

**GUSTAVO RUSSO BLAZEK**

**TENACIFICAÇÃO DE POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) ATRAVÉS DE  
BLENDAS COM POLI(ETILENO GLICOL)**

**SÃO PAULO  
2007**

**GUSTAVO RUSSO BLAZEK**

**TENACIFICAÇÃO DE POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) ATRAVÉS DE  
BLENDAS COM POLI(ETILENO GLICOL)**

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

Áreas de Concentração:  
ENGENHARIA DE MATERIAIS  
CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS

Orientador: Profa. Dra. Wang Shu Hui

**SÃO PAULO  
2007**

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu pai, Adalbert Victor Blazek (in memoriam), e à minha mãe, Maria Alice Russo Blazek (in memoriam), pela formação que me deram e que me foi e será fundamental durante todas as fases da minha vida.

Aos meus irmãos, Ricardo, Mônica, Renata e Marta pelo apoio familiar e incentivo que me deram durante as etapas mais difíceis da minha vida.

À professora Wang Shu Hui, primeiramente pela oportunidade que me foi dada de trabalhar em seu laboratório e também pela paciência e tempo de férias sacrificado na orientação deste trabalho.

Ao caro amigo José Manuel Pena Couto, pelas horas de feriado sacrificadas em prol da impressão e encadernação deste trabalho.

Aos meus amigos, Pierre Briquet Caradec, Conrado Cristoph Rössger, Ana Paola "Bisa" Villalva Braga, Rafael Bechelli Paviato, Rodolfo Morgado Ribeiro, André "Xumbrega" Mendes Carneiro Lyrio, Pedro "Jacaré" Garcia Lins, Eduardo Oshiro, Danielle Goya Simões, Rodrigo "Planta" Ormezzano Neto, Daniela Ribeiro de Barros Reple, Henrique Carlo Farina, entre outros tantos companheiros de estudos, trabalhos e risadas que me ajudaram a cumprir todas as etapas desta faculdade, culminando neste trabalho.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

## RESUMO

A cada ano aumenta a quantidade de plásticos descartados em lixões ou poluindo o meio ambiente, esse problema se deve ao fato dos polímeros sintéticos serem extremamente resistentes quimicamente, chegando a demorar mais de 100 anos para que a sua degradação total no meio ambiente ocorra. Somando-se isso ao aumento anual da produção e do consumo de plásticos temos a perspectiva de um acúmulo cada vez maior de plásticos nos lixões, o que vem chamando a atenção de governos em todo o mundo.

Os polímeros biodegradáveis de fontes renováveis apresentam uma possibilidade de solução para este problema e pesquisas nessa área vêm chamando a atenção não apenas da comunidade acadêmica como também da indústria. Dentre os polímeros biodegradáveis, o poli(3-hidróxibutirato) (PHB) tem um grande potencial na indústria brasileira, por ter seu processo integrado ao processo produtivo da cana de açúcar.

Pesquisas com PHB vêm sendo realizadas há mais de vinte anos no Brasil e, com o IPT, já passaram do meio acadêmico para a produção industrial, gerando patentes e empregos diretos, além da oportunidade do país expandir cada vez mais cientificamente em um assunto de tamanha importância.

Esse projeto visa a melhoria das propriedades mecânicas e de processabilidade do PHB para futuras aplicações.

Foram preparados filmes de blendas de PHB por dissolução em clorofórmio. Poli(etileno glicol), com massas molares de 300 e 4.000.000 g mol<sup>-1</sup>, foi misturado em proporções de 5 a 30% em massa e análises termogravimétricas (TGA) e calorimetria diferencial exploratória (DSC) foram realizadas para avaliar a miscibilidade da blenda.

Foram também analisados filmes recém-preparados e filmes envelhecidos, para avaliar o avanço da cristalização e conseqüente alteração das propriedades dos filmes com o passar do tempo. Para isso foram feitas comparações visuais de imagens microscópicas da morfologia das blendas, obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As blendas foram analisadas quanto ao grau de cristalinidade através de análises das suas curvas de difração de raio-x.

## ABSTRACT

Every year the amount of plastics discarded in the environment increases, this happens due to the fact that polymers are chemically resistant, taking sometimes more than 100 years until their total degradation occurs. The increasing demand and production of plastics added to their resistance bring the perspective of an even worst problem in the future, and this has been sensitizing governments all around the world.

Biodegradable polymers from renewable sources are one possible solution to this problem and researches in this area have been attracting attention of both academic society and industry. Among the biodegradable polymers, the poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) have a great potential in the Brazilian industry, once his production process is integrated to the sugar cane cycle.

Researches on PHB have been done over twenty years in Brazil, and, thanks to IPT, have already advanced from academic research to industrial production, generating patents, jobs and the opportunity of scientific expansion of our country in such an important subject.

This project aims the enhancement of both processability and mechanical properties of PHB for future applications.

Films of blends of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(ethylene oxide) were prepared by chloroform solution casting and evaporation. Poly(ethylene oxide) having molar masses of 4,000,000 and 300 g.mol<sup>-1</sup> was blended in proportion of 5 to 30 wt%, TGA and DSC analysis were performed in order to evaluate the blends miscibility.

As-casted and aged films were also compared in order to analyse the crystallization progress and the consequent changes in the blends properties due to the aging process. For this, visual comparison was drawn between microscopy pictures obtained through scanning electronic microscopy (SEM).

