

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

LETICIA GOVONI BRONDI

Blendas ternárias obtidas por fusão – quitosana, poli(hidroxibutirato) e poli(álcool
vinílico)

São Carlos

2017

LETICIA GOVONI BRONDI

Desenvolvimento de Blendas Ternárias – Quitosana, Poli(hidroxibutirato) e
Poli(álcool vinílico) – por fusão ”

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Materiais e Manufatura, da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro de Materiais e Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Félix de Carvalho

VERSAO CORRIGIDA

São Carlos

2017

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

B648d Brondi, Letícia Govoni
 Desenvolvimento de Blendas Ternárias □ Quitosana,
 Poli(hidroxibutirato) e Poli(álcool vinílico) □ por
 fusão / Letícia Govoni Brondi; orientador Antonio José
 Félix de Carvalho; coorientador Rafael Grande. São
 Carlos, 2017.

Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais e
Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo, 2017.

1. Polímeros biodegradáveis. 2. Blendas. 3.
Quitosana. 4. Poli(álcool vinílico). 5.
Poli(hidroxibutirato). 6. Poli(ácido lático). I.
Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

| |
|--|
| Candidato: Leticia Govoni Brondi |
| Título do TCC: Desenvolvimento de Blendas Ternárias – Quitosana, Poli(hidroxibutirato) e Poli(álcool vinílico) – por fusão |
| Data de defesa: 27/11/2017 |

| Comissão Julgadora | Resultado |
|---|------------------------------|
| Professor Associado Antonio José Félix de Carvalho (orientador) | Aprovado |
| Instituição: EESC - SMM | <i>O/A</i> |
| Professor Associado Débora Gonçalves | APROVADA |
| Instituição: IFSC - | <i>Débora Gonçalves</i> |
| Professor Doutor Marcelo A. Chinelatto | Aprovado |
| Instituição: EESC - SMM | <i>Marcelo A. Chinelatto</i> |

Presidente da Banca Professor Associado Antonio José Félix de Carvalho

O/A
(assinatura)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus.

Ao prof. Dr. Antonio José Félix de Carvalho pela oportunidade, orientação e confiança depositada em mim.

Ao Dr. Rafael Grande pela coorientação e disposição para me orientar, ao técnico Ricardo Gomes pelas contribuições para o desenvolvimento do trabalho e a todos os colegas de laboratório.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais que possibilitou o desenvolvimento do trabalho.

A todos os professores do Departamento de Engenharia de Materiais pelos ensinamentos transmitidos ao longo do curso.

À minha família, em especial aos meus pais, Silvia e Humberto, e a minha irmã, Mariana, por todo o amor, suporte, educação e incentivo que me proporcionaram ao longo da minha vida.

Ao meu namorado, Felipe, por todo o carinho e suporte.

E a todos os meus amigos por toda a ajuda, conselho e companheirismo.

Muito obrigada!

RESUMO

BRONDI, L.G. Desenvolvimento de Blendas Ternárias – Quitosana, Poli(hidroxibutirato) e Poli(álcool vinílico) – por fusão. 2017. 45 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Produtos à base de polímeros biodegradáveis vêm aumentando nos últimos anos devido à expansão das políticas de desenvolvimento sustentável, diminuição das reservas de combustíveis fósseis e crescente preocupação com o meio ambiente. Uma alternativa viável para a obtenção de polímeros biodegradáveis é a partir das substâncias quitosana, poli(hidroxibutirato) - PHB e poli(álcool vinílico) – PVA, através da formação de uma blenda. As blendas poliméricas são materiais produzidos pela mistura de polímeros para obter novos materiais, com propriedades intermediárias ou complementares aos polímeros misturados. A maioria dos pares poliméricos é imiscível, devido a fatores termodinâmicos, e formam as blendas imiscíveis. Entretanto, através de modificações ou adição de aditivos no sistema polimérico é possível se obter blendas compatíveis, que possuem grande importância para a redução do custo e melhora das propriedades dos materiais. O presente trabalho busca a obtenção de uma blenda binária de quitosana e PVA por solução e posterior fusão com o PHB, a fim de se obter uma blenda ternária compatível, que mescle propriedades dos polímeros em questão e seja biodegradável. A influência de um compatibilizante comum aos polímeros em questão, o glicerol, foi analisada. Para o desenvolvimento da blenda ternária por fusão, o conhecimento da blenda binária de quitosana/PVA torna-se essencial, assim como a sua interação com outras matrizes, tal como o PLA, que já apresenta estudos na literatura. Para a produção da blenda binária a base de quitosana/PVA, variou-se a porcentagem em massa dos dois polímeros nas seguintes proporções: (100:0), (66,7:33,3), (50:50), (33,3:66,7), (0:100) (%) (m/m) e para as blendas com 10% em massa de glicerol nas proporções: (90:0), (60:30), (45:45), (30:60), (0:90) (%) (m/m). Filmes homogêneos e transparentes foram obtidos, sendo que as blendas sem compatibilizante caracterizaram-se por sua fragilidade, ao passo que as contendo 10% em massa de glicerol apresentaram-se mais flexíveis. As blendas binárias foram processadas por secagem em estufa e por meio da técnica do *spray dryer*. Portanto, para o desenvolvimento da blenda ternária é importante o conhecimento da blenda binária de quitosana/PVA, pois a presença desses

componentes influencia as propriedades da blenda final. Para a produção da blenda ternária por fusão contendo 75% em massa de PHB e 25% da blenda binária, a proporção da blenda binária escolhida foi de 90% PVA/ 10% quitosana e 75% PVA/ 25% quitosana, com acréscimo de 10% em massa de glicerol para ambas as concentrações, obtendo um extrudado final homogêneo, com boa dispersão da blenda binária para ambas proporções, apesar de apresentar áreas de mistura ineficiente, alcançando com isso, o objetivo proposto.

Palavras Chaves: polímeros biodegradáveis, blendas, quitosana, poli(álcool vinílico), poli(ácido lático) e poli-hidroxibutirato.

ABSTRACT

BRONDI, L. G. **Development of ternary blends – Chitosan, Poly(hydroxybutyrate), Poly(vinyl alcohol) - by melting.** 2017. 45 p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Biodegradable polymer-based products have been increasing in recent years due to the expansion of sustainable development policies, the declining of fossil fuel reserves and an increasing concern about the environment. A viable alternative for obtaining biodegradable polymers is from the substances chitosan, poly(hydroxybutyrate) - PHB and poly(vinyl alcohol) – PVA through the production of a polymer blend. Polymer blends are materials produced by mixing polymers to obtain new materials with intermediate properties to the mixed polymers or complementary properties. Most systems are immiscible, due to thermodynamic factors, forming immiscible blends. However, by modifying or adding additives in the polymer system it is possible to obtain compatible blends, which have great importance for reducing cost and improving properties of materials. The present project aims to obtain a binary blend of chitosan and PVA by solution and subsequent melting of the blends obtained with the PHA, to obtain a compatible ternary blend, which mixes properties of the added polymers and characterizes itself by being biodegradable. The influence of a common compatibilizer to the polymers, the glycerol, will be analyzed. For the development of the ternary melt blends, the knowledge of the binary blend containing chitosan / PVA becomes essential, as well as their interaction with other matrices such as PLA, which have already been studied in literature. To produce the binary blends based on chitosan / PVA, the percentage of the two polymers was varied in the following proportions: (100: 0), (66.7: 33.3), (50: 50), (33,3: 66,7), and (0:100). For blends with 10% by weight of glycerol the proportions were (90:0), (60:30), (45:45), (30:60) and (0:90). Homogeneous and transparent films were obtained, and the blends without compatibilizer were characterized by their brittleness, while those containing 10% by weight of glycerol were more flexible. The binary blends were processed by casting and through the spray dryer technique. Therefore, for the development of ternary blends the knowledge of the binary chitosan / PVA blends is important, as it will affect the properties of the final blend. To produce the ternary melt blend containing 75% by weight of PHB and 25% of the binary blend, the proportion of the

binary blend selected was 90% PVA/10% chitosan and 75% PVA/25% chitosan. In both proportions, 10% by weight of glycerol was added, obtaining a homogeneous final extrudate, obtaining an homogeneous final extrudate, with good binary blend dispersion on the PHB matrix for both concentration, besides the presence of some regions of poor mixture, reaching the main goal of the present work.

Key Words: biodegradable polymers, blends, chitosan, poly(vinyl alcohol), poly(lactic acid) and poly(hydroxybutyrate).

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1: Estruturas químicas da quitina e quitosana..... | 2 |
| Figura 2: Estruturas químicas do ácido lático e do poli(ácido lático)..... | 3 |
| Figura 3: Obtenção do poli (álcool vinílico) através da hidrólise do poli(acetato de vinila). | 4 |
| Figura 4: Estrutura química do poli-hidroxibutirato. | 4 |
| Figura 5: Soluções dos polímeros, a) quitosana e b) PVA..... | 11 |
| Figura 6: Extrusora utilizada na preparação das blendas ternárias..... | 13 |
| Figura 7: Aspecto das blendas de quitosana/PVA..... | 16 |
| Figura 8: Curvas de DMA de Módulo de perda (Pa) x Temperatura (°C). | 18 |
| Figura 9: Curvas de DMA de Tangente delta x Temperatura (°C). | 18 |
| Figura 10: Espectro de FTIR de todas as amostras obtidas..... | 19 |
| Figura 11: Aglomerados de material na blenda ternária composta por 75% PLA e 25% da blenda binária contendo PVA/ quitosana/ glicerol (60:30:10)..... | 21 |
| Figura 12: Aglomerados de material na blenda ternária composta por 75% PLA e 25% da blenda binária PVA/ quitosana/ glicerol (80:10:10)..... | 21 |
| Figura 13: Microscopia eletrônica da blenda binária produzida com secagem em estufa e triturada em moinho do tipo martelo. | 23 |
| Figura 14: Microscopia eletrônica da blenda binária produzida pela técnica do spray dryer. | 23 |
| Figura 15: Blenda ternária com matriz de PHB prensada..... | 24 |
| Figura 16: Análise termogravimétrica das blendas produzidas..... | 25 |
| Figura 17: Microscopia eletrônica de varredura do PHB puro..... | 26 |
| Figura 18: MEV com escala de 3 μm para as amostras PHB/ binária a) (90:10), b) (75:25) - 40 rpm, c) (75:25) - 35 rpm. | 26 |
| Figura 19: MEV com escala de 10 μm para as amostras PHB/ binária a) (90:10), b) (75:25) - 40 rpm, c) (75:25) - 35 rpm. | 27 |
| Figura 20: MEV com escala de 30 μm para as amostras PHB/ binária a) (90:10), b) (75:25) - 40 rpm, c) (75:25) - 35 rpm. | 27 |
| Figura 21: MEV com escala de 100 μm para as amostras PHB/ binária a) (90:10), b) (75:25) - 40 rpm, c) (75:25) - 35 rpm. | 27 |
| Figura 22: MEV com escala de 500 μm para as amostras PHB/ binária a) (90:10), b) (75:25) - 40 rpm, c) (75:25) - 35 rpm. | 28 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Composições da blenda PVA/Quitosana/Glicerol..... | 11 |
| Tabela 2: Dados de temperatura de transição vítreia obtidos por DSC e DMA..... | 17 |

