminuindo a inibição sobre β -cetotiolase e desencadeando a síntese de PHB.

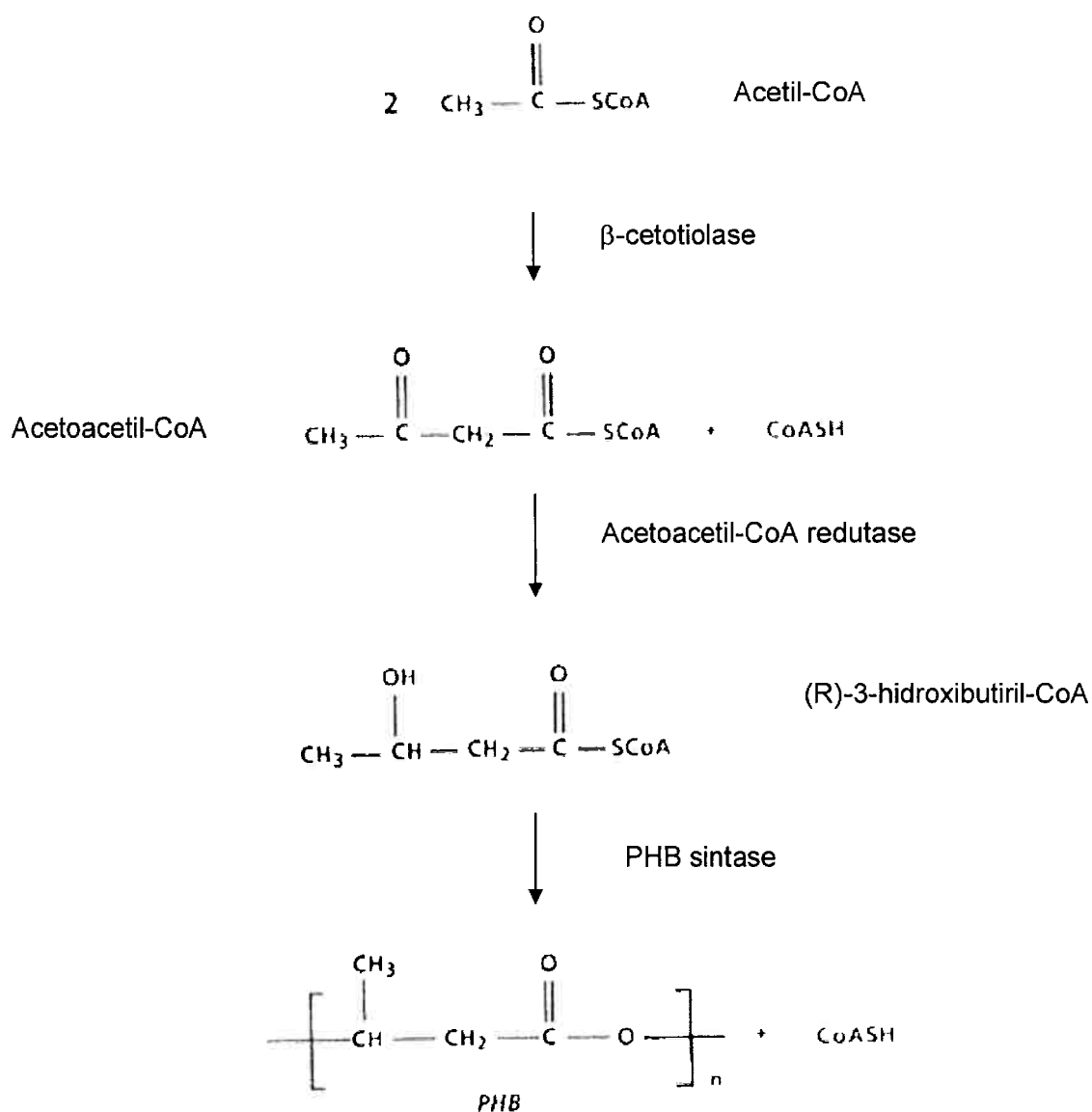


Fig. 13: Via da biosíntese de PHB. [47]

A enzima β -cetotiolase está presente no citoplasma de algumas espécies de plantas, faltando apenas a PHB redutase para a síntese de PHB. Estudos estão sendo feitos para a produção de PHB a partir de plantas geneticamente modificadas com genes de *A. eutrophus*, de modo análogo ao amido, um dos biopolímeros de menor custo. Até 14% do peso seco foi acumulado como PHB [48].

3.5.3. Produção de PHB

O processo de produção do PHB consiste basicamente em duas etapas. Durante a primeira, ocorre a fermentação, onde as bactérias metabolizam a fonte de carbono acumulando PHB. A segunda etapa consiste na extração e purificação dos grãos acumulados no interior das células até a obtenção do produto final. A bactéria mais usada é a *Alcaligenes eutrophus*, em função de sua alta estabilidade, reprodutibilidade de características fermentativas e altos rendimentos e produtividade. Outras bactérias amplamente usadas são *Escherichia coli* recombinante (geneticamente modificada) e *A. latus* [49].

Primeiramente, em um meio de cultura contendo nitrogênio, sais minerais e fonte de carbono, as células são cultivadas até concentrações ideais de 50 a 60 kg/m³. A concentração de polímero obtida é proporcional à densidade de células. Em seguida, ocorre o acúmulo de PHB intracelular através de fornecimento de meio de cultura desbalanceado, contendo fonte de carbono na forma de glicose e limitação de nutrientes essenciais para a multiplicação das células, como fósforo e nitrogênio.

3.5.3.1. Métodos de extração de PHB

Depois que o PHB é acumulado pelas células bacterianas, as paredes destas devem ser quebradas e o polímero separado do material celular. Cuidados devem ser tomados para evitar a despolimerização durante o processo. Três métodos são conhecidos: extração por solvente, extração por hipoclorito de sódio e digestão enzimática. A eficiência destes é melhorada através da centrifugação do caldo fermentativo, obtendo uma pasta concentrada, que é usada para isolar o polímero.

3.5.3.1.1. Extração por solvente

O polímero é extraído da pasta através do uso de solventes orgânicos como clorofórmio, cloreto de metileno, 1,2-dicloroetano, 1,1,2-tricloroetano ou carbonato de propileno. A solução é filtrada para eliminar resíduo celular, e o PHB é

precipitado ao resfriar lentamente a solução ou ao adicionar um não-solvente como metanol, etanol, éter dietílico ou hexano. Os poliésteres podem então serem purificados ao redissolvê-los em clorofórmio e precipitá-los novamente com hexano ou éter dietílico.

A pureza pode ser aumentada através de um pré-tratamento com metanol ou acetona antes da extração, aumentando assim a permeabilidade da membrana celular e remover os lipídios. O resultado é um pó branco, altamente cristalino e de alta massa molar. Produto de até 99% de pureza pode ser obtido através deste método.

A principal desvantagem deste método é o alto consumo de solventes e não-solventes para extrair e purificar o PHB. Normalmente, este processo não é adequado para operação comercial em larga escala, sendo utilizado apenas quando alta pureza é necessária. A PHB Industrial, produtora brasileira, escolheu este método, de modo a garantir a pureza do produto final, substituindo alguns dos solventes orgânicos por água destilada, diminuindo custos e trazendo benefícios ao meio-ambiente.

3.5.3.1.2. Extração por hipoclorito de sódio

Neste método, as células bacterianas são tratadas de 30 a 60 minutos com uma solução de hipoclorito de sódio, degradando e dissolvendo a membrana celular e outros componentes orgânicos e deixando os grãos de PHB livres e dispersos. O polímero é então purificado lavando-o com éter dietílico ou metanol, removendo lipídios. Entretanto, a alta alcalinidade do sistema pode causar quebra da cadeia polimérica, alterando a massa molar do polímero.

Berger et al. [51] através de um controle minucioso do pH e do tempo de digestão, obtiveram PHB de alta pureza (95%) e alta massa molar. Pré-tratamento com surfactantes aumentaram tanto a pureza quanto a massa molar. Ainda assim, não é possível eliminar traços de hipoclorito de sódio do polímero. O fator ambiental também deve ser considerado, pois o hipoclorito de sódio é tóxico.

3.5.3.1.3. Digestão enzimática

Método desenvolvido em 1964, por Merrick e Doudoroff, ao usarem lisozimas e desoxirribonucleases para solubilizar os peptidoglicanos e ácidos nucléicos, respectivamente, de células de *B. cereus*. Um tratamento ultra-sônico foi usado para romper as membranas enfraquecidas, liberando os grânulos de PHB no meio de suspensão. Estes grãos ainda são capazes de síntese enzimática e degradação das cadeias, e são muito próximos aos grânulos *in vivo*. Os grãos continham 98% de PHB e o resto em proteínas com traços de lipídios.

Um processo mais avançado foi desenvolvido pela Zeneca (ex-ICI). Durante a digestão enzimática, há a liberação de DNA para o meio de suspensão, tornando-o altamente viscoso e impossibilitando tratamento posterior. Para prevenir isso, uma etapa de aquecimento é realizada antes da digestão enzimática, solubilizando o DNA. Após esta etapa, controle preciso de pH e temperatura são necessários para que as enzimas possam atuar de maneira otimizada.

Produtos obtidos com este método usualmente contém 90% de PHB, 1 a 3% de peptidoglicanos e 6 a 7 % de material protéico. O polímero obtido é então purificado através de extração por solvente (como descrita acima) ou é atomizado, gerando grânulos parcialmente cristalinos de 0,2 a 0,5 μm de diâmetro.

3.5.4. Propriedades

O homopolímero de PHB é um termoplástico com propriedades semelhantes ao polipropileno, sendo que os dois possuem pontos de fusão, graus de cristalinidade e T_g semelhantes. Contudo, o PHB é muito mais frágil do que o PP, devido à presença de grandes cristais na forma de esferulitos, formados durante o resfriamento. As propriedades do PHB e de outros polímeros podem ser comparados na tabela abaixo.

Tab. 03: Propriedades físico-químicas do PHB, PHBV, PP e PEO. Fonte: [51]

PROPRIEDADES	PP	PHB	P(HB-HV) 4 – 20%	PEO
Ponto fusão cristalino (° C)	176	175	157 – 102	61
Cristalinidade (%)	70	80	69 – 39	30
Massa Molar Ponderal Média (x 10 ⁻⁵) (Da)	2	5	6	5
Transição Vítrea T _g (° C)	-10	5 - 10	2 - 8	-35
Densidade (g/cm ³)	0,905	1,25	1,2	1,0
Tensão Ruptura (MPa)	38	40	36 – 22	6 – 10
Deformação na Ruptura (%)	400	6	8 – 10	300 – 450

O PHB apresenta baixa densidade de nucleação, fazendo com que grandes cristais sejam formados durante o resfriamento. Além disso, devido ao estresse causado pela diferença de coeficientes de expansão térmica circunferencial e radial, são formadas trincas, sem aplicação de tensão externa. Quando o material é tracionado, estas se juntam, levando à fratura frágil. Laminação a frio ou cristalização controlada podem eliminar as trincas, melhorando as propriedades mecânicas do material [52].

Outro fator que influencia na fragilidade do PHB é a baixa T_g. Quando o PHB é estocado à temperatura ambiente, ocorre o desenvolvimento de cristalização secundária, onde são formados pequenos cristais na região amorfa, levando à imobilização das cadeias poliméricas nestas regiões. Isto leva à formação de incrustações que reduzem a mobilidade dos segmentos da cadeia, subindo o módulo e endurecendo o material. Revenimento pós-conformação a 120°C ou mais inibe a cristalização secundária [54].

Outra desvantagem do homopolímero de PHB é a estreita janela de processamento. A temperatura de fusão é de aproximadamente 175°C, exigindo temperaturas de processamento de aproximadamente 190°C. Contudo, à esta temperatura, o polímero sofre rápida queda de massa molar. Portanto, é

necessário reduzir ao máximo o tempo de residência e a temperatura de exposição do material.

O PHB possui uma baixa barreira a solventes orgânicos polares (clorofórmio, acetona) e alta com solventes apolares (hexano, CCl_4). Filmes de PHB possuem baixa permeabilidade a gases, sendo cinco vezes menos permeável a CO_2 do que o PET. Além disto, ele é resistente à umidade, um inconveniente comum nos polímeros biodegradáveis. Por estas razões ele se apresenta como um dos polímeros mais promissores para utilização em embalagens descartáveis.

PHB é um polímero altamente isotático, proporcionando a ele atividade óptica, ou seja, filmes ou soluções de PHB irão rotacionar o plano da luz que passar por estes. Outra propriedade decorrente da cadeia do PHB é a piezoelectricidade. As propriedades piezoelétricas do PHB são similares ao osso humano, que pode ser reforçado e recuperado através de estímulos elétricos. Assim, uma placa de fixação de fraturas de PHB poderia estimular o crescimento ósseo.