The blends have their crystallinity degree determined by analyzing their X-ray diffraction curves.

## SUMÁRIO

<b>1. Introdução.....</b>	<b>6</b>
<b>1.1. Polímeros Biodegradáveis.....</b>	<b>7</b>
<b>1.1.1 Polímeros Biodegradáveis Naturais.....</b>	<b>9</b>
<b>1.1.1.1 Polissacarídeos.....</b>	<b>9</b>
<b>1.1.1.2 Ácidos Algínicos.....</b>	<b>10</b>
<b>1.1.1.3 Polipetídeos Naturais.....</b>	<b>10</b>
<b>1.1.1.4 Poliésteres Bacterianos.....</b>	<b>11</b>
<b>1.1.2 Polímeros Biodegradáveis Sintéticos.....</b>	<b>13</b>
<b>1.2 Poli(3-hidroxibutirato) (PHB).....</b>	<b>13</b>
<b>1.2.1 Produção de PHB no Brasil .....</b>	<b>15</b>
<b>1.3 Biodegradabilidade.....</b>	<b>19</b>
<b>1.4 Blendas Poliméricas.....</b>	<b>22</b>
<b>1.5 Termogravimetria (TGA).....</b>	<b>24</b>
<b>1.6 Difratomia de Raio-X.....</b>	<b>25</b>
<b>1.7 Avaliação da miscibilidade de blendas pela Tg.....</b>	<b>27</b>
<b>2. Materiais e Métodos.....</b>	<b>29</b>
<b>2.1 Preparação das Blendas.....</b>	<b>30</b>
<b>2.2 Análise Termogravimétrica (TGA).....</b>	<b>32</b>
<b>2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</b>	<b>32</b>
<b>2.4 Difração de Raios-X.....</b>	<b>33</b>
<b>2.5 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....</b>	<b>33</b>
<b>2.6 Ensaio dinâmico-mecânico (DMA).....</b>	<b>33</b>
<b>3. Resultados e Discussão.....</b>	<b>34</b>
<b>3.1 Análise Termogravimétrica (TGA).....</b>	<b>34</b>
<b>3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</b>	<b>38</b>
<b>3.3 Difratomia de Raio-X.....</b>	<b>39</b>
<b>3.4 Ensaio dinâmico-mecânico (DMA).....</b>	<b>46</b>
<b>3.5 Calorimetria diferencial exploratória (DSC).....</b>	<b>49</b>
<b>4. Conclusões.....</b>	<b>50</b>
<b>5. Referências Bibliográficas.....</b>	<b>52</b>

## 1. Introdução

Os plásticos têm um papel fundamental na vida moderna. Devido ao fato de serem resistentes, leves, baratos, facilmente processáveis e eficientes energeticamente<sup>11</sup>, os plásticos são utilizados em uma enorme gama de aplicações, incluindo desde aplicações cotidianas (vestuário, bijuterias, embalagens) até aplicações de alta tecnologia (microencapsulamentos, próteses).

Isso faz com que a produção de plásticos cresça cada vez mais e, uma vez que a grande maioria dos plásticos é resistente à degradação biológica, cresça irreversivelmente o volume de resíduos plásticos acumulados em aterros, rios, lagos ou mar, aumentando os custos mundiais para a eliminação dos resíduos e para a preservação do meio ambiente. Esta resistência à degradação biológica se dá porque os microorganismos não possuem enzimas capazes de degradar ou utilizar como insumo a maioria dos polímeros sintéticos, soma-se a isso a pequena área superficial e a inerente alta massa molecular, além da característica hidrofóbica dos plásticos, que inibe a atividade de enzimas<sup>11</sup>.

Nos últimos anos, os polímeros biodegradáveis têm despertado interesse<sup>3,11</sup>, uma vez que geram resíduos que perduram por um tempo bem menor em aterros e compostagens e causam menores danos ao meio ambiente. Atualmente, encontra-se em produção vários tipos de polímeros biodegradáveis. Podemos ver descritos na Tabela 1 alguns dos polímeros biodegradáveis disponíveis comercialmente<sup>11</sup>:

Tabela 1: Polímeros biodegradáveis disponíveis comercialmente<sup>11</sup>

<b>Base</b>	<b>Tipo de Polímero</b>	<b>Nome da Marca</b>	<b>Fornecedor</b>	<b>Origem</b>
Amido	Blenda Amido - Poli( $\epsilon$ - caprolactona) (PCL)	Mater-Bi <sup>TM</sup> Bioflex <sup>TM</sup>	Novamont Biotech	Itália Alemanha
Amido	Blenda Amido - Poli(álcool vinílico) (PVOH)	Noven <sup>TM</sup> Novon <sup>TM</sup> Mater-Bi <sup>TM</sup>	Chisso Corp Warner Lambert Novamont	Japão EUA Itália

Amido	Polilactídeo (PLA)	Lacea Lucty Nature Works	Mitsui Toatsu Shimazu Cargil-Dow	Japão Japão EUA
Amido	Poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL)	Tone CAPA Placeel	Union Carbide Solvay Diace Chemical	EUA Bélgica Japão
Poliésteres Alifáticos	PBS-PBS-A	Bionelle Skygreen BDP	Showa Highpolymer SK Polymer	Japão Coréia
Poliésteres Alifáticos	Copolímero (hidroxibutirato-co-hidroxivalerato)	Biopol <sup>TM</sup>	Monsanto	EUA
Poliésteres Alifáticos	Copolímero (hidroxibutirato-co-hidroxihexanoato)	Nodax <sup>TM</sup>	Procter & Gamble e Kaneka Corp	EUA & Japão
Poliésteres Alifáticos	Poli(3-hidroxibutirato)	Biocycle	PHB Industrial	Brasil