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- ΔGm – Variação na energia livre de Gibbs
ΔHm – Variação molar da entalpia da mistura
ΔSm – Variação molar da entropia de mistura
ATBC – Acetil (tributil citrato)
ATR – Reflectância Total Atenuada
CNC – Nanocristais de celulose
DMA – Análise térmica dinâmico-mecânica
DSC – Calorimetria exploratória diferencial
E'' – Módulo de perda
PLLA – poli(l-ácido lático)
PEU – poli(éster uretano)
FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
GA – Grau de acetilação
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
Pa – Pascal
PHA – Poli-hidroxialcanoato
PHB – Poli(hidroxibutirato)
PLA – Poli(ácido lático)
PP – Polipropileno
PVA – Poli(álcool vinílico)
rpm – rotações por minuto.
T – Temperatura absoluta
Tan Δ – Tangente delta
Tg – Temperatura de transição vítreia
TGA – Termogravimetria
 ϕ_1 – fração volumétrica do componente

Sumário

| | |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 Polímeros e Impactos ambientais | 1 |
| 1.2 Polímeros Biodegradáveis..... | 1 |
| 1.3 Quitosana, poli(ácido lático), poli(álcool vinílico) e poli-hidroxibutirato (PHB)..... | 2 |
| 1.4 Blendas – miscibilidade e compatibilidade | 5 |
| 1.5 Blendas poliméricas – Métodos de preparação | 6 |
| 2 Justificativa | 7 |
| 3 Objetivos | 8 |
| 4 Revisão Bibliográfica..... | 8 |
| 5 Materiais e Métodos | 10 |
| 5.1 Materiais..... | 10 |
| 5.2 Métodos..... | 10 |
| 5.2.1 - Preparação das blendas PVA/Quitosana | 10 |
| 5.2.2 – Caracterização das blendas..... | 12 |
| 5.2.3 Preparação das blendas PVA/ quitosana/ PLA..... | 12 |
| 5.2.4 - Preparação das blendas PVA/ quitosana por spray drying..... | 14 |
| 5.2.5 - Preparação das blendas PVA/Quitosana/ PHB | 14 |
| 5.2.6 - Análise das blendas PVA/Quitosana/ PHB..... | 15 |
| 6 Resultados e Discussão | 16 |
| 6.1 Produção da blenda binária Quitosana/PVA | 16 |
| 6.2 Produção de blendas ternárias contendo PVA/ quitosana / PLA | 20 |
| 6.3 Produção da blenda ternária contendo Quitosana / PVA / PHB | 22 |
| 7 Conclusões | 29 |
| 8 Recomendações futuras..... | 29 |
| 9 Referências Bibliográficas | 31 |

1 INTRODUÇÃO

1.1 Polímeros e Impactos ambientais

Os polímeros são macromoléculas inorgânicas ou orgânicas, naturais ou sintéticas, formadas pela repetição de pequenas e simples unidades químicas, os mero, ligadas por covalência e apresentando elevada massa molar. Esta repetição pode ser linear, formando uma longa cadeia, ou ramificadas ou interligadas (BARBIERI, 2014; BILLMEYER JR, 1962). São utilizados na construção civil, indústria têxtil, eletrônica, de embalagens, telecomunicações e automobilística, fazendo parte de praticamente todos os utensílios que utilizamos.

O grande problema dos produtos fabricados com polímeros derivados de petróleo é que, quando não descartados corretamente ou reutilizados, são jogados no meio ambiente, podendo causar riscos à biota, além da poluição nos corpos d'água, devido ao seu longo tempo de degradação (BARBIERI, 2014).

1.2 Polímeros Biodegradáveis

Nos últimos anos tem aumentado a procura por produtos a base de polímeros biodegradáveis, uma vez que as políticas de desenvolvimento sustentável estão em expansão, devido à diminuição das reservas de combustíveis fósseis e a crescente preocupação com o meio ambiente (AVEROUS, POLLET, 2014).

Uma classificação para os polímeros biodegradáveis foi proposta por AVEROUS, POLLET, 2014): 1 – obtidos a partir da biomassa, por exemplo, amido ou celulose; 2 – obtidos através de microorganismos, tal como os poli-hidroxialcanoatos (PHAs); 3 - convencionalmente e quimicamente sintetizados a partir de monômeros oriundos de agro recursos, como o poli ácido láctico (PLA) e 4 – derivados de fontes fósseis. Apenas 1 a 3 são obtidos a partir de recursos renováveis.

Uma alternativa viável para a obtenção de polímeros biodegradáveis é a partir do uso das substâncias quitosana, poli(ácido láctico), poli(álcool vinílico) e poli(hidroxibutirato).

1.3 Quitosana, poli(ácido lático), poli(álcool vinílico) e poli-hidroxibutirato (PHB)

A quitosana é o principal derivado da quitina, um polissacarídeo encontrado em crustáceos e insetos, como material de sustentação e consiste em unidades 2-acetila-2-deoxi-D-glicopiranose unidas por ligações β (1→4). A quitosana também pode ser encontrada naturalmente em alguns fungos, mas essa ocorrência é bem menor do que a quitina. O interesse por este polímero deve-se às suas propriedades como bioatividade, biocompatibilidade e biodegradabilidade, que interessam para diversas áreas como medicina, farmácia, indústria alimentícia e cosmética (LEWANDOWSKA, 2012; KUMAR, 2000).

A obtenção da quitosana dá-se através da desacetilação da quitina, onde grupos acetamidos (NHCOCH_3) resultam em grupos aminos (NH_2) (KUMAR, 2000). Este processo é realizado geralmente em meio a soluções concentradas de NaOH . Outras importantes características da quitosana é a capacidade de formar filmes, solubilidade em soluções diluídas de ácido e fácil despolimerização, através de uma reação rápida e facilmente controlada com o ácido nítrico (KUMAR et al., 2004; GRANDE, 2010).

A Figura 1 apresenta as estruturas químicas da quitina e quitosana.

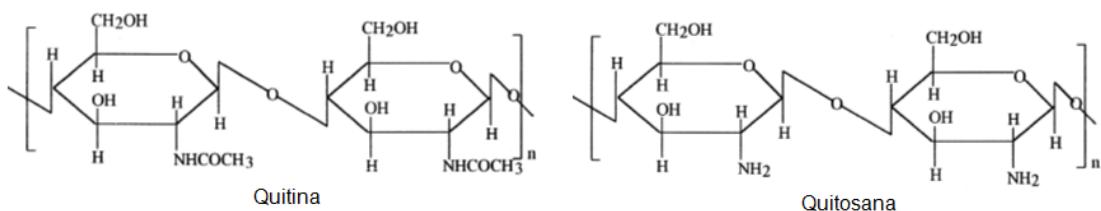


Figura 1: Estruturas químicas da quitina e quitosana.

O poli(ácido lático) (PLA) é um poliéster alifático produzido a partir de fontes renováveis como o milho. É biodegradável, termoplástico, possui pouca ou nenhuma toxicidade, elevado desempenho mecânico, mas baixa estabilidade térmica. Também se destaca devido a sua

característica de bioabsorção e biocompatibilidade (KARIM, RIGOUT YEATES, 2014; YU, DEAN, LI, 2006).

O PLA pode ser obtido por meio da polimerização do ácido láctico. Sua degradação térmica ocorre em temperaturas superiores a 200 °C e sua temperatura de fusão é em torno de 160 °C. Isto limita a aplicação deste polímero em blends devido a este pequeno intervalo de temperatura (GRANDE, 2010).

As estruturas químicas do ácido láctico (monômero) e do poli(ácido láctico) são apresentadas na Figura 2.

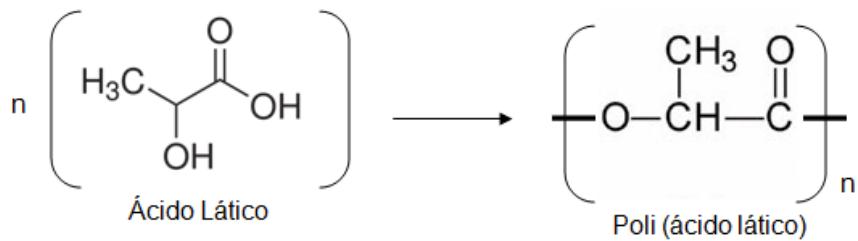


Figura 2: Estruturas químicas do ácido láctico e do poli(ácido láctico).

O poli(álcool vinílico) (PVA) é um polímero sintético, não iônico, solúvel em água e biodegradável (LEWANDOWSKA, 2012). Ele vem sendo aplicado para fins biomédicos devido às suas propriedades tais como não toxicidade, boa biocompatibilidade e propriedades físicas desejáveis (ABDAL-HAY, KIM, LIM, 2014). É obtido através da hidrólise do poli(acetato de vinila). Decompõe por perda de água a partir de dois grupos hidroxilas adjacentes em temperaturas acima de 150 °C. Portanto, tem-se que soluções aquosas de PVA não são estáveis, principalmente quando há quantidades de ácido ou base na solução (BILLMEYER JR, 1962).

A Figura 3 apresenta a reação de obtenção do poli (álcool vinílico) por meio da hidrólise do poli(acetato de vinila).

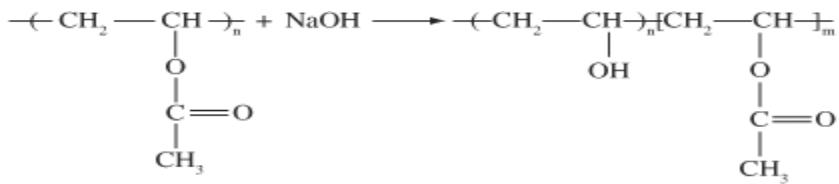


Figura 3: Obtenção do poli (álcool vinílico) através da hidrólise do poli(acetato de vinila).