3.5.5. Biodegradação

Biodegradação é o principal motivo para o interesse em PHA. Sendo produzido por bactérias e outros microorganismos, polímeros como o PHB podem ser utilizados como fonte de energia, sendo completamente degradados em dióxido de carbono e água. Muitos microorganismos presentes em ambientes como água do mar, solo, lodo ativado e anaeróbico podem secretar a enzima PHB depolimerase extracelular, degradando o polímero a oligômeros e monômeros.

O processo de biodegradação extracelular ocorre via ataque superficial por bactérias, fungos e algas. Estes microorganismos secretam enzimas depolimerases, solubilizando a superfície do PHB na qual eles crescem. Os produtos solubilizados são então absorvidos pela membrana celular e metabolizados.

Taxas de biodegradação dependem do ambiente envolvido, bem como a espessura e a área superficial, além da textura da superfície (superfícies muito

lisas oferecem dificuldades para fixação da colônia de microorganismos). Estes fatores influenciam no suprimento de oxigênio e nutrientes necessários para o crescimento microbial.

Spyros et al [54], usando espectroscopia por NMR (ressonância nuclear magnética) observaram que a parte amorfa do polímero é degradada primeiramente, levando a um aumento da cristalinidade. Nos estágios posteriores, o ataque preferencial à região amorfa cessa, e a área cristalina começa a ser degradada também. A degradação inicial da parte amorfa é necessária para prover acesso às regiões cristalinas lamelares.

Bucci et al [55], verificaram a biodegradação de embalagens de PHB. Em água potável, não houve degradação do material, como esperado. Contudo, em ambientes contendo material orgânico, como esgoto, as amostras degradaram em 90 dias. Isto indica que embalagens de PHB podem ser decompostas com resíduos orgânicos e que o tempo de biodegradação é compatível com o tempo regular de compostagem.

Lee et al [56] demonstraram que não somente bactérias, mas também líquens e fungos presentes em diversos ambientes podem degradar PHB. Líquens são um ecossistema à parte, sendo compostos de um fungo (microbionte) e algas ou cianobactérias (fotobiontes) e uma variedade de bactérias e protozoários. Condições nutricionais em líquens são altas em carbono e baixas em outros nutrientes, tornando o líquen um ambiente ideal para a produção bacteriana de PHB. Portanto, há microorganismos responsáveis pela degradação do PHB dentro do líquen.

De grande importância é a degradação por hidrólise, uma vez que, dentro do corpo humano, não há microorganismos capazes de degradar PHB. A hidrólise ocorre através da penetração de moléculas de água na matriz polimérica, gerando cisão aleatória de cadeias tanto na parte amorfa quanto na cristalina.

3.5.6. Aspectos econômicos

O principal empecilho à difusão do PHB é seu relativo alto custo. Enquanto polímeros convencionais (commodities) possuem custo inferior a US\$1,00 o quilo, o preço de PHB é superior a 3 dólares o quilo [44]. Resinas de Biopol, compostas de PHBV comercializado pela companhia americana Metabolix, tem seu preço variando entre 10 e 20 dólares o quilo [57].

O custo do PHB decorre dos componentes principais: matéria-primas, principalmente o substrato, que correspondem a 49% do valor total; e a energia elétrica gasta no processo, que corresponde a 11% do processo [58]. Choi e Lee [59] estimaram que, para uma produção de 100 mil toneladas por ano, uso de sacarose como substrato e de combustíveis fósseis, um custo final de US\$ 2,6 /Kg PHB pode ser obtido. Contudo, para uma produção de 30 mil toneladas o ano e uso de glicose como substrato, o preço subiria para US\$ 5,85 o quilo.

Uma alternativa estudada para a redução de custos é o uso de substratos mais baratos e de culturas mistas de bactérias, ao invés de culturas puras. Reposição de glicose por lactose (presente no soro do queijo e leite) podem diminuir o preço em 86% [47]. Outra fonte de baixo custo é metano [60].

Outra alternativa é o uso de culturas mistas de bactérias, que podem se adaptar rapidamente às mudanças de substratos. Microorganismos com alta capacidade de acúmulo de PHB são escolhidos. A maior vantagem reside no uso de culturas mistas que elimina a necessidade de esterilização do mosto de fermentação, barateando o produto final. Um exemplo é o uso de lodo de esgoto ativado, que além do baixo custo, ainda apresenta a vantagem de ser ecologicamente benéfico. Mudliar et al [61] estimaram que, usando lodo ativado, e a capacidade de planta de 1000 m³/dia com taxas de 70 % de biomassa em PHB, o custo de produção seria de US\$ 5,38/kg.

Nascimento et al [62] estudaram a produção integrada de PHB, açúcar e álcool. No Brasil, devido à crise de gasolina na década de 70, foi implementada a política de desenvolvimento de álcool de cana de açúcar como substituto para gasolina. Graças a isso, o país se tornou um dos maiores produtores de cana do mundo.

A produção integrada de PHB junto à de álcool e açúcar tem as seguintes vantagens: disponibilidade de energia térmica, elétrica e mecânica, proveniente da queima do bagaço de cana; gerenciamento efetivo de resíduos e dejetos; disponibilidade de substrato (açúcar) a baixo custo e grandes quantidades; disponibilidade de tecnologia em processos de fermentação em larga escala; e disponibilidade de solventes naturais para purificação do PHB.

A Copersucar, produtora de açúcar e álcool, montou uma planta piloto de PHB denominada PHB Industrial. Utilizando as vantagens citadas acima, com o uso de água destilada substituindo alguns solventes e de cepas de *Rastonia eutropha* ou *Bhurkolderia SP*. Com uma produção de 10000 toneladas por ano, é possível obter custos de produção (sem impostos) próximos às estimativas de Choi e Lee [59]. Atualmente, a Copersucar produz apenas 60 toneladas por ano.

3.5.7. Blendas, copolímeros, compósitos e nanocompósitos de PHB

O homopolímero de PHB possui propriedades semelhantes ao PP, biodegradabilidade e resistência à umidade, mas possui alta fragilidade e baixa termoestabilidade. A blendagem do PHB leva a uma diminuição da temperatura de fusão, evitando ou limitando a degradação térmica e a um aumento na resistência mecânica do PHB. Outro benefício da blendagem do PHB é a produção de blendas biodegradáveis de baixo custo, ao utilizar componentes poliméricos convencionais, como PE ou PP.

Copoliésteres de PHB e outros PHAs são muito comuns. Dependendo do substrato utilizado, diferentes monômeros de PHAs são incorporados. Por exemplo, utilizando *A. eutrophus* e ácido propiônico e glicose como substrato na segunda etapa de produção do polímero, o produto obtido é um copolímero estatístico contendo monômeros de 3-hidroxibutirato e 3-hidroxivalerato, denominado PHBV. Outro exemplo é o uso de dióis com um número par de carbonos, que geram unidades de 4-hidroxibutirato.

Estes copoliésteres apresentam melhores propriedades mecânicas e térmicas do que o homopolímero de PHB, especialmente o copolímero PHBV, comercializado com o nome Biopol pela companhia americana Metabolix. A

resistência ao impacto, flexibilidade, alongamento até ruptura crescem com o aumento da fração de HV no copoliéster, enquanto que a temperatura de fusão cai proporcionalmente, sem afetar a temperatura de degradação, oferecendo assim maior janela de processamento. As propriedades dos copoliésteres podem ser vistas na tabela abaixo (Tabela 04). O PHBV é menos biodegradável do que o PHB [63].

Tabela. 04: propriedades de blendas de PHB e outros PHAs. Traduzido de [49]

Polímero	Temperatura de fusão (°C)	Módulo de Young (GPa)	Resistência à tração (Mpa)	Alongamento na ruptura (%)	Resistência ao impacto Izod (J/m)
PHB	179	3,5	40	5	50
PHBV					
3% mol 3HV	170	2,9	38	-	60
9% mol 3HV	162	1,9	37	-	95
14% mol 3HV	150	1,5	35	-	120
20% mol 3HV	145	1,2	32	-	200
25% mol 3HV	137	0,7	30	-	400
P(3HB-co-4HB)					
3% mol 4HB	166	-	28	45	-
10% mol 4HB	159	-	24	242	-
16% mol 4HB	-	-	26	444	-
64% mol 4HB	50	30	17	591	-
90% mol 4HB	50	100	65	1080	-
P(4HB)	53	140	104	1000	-
PP	170	1,7	34,5	400	45

Blendas miscíveis de PHB são formadas com PEO (polioxietileno), PECH (poli(epiclorohidrina)), PVAc (poli(acetato de vinila)) e PVC. Blendas parcialmente miscíveis são formadas com PMMA (poli(meacrilato de metila)), enquanto blendas compatibilizadas são obtidas com PCL (policaprolactona), EPR (borracha de etileno-propileno) e PBA (polibutilacrilato). [16]

A escolha de componentes para uma blenda contendo PHB deve ser cuidadosa, caso o objetivo seja uma blenda realmente biodegradável. Geralmente, blendas biodegradáveis são formadas por polímeros biodegradáveis com resinas termoplásticas. A blendagem deve produzir dispersão fina das fases, de modo que o componente termoplástico não afete o meio ambiente após a degradação.

Contudo, polímeros com cadeia principal composta somente de carbono são resistentes à biodegradação, só sendo suscetíveis caso expostos à radiação UV [22].

Bonifácio [64] estudou a adição de aditivos (ácido esteárico e poli(álcool vinílico), PVAL) e pó de madeira ao homopolímero de PHB. Concluiu-se que a adição de plastificantes facilita o processamento e diminui a degradação do PHB na temperatura de fusão. A adição de pó de madeira à blendas de PHB aumenta a rigidez da matriz, diminuindo a tensão máxima na ruptura. Ácido esteárico reage melhor com PHB e pó de madeira do que o PVAL.

Galego et al [65] estudaram compósitos de PHAs (PHB e PHBV com diferentes proporções) e hidroxiapatita (HA). A hidroxiapatita é muito utilizada em implantes médicos, visto que tanto o osso quanto os dentes humanos são compostos deste material [66]. Compósitos de P(3-HB-8%-HV)/HÁ (30% em peso) possuem propriedades mecânicas com magnitudes similares ao osso humano, tornando-os interessantes para uso em implantes.

Wang e Sain [30] estudaram nanocompósitos de polímeros biodegradáveis (PHB e policaprolactona) e nanofibras de celulose quimicamente recobertas, obtendo um nanocompósito com tensão de escoamento 6,66 vezes superior ao do homopolímero de PHB.

Drzal [67] estudou nanocompósitos de PHB e nanoargila esfoliada. Anidrido maléico foi enxertado no PHB para promover a compatibilização da interface entre carga e matriz. Esfoliação otimizada da argila e tratamento químico superficial produzem nanocompósitos de PHB com propriedades mecânicas superiores aos compósitos de poliolefinas reforçados com argila usados atualmente na indústria automobilística.

3.5.8. Aplicações

PHB e seus copolímeros podem ser usados em uma grande variedade de aplicações, devido às propriedades especiais demonstradas, em especial sua

biodegradabilidade e sua biocompatibilidade, além de não ser degradado pela água, ao contrário de biopolímeros como amido e celulose.

A aplicação mais simples é como um substituto biodegradável para embalagens e filmes de poliolefinas, como a embalagem de xampu da Wella composta de PHBV lançada na Alemanha. Outros usos incluem itens de difícil reciclagem, como filmes plásticos para alimentos e fraldas.

As propriedades de barreira a gases do PHB e do PHBV também permitem que este substitua o PET em embalagens de refrigerantes. Estas propriedades também tornam o PHB e PHBV aptos a serem usados como filmes para recobrir papel, como os usados em embalagens de leite longa vida. O polietileno usado atualmente dificulta a reciclagem da embalagem, enquanto que papel recoberto com PHBV é completamente biodegradável.

Uma das áreas mais interessadas no uso do PHB e do PHBV é a área médica. O PHB e seus copoliésteres são biocompatíveis com o corpo humano, gerando muito baixa resposta inflamatória, e a taxa de biodegradação *in vivo* é baixa. PHBV pode ser usado em sistemas de liberação controlada de drogas [68], fios de sutura e próteses, scaffolds (estruturas que servem de base para a reconstrução de tecidos) [69], além de curativos reabsorvíveis, como os desenvolvidos por Freier et al.[70], para uso gastrointestinal.