### 1.1 Polímeros Biodegradáveis

Estes polímeros são materiais degradáveis, nos quais a degradação resulta primariamente da ação de microrganismos, tais como fungos, bactérias e algas de ocorrência natural, gerando CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, componentes celulares e outros produtos, segundo estabelecido pela "American Standard for Testing and Methods" (ASTM-D-833)<sup>37,39</sup>. Ou de outro modo, são materiais que se degradam em dióxido de carbono, água e biomassa, como resultado da ação de organismos vivos ou enzimas<sup>38</sup>.

Descobertos há cerca de 10 anos, os plásticos biodegradáveis, também denominados plásticos biológicos ou bioplásticos<sup>45</sup>, hoje ainda têm uma participação mínima no mercado internacional<sup>40</sup>.

Apesar da vantagem de sua aplicação quanto à preservação do meio ambiente, os plásticos biológicos são mais caros, e têm aplicações mais limitadas que os sintéticos, por serem menos flexíveis<sup>41</sup>.

Em meados da década de 90, iniciou-se no Brasil o desenvolvimento de uma tecnologia para produção de plásticos biodegradáveis empregando como matéria-prima derivados da cana-de-açúcar, a partir de um projeto cooperativo desenvolvido pelo IPT, Copersucar e Universidade de São Paulo. Desta parceria, iniciou-se um estudo, com os polímeros da família dos poli(hidroxicanoatos) (PHAs), que podem ser produzidos por bactérias em biorreatores a partir de açúcares.<sup>6</sup>

Tais polímeros possuem propriedades semelhantes às dos plásticos petroquímicos, com a vantagem de poderem ser biodegradados por microrganismos presentes no meio ambiente, em curto espaço de tempo, após o descarte<sup>41</sup>. O principal representante dos PHAs é o poli(3-hidroxiбутирато) (PHB), semelhante ao polímero sintético, polipropileno (PP), em propriedades físicas e mecânicas<sup>41</sup>.

O interesse por estes polímeros tem crescido muito nos últimos tempos, no mundo todo. Apesar disto, o alto custo de sua produção ainda é uma grande desvantagem em relação aos polímeros convencionais, basta comparar o custo de produção do PHB estimado a US\$ 2.65/kg para uma planta de 100.000 t/ano, com uso de sacarose como substrato, com o valor do polipropileno US\$ 1.00/kg<sup>37,42</sup>. Outras estimativas preliminares apresentam um custo de produção de US\$5.85/kg para uma planta de 30.000 t/ano<sup>43,44</sup>. O custo dos PHAs, utilizando *A. eutrophus* é de US\$ 16/kg, isto é 18 vezes mais que o polipropileno<sup>45</sup>. Com *E. coli* o preço pode ser reduzido a US\$4/kg, um custo semelhante a materiais plásticos biodegradáveis, tais como o poli(ácido láctico) (PLA) e a poli(ε-caprolactona) (PCL).

A produção de PHB demanda 3 kg de sacarose/kg do produto final, sendo que o preço do açúcar representa 29% do custo final do produto (sem considerar taxas)<sup>42</sup>, portanto, o custo médio de produção do PHB varia em função do tipo de açúcar empregado, do preço do açúcar, do microrganismo utilizado e da planta de produção<sup>42</sup>.

Os polímeros biodegradáveis podem ser agrupados em duas classes principais<sup>41</sup>: naturais e sintéticos

### 1.1.1 Polímeros biodegradáveis naturais /

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

#### 1.1.1.1 Polissacarídeos /

Os principais polissacarídeos de interesse comercial são celulose e amido, havendo uma atenção especial aos carboidratos mais complexos: quitosanas, quitinas e xantanas<sup>41</sup>. Comparando-se as estruturas de alguns destes polímeros, verifica-se que são formados por unidades básicas de glicose, ligadas como anéis de grupos acetais (aldeído e álcool) e, portanto, com grande quantidade de grupos hidroxilas (alta hidrofiliçidade). A celulose é um polissacarídeo formado de unidades de glicose (Figura 1), presente em madeira, papel e algodão. Os outros polissacarídeos têm estrutura semelhante à da celulose: quitina - é uma molécula complexa encontrada nos crustáceos: caranguejos, siris, lagostas, camarões. Também existe em insetos, fungos, cogumelos e minhocas;

A quitosana é um polímero derivado da quitina, utilizado em aplicações médicas e em dietas de perda de peso. Possui uma significativa compatibilidade com tecidos vivos e melhora a cicatrização de ferimentos, enquanto a xantana é polímero comercial hifrofilico, muito utilizado como espessante e estabilizante, em cosméticos e alimentos e como cápsulas de liberação controlada de drogas<sup>26,27</sup>.

Estes polímeros naturais são degradados na natureza por fungos, que podem secretar enzimas, que catalisam reações de oxidação da celulose e do amido. As bactérias podem secretar endo- e exoenzimas para degradar este tipo de macromolécula. Além disso, uma mistura de fungos e bactérias pode agir cooperativamente, isto é, microrganismos específicos degradam celulose a glicose que, por sua vez, chega aos produtos finais da degradação CO<sub>2</sub> e água<sup>41</sup>.