O poli-hidroxibutirato (PHB) é um poli-hidroxialcanoatos (PHAs) que pertence à classe dos poliésteres biologicamente sintetizados, acumulados em muitos tipos de bactérias como fontes de armazenamento intracelular de carbono e energia. O tipo mais estudado é o PHB, um poliéster termoplástico, com propriedades mecânicas similares ao polipropileno (PP), com vantagens em relação à biodegradabilidade, biocompatibilidade (ARRIETAA et al., 2016; LIN, LAN, SUN, 2016). O PHB é produzido por uma biossíntese do PHA através da fermentação bacteriana, principalmente as pertencentes aos gêneros *Alcaligenes*, *Azobacter*, *Bacillus* e *Pseudomonas*. É um material frágil, que apresenta alta cristalinidade, e comparado a plásticos convencionais, ele é mais caro e apresenta dificuldades de processamento por fusão, devido à baixa janela de processamento, e instabilidade térmica próxima ao ponto de fusão de 180 °C. Uma forma de contornar as desvantagens do PHB é utilizá-lo em uma blenda polimérica juntamente com plastificantes (ARRIETAb et al., 2016)

A estrutura química do poli-hidroxibutirato é apresentada na Figura 4.

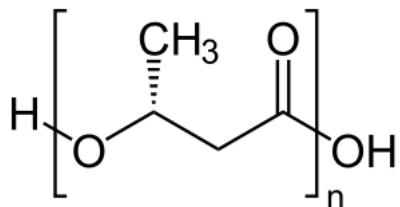


Figura 4: Estrutura química do poli-hidroxibutirato.

1.4 Blendas – miscibilidade e compatibilidade

Blendas poliméricas são materiais produzidos pela mistura de dois ou mais polímeros, sem que haja elevado grau de ligação química entre eles, para obtenção de novos materiais, com propriedades intermediárias ou complementares aos polímeros misturados. Apresentam como vantagens grande variedade e versatilidade de aplicações, sendo que além da facilidade de processamento, possibilitam a produção dos mais diversos produtos (FEITOSA, 2008). Cada um de seus elementos deve contribuir com pelo menos 2% da massa total para que o sistema seja considerado uma blenda (HAGE, PESSAN, 2001).

Apesar da maior praticidade e menor custo de produção desses sistemas poliméricos, comparado à copolimerização e síntese de novos polímeros, uma grande dificuldade encontrada é na formação de sistemas poliméricos homogêneos (AKCELRUD, 2007).

A maioria dos pares poliméricos são imiscíveis, devido a fatores termodinâmicos, formando as blendas imiscíveis. No caso de uma mistura homogênea, tem-se uma blenda miscível. Entretanto, através de modificações ou adição de aditivos no sistema polimérico, é possível obter blendas compatíveis, que possuem grande importância para a redução do custo e melhora das propriedades dos materiais (AKCELRUD, 2007).

A miscibilidade refere-se às propriedades intrínsecas do par polimérico referente à homogeneidade, enquanto que a compatibilidade se refere às características de desempenho do material, que podem ser modificadas. Uma blenda é considerada compatível quando é atingida uma propriedade desejada do material (AKCELRUD, 2007).

A variação na energia livre de Gibbs (ΔG_m) é o que determina a miscibilidade da mistura. Esta variação é dada por:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

Onde ΔG_m representa a variação na energia livre de Gibbs da mistura, ΔH_m , a variação molar da entalpia da mistura, T, a temperatura absoluta e ΔS_m , a variação molar da entropia de mistura (AKCELRUD, 2007).

Se ΔG_m for positiva, para qualquer proporção entre os componentes, a mistura será imiscível. Para miscibilidade completa, ΔG_m deverá ser negativo e sua derivada segunda em

relação à fração volumétrica do segundo componente deverá ser maior que zero, em todas as composições (AKCELRUD, 2007):

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_1^2} \right)_{T,P} > 0$$

Onde ϕ_1 é a fração volumétrica do componente 1.

1.5 Blendas poliméricas – Métodos de preparação

Os principais métodos de preparação de blendas poliméricas são por meio da mistura mecânica ou por solução. Na mistura mecânica, dois ou mais polímeros são misturados no estado fundido, podendo utilizar uma extrusora ou injetora para o processamento da blenda.

Já na blenda por solução, os polímeros são solubilizados em um solvente comum aos polímeros componentes da blenda. Após a dissolução dos polímeros e a mistura da solução, o solvente é evaporado, resultando em uma mistura sólida, a blenda polimérica (CIVIERO, 2006).

Dentre os possíveis métodos de preparação de uma blenda por solução estão a evaporação em estufa e a evaporação pela técnica de *spray drying*. Na evaporação em estufa, as soluções poliméricas são misturadas e em seguida, colocadas em estufa para a evaporação do solvente. Já o *spray drying*, um dos métodos mais práticos para a secagem de suspensões, a solução polimérica é pulverizada em uma câmara através de um fluxo de ar quente, resultando na rápida evaporação do solvente. Este processo gera um elevado gradiente de temperatura para a evaporação do solvente, o que causa uma mínima elevação de temperatura do material, evitando assim sua degradação. Os produtos formados por essa técnica se caracterizam por apresentarem boa fluidez, tamanhos de partículas com pequena variação e morfologia controlável. Normalmente, esse processo é dividido em três etapas: geração da gota de solução, conversão em uma partícula e coleta do material em pó (GRANDE, DE CARVALHO, 2017; STUNDA-ZUJEVA, IRBE, BERZINA-CIMDINA, 2017).

2 Justificativa

Diante da problemática envolvendo a fabricação de materiais a base de polímeros, os que apresentam longo tempo de degradação, podendo causar impactos ambientais, e do desejo de obtenção de um material que possua as características da quitosana, do PVA e do PHB, o presente trabalho visa o desenvolvimento de uma blenda polimérica, a partir dos três polímeros citados. A quitosana é um material imiscível na maioria dos polímeros, como o PVA. Seu processamento é geralmente realizado por solução, pois sua temperatura de degradação é inferior à de fusão. Entretanto, busca-se obter uma blenda contendo quitosana por fusão para maior agilidade e eficiência de produção. Para isso, objetiva obter uma blenda miscível de quitosana com o PVA através da adição de um plastificante, que será processada por fusão com o PHB, sendo a blenda obtida por solução a fase dispersa do PHB.

Este trabalho procura avaliar a produção da blenda binária por solução produzida com o auxílio do *spray dryer*, técnica com melhores resultados que a evaporação em estufa tradicional.

Com isso, novos materiais serão produzidos, aumentando o número de polímeros disponíveis e a versatilidade de suas aplicações, associado à sustentabilidade ambiental através da produção de materiais biodegradáveis.

Mediante os resultados positivos obtidos em trabalhos presentes na literatura, surgiu a motivação para o desenvolvimento do presente estudo. Em um trabalho presente na literatura, GRANDE,2010, produziu uma blenda ternária contendo quitosana/ PVA/ PLA. Primeiramente produziu-se uma blenda binária contendo quitosana/ PVA através de seu processamento por solução com secagem em estufa e por atomização (técnica do *spray drying*). Observou-se grandes diferenças na blenda binária produzida pelos dois métodos diferentes. A blenda obtida por *spray drying* apresentava partículas de menores tamanhos e mais regulares, com formato esférico e coloração mais clara.

As diferentes blendas binárias de quitosana/PVA produzidas foram então dispersas em PLA. A dispersão ocorreu com sucesso em ambos os sistemas, entretanto, foi identificada limitações no processo que apresentava evaporação em estufa. A presença de ácido acético, solvente residual da quitosana, causou degradação durante o processamento no estado fundido. Já no sistema com evaporação por *spray drying*, o extrudado não apresentou a mesma degradação e a sua superfície apresentou melhor qualidade. Devido ao sucesso da matriz de PLA sendo

processada por fusão com a blenda binária de quitosana/ PVA, produzida pela técnica do *spray drying*, surgiu o interesse em testar essa blenda binária em outras matrizes poliméricas biodegradáveis, trazendo as vantagens desses polímeros para novos materiais obtidos. Um desses polímeros propostos foi o poli-hidroxibutirato (PHB).

3 Objetivos

- 1- Obter blendas ternárias contendo PVA/ quitosana/ PLA, com o glicerol como compatibilizante;
- 2- Obter uma blenda ternária de quitosana/ PVA/ PHB por fusão;
- 3- Estudar a miscibilidade do sistema quitosana/PVA e a influência de um plastificante em sua composição.

4 Revisão Bibliográfica

O estudo da produção de blendas ternárias por fusão com a quitosana, realizado no nosso grupo, foi o primeiro encontrado na literatura. Com relação ao PHB, muitos estudos vêm sendo desenvolvidos com esse polímero biodegradável, principalmente devido a suas características e propriedades, entretanto, seu preparo em uma blenda por fusão com a quitosana também não consta na literatura.

Os trabalhos envolvendo a produção de blendas com PHB e quitosana encontrados na literatura correspondem às blendas processadas por solução, processo não viável para a indústria devido ao elevado tempo de produção e elevado custo com energia para evaporação do solvente (SOUZA, SANTOS, VINHAS, 2016).

Outros trabalhos envolvendo blendas com o PHB podem ser observados no artigo de LIN, LAN, SUN, 2016, onde foi produzido uma blenda de PHB e PLLA através da adição de um plastificante comum aos dois polímeros, o poli(PHB/PLLA uretano), PEU.

Outros artigos encontrados na literatura tratam de biocompósitos envolvendo o PHB e a quitosana, como retratado por ARRIETA et al., 2016, onde se descreve um estudo sobre o processamento e as propriedades de um biocompósito à base de poli (ácido lático) misturado com 25% em peso de PHB, plastificado com acetil (tributil citrato) (ATBC) e carregado com 1% e 5%

em peso de micropartículas de quitosana ou catequina. Entretanto, o compósito produzido com a quitosana apresenta baixas propriedade mecânica e outra constatação foi a de que quanto maior a quantidade de quitosana, maior a presença de defeitos estruturais, sendo este, um elemento limitante para o biocompósito. Esse estudo mostrou possibilidades de uso deste material como filmes biodegradáveis para as áreas de agricultura ou embalagens alimentícias.