Uma aplicação utilizada no Brasil é em *tubets*, invólucros de mudas de eucaliptos. O uso de tubets de PHB permite que as mudas sejam diretamente enterradas na terra, junto com a embalagem, eliminando a contaminação das mudas que ocorre com o uso de tubets convencionais [71]. Outro uso é em sistemas de liberação controlada de nutrientes e inseticidas formados por pellets de PHB enterrados no solo.

4. Preparação das amostras

4.1. Materiais

Poli(3-hidroxibutirato) (PHB), grau industrial, da PHB Industrial (Usina da Pedra, Serrana, S.P); Etileno-co-acetato de vinila (EVA) , marca Tritheva, da Triunfo Petroquímica; Polietileno de baixa densidade (PEBD), marca Trithene, da Triunfo Petroquímica; Sílica, marca CAB-O-SIL LM-150, da Degussa; Poli(propileno glicol) (PPG), marca Poly-G 55-28, da Arch Chemicals.

4.2. Equipamentos

Calorímetro diferencial exploratório (DSC), Shimadzu, modelo DSC-50; microscópio eletrônico de varredura, Phillips, modelo XL30, equipado com detector de raios-X, modelo EDAX; balança analítica Ohaus, modelo Adventure AR2140, precisão $\pm 0,001\text{g}$; Injetora Thermo Fischer Scientific, modelo Haake Minijet II; Máquina de ensaio universal Kratos

4.3. Série de amostras

Para o presente trabalho, foram preparadas 6 séries de amostras, com a seguinte composição:

Tabela 05: Composição das amostras estudadas.

Misturas		Composição (gramas)				
Série	Composição	PHB	PPG	PEBD	EVA	Sílica
1	PHB20/PEBD-EVA	20	4	80	20	-
2	PHB20/PEBD-EVA	30	6	80	20	-
3	PHB20/PEBD-EVA-Sílica	20	4	80	20	0,4
4	PHB30/PEBD-EVA-Sílica	30	6	80	20	0,6
5	PHB20/PEBD-EVA-Sílica	40	4	80	20	0,4
6	PHB35/PEBD-EVA-Sílica	35	4	80	20	0,4

Neste trabalho, o PEBD foi usado de modo a melhorar as propriedades mecânicas do PHB (especialmente o alongamento). PPG (poli-propilenoglicol) é usado tanto como plastificante quanto como agente de passivação (surfactante orgânico) da superfície das partículas de sílica. EVA é utilizado como agente de compatibilização entre PHB e PEBD e como material elastomérico, contribuindo para as propriedades das amostras. Nanosílica é utilizada como agente de reforço.

Foram preparadas 350 gramas de cada amostra. As séries 3 e 4 são similares às séries 1 e 2, com a diferença de conter sílica em sua composição. As séries 5 e 6 são similares à série 3, mas contendo teores mais elevados de PHB. Tanto PHB, quanto PEBD e EVA foram secos em uma estufa a 60°C por pelo menos 4 horas.

As características da sílica podem ser vistas no Anexo 1. O tamanho médio de partículas é de 0,2 a 0,3 microns. As do PPG podem ser vistas no anexo 2.

Primeiramente as misturas foram processadas em uma extrusora de rosca única cujo esquema está na Fig. 16. Z1, Z2 e Z3 são siglas para Zona 1, Zona 2 e Zona 3, cada uma aquecida em diferentes temperaturas. Zona 1 é a zona de alimentação, Zona 2 a zona de compressão e a zona 3 a zona de dosagem. As condições de extrusão foram: Z1: 110°C; Z2: 150°C; Z3: 170°C.

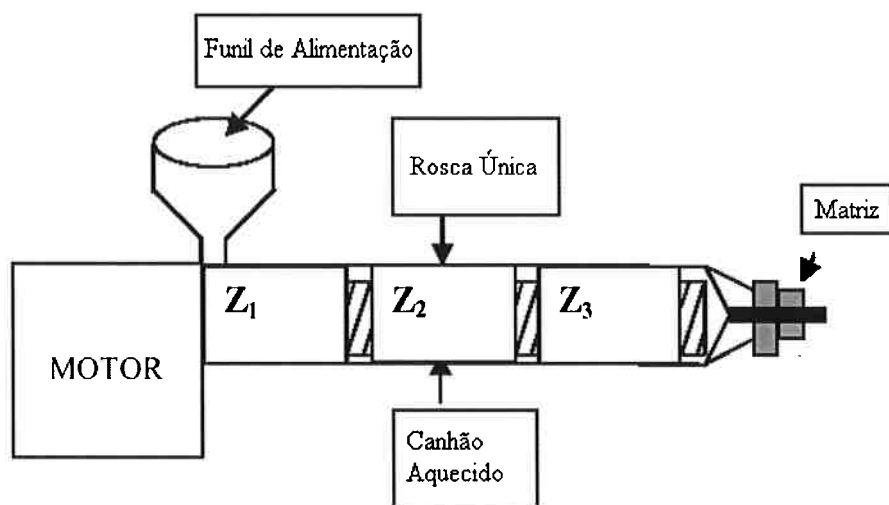


Fig.14: Esquema de uma extrusora.

Após a extrusão, as amostras foram granuladas e injetadas em uma injetora Minijet Haake II, em corpos de provas (CP) específicos, cujas dimensões seguem a norma ASTM D638, gerando um corpo de prova próprio para o ensaio de tração. As condições de injeção foram: 170 ° C no cilindro de injeção, 40°C no molde, 200 bar de pressão de injeção durante 15 segundos e 170 bar de pressão de recalque durante 10 segundos.

4.4. Testes de caracterização

4.4.1. Ensaio de tração

Em um ensaio de tração, a amostra é submetida à tração exercida pela máquina de ensaio até a ruptura. Através disto, é possível verificar o comportamento mecânico da amostra. Dados a serem obtidos envolvem a tensão de escoamento do material, módulo elástico, tensão de ruptura e alongamento na ruptura. Este último pode ser calculado a partir da seguinte equação:

$$\% \varepsilon = \frac{(L - L_0)}{L_0} 100 \quad \text{Eq. 10}$$

Onde:

- L é o comprimento final;
- L_0 é o comprimento inicial do corpo de prova.

Testes foram realizados de acordo com a norma ASTM D638, com pelo menos 5 amostras. As condições de teste foram: Célula de carga: 500 kgf; e velocidade de 10 mm/min.

4.4.2. Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Calorimetria Diferencial exploratória (*Differential scanning calorimetry, DSC*) é um método de análise térmica que se baseia no fato de que, quando uma substância sofre uma mudança física ou química, há uma variação correspondente na entalpia. Experimentalmente, esta variação pode ser medida através da variação da temperatura da amostra.

Nas análises realizadas por DSC, a amostra e uma referência são colocadas em compartimentos separados, tendo como fonte de aquecimento filamentos de platina. À medida que o aquecimento progressivo é realizado, a amostra e a referência são mantidas à mesma temperatura, através da variação de potência das fontes de aquecimento. Esta diferença de potência necessária para igualar as temperaturas é registrada em um gráfico de fluxo de calor (miliwatts) versus temperatura (°C) ou tempo (min).

Caracterização por DSC é amplamente utilizada em polímeros. Através dela, podemos obter a temperatura de transição vítrea, de cristalização e de fusão, além de valores como o calor específico da amostra e a porcentagem de cristalinidade desta. Ainda, através da análise do gráfico, é possível analisar a miscibilidade de blendas poliméricas. Foram realizadas varreduras a 10°C/min, de -30°C a 190°C.

A cristalinidade pode ser obtida a partir da seguinte equação:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f_{BLENDA}}{\Delta H_f_{100\%CRISTALINO}}, \quad \text{Eq. 11}$$

Onde:

- $\Delta H_{fBLENDA}$ é a entalpia de fusão da blenda;
- $\Delta H_{f100\%CRISTALINO}$ é a entalpia de fusão do homopolímero 100% cristalino. Este valor encontra-se tabelado.

4.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nesta análise, a superfície da amostra é varrida por um feixe de elétrons de alta energia, com diâmetro variável, usualmente de 0,4 a 5 nm . Quando estes atingem a amostra, perdem energia através de interações com a amostra, sendo repetidamente refletidos ou absorvidos pela amostra, em um volume em forma de gota denominado volume de interação. A imagem amplificada é obtida através da detecção de elétrons secundários (elétrons gerados pela interação entre os elétrons do feixe e os átomos da amostra), ou de elétrons retroespalhados. A análise por MEV de fraturas criogênicas permite observar a morfologia da blenda, sendo muito utilizada nos estudos de polímeros.

5. Resultados e Discussão

5.1. DSC

As amostras foram submetidas às análises por DSC, e os resultados obtidos para a 2ª varredura são apresentados na Tabela 06. Estes resultados foram obtidos de amostras após o processamento, cujas condições descritas no item 3.3 foram mantidas constantes, entretanto pequenas diferenças no seu processamento podem introduzir histórias térmicas distintas que podem influir na cristalização de polímeros semicristalinos.

Tabela 06: Resultados do DSC para as amostras em estudo. T_m é a temperatura de fusão, ΔH_f é a entalpia de fusão do PHB e do PEBD e %Xc é a cristalinidade de cada fase.

Amostra	T_m (°C)		ΔH_f (J/g)		%Xc	
	PEBD	PHB	PEBD	PHB	PEBD	PHB
1	117,36	176,2	-50,74	-5,75	17,32	3,94
2	116,78	175,92	-24,93	-6,85	8,51	4,69
3	116,99	176,72	-24,03	-5,73	8,20	3,92
4	117	178,69	-22,39	-9,85	7,64	6,75
5	115,99	178,03	-20,66	-17,83	7,05	12,21
6	116,44	176,46	-21,3	-8,36	7,27	5,73
PHB puro	-	170,85 ^[1]	-	146 ^[3]	-	-
PEBD puro	113,5 ^[1]	-	293 ^[2]	-	-	-

[1]: fonte: [38]; [2]: fonte: [72]; [3]: fonte: [73]. [2] e [3] são entalpias p/ 100% cristalinos.

Para podermos comparar a entalpia de fusão obtida em J/g nas amostras com diferentes concentrações do PHB, é necessário utilizar um valor de entalpia e cristalinidade que sejam independentes da concentração de PHB da amostra, isto é obter a entalpia de fusão por grama de PHB. Para tanto, dividiu-se o valor da entalpia obtida no ensaio pela porcentagem de PHB na composição das amostras. Os resultados corrigidos são apresentados na Tabela 07.

Tabela 07: Valores corrigidos de entalpia de fusão ($\Delta H_f'$) e da cristalinidade (%Xc') para a fase de PHB presentes nas amostras

Série	ΔH_f (J/g)	% de PHB	$\Delta H_f'$ (J/g)	%Xc'
1	-5,75	16,13	-35,65	24,40
2	-6,85	22,06	-31,05	21,27
3	-5,73	16,08	-35,63	24,40
4	-9,85	21,96	-44,85	30,72
5	-17,83	27,70	-64,37	44,09
6	-8,36	25,11	-33,29	22,80

$$\Delta H_f' = \Delta H_f / \% \text{ de PHB}$$

Como pode ser observado comparando-se os resultados das séries 1 e 2, o aumento no teor de PPG e PHB mantém as temperaturas de fusão praticamente intactas, mas interfere nas entalpias de fusão e na cristalinidade. Pode-se notar a redução na entalpia de fusão do PHB (e, portanto, em sua cristalinidade) nas séries 1 e 2 comparada com o PHB puro. O plastificante (PPG), de acordo com a literatura, tende a interagir mais com o PHB, interferindo na sua cristalização, ao aumentar a mobilidade e segregação de segmentos de cadeias. Embora a série 2 apresente um aumento da cristalinidade do PHB (como pode ser observado ao comparar os dados da Tabela 07), este fato é devido ao maior teor de PHB na amostra 2 e, conseqüente formação de fases maiores.

A introdução de sílica é feita nas séries 3 e 4, cujas composições relativas de polímeros e plastificantes correspondem àquelas das séries 1 e 2, respectivamente. Na série 3 há uma queda na cristalinidade da fase de PEBD e a cristalinidade do PHB em relação à série 1 permanece igual.

A série 4, entretanto, apresenta uma forte queda na entalpia de fusão do PEBD quando comparada com a amostra 2. No caso do PHB, na literatura foi relatada a ocorrência do efeito de amorfização devido à adsorção de cadeias à superfície do vidro (sílica) por interações dipolares, entretanto, neste trabalho não foi observado este efeito.

A série 5 (composição química similar à série 3, exceto pela maior quantidade de PHB) apresenta menor cristalinidade de PEBD, mas um aumento

da entalpia do PHB. A maior quantidade de PHB permite a formação de mais cristalitos de PHB na matriz, aumentando assim a cristalinidade.