Outro polissacarídeo, o amido, tem sido utilizado disperso em uma matriz polimérica não-biodegradável, usualmente polietileno (PE), para facilitar a acessibilidade dos microrganismos ao polímero sintético<sup>41,28</sup>. O amido é adicionado

como aditivo, sendo degradado facilmente por microrganismos, provocando a degradação parcial da matriz<sup>28</sup>. Amido de batata adicionado a filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD) melhorou a biodegradabilidade destes filmes<sup>29</sup>. A adição de amido a resinas de isocianatos reduziu o custo de produção e melhorou sua resistência à solventes<sup>41</sup>. A adição de amido a poli(álcool vinílico) levou à perda de massa do polímero e alterações morfológicas na parte amorfa do mesmo<sup>30</sup>.

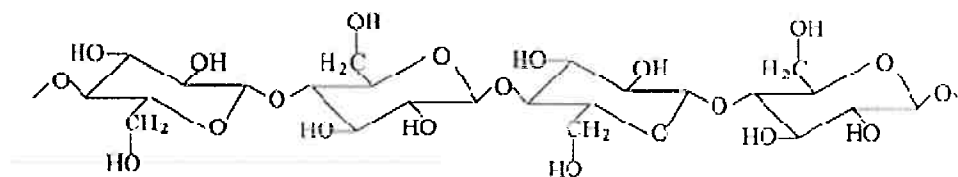


Figura 1 – Estrutura da celulose

#### 1.1.1.2 Ácidos algínicos

Estes ácidos são formados de monômeros de ácidos manurônico e gulurônico. São solúveis em água e tornam-se insolúveis na presença de cátions, como cálcio, berílio, alumínio e ferro, formando géis, que podem servir para liberação controlada de drogas em sistemas vivos, para encapsulamento de herbicidas, microrganismos e células<sup>41</sup>. Estes ácidos estão representados na Figura 2.

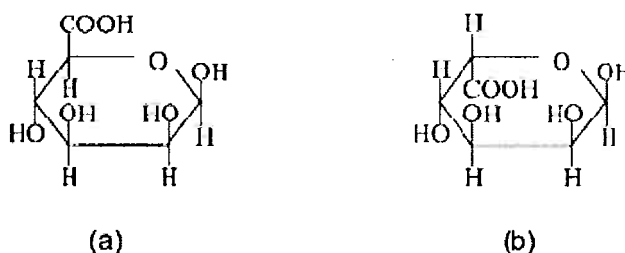


Figura 2 - Estrutura química de ácidos algínicos: a) ácido manurônico, b) ácido gulurônico

#### 1.1.1.3 Polipetídeos naturais

As gelatinas são polímeros biodegradáveis, constituído por proteínas do tipo animal, com grande aplicação industrial, farmacêutica e biomédica, empregados como coberturas e microencapsulação de drogas e no preparo de hidrogéis<sup>41</sup>. Na conformação  $\beta$ , as proteínas apresentam a cadeia polipeptídica estendida em uma

estrutura em zigue-zague, denominada de folha  $\beta^1$ , mantida por ligações de hidrogênio, como ilustrado na Figura 3.

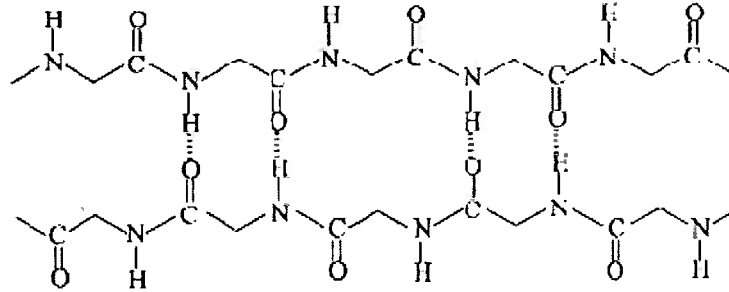


Figura 3 - Conformação  $\beta$  das cadeias polipeptídicas

#### 1.1.1.4 Poliésteres bacterianos

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

Esta classe de polímeros, a qual pertencem os poli(hidroxicanoatos) (PHAs) e os poliésteres alifáticos, também denominados biopolímeros ou bioplásticos, mostra uma grande variação em suas propriedades, isto é, de materiais rígidos e quebradiços a plásticos com boas propriedades de impacto ou até elastômeros resistentes, dependendo do tamanho dos grupos alquilas ramificados e da composição do polímero<sup>45,41</sup>. Os poli(hidroxicanoatos) mais conhecidos são poli(3-hidroxiбутirato) (PHB), poli(3-hidroxi valerato)(PHV) e poli(hidroxi butirato-co-valerato) (PHB-V), sendo este último conhecido comercialmente como Biopol. Suas estruturas químicas podem ser vistas na Figura 4.