Em outro trabalho, adicionou-se nanocristais de celulose (CNC) à blenda de PHB/PLA. Nesse sistema, os CNCs melhoraram a resistência térmica e mecânica dos materiais, e também foi observado a melhora das propriedades para uma porcentagem em massa de 1% de CNC. Este material também foi sugerido para seu uso como filmes flexíveis biodegradáveis (ARRIETAb et al., 2016).

Estudos similares a esse apresentam futuro promissor na área da saúde, utilizando as propriedades de biocompatibilidade da quitosana como fator de interesse nesses materiais. Em outro estudo promissor, desenvolvido por Luanda C. Lins, et al, um compósito formado por micropartículas foi desenvolvido para a liberação de medicamentos, nesse caso, micropartículas de PHB foram revestidas por quitosana (LINS et al., 2014). Estes trabalhos demonstram o desejo por se produzir materiais com as propriedades conjuntas de elementos como a quitosana e o PHB, sendo inspiração para o trabalho em questão.

5 Materiais e Métodos

5.1 Materiais

Os materiais utilizados no preparo das blendas foram: quitosana, com viscosidade intrínseca de 0,3284 L/g, média do GA de 15,5% e massa molar média de 60076 g/mol; poli(álcool vinílico), 80% hidrolisado, com massa molar de 9000-10000 g/mol; ácido acético glacial, com peso molecular de 60,05; glicerol, com peso molecular de 92,09; poli(ácido lático) Ingeo 3251D; hidróxido de amônio, com peso molecular de 35,05; ureia PA, com massa molar de 60,06 g/mol; poli-hidroxibutirato.

5.2 Métodos

5.2.1 - Preparação das blendas PVA/Quitosana

Soluções de PVA em água e de quitosana dissolvida em uma solução 1% de ácido acético, ambas com concentração dos polímeros de 2% (m/m), como observado na Figura 5, foram misturadas e evaporadas em placas de Petri de teflon, em uma estufa com circulação forçada a 60 °C por 24 h. Glicerol foi adicionado a essas soluções como plastificante na concentração de 10% (m/m). As composições preparadas de PVA/quitosana/glicerol são apresentadas na Tabela 1.

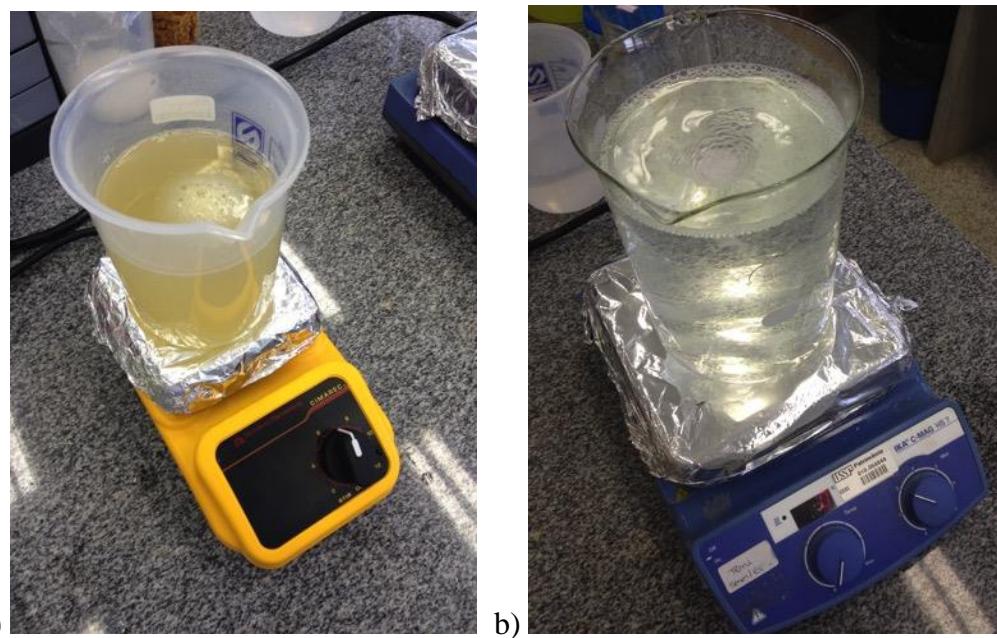


Figura 5: Soluções dos polímeros, a) quitosana e b) PVA.

Tabela 1: Composições da blenda PVA/ quitosana/ glicerol.

| Blenda | Concentração (m/m) | PVA | Concentração (m/m) | quitosana | Concentração glicerol (m/m) |
|--------|-----------------------|-------|-----------------------|-----------|-----------------------------|
| 1 | 0 | 100 | | 0 | |
| 2 | 100 | 0 | | 0 | |
| 3 | 50 | 50 | | 0 | |
| 4 | 33,33 | 66,66 | | 0 | |
| 5 | 66,66 | 33,33 | | 0 | |
| 6 | 0 | 90 | | 10 | |
| 7 | 90 | 0 | | 10 | |
| 8 | 45 | 45 | | 10 | |
| 9 | 60 | 30 | | 10 | |
| 10 | 30 | 60 | | 10 | |

5.2.2 – Caracterização das blendas

Todas as blendas foram caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise dinâmica mecânica (DMA) e espectroscopia no infravermelho (FTIR). Os ensaios de FTIR foram realizados no modo ATR (Reflectância Total Atenuada) em um espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo Spectrum 100, com resolução de 4 cm⁻¹ e 64 corridas por espectro no intervalo de 650 a 4000 cm⁻¹. As análises de DSC foram realizadas em um DSC Perkin Elmer, modelo DSC 8000, no intervalo de -50 °C a 200 °C, em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de N₂. Os ensaios de DMA foram realizados em um DMA Perkin Elmer, modelo DMA 8000, no modo tração com corpos de prova, com dimensões aproximadas de (10 x 8 x 0,5) mm, obtidos dos filmes das blendas formados após evaporação em estufa com circulação forçada, taxa de aquecimento de 5 °C/min, frequência de 1Hz e deformação de 50 µm.

5.2.3 Preparação das blendas PVA/ quitosana/ PLA

A blenda contendo PVA/ quitosana/ glicerol (60:30:10) (%) foi escolhida para ser processada com o PLA por fusão. Para isso ela foi moída criogenicamente em um moinho do tipo martelo e seca por mais 48 horas em estufa a vácuo a 70 °C. A composição escolhida para a blenda ternária foi de 75% PLA e 25% da blenda binária de PVA/ quitosana. Utilizou-se uma extrusora de rosca simples AX Plásticos LAB-16, apresentada na Figura 6, contendo três zonas de aquecimento e uma rosca simples com elemento dispersivo do tipo Maddock. As condições da extrusora foram: zona 1 a 165 °C, zona 2 a 160 °C e zona 3 a 165 °C, torque de 28 Nm e rotação da rosca de 35 rpm.



Figura 6: Extrusora utilizada na preparação das blendas ternárias.

Em uma nova etapa de produção das blendas ternárias, produziu-se a blenda binária com a seguinte proporção: PVA/ quitosana/ glicerol (80:10:10) (%). A proporção de PLA da blenda ternária manteve-se a mesma (75% PLA, 25% blenda binária). Neste novo processamento, as condições da extrusora mantiveram-se as mesmas. Para esta proporção, novas extrusões foram feitas mudando as condições de processamento, a fim de se obter um extrudado com melhor aparência superficial. A melhor condição encontrada foi para um torque de 28 Nm, rotação da rosca de 30 rpm e temperaturas do barril de 164 °C nas zonas 1 e 3 e de 168 °C na zona 2.

Em outra produção das blendas ternárias, produziu-se a blenda binária que em seguida foi misturada a uma solução de hidróxido de amônia (NH_4OH). A quantidade de hidróxido de amônia utilizado correspondeu à quantidade de grupamentos amino da quitosana presentes na

blendá binária. Após este processo, a blendá binária foi processada com o PLA. As porcentagens de cada material utilizado foram as mesmas da blendá ternária anteriormente citada. Em uma nova extrusão, utilizou-se ureia no lugar do hidróxido de amônia.

A porcentagem de glicerol presente na blendá binária de quitosana e PVA também foi variada conjuntamente com a variação da porcentagem de quitosana. As composições m/m realizadas foram: PVA/ quitosana/ glicerol (60:20:20) (%); (50:20:30) (%); (50:30:20) (%); (40:30:30) (%).

A blendá ternária produzida contendo a blendá binária PVA/ quitosana/ glicerol (80:10:10) (%) foi prensada em uma prensa hidráulica a 5 toneladas.

5.2.4 - Preparação das blendas PVA/ quitosana por *spray drying*

Foram preparadas duas blendas distintas nas composições m/m 90% PVA / 10% quitosana e 75% PVA / 25% quitosana por solução, com a eliminação do solvente por meio da técnica de atomização. Para isso utilizou-se um *spray dryer* Niro Atomizer 2052 corrente por atomização centrífuga, com temperatura de entrada de 170 °C, temperatura de saída de 70 °C, rotação do atomizador de 32.400 rpm e alimentação por bomba peristáltica com dosagem de 12 mL/min.

5.2.5 - Preparação das blendas PVA/Quitosana/ PHB

Foram preparadas amostras com duas composições distintas, as duas contendo 75% PHB e 25% da blendá binária, diferenciando-se pela composição da binária PVA/ quitosana (75:25) (%) e (90:10) (%) (m/m). Utilizou-se uma extrusora AX Plásticos LAB-16, contendo três zonas de aquecimento e uma rosca simples com elemento maddock. As condições da extrusora foram: zona 1 a 160 °C, zona 2 a 150 °C e zona 3 a 145 °C, torque de 28 Nm e rotação da rosca de 40 para a blendá contendo a binária PVA/ quitosana (90:10) (%) e rotação de 35 e 40 rpm para a blendá contendo a binária PVA/ quitosana (75:25) (%) (m/m). Para a produção destas blendas por fusão, o glicerol foi incorporado manualmente na blendá binária seca, logo antes do início da extrusão na proporção de 10% em massa da blendá binária.

5.2.6 - Análise das blendas PVA/Quitosana/ PHB

Todas as amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com um equipamento INSPECT FEI F50. Para isso as amostras foram extrudadas e prensadas para se obter uma espessura de aproximadamente 3 mm. Elas foram então fraturadas criogenicamente em nitrogênio líquido e realizada a remoção da fase dispersa em uma solução contendo 1% de ácido acético glacial durante 6 horas. As imagens foram obtidas em cinco escalas diferentes.