A curva de DSC da série 1 pode ser vista na figura 15. Esta apresenta 2 picos, sendo eles de fusão, correspondentes aos homopolímeros de PEBD (117,36°C) e PHB (176,2°C). A T_g da série não pôde ser observada neste experimento. Medidas de DSC com maior amplitude térmica devem ser realizadas para obter estes valores. As curvas de DSC da série 2 (Fig. 16), da série 3 (Fig. 17) e da série 4 (Fig. 18) são similares à série 1.

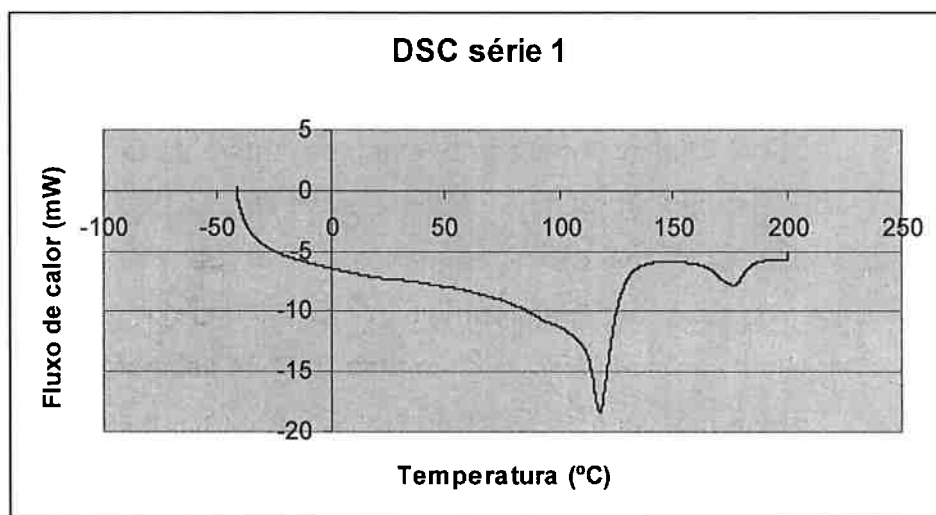


Fig. 15: Análise por DSC para amostra da série 1.

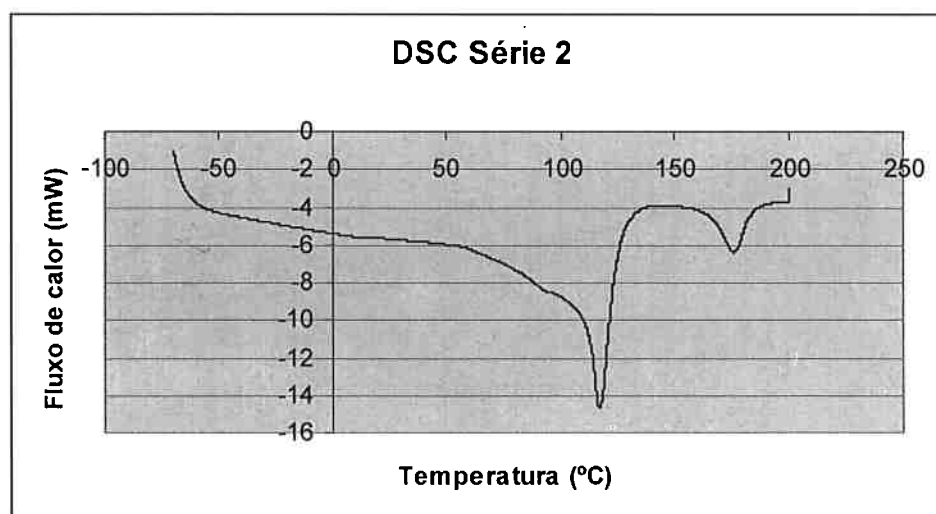


Fig. 16: Análise por DSC para amostra da série 2.

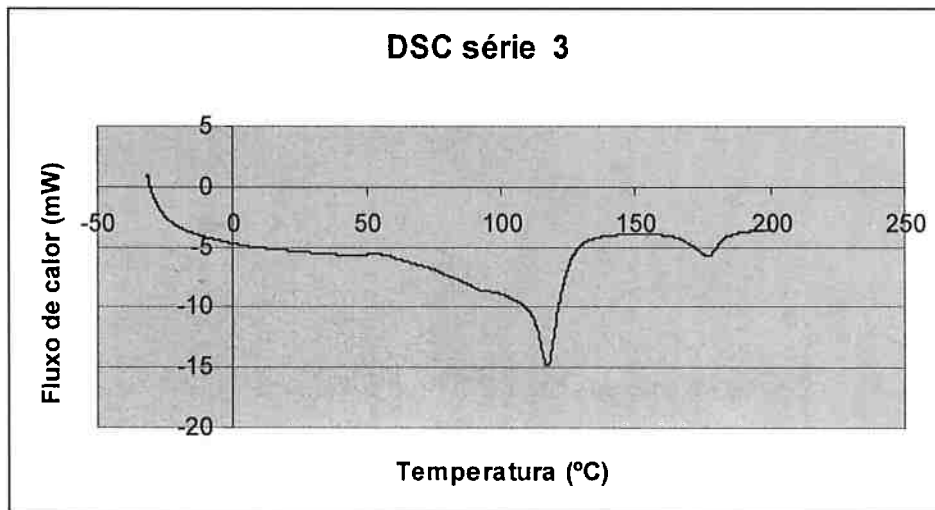


Fig.17: Análise por DSC de amostra da série 3.

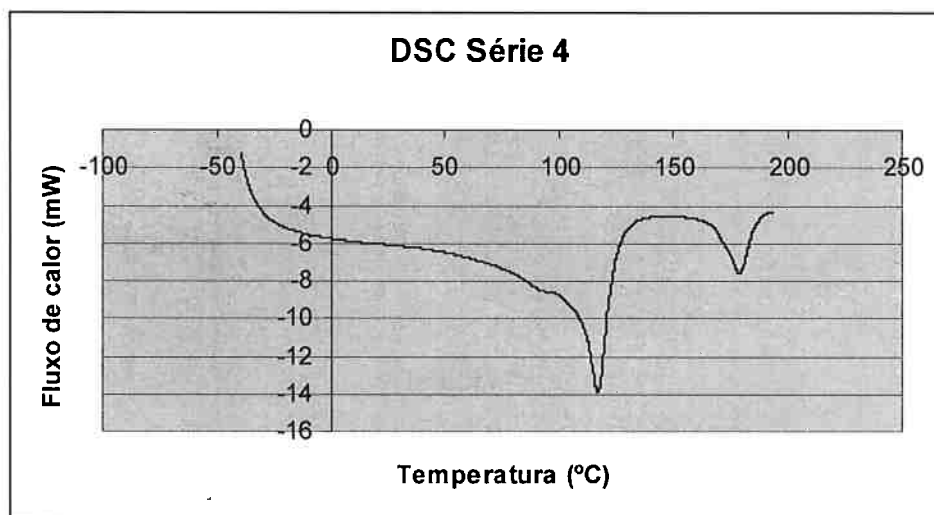


Fig.18: Análise por DSC de amostra da série 4

A

A amostra da série 5 e 6 apresentam varreduras de DSC similares às séries anteriores como pode ser visto na Figura 21. Contudo, elas apresentam um fato

importante: a presença de pequenos picos anteriores aos vales de fusão do polietileno. Uma explicação para este pico seria a ocorrência de cristalinização secundária do PHB, gerando um pico exotérmico.

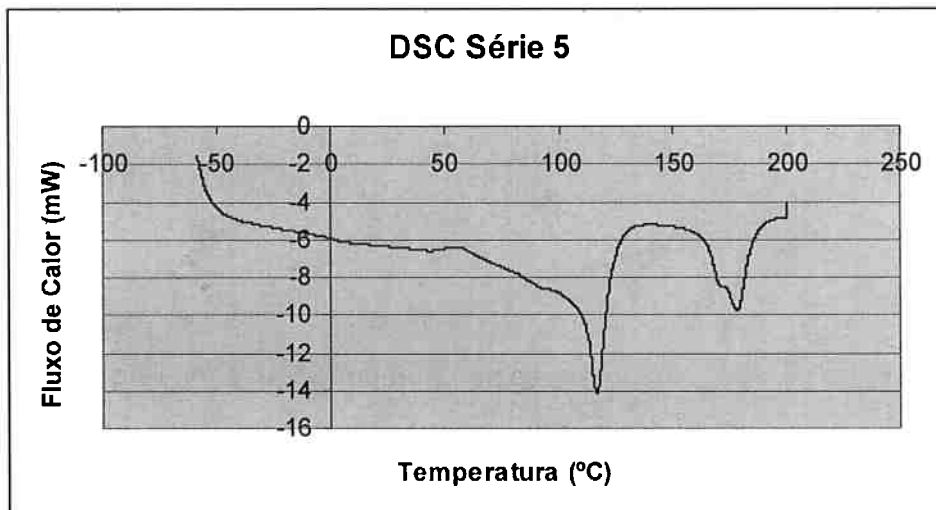


Fig. 19: DSC de amostra da série 5

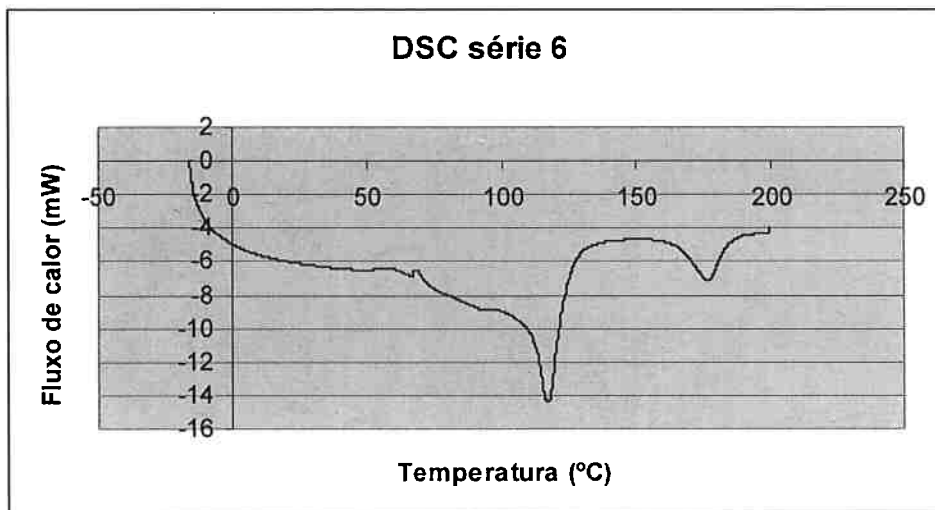


Fig. 20: DSC de amostra da série 6

5.2. Ensaio de tração

Foram realizados ensaios de tração para amostras das seis séries. Os resultados podem ser observados na Tabela 07, que contém os valores de PEBD e PHB puros. Foram verificadas a tensão máxima de tração σ_{MAX} , tensão na ruptura σ_R , alongamento na ruptura, % ϵ e o desvio médio dos valores δ_{MEDIO} . Para este trabalho, um extensômetro foi utilizado durante as medidas. Com isso, a Equação 10 para o cálculo do alongamento muda para:

$$\% \epsilon = \frac{L}{L_{EXT}}, \quad \text{eq.12}$$

onde L_{EXT} é a medida entre as pontas das lâminas do extensômetro. A distância inicial do extensômetro era de 12,23 mm

Tabela 07: Propriedades dos homopolímeros e das blendas. σ_{MAX} é a tensão máxima, σ_R é a tensão de ruptura e % ϵ é o alongamento da amostra. δ_{MEDIO} são os respectivos desvios médios da série de amostras. Dados para o PHB puro e PEBD foram obtidos de: [38] e para o EVA, a partir de [72]

Série	σ_{MAX} (MPa)	δ_{MEDIO}	σ_R (Mpa)	δ_{MEDIO}	% ϵ (%)	δ_{MEDIO}
1	7,5	0,4	6,52	0,85	82,79	19,73
2	5,87	0,26	3,79	0,48	37,28	13,67
3	8,67	0,17	6,61	0,61	78,29	10,56
4	6,7	0,49	5,6	0,6	44,79	10,49
5	8,19	0,73	6,14	1,24	30,09	3,73
6	7,1	0,25	5,45	0,46	34,93	3,47
PHB	40	-	31	-	7	-
PEBD	10,31	0,24	9,17	0,3	91,18	3,06
EVA	-	-	19	-	700	-

É possível observar que a blendagem do PHB diminui a tensão máxima e a de fratura, e aumenta em muito o alongamento da amostra, indicando que o polietileno diminuiu a fragilidade do PHB. Quanto à matriz, a adição de PHB leva à uma queda no alongamento e nas tensões de ruptura e máxima. Esperava-se que a adição de uma fase frágil (PHB) levasse a um aumento nas tensões.