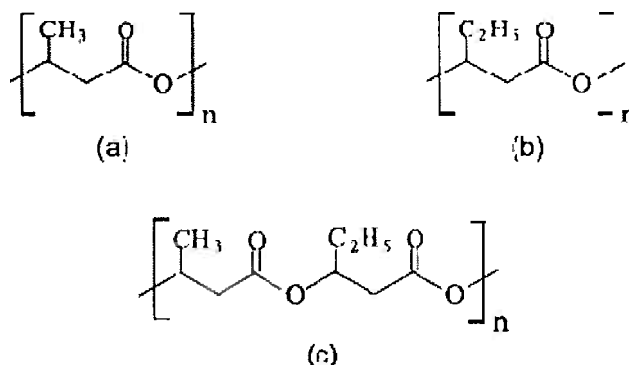


Figura 4 - Estrutura química dos poli(hidroxiálcanoatos) (PHAs): a) poli(3-hidroxi-butirato); b) poli(3-hidroxi-valerato) e, c) poli(3-hidroxi-butirato-covalerato)

Estes poliésteres têm sido sintetizados por vários tipos de microrganismos, tais como *Alcaligenes eutrophus*<sup>32</sup>, *Ralstonia eutropha*<sup>33</sup>, *Alcaligenes lótus*, *Comamonas acidvorans*<sup>36</sup> e *Pseudomonas putida*<sup>34</sup> em meios apropriados, como material de reserva de energia e têm como principais vantagens sua biocompatibilidade e biodegradabilidade<sup>35</sup>.

PHB é um polímero cristalino com alta temperatura de fusão ( $T_f = 180^\circ \text{C}$ ) e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de cerca de  $5^\circ \text{C}$ . Isto torna os filmes de PHB muito quebradiços, o que pode ser melhorado utilizando-se o copolímero PHB-V (Biopol). Este copolímero foi sintetizado pela primeira vez pela ICI (UK) em 1983 e, em 1990, garrafas deste material foram produzidas na Alemanha, para embalar shampoo<sup>36</sup>. O preço corrente do Biopol na Inglaterra é de £8000/t, comparado com £500/t de outros polímeros comuns como poli(cloreto de vinila) (PVC) e polipropileno (PP) e £600/t para polietileno de alta densidade (PEAD) e poliestireno (PS)<sup>36</sup>. Poliésteres microbianos são relativamente resistentes à hidrólise química, mas são suscetíveis ao ataque bacteriológico, o que restringe seu uso para embalar alimentos. Entretanto, o PHBV tem excelentes propriedades de barreira contra gás e pode ser usado associado com camadas de gelatinas metacriladas, que conferem ao produto uma baixa permeabilidade a oxigênio, alta resistência à água em ebulição e boa capacidade de adesão<sup>36</sup>.

### 1.1.2 Polímeros biodegradáveis sintéticos

Esta classe de polímeros tem sido muito empregada em usos biomédicos, tais como cápsulas de liberação controlada de droga em organismos vivos, fixadores em cirurgias (suturas, clips, pinos para ossos) e para embalagens especiais. Os polímeros mais usados têm sido poli(ácido láctico) (PLA), poli(ácido glicólico) (PGA), poli(ácido glicólico-ácido láctico) (PGLA), poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) (Figura 5)<sup>36,41</sup>.

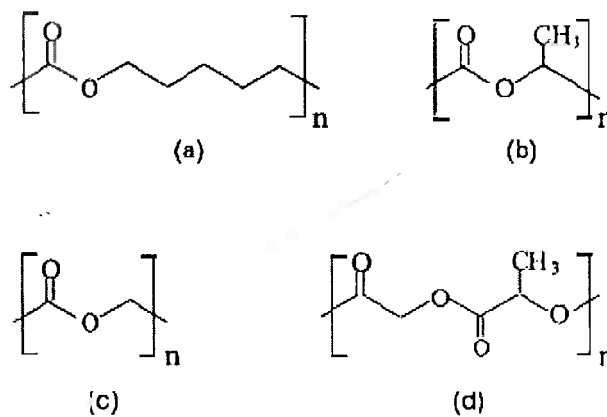


Figura 5 - Estrutura química de: a) poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL); b) poli(ácido láctico) (PLA); c) poli(ácido glicólico) (PGA) e, d) poli(ácido glicólico-láctico) (PGLA)

Estes polímeros são ésteres alifáticos biodegradáveis, por possuírem cadeias carbônicas hidrolizáveis. Se a biodegradação se der por meio da ação de enzimas, a cadeia polimérica deve se ajustar aos sítios ativos das enzimas, e isto é favorecido pela flexibilidade das cadeias poliméricas alifáticas, o que não ocorre com os poliésteres aromáticos. PLA, PGA e PGLA são poliésteres muito utilizados em suturas absorvíveis dentro de um sistema vivo, sendo que uma grande vantagem é a sua biodegradabilidade por hidrólise simples da cadeia de éster em meio aquoso, ou seja, nos fluidos corporais<sup>41</sup>. PCL foi muito estudado como substrato para biodegradação e como matriz para liberação controlada de drogas. PCL é biodegradado através da hidrólise enzimática, por fungos<sup>41</sup>.

### 1.2 Poli(3-hidroxiбутирато) (PHB)

Dentre os polímeros biodegradáveis o poli(3-hidroxiбутирато) se destaca por apresentar um grande potencial em aplicações como plástico biodegradável e

biocompatível<sup>6</sup>, na área médica (implantes)<sup>7,8</sup>, farmacêutica (micro encapsulamentos)<sup>9</sup>, copos e garrafas descartáveis<sup>1</sup>, tintas, têxtil e, principalmente, na área de filmes para embalagens de alimentos<sup>10</sup>.

O poli(3-hidroxi-butirato) - PHB ou P(3HB) pertence à família dos poliésteres alifáticos e pode ser produzido por uma variedade de algas e microorganismos, através da fermentação bacteriana<sup>11</sup>. É um poliéster termoplástico duro e quebradiço, com propriedades físicas comparáveis ao polipropileno, por possuir ponto de fusão, grau de cristalinidade e temperatura de transição vítrea similares<sup>23</sup>.