6 Resultados e Discussão

6.1 Produção da blenda binária Quitosana/PVA

A blenda PVA/ quitosana obtida por solução apresentou-se na forma de filmes homogêneos e transparentes, como observado na Figura 7, sendo que as blendas sem compatibilizante caracterizaram-se por sua fragilidade, ao passo que as contendo 10% em massa de glicerol apresentaram-se mais flexíveis.

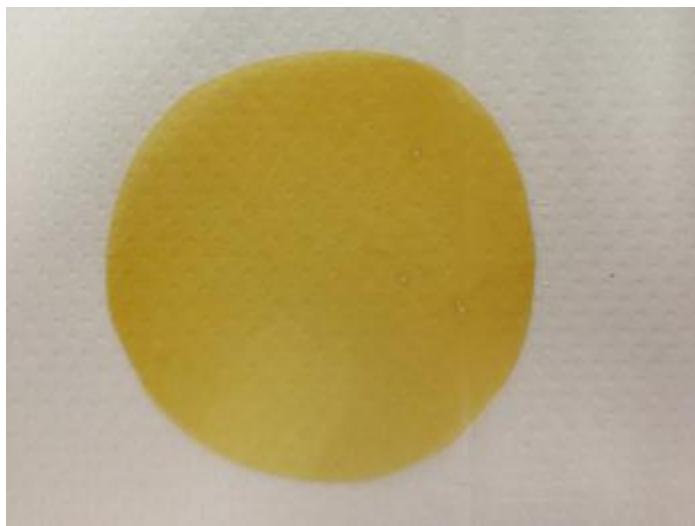


Figura 7: Aspecto das blendas de quitosana/PVA.

As curvas de DSC obtidas das análises das 10 blendas não foram úteis para a obtenção da temperatura de transição das amostras, devido às elevadas temperaturas de fusão e de transição vítreia das amostras que continham quitosana. Materiais naturais que apresentam muitos grupos hidroxilos são de difícil detecção de suas transições. Esta análise permitiu apenas a obtenção das temperaturas de transição vítreia das amostras PVA/ quitosana/ glicerol (100:0:0); (45:45:10); (60:30:10) (%) (m/m), o que comprova a ação do glicerol como plastificante, reduzindo a temperatura de fusão e transição vítreia da blenda. Os dados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Dados de temperatura de transição vítreo obtidos por DSC e DMA.

| Amostra (PVA:quitosana:glicerol) (%) (m/m) | Tg – DSC | Fusão (DSC) | Pico Tan Δ (DMA) – α (°C) | Pico Tan Δ (DMA) – β (°C) | Pico E'' (DMA) (°C) |
|---|----------|-------------|--|---|------------------------|
| | (°C) | (°C) | | | |
| (100:0:0) | 55,1 | 178,5 | 40,1 | - | - |
| (0:100:0) | - | - | 87,4 | 33,3 | 82,7 |
| (66,7:33,3:0) | - | - | 38,7 | 57,4 | 37,3 |
| (50:50:0) | - | - | 93,3 | 64,0 | - |
| (33,3:66,7:0) | - | - | 82,7 | 48,3 | 80,4 |
| (90:0:10) | 35,4 | 171,0 | 25,5 | - | 9,0 |
| (0:90:10) | - | - | -4,7 | 73,7 | -15,7 |
| (60:30:10) | - | - | 30,0 | - | 29,5 |
| (45:45:10) | 30,8 | 160,0 | 33,8 | - | 18,3 |
| (30:60:10) | 31,7 | - | 30,2 | 83,6 | 21,1 |

Para maior precisão das transições apresentadas por cada amostra, analisou-se as curvas de DMA. As Figuras 8 e 9 apresentam respectivamente as curvas obtidas do módulo de perda e da tangente delta. Os dados de temperatura de pico de tan delta e de pico de E'' são apresentados na Tabela 2.

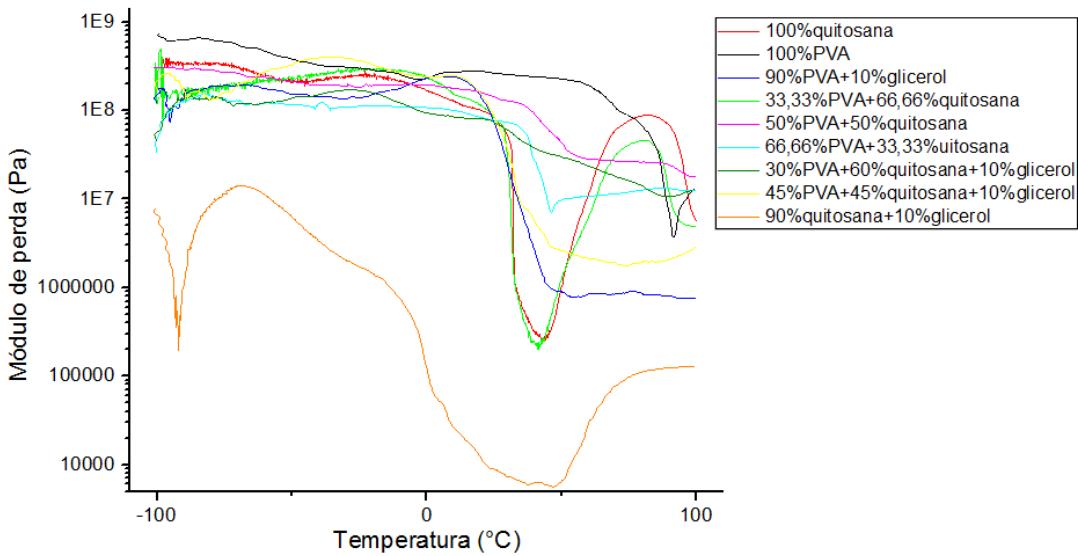


Figura 8: Curvas de DMA de Módulo de perda (Pa) x Temperatura (°C).

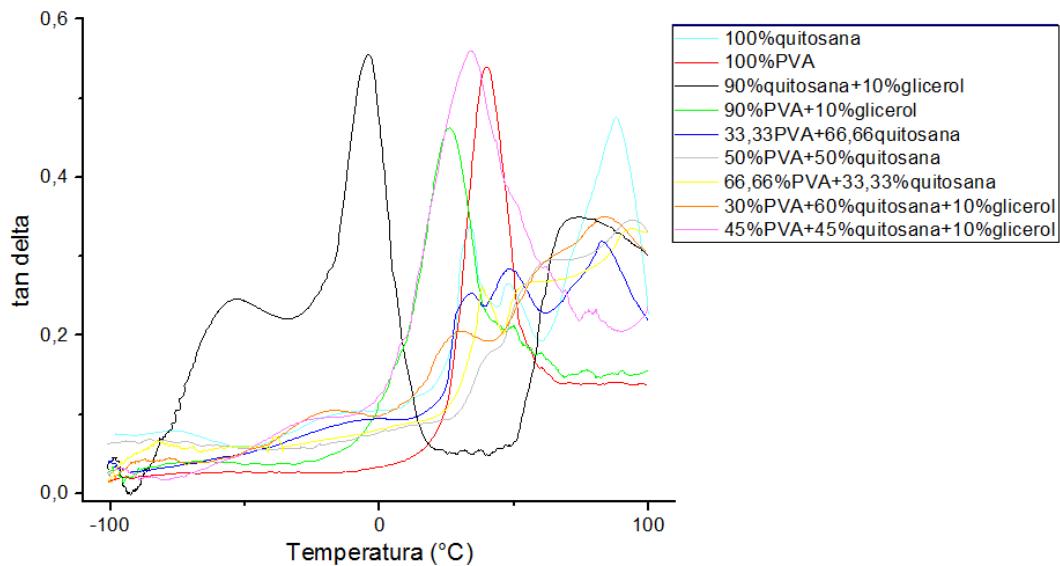


Figura 9: Curvas de DMA de Tangente delta x Temperatura (°C).

As curvas de módulo de perda demonstraram a redução da temperatura de transição vítreia (T_g) de todas as amostras que apresentavam plastificante. Outro fato observado foi a presença de mais de um pico no gráfico de tangente delta x temperatura das blendas que não apresentavam glicerol, fato que demonstra uma possível imiscibilidade. Já as blendas com plastificante

apresentaram um único pico para aquelas com maior porcentagem em massa de PVA, como a que apresenta PVA/ quitosana/ glicerol (45:45:10) (%) (m/m), indicando uma possível miscibilidade, enquanto que a blenda PVA/ quitosana/ glicerol (30:60:10) apresentou mais de um pico.

A Figura 10 apresenta as curvas obtidas de FTIR para todas as amostras obtidas.

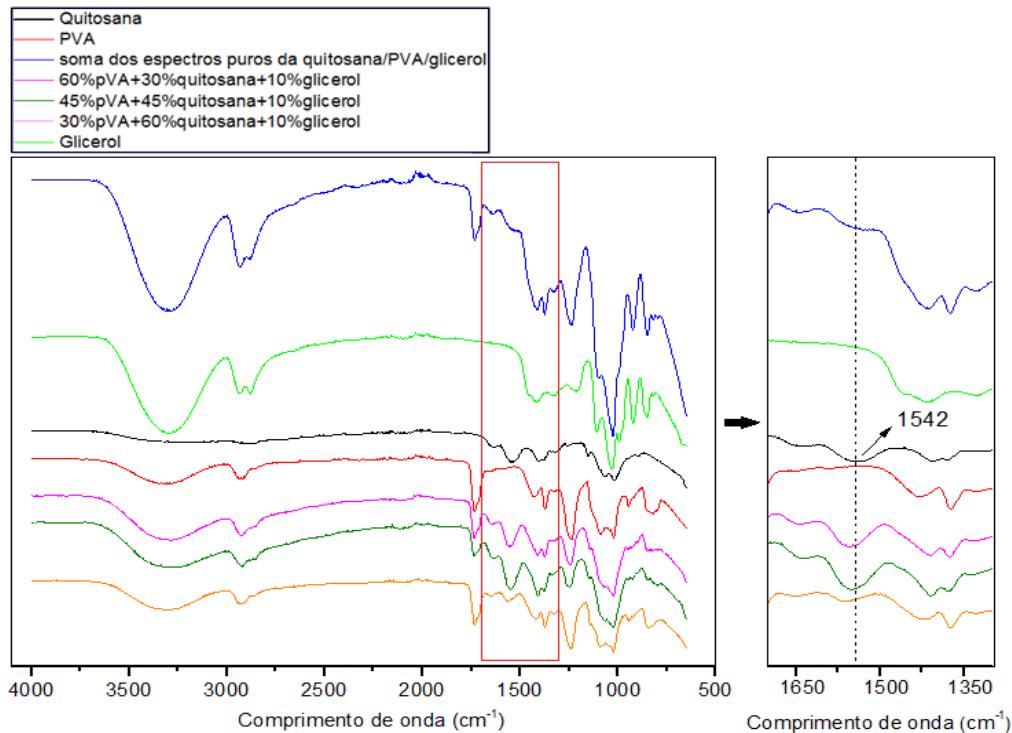


Figura 10: Espectro de FTIR de todas as amostras obtidas.