A adição de sílica gerou um leve aumento nas propriedades mecânicas dos compósitos. Esperava-se que a adição de baixos volumes de nanosílica levaria a maiores melhoras nas propriedades mecânicas. Tratamento superficial da carga

de reforço e mistura com maiores taxas de cisalhamento podem ser usadas para melhorar a dispersão da sílica, evitar a aglomeração dos grãos e fortalecer a adesão entre a matriz e a fase de reforço. Ainda assim, considerando que a adição de sílica correspondeu a 0,28 até um máximo 0,44 %, a tensão de escoamento observada nas séries 3 e 4 em relação às 1 e 2, respectivamente, correspondeu a um aumento de 10-20%, proporcionalmente significativo.

Através das Figuras 23 e 24, é possível analisar a influência da composição sobre a tensão máxima e na ruptura das amostras. A adição de PHB e plastificante provoca uma redução nas tensões, provavelmente devido ao efeito mencionado anteriormente. A adição de sílica eleva a tensão máxima, indicando que houve um aumento na rigidez do compósito. Maiores teores de PHB pouco afetam as tensões de ruptura e máxima, nesta faixa de concentração. A série 6 apresenta problemas com aglomerados de grãos de sílica, como pode ser visto na Fig. 32, prejudicando as propriedades mecânicas do material.

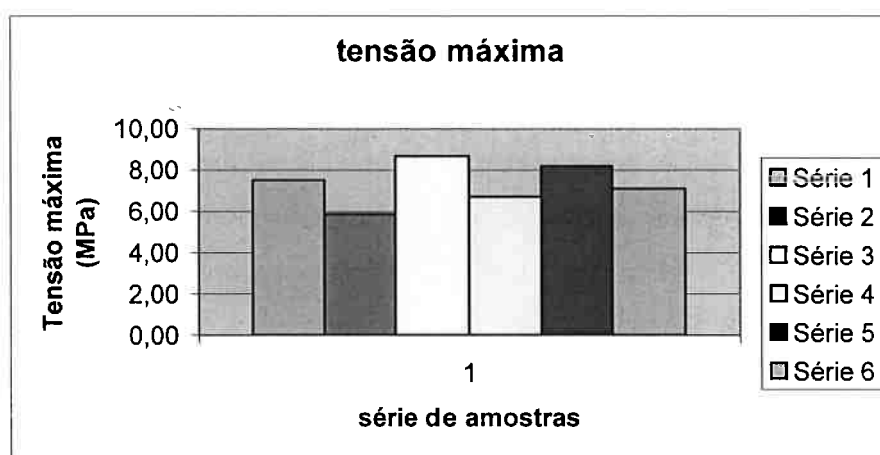


Fig. 21: Comparação entre a tensão máxima de cada série de amostras.

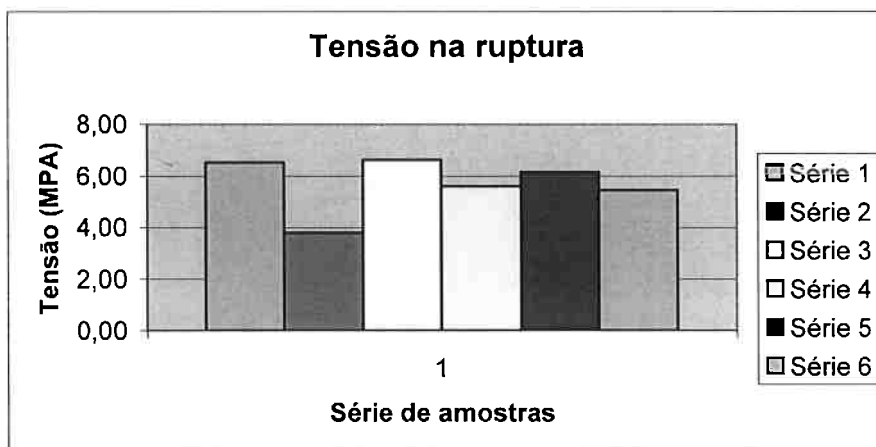


Fig. 22: Comparação entre a tensão na ruptura de cada série de amostras.

A Figura 25, onde estão plotados os valores da média de alongamento na ruptura de cada série, permite observar que a adição de sílica pouco afeta o alongamento. Quantidades crescentes de PHB levam a um menor valor de alongamento, alcançando um mínimo na série 5. A menor quantidade da matriz dúctil de polietileno e a maior quantidade da fase frágil de PHB afetam o compósito, fazendo com que este rompa-se a menores alongamentos.

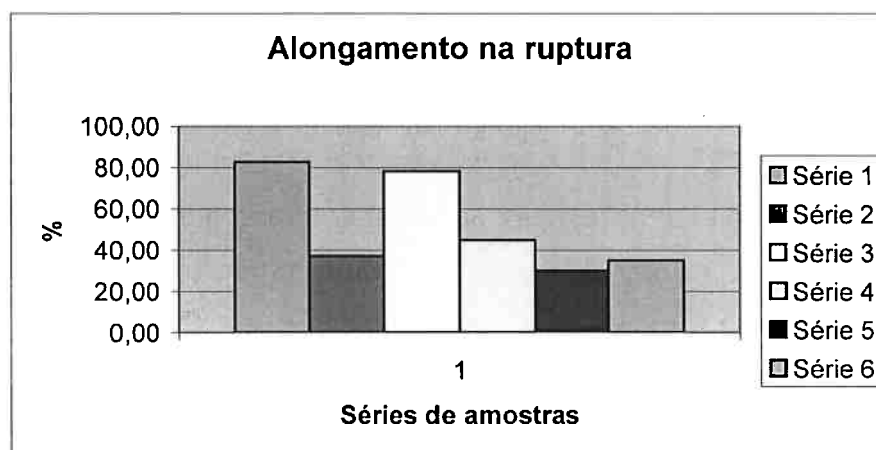


Fig. 23: Comparação entre os valores de alongamento na ruptura de diferentes séries de amostras.

5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram realizadas microscopias das seis amostras, a 2.500 e a 20.000 vezes de aumento. Sabe-se que PEBD e PHB são imiscíveis [38]. Também foi realizada a microscopia da sílica, que pode ser vista na Figura 24. É possível notar uma grande distribuição de tamanho de partículas (de 5 a 60 μm) e forte aglomeração das partículas de sílica. Durante o processamento, os aglomerados devem ser quebrados para poderem permitir dispersão uniforme das partículas pelo compósito. Outro ponto importante é o formato dos grãos (aproximadamente esférico) e que as dimensões dos menores grãos são nanométricas, levando à formação de nanocompósitos.

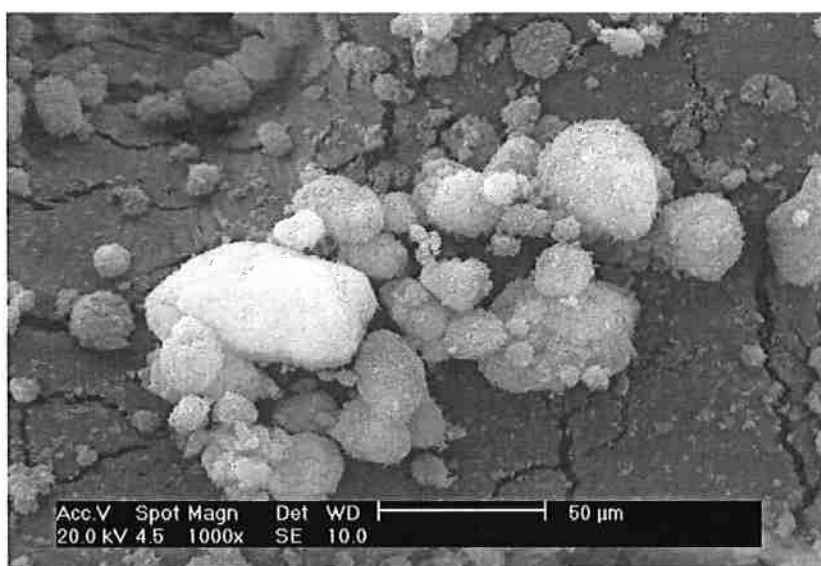


Fig. 24: MEV de amostra de grãos de sílica.

A microscopia de amostras da série 1 pode ser observada na Figura 25. Na primeira figura, é possível observar que a amostra está bem homogênea, com fases de tamanho nanométrico, o que pode ser confirmado em um aumento de 20000X (Fig. 25). Isto demonstra que a mistura foi bem compatibilizada pela presença do EVA, copolímero em bloco composto por etileno e acetato de vinila (miscível com PHB).

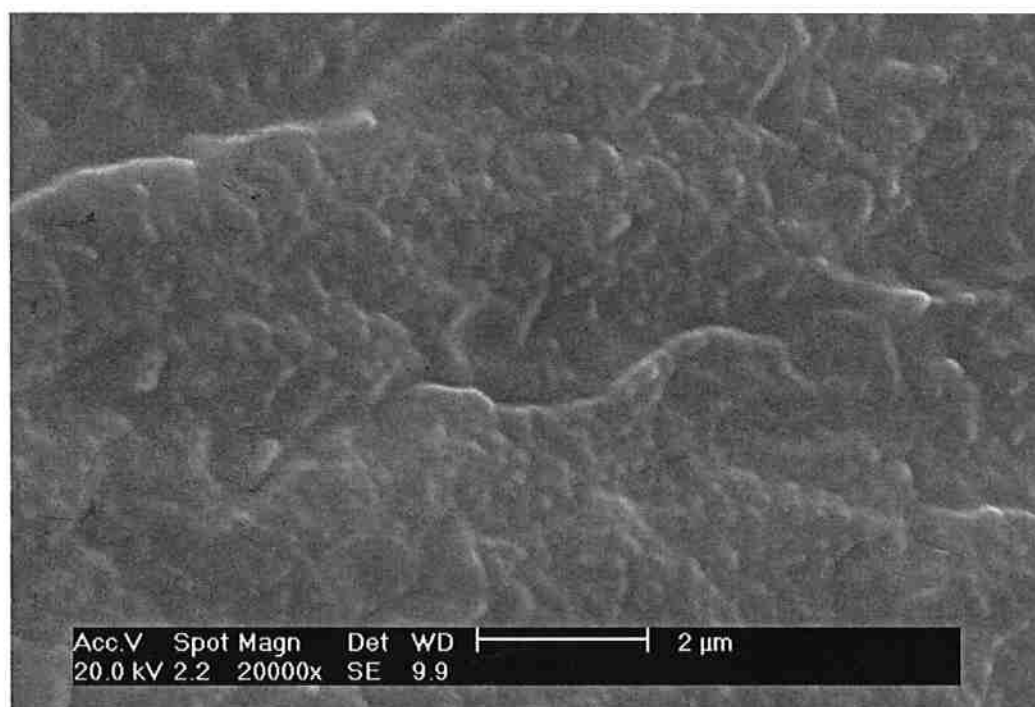
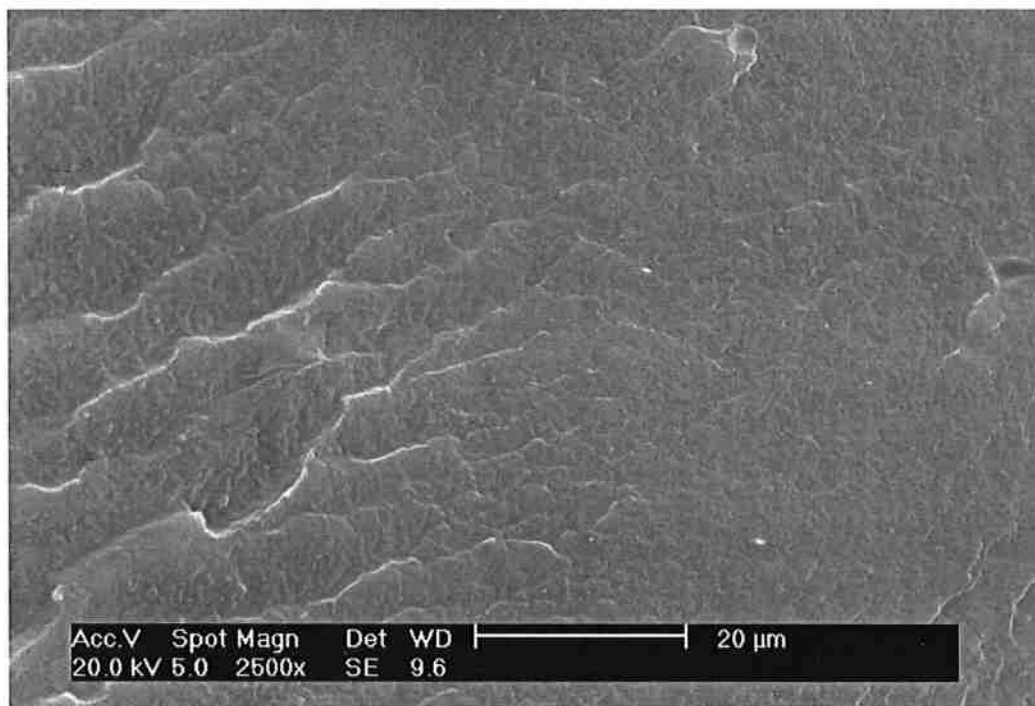


Fig. 25: MEV de amostra da série 1.