Lemoigne do instituto Pasteur (1925) foi o primeiro a descrever o isolamento de um poliéster alifático - poli(3-hidroxi-butirato) (PHB), do citoplasma de bactérias *Alcaligenes eutrophus*. O polímero é produzido como reserva de energia<sup>11</sup>.

O PHB e outros PHAs são acumulados em grânulos esféricos discretos no citoplasma celular e a proporção mássica, entre o peso do polímero e o peso total da bactéria seca, pode atingir 90%<sup>11</sup>.

O PHB é 100% isotático e similar ao polipropileno isotático. Sua massa molecular varia entre 10.000 e 3.000.000 g/mol, sendo sua massa molar crítica, valor inferior ao qual o material apresenta perda acentuada de propriedades, considerada em torno de 160.000 g/mol. Possui um grupo metila pendente fixado na cadeia principal numa configuração unitária, como mostra a figura 6<sup>11</sup>. Apresenta uma configuração em hélice estabilizada pela interação dos grupos metila e carboxila, representando uma das poucas exceções da natureza que não dependem da ligação de hidrogênio para sua formação e estabilidade.<sup>11</sup>

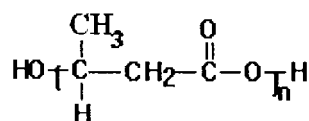


Figura 6: Estrutura química do PHB<sup>11</sup>

Este polímero possui características que, se melhoradas, podem torná-lo um polímero com ampla aplicação tecnológica<sup>11</sup>, os filmes de PHB apresentam baixa permeabilidade ao O<sub>2</sub>, vapor d'água e ao CO<sub>2</sub>, características altamente desejáveis para filmes de embalagens de alimentos. Suas propriedades físicas e mecânicas são comparáveis às do polipropileno, além disso, o PHB não é solúvel em água, porém é 100% biodegradável. Entre as características que dificultam a sua utilização estão a fragilidade na aplicação em embalagens e filmes (quebradiço e duro)<sup>11</sup>, reflexo de

sua alta cristalinidade (acima de 60%), que aumenta ainda mais quando estocado a temperatura ambiente, e também a sua baixa estabilidade térmica<sup>11</sup>, que dificulta seu processamento.

O processamento do PHB é limitado pela temperatura de fusão do material, aproximadamente 177°C, o qual requer uma temperatura da ordem de 190°C. Sob estas condições a massa molar do PHB diminui rapidamente devido à sua degradação. Assim é necessário reduzir ao máximo o tempo de residência e a temperatura de exposição do material, sendo recomendado menos de 3 minutos a 170°C<sup>11</sup>.

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

A técnica de mistura com outros polímeros vem sendo muito estudada. Blendas de PHB com poli(óxido de etileno), poli(fluoreto de vinila), poli(acetato de vinila), poli(álcool vinílico), poli(metacrilato de metila) entre outros, visando a flexibilização do PHB, foram estudados por Ghaffar<sup>14</sup>, An et al<sup>13</sup> e Rosa et al<sup>15</sup>. Estes componentes não biodegradáveis limitam as aplicações de biodegradabilidade da blenda. Poliésteres sintéticos alifáticos, como poliglicóis, poli(L-lactídeo), poli(D-lactídeo) e poli( $\epsilon$ -caprolactona) podem ser usados como elementos de blenda com PHB sem afetar sua degradabilidade.

### 1.2.1 A produção de PHB no Brasil<sup>25</sup>

O PHB é produzido no Brasil pela PHB Industrial S.A., na Usina da Pedra, utilizando uma tecnologia desenvolvida, patenteada e licenciada pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). O modelo de integração da produção de PHB tem uma grande importância para o setor sucroalcooleiro no Brasil, incluindo disponibilidade de energia (elétrica e térmica) de fontes renováveis, gerenciamento efetivo de resíduos e efluentes, disponibilidade de açúcar em grande quantidade e a preços baixos. Outro interessante aspecto da integração da produção de PHB na produção de açúcar e álcool é a disponibilidade de solvente natural para a purificação do PHB, subproduto da fermentação do etanol.

Em 2008, a PHB Industrial SA começa a operar nova fábrica para produzir 10 mil toneladas de plástico biodegradável derivado de açúcar. A Usina da Pedra, em Serrana, região de Ribeirão Preto, interior de São Paulo, é o principal pólo de produção de plástico derivado de açúcar de cana do País. Em meio à vasta área de plantações de cana funciona, desde 2002, uma fábrica piloto de PHB.

A empresa resulta da associação do Grupo Irmãos Biagi, proprietário da usina, com o Grupo Balbo, também do setor sucroalcooleiro. Além da planta piloto, a PHB também é proprietária de uma marca registrada: Biocycle. Esse é o nome do produto de PHB fabricado em Serrana.

Os sócios investiram R\$ 30 milhões na planta piloto, que produz atualmente 60 toneladas de Biocycle por ano. Trabalha 24 horas por dia, tem 18 funcionários. Praticamente toda a produção é exportada para empresas nos Estados Unidos, no Japão e Alemanha, todas sob contrato de sigilo. O volume de vendas e de produção atual não compensa o investimento, porém a nova planta industrial prevista para operar a partir de 2008 vai permitir colocar no mercado de plástico 10 mil toneladas de PHB por ano, uma escala de produção a partir da qual é possível começar a ter retorno do investimento e a mudar o perfil do mercado de plástico.