Observando as curvas obtidas por FTIR para as blendas sem a presença de glicerol em sua composição, observa-se apenas uma soma dos espectros da quitosana e PVA puros, o que demonstra a imiscibilidade do sistema. Em relação à blenda com a presença do plastificante, observa-se o deslocamento de alguns picos, tais como o 1550, como apresentado na Figura 10, correspondente ao grupo amida II (-C=O-NH₂) da quitosana. Estas ocorrências demonstram a possível miscibilidade do sistema.

6.2 Produção de blendas ternárias contendo PVA/ quitosana / PLA

Produziu-se a blenda binária, por secagem em estufa e Trituração em moinho do tipo martelo, e processou-se a blenda ternária na extrusora anteriormente citada. Com relação à blenda ternária obtida contendo 75% PLA e 25% da blenda binária composta por PVA/ quitosana/ glicerol (60:30:10) (%) (m/m), o material obtido não se mostrou completamente homogêneo. Após prensar o material extrudado em placas finas, observou-se a presença de alguns aglomerados de material, como observado na Figura 11, onde é apresentado a amostra prensada para melhor visualização. Com isso, optou-se por reduzir a porcentagem em massa de quitosana na blenda binária para 10%. Para esta nova proporção foi obtido um material aparentemente homogêneo. Entretanto, observou-se bolhas e uma superfície rugosa ocasionada devido a temperatura da cabeça da extrusora não ser elevada o suficiente. Para esta nova proporção variou-se a temperatura do cabeçote da extrusora e a rotação da rosca até se obter um material extrudado que apresentasse uma superfície lisa. Esta nova proporção produziu um material mais homogêneo após ser prensado, como observado na Figura 12.

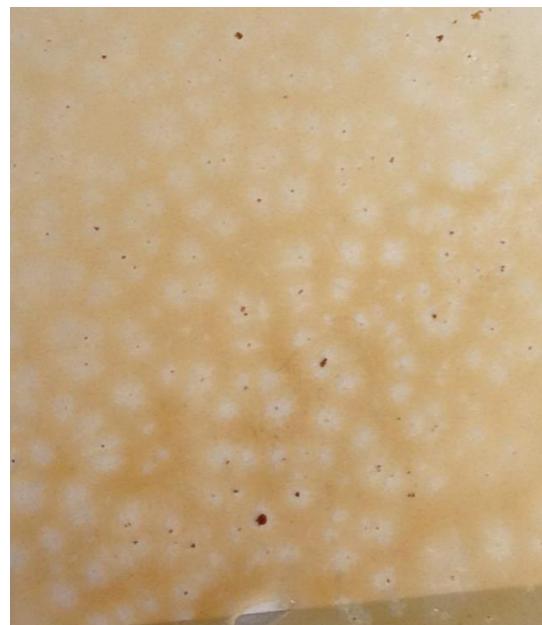


Figura 11: Aglomerados de material na blenda ternária composta por 75% PLA e 25% da blenda binária contendo PVA/ quitosana/ glicerol (60:30:10).



Figura 12: Aglomerados de material na blenda ternária composta por 75% PLA e 25% da blenda binária PVA/ quitosana/ glicerol (80:10:10).

As bolhas observadas no material extrudado surgiram devido à presença do ácido acético residual da blenda binária. Por este motivo, optou-se por misturar à blenda binária hidróxido de amônia, a fim de neutralizar o ácido acético residual. A quantidade da base adicionada corresponde ao número de grupamentos amida da quitosana presente na massa de material escolhida, pois se espera que o ácido acético residual esteja ligado a estes grupamentos. Entretanto, a amônia não reagiu como esperado, evaporando dentro do cabeçote de extrusão, o que contribuiu para o aumento de bolhas no material, e se liquefazendo na zona de alimentação, o que causou o entupimento do material no interior da matriz, pois este perdeu o atrito com as paredes da rosca.

Outra solução para a redução destas bolhas foi a adição de ureia na blenda binária ao invés da amônia. Esta solução foi eficaz, diminuindo a presença de bolhas do material e obtendo uma boa aparência superficial.

Para as blendas que tiveram sua proporção de glicerol alterada, observou-se que o glicerol, apesar de essencial para a plastificação do sistema, não eleva a quantidade máxima de quitosana possível de ser adicionada, a fim de se obter uma blenda ternária homogênea. Assim, a quitosana é o fator limitante para a obtenção de um sistema homogêneo.

A blenda ternária obtida apresentou uma boa resistência após a extrusão, porém, após ser prensada, formaram-se placas frágeis.

6.3 Produção da blenda ternária contendo Quitosana / PVA / PHB

Após a produção da blenda binária pela técnica do *spray dryer*, comprovou-se as constatações observadas no trabalho de GRANDE,2010, em que o material obtido apresentava uma coloração mais clara, sem indícios de degradação e com partículas mais regulares, de formato circular, enquanto a blenda binária produzida por secagem em estufa apresentou formato irregular com grãos de maior tamanho, como apresentado nas Figuras 13 e 14.

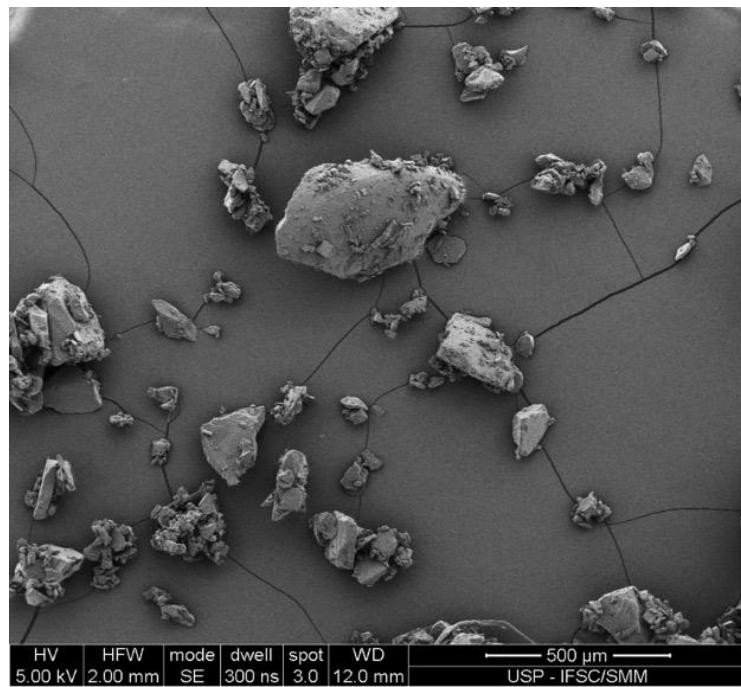


Figura 13: Microscopia eletrônica da blenda binária produzida com secagem em estufa e triturada em moinho do tipo martelo.

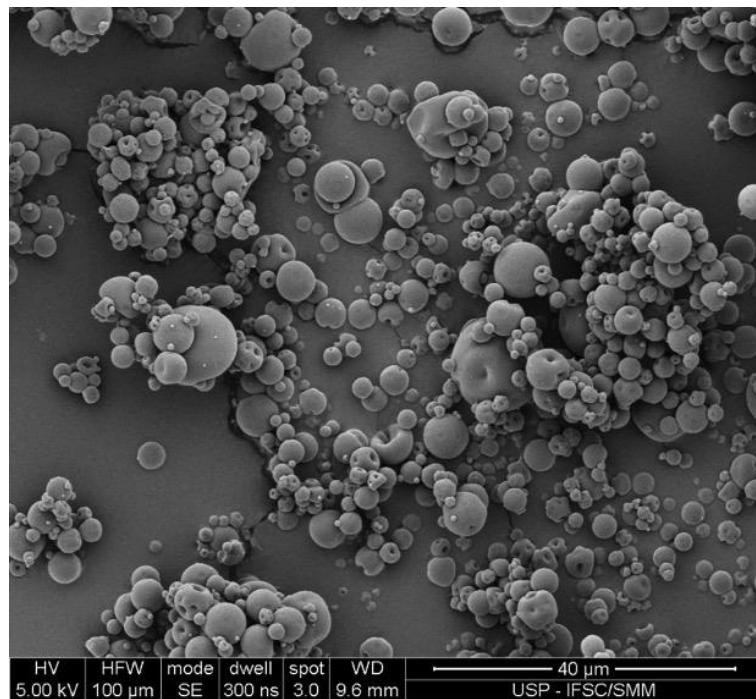


Figura 14: Microscopia eletrônica da blenda binária produzida pela técnica do *spray dryer*.

Assim, para testar a eficiência da blenda produzida pela técnica do spray *dryer* em outras matrizes, produziu-se a blenda ternária por fusão em uma matriz de PHB. Nesse novo processamento, foi obtido uma blenda ternária extrudada com superfície regular e sem aglomerados de partículas visíveis, como observado na Figura 15, o que indicava a boa dispersão da blenda binária na matriz de PHB. Este extrudado foi prensado para facilitar a produção de corpos de prova para a Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.

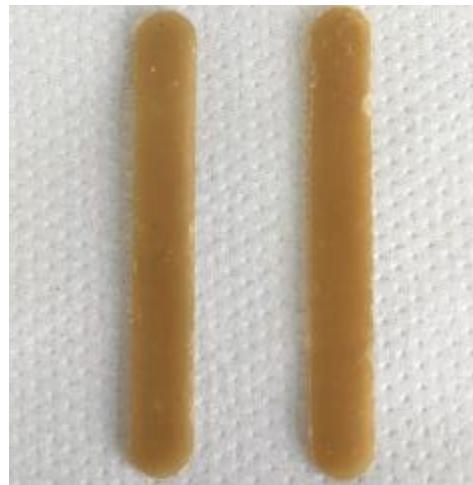


Figura 15: Blenda ternária com matriz de PHB prensada.