A amostra da série 2 também apresentou resultado similar. Contudo, é possível observar na Figura 26, no menor aumento, pequenos buracos, possivelmente provenientes de fases de PHB (que se descolaram durante a fratura). Isto indicaria que a quantidade de EVA presente não foi suficiente para miscibilizar a blenda em toda a extensão da amostra, ou que não houve mistura suficiente para manter a quantidade de EVA constante.

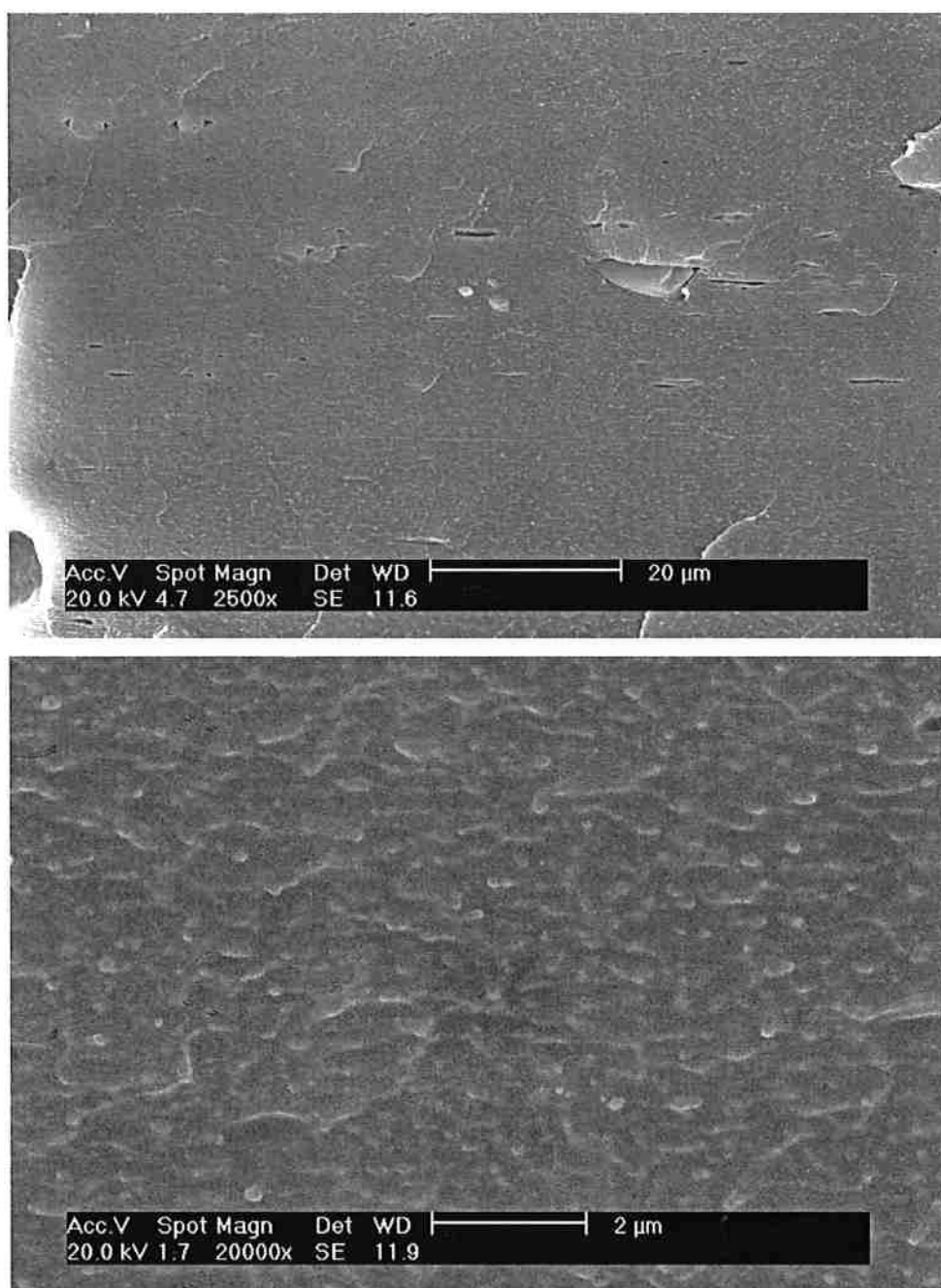


Fig. 26: MEV de amostra da série 2.

Na série 3, houve a adição de sílica à blenda, transformando esta em um compósito. É possível observar na Fig. 27 um grão de sílica de maior tamanho. A composição química do grão foi verificada através do uso de EDS (espectroscopia de energia dispersiva por Raios-X), comprovando que era um grão de sílica. Contudo, é muito difícil observar outros grãos na superfície da amostra,

demonstrando que a maioria dos grãos se descolou durante a fratura, o que mostra a fraca adesão dos grãos de sílica à matriz. Também há prováveis vazios de PHB presentes na amostra.

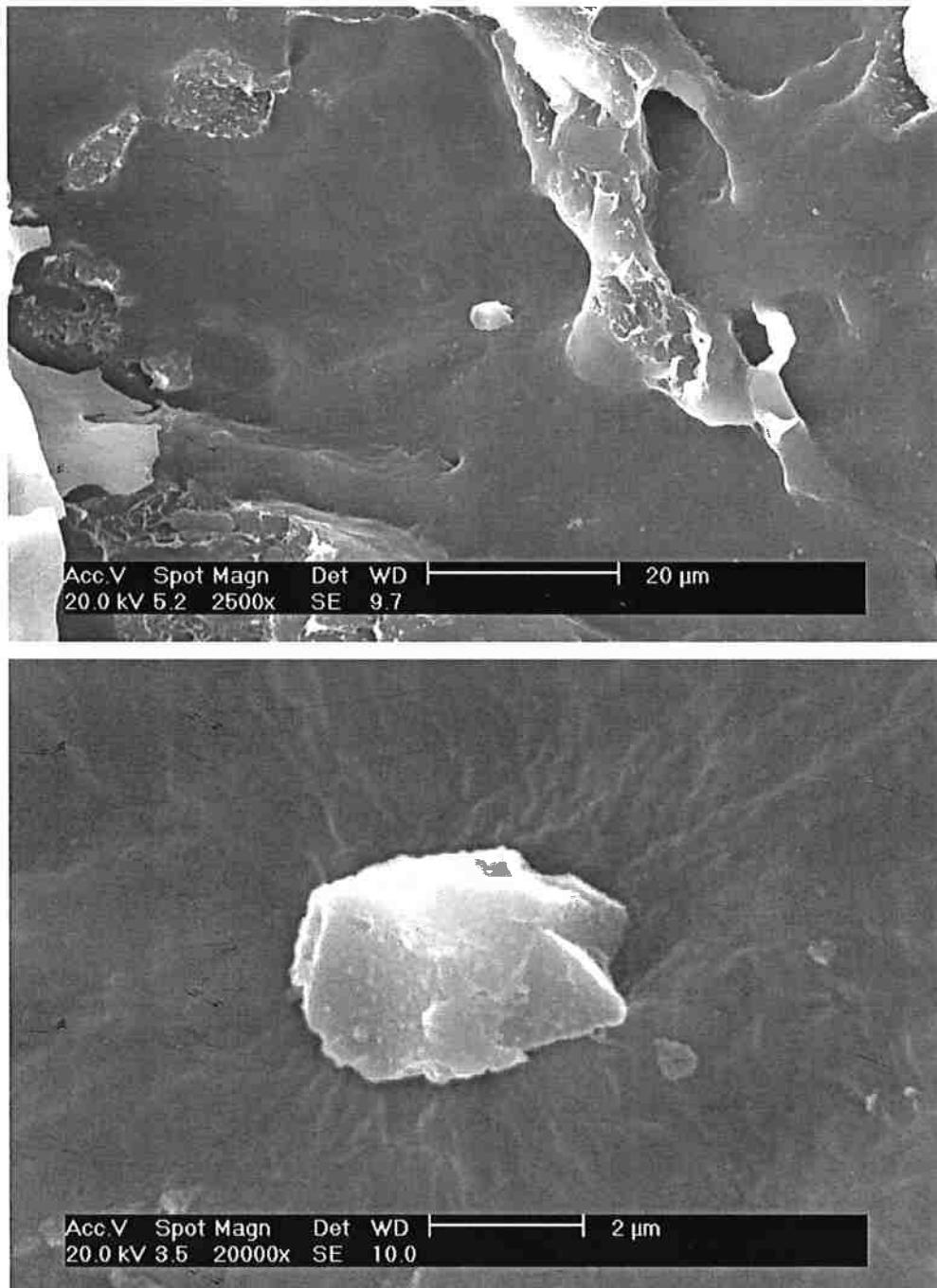


Fig. 27: MEV de amostra da série 3, a 2500X e 20000X de aumento.

Na série 4, a superfície da fratura está bem homogênea, mas apresentando também alguns pequenos vazios, decorrentes de grãos de sílica descolados durante a ruptura da amostra. Na Figura 28, a 20000X de aumento, é possível observar grãos de nanosílica ligado à matriz.

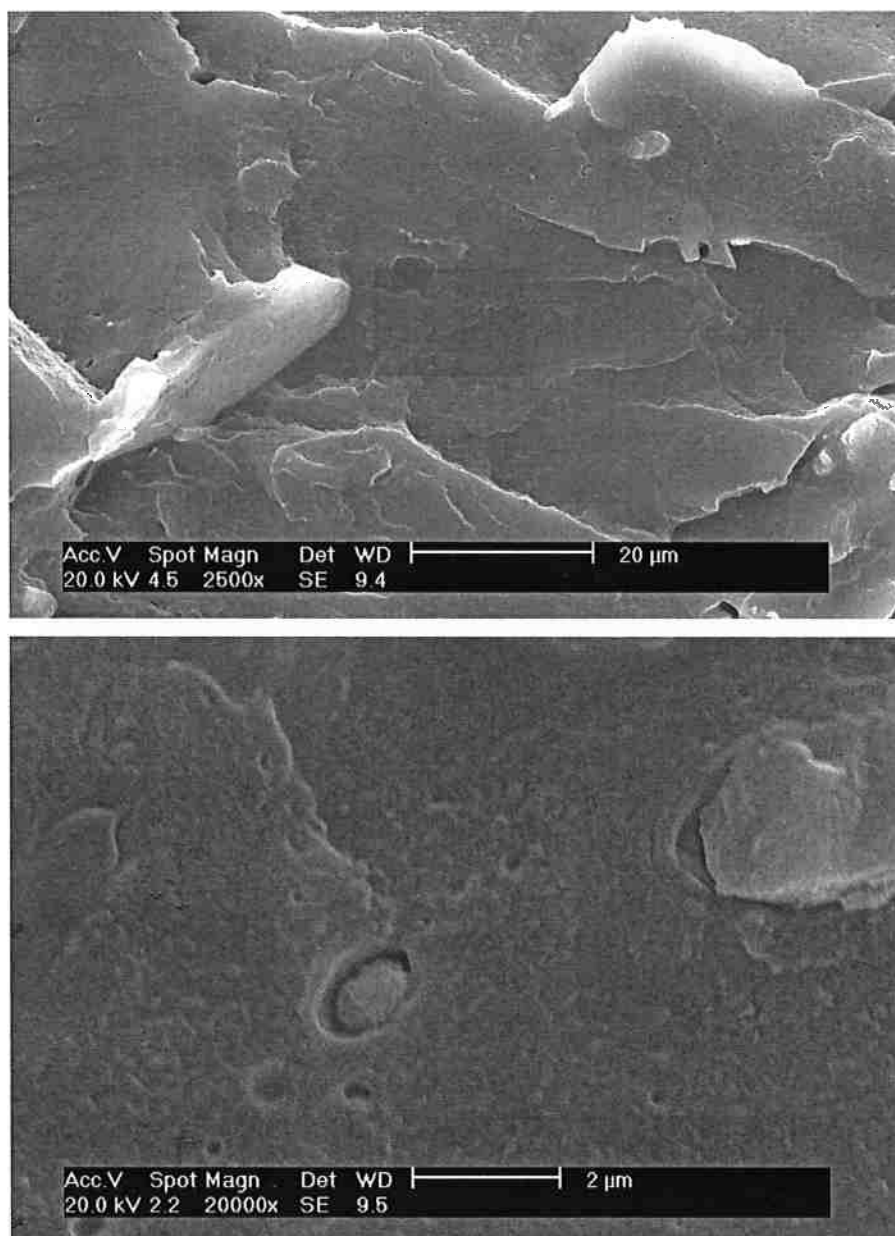


Fig. 28: MEV da amostra da série 4.