O PHB não é o único plástico biodegradável disponível no mercado, é, porém, o melhor no quesito biodegradabilidade. Outra vantagem é o preço, o quilo do polímero de cana-de-açúcar está na casa dos US\$ 5, enquanto o quilo de outros plásticos biodegradáveis provenientes, por exemplo, da beterraba ou do milho, custa US\$ 14. Uma das razões do preço competitivo vem do fato de as instalações da fábrica serem totalmente auto-suficientes: a cana fornece a matéria-prima, o açúcar e um álcool especial, chamado superior, usado na etapa final da fabricação. O bagaço de cana é usado para gerar energia elétrica e vapor, necessários ao processo industrial.

O PHB não é indicado para substituir todas as aplicações do polipropileno, mas alcançará nos próximos anos algo entre 1% a 2% deste mercado que, atualmente produz 200 milhões de toneladas por ano de polipropileno.

O projeto do PHB no Brasil passou pela fase I, em 2001, para provar a viabilidade do produto; depois, pela fase II, quando mostrou que era possível sua produção; no final de 2004, foi selecionado para a fase III, quando vieram os recursos para a montagem de um laboratório de determinação das características

físicas e termomecânicas do PHB, passo fundamental para iniciar a produção de PHB em pellets, e assim aumentar substancialmente a escala de produção.

Em novembro, de 2006 a Injecom, empresa de São Paulo que produz objetos de plástico injetado, lançou uma embalagem para mudas de eucalipto feita com o plástico da PHB. Três meses depois de a muda ser plantada, o invólucro de PHB se degrada na terra. O invólucro interessa a grandes indústrias de papel e celulose, uma vez que aumenta consideravelmente a produção do plantio de eucaliptos.

O primeiro programa público de investimento a apoiar as atividades de pesquisa e desenvolvimento que levaram ao produto fabricado pela PHB Industrial foi a Financiadora de Estudos e Projetos (Finep). Com recursos do Programa de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (PADCT), a agência investiu cerca de R\$ 5 milhões. Mas a iniciativa para a obtenção do bioplástico partiu do extinto Proálcool. No final dos anos 1980, o programa incumbiu o então Centro de Tecnologia da Copersucar, hoje denominado Centro de Tecnologia Canavieira (CTC) a procurar parceiros e reuniu uma massa crítica de 25 cientistas. Um grupo de pesquisa do Instituto de Ciências Biomédicas da Universidade de São Paulo (ICB-USP) selecionou a bactéria *Alcaligenes eutrophus*, encontrada no solo dos canaviais, e produziu uma cepa transgênica mais eficiente para sintetizar o PHB. Enquanto isso, o IPT e o CTC buscaram soluções tecnológicas para a fermentação, em que as bactérias produtoras do plástico se multiplicam; e para a extração do PHB de dentro delas.

O IPT testou mais de 300 espécies de bactérias. Quando tinha um projeto viável para o processo industrial, o CTC apresentou o projeto aos canavieiros associados à instituição, obtendo apoio dos grupos Balbo e Biagi. Em 1997, foi feito o projeto da unidade piloto de Serrana. A fábrica passou por diversas modificações até alcançar o processo produtivo atual, uma vez que era necessário ajustá-lo à demanda do mercado quanto aos processos de transformação que seriam utilizados para criar os produtos finais (frascos, encapsulamentos, filmes, etc.).

Foi então firmada uma parceria com o Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar para que fosse criada uma metodologia de produção para plásticos injetáveis e soprados.

Da evolução deste projeto já resultaram cinco patentes, três pertencentes ao IPT e ao CTC; duas, à USP e ao CTC. As patentes descrevem o processo de produção, fermentação e extração do PHB, e foram licenciadas a PHB Industrial S/A,

que paga aos detentores da propriedade intelectual 3% de royalties sobre as vendas da fábrica.

O processo em etapas organiza o funcionamento da fábrica, que é dividida em três grandes blocos: a fermentação, onde a bactéria se reproduz e sintetiza o polímero; a extração, onde se tira o polímero da bactéria; e a purificação e secagem, onde se eliminam os resíduos orgânicos do polímero.

Hoje, o mercado se prepara para as novas aplicações possíveis com o PHB. A Injecom, empresa paulistana de plástico injetado, há 18 anos no mercado e com 120 funcionários, começou a comercializar em novembro de 2006 os invólucros de PHB para mudas, chamados de tubets. O tempo de decomposição depois de enterrado e seu formato foram projetados especialmente para a reprodução de mudas de eucaliptos, o que interessa empresas como a Votorantim e a International Papers, gigantes da indústria de papel e celulose.

O processo atual de reprodução in vitro de eucaliptos é feito em tubets de plástico convencional. As pequenas mudas saem dos viveiros nesses tubos de plástico, de onde são retiradas antes de serem plantadas na terra. Os tubets de plástico convencional são reutilizáveis, mas têm custos de frete, lavagem, esterilização e de reposição da ordem de 20% ao ano. Testes feitos em tubets de PHB mostraram que, como as mudas são plantadas direto na terra, a eliminação do manuseio evita a contaminação, que chega a atingir cerca de 20% das plantas quando são usados os tubets convencionais. O aumento da produtividade tende a aumentar a demanda pelos tubets biodegradáveis, não apenas para a cultura de eucaliptos, mas também para as culturas de café, pupunha e mamão.