As blendas produzidas foram analisadas por termogravimetria (TGA) para análise de suas composições, como observado na Figura 16. O resultado obtido concorda com o previsto na composição da blenda.

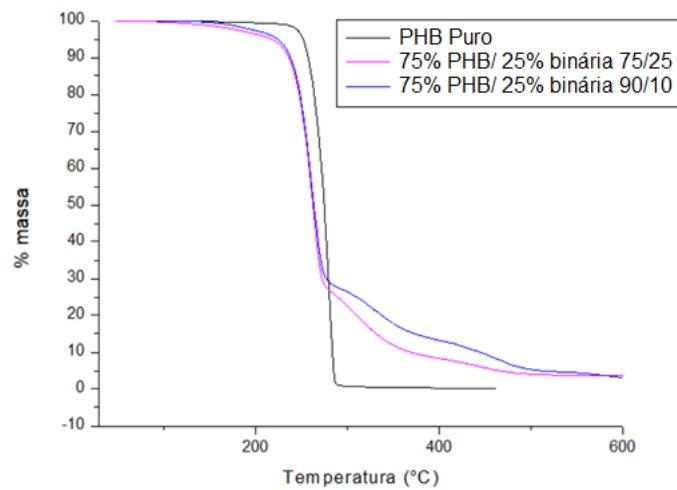


Figura 16: Análise termogravimétrica das blendas produzidas.

A análise por microscopia eletrônica de varredura gerou as Figuras 17 a 22, por meio da qual foi possível analisar a boa dispersão da blenda binária na matriz de PHB nas proporções anteriormente citadas e compará-las com o PHB puro.

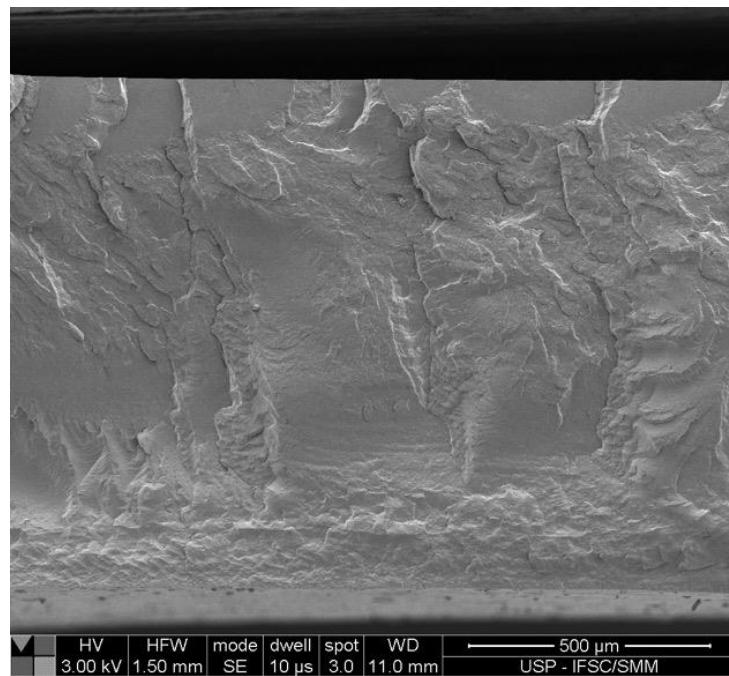


Figura 17: Microscopia eletrônica de varredura do PHB puro.

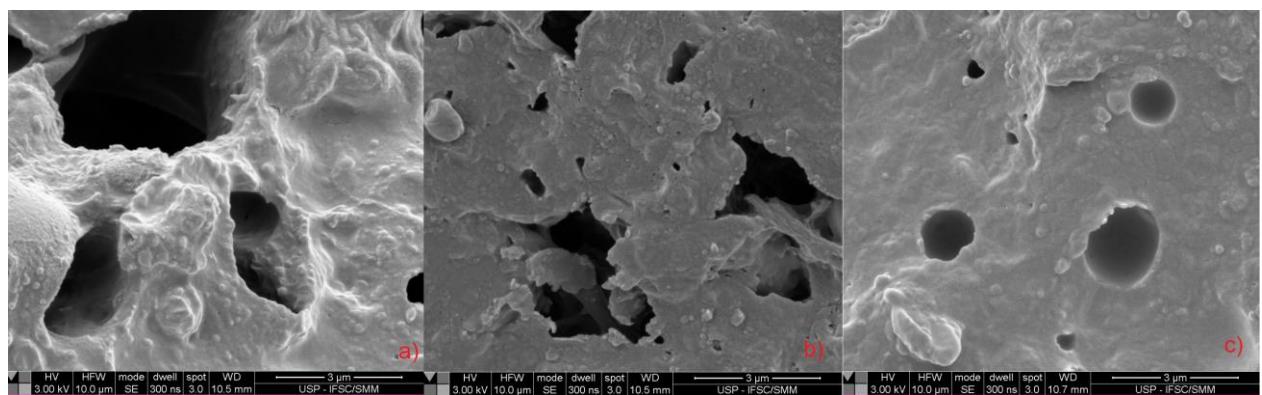


Figura 18: MEV com escala de 3 μm para as amostras PHB/ binária a) (90:10), b) (75:25) - 40 rpm, c) (75:25) - 35 rpm.

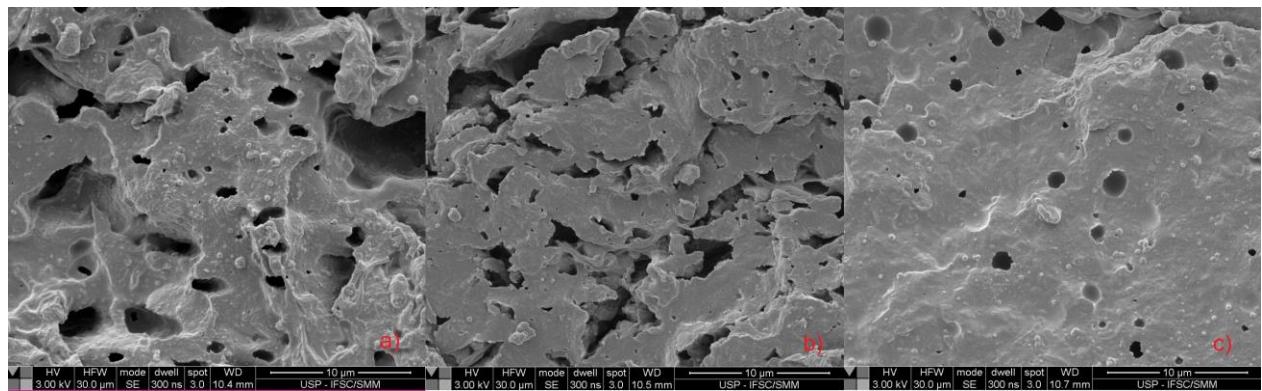


Figura 19: MEV com escala de 10 μm para as amostras PHB/ binária a) (90:10), b) (75:25) - 40 rpm, c) (75:25) - 35 rpm.

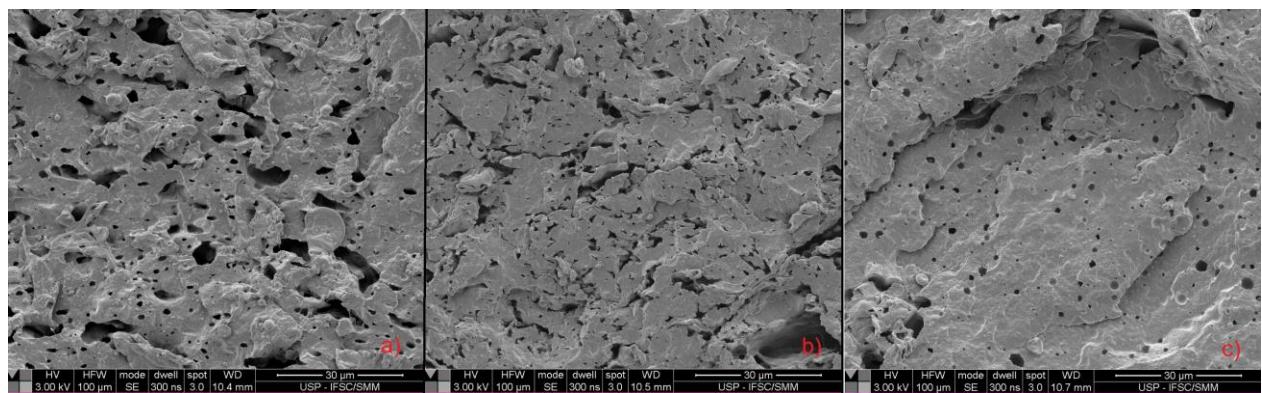


Figura 20: MEV com escala de 30 μm para as amostras PHB/ binária a) (90:10), b) (75:25) - 40 rpm, c) (75:25) - 35 rpm.

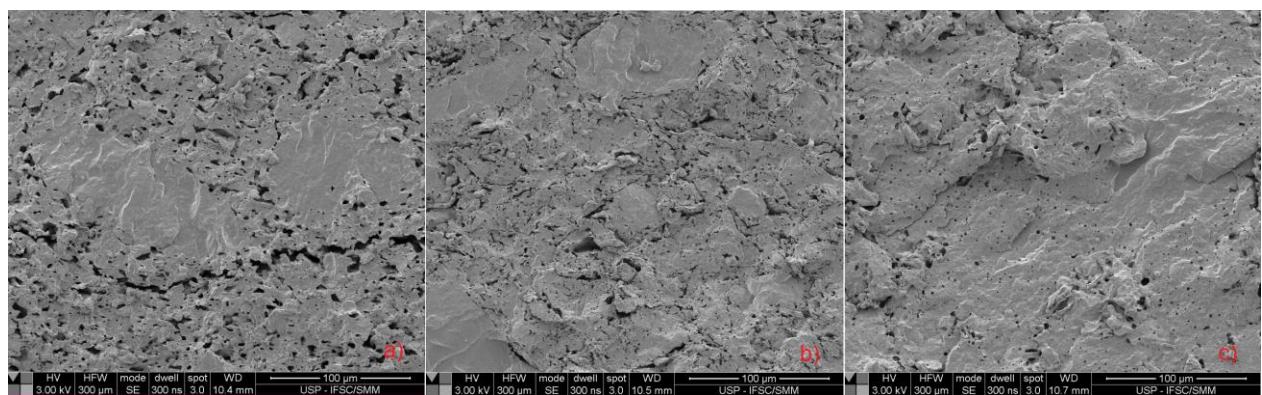


Figura 21: MEV com escala de 100 μm para as amostras PHB/ binária a) (90:10), b) (75:25) - 40 rpm, c) (75:25) - 35 rpm.