Na série 5, assim como na série 2 e 3, é possível observar vazios com formato de agulha, onde havia grãos de PHB. Contudo, também há vazios com formato circular, indicando que grãos de sílica estavam presentes, mas soltaram-se durante a fratura (fig. 29).

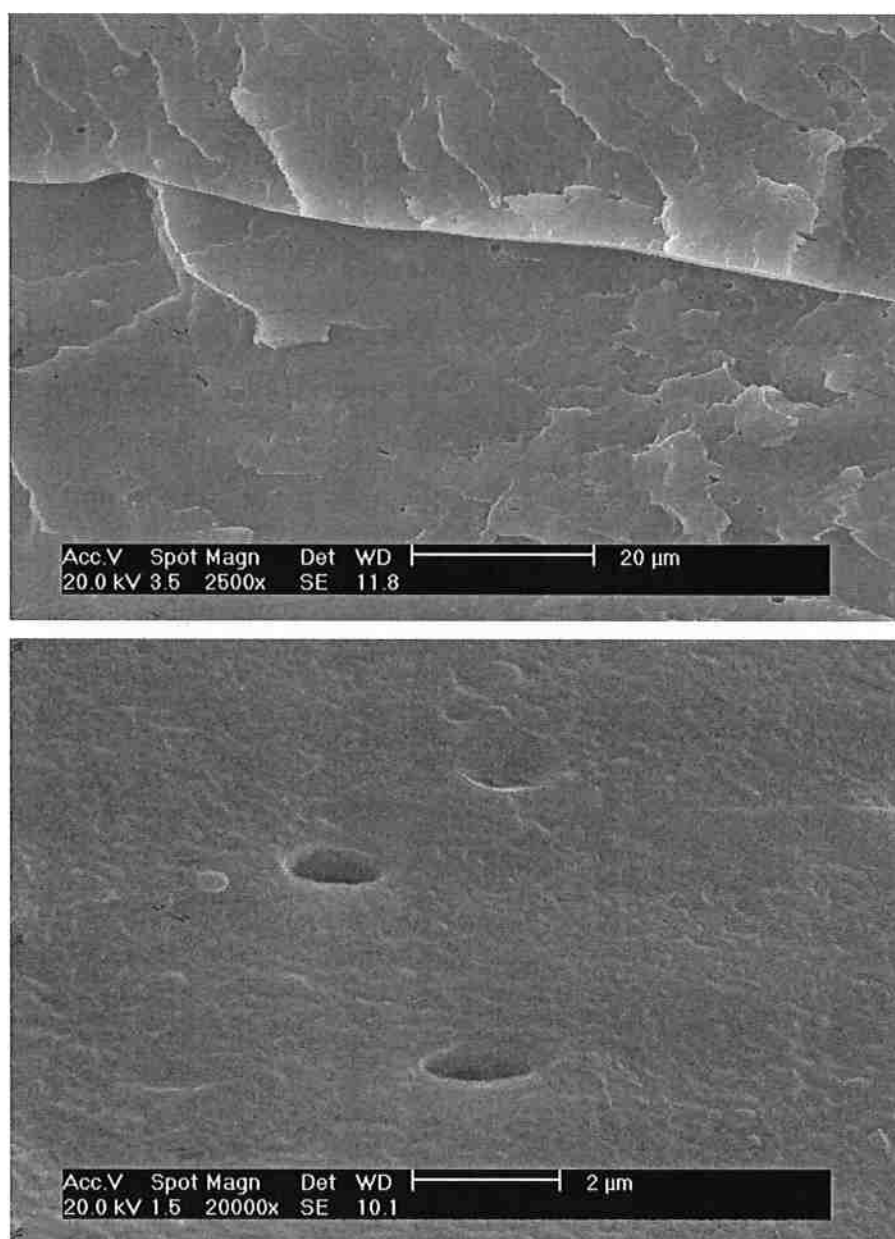


Fig.29: MEV de amostra da série 5.

Por fim, na amostra 6 observa-se grande concentração de aglomerados de sílica, como pode ser visto na Figura 30, a aumento de 2500 vezes. Isto indica que os aglomerados de grãos de sílica, como os da figura 26 não se romperam durante o processamento. Maiores tensões de cisalhamento ou tratamento químicos superficiais podem melhorar a dispersão da nanosílica.

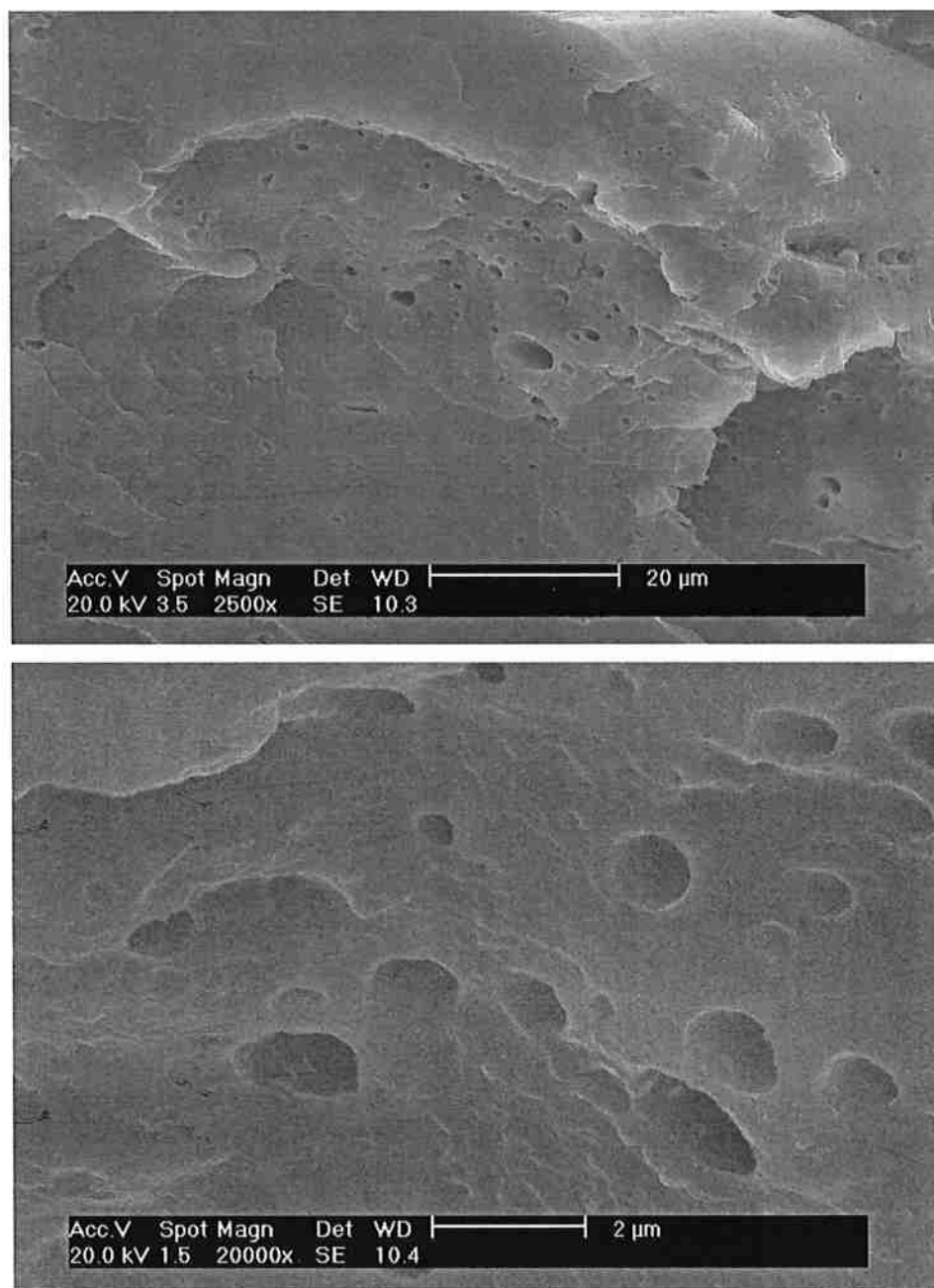


Fig. 30: MEV de amostra da série 6.

6. Conclusões

- 6.1. O PHB possui potencial para a substituição de polímeros convencionais à base de petróleo por polímeros biodegradáveis, produzidos a partir de fontes naturais. Potenciais usos para os nanocompósitos incluem embalagens, filmes, garrafas de refrigerante e implantes médicos.
- 6.2. A blendagem e a produção de compósitos de PHB levam a melhoras nas propriedades mecânicas, viabilizando o uso do PHB em embalagens e outros usos.
- 6.3. Em blendas e compósitos contendo PHB, cristalização secundária pode ocorrer em temperaturas acima da T_g .
- 6.4. Sílica coloidal em blendas de PHB e PEBD atua como agente nucleante, alterando a cinética de cristalização e gerando um aumento na cristalinidade das fases.
- 6.5. Pequenas adições ($< 0,5\%$) de sílica coloidal levam a aumentos de 10 a 20% na tensão de escoamento.
- 6.6. Em blendas e compósitos contendo PHB, cristalização secundária pode ocorrer em temperaturas acima da T_g .
- 6.7. Blendas de PHB com PEBD geram um produto menos frágil que o homopolímero de PHB. Aumentos de pelo menos 400% no alongamento à ruptura foram obtidos (em comparação com o PHB puro). As blendas e compósitos possuem propriedades mecânicas inferiores ao PEBD, entretanto deve-se levar em conta também as propriedades inferiores do EVA.
- 6.8. Micrografias por MEV permitiram observar que as blendas e compósitos estão compatibilizadas, com tamanho de fase pequeno. Contudo algumas fases de PHB maiores podem ser vistas em algumas amostras, indicando heterogeneidade da amostra.
- 6.9. A análise por MEV indicou também que as partículas de sílica coloidal estão aglomeradas, necessitando de maiores tensões de cisalhamento durante o processamento ou de modificações químicas na superfície da carga de reforço.

Bibliografia

- 1) HEMAIS, C.M. Polímeros e a Indústria Automobilística. **Polímeros**, v13, nº 2, São Carlos Apr./June 2003.
- 2) Site:http://www.cempre.org.br/fichas_tecnicas.php?lnk=ft_plastico_rigido.php. Visitado em: 12/10/07
- 3) Site:http://www.cempre.org.br/cempre_informa.php?lnk=ci_2007-0102_cenarios.php. Visitado em: 12/10/07
- 4) Falcone, D.M.B; Agnelli, J.A.M.; Faria, L.I.L. Panorama Setorial e Perspectivas na Área de Polímeros Biodegradáveis. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 17, nº 1, p. 5-9, 2007.
- 5) Site:http://www.al.rs.gov.br/proposicoes/2004/pl/pl_n119-04.htm. Visitado em: 12/10/07
- 6) Site:ftp://ftp.saude.sp.gov.br/ftpssp/bibliote/informe_eletronico/2007/iels.mar.07/iels49/E_PL-69_2007.pdf. Visitado em: 12/10/07
- 7) Site:<http://en.wikipedia.org/wiki/Polyhydroxybutyrate>. Visitado em: 12/10/07
- 8) Franchetti, S.M.M; Marconato, J.C. Polímeros Biodegradáveis - Uma Solução Parcial para Diminuir a Quantidade dos Resíduos Plásticos. **Química Nova**, vol. 29, nº 4, p. 811-816, 2006.
- 9) Site:<http://www.cefetrn.br/dpeq/holos/anterior/200412/pdfs/pp76-81.pdf>. Visitado em: 15/10/07
- 10) Cabral, J.C. **Processamento de Poli(3-hidroxibutirato) através de moagem de alta energia**. Dissertação (mestrado). USP – São Paulo, SP. 2005.
- 11) Site:<http://members.rediff.com/jogsn/bp7.htm>. Visitado em: 15/10/07
- 12) Häberlein, H; Seliger, H; Kohler, R; Sulzberger, P. Cost-Effective Synthesis of Environmentally Benign Materials on the Basis of Poly-3-Hydroxybutyrate. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 15, nº 2, p. 122-126, 2005.
- 13) Luo, R; Xu, K.; Chen, G.Q. Study of Miscibility, Crystallization, Mechanical

Properties, and Thermal Stability of Blends of Poly(3-hydroxybutyrate) and Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 105, p. 3402–3408, 2007.

14) Site: <http://www.socialfunds.com/news/release.cgi?sfArticleId=8972>. Visitado em: 15/10/07

15) Site: <http://www.iupac.org/reports/1996/6812jenkins/substances.html>.

Visitado em: 20/10/07

16) Folkes, M.J; Hope, P.S. **Polymer blends and Alloys**. Blackie Academic & Professional, 1ª ed., 1993, 262 p.

17) 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.

18) Site: http://en.wikipedia.org/wiki/Flory-Huggins_solution_theory.

Visitado em: 22/10/07

19) Bonner, J.G; Hope, P.S. Compatibilisation and reactive blending . In: Folkes, M.J; Hope, P.S. **Polymer blends and Alloys**. Blackie Academic & Professional, 1ª ed., 1993, cap. 3, p. 46-63.

20) Cabral, J.G. **Processamento de Poli(3-hidroxibutirato) através de Moagem de Alta Energia**. Dissertação (mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo - SP, 2005.

21) Noolandi, J; Hong, K.M.; Effect of Block Copolymers at a Demixed Homopolymer Interface. **Macromolecules**, vol. 17, p. 1531-1537, 1984.

22) 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.

23) Utracki, L.A. **Commercial polymer Blends**. London; New York : Chapman & Hall, 1998, 658 p.

24) Lubin, G. **Handbook of Composites**. New York : Van Nostrand Reinhold, 1982, 786 p.

- 25) Hull, D. **An Introduction to Composite Materials**. Cambridge; New York : Cambridge University Press, 1981. 246 p.
- 26) Site:www.efunda.com/.../solid_mechanics/composites/. Visitado em: 22/10/07
- 27) Tavman, I. H. Thermal Conductivity of Particle Reinforced Polymer Composites.
Site:<http://www.drexel.edu/coe/research/conferences/NATOASI2003/manuscripts/4.5.3%20tavman.pdf>. Visitado em: 21/01/08
- 28) Site:<http://www.nano.gov/html/facts/faqs.html>. Visitado em: 18/11/07
- 29) Cannillo, V; Bondioli, F; Lusvarghi, L; Montorsi, M; Avella, M; Errico, M.E; Malinconico, M. Modeling of ceramic particles filled polymer–matrix nanocomposites. **Composites Science and Technology**, vol. 66, p. 1030–1037, 2006.
- 30) Donnet, J.B. Nano and microcomposites of polymers elastomers and their reinforcement. **Composites Science and Technology**, vol. 63, p.1085–1088, 2003.
- 31) Wang, B; Sain, M. The effect of chemically coated nanofiber reinforcement on biopolymer based nanocomposites. **Bioresources**, vol. 2, nº 3, p. 371-388, 2007.
- 32) Lee, H; Mall, S; He, P; Shi, D; Narasimhadevara, S; Yeo-Hung, Y; Shanov, V; Schulz, M. J. Characterization of carbon nanotube/nanofiber-reinforced polymer composites using an instrumented indentation technique. **Composites: Part B**, vol. 38, p. 58–65, 2007.
- 33) Hussain, F; Hojjati, M; Okamoto, M; Gorga, R. E. Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: an Overview. **Journal of Composite Materials**, vol. 40, nº 17, p. 1511-1565, 2006.
- 34) Site:http://www.metalmat.ufrj.br/escolanano/Nanocompositos_polimericos_p_reparacao_propriedades_PT1_MarialnesTavares.pdf Visitado em: 18/11/07
- 35) Site:http://www.braskem.com.br/site/portal_braskem/pt/sala_de_imprensa/sala_de_imprensa_detalhes_3968.aspx. Visitado em: 18/11/07

- 36) Matthews, F. L; Rawlings, R. D. **Composite materials: engineering and science**. Boca Raton; Cambridge, England : CRC Press: Woodhead Pub., c1999, 470 p.
- 37) Karger-Kocsis, J. **Polypropylene: structure, blends and composites**. Vol. 3 – Composites. London; New York: Chapman & Hall, 1995.
- 38) Esteves, A. C. C; Barros-Timmons, A; Trindade, T. Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos. **Química Nova**, vol. 27, nº 5, p. 789-806, 2004.
- 39) Silva, C. E. R. **Estudo de Blendas Potencialmente Biodegradáveis de Poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)**. Dissertação (Mestrado). Unicamp – Campinas, SP. 2005.
- 40) Souza, M.R. **Blenda de Poli(tereftalato de etileno) com polietileno de baixa densidade**. Dissertação (Mestrado). USP – São Paulo, SP. 2007.
- 41) Coutinho, F. M. B; Mello, I. L; Maria, L. C. M. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, nº 1, p. 1-13, 2003.
- 42) Guitián, R. Os polietilenos. **Plástico Moderno**, nº 257, agosto, p.45-48, 1995.
- 43) Site:<http://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene>. Visitado em: 10/10/07
- 44) Site:<http://www.global21.com.br/informessetoriais/setor.asp?cod=14>. Visitado em: 10/10/07
- 45) Rouf, M. A; Stokes, J. L. Isolation and Identification of the sudanophilic granules of *Sphaerotilus natans*. **Journal of Bacteriology**, vol. 83, p. 343-347, 1962.
- 46) Neto, A. P. V; Espósito, Elisa. Estudo da Biodegradação de Polímeros Naturais. In: **1º Simpósio Internacional Ciência e Tecnologia na América Latina: A Universidade como Promotora do Desenvolvimento Sustentável**, 2004.
- 47) Hocking P. J; Marchessault R. H. In: Griffin, G. J. L. **Chemistry and technology of Biodegradable Polymers**. Blackie Academic. New York, cap. 3, 1994.

- 48) Nawrath, C., Poirier, Y., Somerville. Targeting of the polyhydroxybutyrate biosynthetic pathway to the plastids of *Arabidopsis thaliana* results in high-levels of polymer accumulation. **National Academy of Science**, vol. 91, 12760-12764, 1994.
- 49) Lee, S. Y. Bacterial Polyhydroxyalkanoates. **Biotechnology and Bioengineering**, vol. 49, p. 1-14, 1996.
- 50) Hahn, S. K; Chang, Y. K; Kim, B. S; Lee, K. M; Chang, H. N. The recovery of poly(3-hydroxybutyrate) by using dispersions of sodium hypochlorite solution and chloroform. **Biotechnology Techniques**, vol. 7, nº 3, p. 209-212, 1993.
- 51) Almeida, C. M. S; **Análise por XPS e AFM da Superfície de Blendas de PVC/ PHB**. Dissertação (mestrado). PUC – Rio de Janeiro, RJ. 2005.
- 52) Barham, P. J; Keller, A; The Relationship between Microstructure and Mode of Fracture in Polyhydroxybutyrate. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, vol. 24, nº 1, p. 69-77, 2003.
- 53) Hobbs, J. K; Barham, P. J. The Fracture of Poly(hydroxybutyrate) Part II: Fracture Mechanics Study after Annealing. **Journal of Materials Science**, vol. 33, nº 10, p. 2515-2518, 1998.
- 54) Spyros, A; Kimmich, R; Briese, B.H; Jendrossek, D. H-1-NMR Imaging Study of Enzymatic Degradation in Poly-3-Hydroxybutyrate and Poly-3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate: Evidence for Preferential Degradation of the Amorphous Phase by PHB depolymerase from *Pseudomonas lemoignei*. **Macromolecules**, vol. 30, p. 8218–8225, 1997.
- 55) Bucci, D. Z; Tavares, L. B. B; Sell, I. Biodegradation and physical evaluation of PHB packaging. **Polymer testing**, vol. 26, p. 908-915, 2007.
- 56) Lee, K.-M; Gimore, D. F; Huss, M. J. Fungal Degradation of the Bioplastic PHB (Poly-3-hydroxybutyric acid). **Journal of Polymers and the Environment**, vol. 13, nº 3, p. 213-219, 2005.
- 57) Site: <http://www.icma.com/info/polymers.htm> Visitado em: 18/11/07

- 58) Nonato, R. V; Mantelatto, P. E; Rossel, C. E. V. Integrated Production of Biodegradable Plastic, Sugar and Ethanol. **Applied Microbiology Technology**, vol. 57, p. 1-5, 2001.
- 59) Lee, S. Y; Choi, J. Effect of fermentation performance on the economics of poly(3-hydroxybutyrate) production by *Alcaligenes latus* . **Polymer Degradation and Stability**, vol. 59, nº 1-3, p.387-393, 1998.
- 60) Listewnik, H.-F; Wendlant, K.-D; Jechorek, M; Mirschel, G. Process Design for the Microbial Synthesis of Poly- β -hydroxybutyrate (PHB) from Natural Gas. **Engineering in Life Sciences**, vol. 7, nº 3, 278-282, 2007.
- 61) Mudliar, S. N; Vaidya, A. N; Kumar, M. S; Dahikar, S; Chakrabarti, T. Techno-Economic Evaluation of PHB Production from Activated Sludge. **Clean Technologies and Environmental Policy**. 2007.
- 62) Nascimento, J. F. **Estudo da Processabilidade e da Caracterização do Poli(ácido 3-hidroxibutírico) – PHB Obtido a partir de Cana de Açúcar**. Dissertação (Mestrado). Unicamp – Campinas, SP. 2001.
- 63) Rosa, D. S; Chui, Q. S. H; Filho, R. P; Agnelli, J. A. M. Avaliação da Biodegradação de Poli- β -(Hidroxibutirato), Poli- β -(Hidroxibutirato-co-Valerato) e Poli- ϵ -(caprolactona) em Solo Compostado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 12, nº 4, p. 311-317, 2002.
- 64) Bonifácio, R. N. Estudo sobre a Influência da Incorporação de Aditivos nas Propriedades Termomecânicas do Poli(β -hidroxibutirato). Site: <http://www.artigoscientifico.com.br>.
- 65) Galego, N; Rozsa, C; Sánchez, R; Fung, J; Vázquez, A; Tomás, J. S. Characterization and application of poly(β -hydroxyalkanoates) family as composite materials. **Polymer Testing**, vol. 19, p. 485-492, 2000.
- 66) Site: <http://en.wikipedia.org/wiki/Hydroxylapatite>
- 67) Site: [http://es.epa.gov/ncer/publications/meetings/8-18-04/ppt/drzal_epa-star_08-17-04_\(final\).ppt](http://es.epa.gov/ncer/publications/meetings/8-18-04/ppt/drzal_epa-star_08-17-04_(final).ppt) Visitado em: 12/11/07
- 68) Türesin, F; Gümüşyazıcı, Z; Kök, F. T; Gürsel, I; Alladdinoglu, N. G; Hasirci, V. Biosynthesis of Polyhydroxybutyrate and its Copolymers and Their Use in

- Controlled Drug Release. **Turkish Journal of Medical Sciences**, vol. 30, p. 535-541, 2000.
- 69) Sombatmankhong, K; Sanchavanakit, N; Pavasant, P; Supaphol, P. Bone scaffolds from electrospun fiber mats of poly(3-hydroxybutyrate), poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and their blend. **Polymer**, vol. 48, p. 1419-1427, 2007.
- 70) Freier, T; Kunze, C; Nischan, C; Kramer, S; Sternberg, K; Saß, M; Hopt, U.T; Schmitz K.-P. In vitro and in vivo degradation studies for development of a biodegradable patch based on poly(3-hydroxybutyrate). **Biomaterials**, vol. 23, p. 2649-2657, 2002.
- 71) Site: <http://www.inovacao.unicamp.br/pipe/report/061030-phb.shtml>. Visitado em: 21/09/07
- 72) Site: http://www.ptriunfo.com.br/docs/TN%202022_94_1.pdf. Visitado em: 04/03/08.
- 73) Site: <http://www.mrl.ucsb.edu/mrl/centralfacilities/polymer/DSC.html>. Visitado em: 17/01/08
- 74) Rodrigues, J. A. F. R; Parra, D. F; Lugão, A. B. Crystallization on Films of PHB/PEG Blends: Evaluation by DSC. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, vol. 79, p. 379-381, 2005.