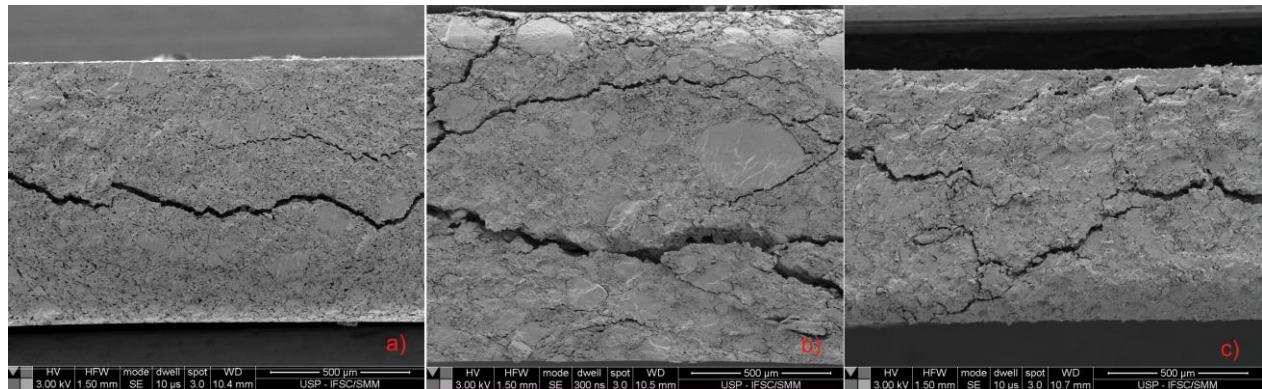


Figura 22: MEV com escala de 500 μm para as amostras PHB/ binária a) (90:10), b) (75:25) - 40 rpm, c) (75:25) - 35 rpm.

A partir das análises de MEV das amostras obtidas, pode-se observar uma boa dispersão da blenda binária na matriz de PHB, sendo para a blenda contendo a binária 90% PVA/ 10% Quitosana a rotação de 40 rpm a que produziu melhores resultados e a rotação de 35 rpm para a binária 75% PVA/ 25% quitosana. Nesses casos, a fase dispersa apresentou formato mais regular e de menor tamanho. Pode-se observar também que para a binária produzida por *spray dryer*, a blenda ternária obtida apresenta dispersão similar para os diferentes teores de quitosana, mostrando a eficiência desse método de secagem.

Apesar da boa dispersão, ainda foi observado em todas as amostras regiões de mistura mais ineficiente, com aspecto similar semelhante ao PHB puro, mostrando a menor eficiência da extrusora utilizada.

7 Conclusões

Tem-se que o principal objetivo do trabalho, de dispersão da blenda binária de quitosana/PVA em uma matriz diferente do PLA, foi alcançado, uma vez que uma blenda ternária por fusão contendo PHB com bom aspecto visual foi produzida. Esse fato contribui com o possível uso da quitosana em uma variedade de sistemas, expandindo seu uso e suas propriedades. Esse trabalho contribuiu para provar a boa interação da quitosana e PVA em duas matrizes distintas e gerando resultados similares.

Foi possível também a reprodução do trabalho inicial do pesquisador Dr. Rafael Grande, com a obtenção da blenda ternária de quitosana, poli(álcool vinílico) e poli(ácido lático) por fusão, o que contribuiu para o entendimento do trabalho desenvolvido com o PHB. O material extrudado com a matriz de PLA apresentou coloração mais escura, superfície do extrudado não regular, com alguns aglomerados e uma boa resistência após extrusão, porém, após ser novamente processado para a forma de finas placas, apresentou-se frágil.

As blendas binárias PVA/quitosana na forma de filmes foram obtidas por solução. A miscibilidade é algo difícil de afirmar, principalmente devido à dificuldade de se analisar as transições térmicas da quitosana. Entretanto, através de análises térmicas observaram-se possíveis indícios da miscibilidade das blendas que apresentavam compatibilizante, devido ao deslocamento de picos das curvas de FTIR e pelo fato dos espectros não se comportarem como a soma algébrica dos espectros puros de cada material. Outros indícios de possível miscibilidade vieram das análises por DMA, onde se observou apenas um pico de Tg para as composições com menores teores de quitosana e plastificadas com glicerol. Também foi observada a atuação do glicerol como plastificante, devido a redução da temperatura de transição vítreia das amostras contendo glicerol, como visto nas curvas de tangente delta e módulo de perda. Ele possuiu, portanto, papel fundamental no processamento da blenda, sendo um plastificante comum a quitosana, PVA, PHB e PLA.

8 Recomendações futuras

Para continuidade do projeto, tornam-se necessárias análises mais detalhadas das blendas produzidas, como a avaliação do comportamento mecânico. Outra análise de extrema importância

é a avaliação do poder biocida da blenda ternária, visto que para muitas utilizações, como alimentícia e médica, esta propriedade final do material é extremamente desejada.

Outras sugestões de processamento é a utilização de uma extrusora dupla rosca no processamento da blenda ternária, para avaliação da eficiência de mistura da extrusora e diferenças de propriedades obtidas entre as duas formas de processamento.

9 Referências Bibliográficas

- ABDAL-HAY, A.; KIM, C.I.; LIM, J.K. **An in situ hydrothermal fabrication process of poly(vinyl alcohol)/apatite-like nanocomposites with improved thermal and mechanical properties.** Ceramics International, v. 40, n. 3, p. 4995-5000, 2014.
- AKCELRUD, L. **Fundamentos da Ciência dos Polímeros.** 1ed. Barueri, SP: Manole, p19-27, 2007.
- ARRIETA, M.P.; LÓPEZ, J.; KENNY J.M.; PEPONI L. **Biodegradable electrospun bionanocomposite fibers based on plasticized PLA-PHB blends reinforced with cellulose nanocrystals.** Industrial Crops and Products, v. 93, p. 290-301, 2016.
- ARRIETA, M.P.; LÓPEZ, J.; LÓPEZ, D.; KENNY J.M.; PEPONI, L. **Effect of chitosan and catechin addition on the structural, thermal, mechanical and disintegration properties of plasticized electrospun PLA-PHB biocomposites.** Polymer Degradation and Stability, v. 132, p. 145-156, 2016.
- AVEROUS, L.; POLLET, E. (eds) **Environmental Silicate Nano-Biocomposites. Biodegradable polymers** (capítulo 2). Spring-Verlog, London, 2012, 447p. Disponível em <<http://www.springer.com/978-1-4471-4101-3>>. Acesso: fevereiro 2014.
- BARBIERI, M.H. **Polímeros e o impacto ambiental.** ESALQ – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queirós”. Disponível em: <apostilas.cena.usp.br/...%20Química%20Orgânica%20Ambiental/.../Polí...>. Acesso: fevereiro 2014.
- BILLMEYER JR, F. W. **Textbook of Polymer Science.** 2ed. New York: John Wiley & Sons, p416-418, 1962.
- CIVIERO, E. **Preparação e caracterização de blendas poliméricas recicladas.** Trabalho de conclusão de curso, Santa Catarina, 42p, 2006.
- FEITOSA, M.A.F. **Compatibilização de blenda polimérica de poliamida 6,6/polietileno de baixa densidade utilizando radiação ionizante de feixe de elétrons.** Dissertação (Mestrado). IPEN-USP, São Paulo, 50p, 2008.
- GRANDE, R. **Estudo e desenvolvimento de blendas ternárias biodegradáveis a partir de poli(ácido láctico), poli(álcool vinílico) e quitosana.** Dissertação (Mestrado). Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 69p, 2010.

GRANDE, R.; DE CARVALHO, A.J.F. **Novo processo para preparação de blendas termoplásticas envolvendo polímeros de elevada polaridade.** Relatório pós-doutorado, 74p., 2017.

HAGE, E.; PESSAN, L.A. **Aperfeiçoamento em tecnologia de polímeros**, Módulo 7, Blendas poliméricas. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, p 142, 2001.

KARIM, M.N.; RIGOUT, M.; YEATES, S.G. **Surface chemical analysis of the effect of curing conditions on the properties of thermally-cured pigment printed poly (lactic acid) fabrics.** Dyes and Pigments, v. 103, p. 168-174, 2014.

KUMAR, M.N.V.R. **A review of chitin and chitosan applications.** Reactive and Functional Polymers, v. 46, n. 1, p. 1-27, 2000.

KUMAR, M.N.V.R.; MUZZARELLI, R.A.A.; MUZZARELLI, C.; SASHIWA, H.; DOMB, A.J. **Chitosan Chemistry and Pharmaceutical Perspectives.** Chemical Review, p. 6017-6084, 2004.

LEWANDOWSKA, K. **Surface studies of microcrystalline chitosan/ poly(vinyl alcohol) mixtures.** Applied Surface Science, v. 263, p. 115-123, 2012.

LIN, K.; LAN, C.; SUN, Y. **Poly[(R)3-hydroxybutyrate] (PHB)/poly(L-lactic acid) (PLLA) blends with poly(PHB/PLLA urethane) as a compatibilizer.** Polymer Degradation and Stability, v. 134, p. 30-40, 2016.

LINS, L.C.; BAZZO, G.C.; BARRETO, P.L.M.; PIRES, A.T.N. **Composite PHB/Chitosan Microparticles Obtained by Spray Drying: Effect of Chitosan Concentration and Crosslinking Agents on Drug Release.** Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 25, n. 8, 2014.

SOUZA, G.; SANTOS, A.; VINHAS, G. **Avaliação das propriedades da blenda de poli(3-hidroxibutirato)/quitosana após esterilização térmica ou radiolítica,** v.26, n.4, p.352-359, 2016.

STUNDA-ZUJEVA, A.; IRBE, Z.; BERZINA-CIMDINA, L. **Controlling the morphology of ceramic and composite powders obtained via spray drying – A review.** Ceramics International, v. 43, i. 15, p. 11543-11551, 2017.

YU, L.; DEAN, K.; LI, L. **Polymer blends and composites from renewable resources.** Progress in Polymer Science, v. 31, n. 6, p. 576-602, 2006.