Por ser biocompatível, o PHB também pode atender a área da medicina. Poderá ser utilizado em fios de sutura naturalmente absorvíveis pelo organismo. Fabricantes de computadores também estudam trocar o plástico petroquímico pelo biodegradável em seus produtos, que viram sucata cada vez mais rapidamente.

Nestes 20 anos de pesquisa, todos os institutos envolvidos conseguiram aproveitar o conhecimento adquirido no desenvolvimento de outras tecnologias. O IPT, por exemplo, obteve três outras patentes de polímeros fabricados a partir de matérias-primas alternativas, como bagaço de cana, palha de arroz e resíduos de madeira, e atualmente desenvolve estudos de como aproveitar os resíduos de óleo diesel, óleo vegetal e soro de leite. O estudo do PHB no Brasil promoveu e ainda

promove a interação das pesquisas em três níveis: fundamental, tecnológico e industrial.

### 1.3 Biodegradabilidade

Biodegradabilidade é um processo natural e irreversível, aonde substâncias são convertidas em moléculas mais simples, e retornam aos ciclos elementares da natureza, como o ciclo do carbono, do enxofre e do nitrogênio<sup>11</sup>. A conversão pode ocorrer em diversos ambientes (solo, esgoto, rios, etc...), por ação de fungos e bactérias aeróbicas ou anaeróbicas. Mais especificamente o termo é aplicado a polímeros rapidamente degradados em CO<sub>2</sub>, água e biomassa, via microorganismos aeróbicos ou anaeróbicos associados a nutrientes do ambiente, geralmente, o solo.

O processo global de biodegradação compreende duas etapas:

1) Fragmentação (quebra em porções pequenas por fatores abióticos): o polímero é fragmentado em tamanho suficiente, aproximadamente 1000 Da (equivalente a 6 moléculas de glucose), para que os microorganismos possam usá-lo como nutriente.

2) Mineralização: os fragmentos, 1000 Da, são digeridos por microorganismos produzindo CO<sub>2</sub> e água sob condição aeróbica ou metano sob condição anaeróbica. Outros subprodutos são sais minerais e biomassa microbial.

Estudos de biodegradação, *in vivo* e *in vitro*, são importantes, tanto para minimizar os efeitos de resíduos plásticos sintéticos descartados no meio ambiente, como para ampliar a aplicação dos polímeros biodegradáveis nas áreas médica e de embalagens<sup>46</sup>.

A biodegradação de polímeros ocorre, basicamente, por dois mecanismos distintos dependendo da natureza do polímero e do meio<sup>47</sup>: hidrólise biológica e oxidação biológica

Hidrólise biológica: É a hidrólise catalisada por enzimas hidrolases. Certas enzimas proteolíticas (proteases) catalisam a hidrólise de ligações peptídicas e outras catalisam a hidrólise de ligações éster<sup>41</sup>. Este mecanismo é seguido pela oxidação biológica das cadeias poliméricas (catalisada pelas oxigenases), quebra das mesmas, gerando cadeias menores e bioassimilação destas pelos microorganismos. Este processo ocorre em polímeros contendo hetero-cadeias, tais como celulose, amido e poliésteres alifáticos, dos quais os PHAs são típicos<sup>37</sup>.

Os grupos ésteres destes polímeros são facilmente hidrolisáveis, pela ação enzimática das esterases de fungos<sup>41</sup>.

Oxidação biológica: É a reação de oxidação, na presença de oxigênio, com introdução de grupos peróxidos nas cadeias carbônicas, por ação das monooxigenases e dioxigenases, quebra das cadeias, seguida por bioassimilação de produtos de baixa massa molar, como ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas. Este mecanismo se aplica essencialmente a polímeros apenas de cadeias carbônicas. A degradação pode ser controlada pelo uso apropriado de antioxidantes. A bioassimilação começa tão logo forem formados produtos de baixa massa molar no processo de peroxidação<sup>41,47</sup>.

Em geral, a velocidade de hidrólise dos polímeros é controlada por várias propriedades, incluindo estrutura, área superficial e morfologia. A susceptibilidade de polímeros à degradação enzimática é determinada pela relação entre propriedades e estrutura. Os microrganismos secretam enzimas que quebram o polímero em blocos moleculares menores, hidroxiácidos, que são utilizados como fonte de carbono para o crescimento destes microrganismos.

Neste sentido é conhecido, por exemplo, o desempenho das enzimas despolimerases de *Penicillium funiculosum* e *Aspergillus fumigatus* na biodegradação de poliésteres bacterianos. A incubação de filmes de PHB e PHB-V em lodos anaeróbios mostrou significativa degradação em um tempo de 6 a 10 semanas, a 37° C, monitorada por perda de massa dos filmes e formação de biogás<sup>48</sup>. PHB foi degradado anaerobicamente (23% de perda de massa), mais rapidamente que o copoliéster PHB-V (22,5% de perda de massa). PCL degradou mais lentamente e menos (7,6% de perda de massa) que os poliésteres naturais PHB e PHB-V<sup>48</sup>.

A biodegradação sob ação de enzimas pode ser monitorada por medidas de massa molar (Cromatografia de Permeação em Gel-GPC), da presença de grupos polares (Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR), de mudanças nas propriedades mecânicas (Análise Termo-Mecano-Dinâmica – DMTA), de mudanças de estrutura de microfase (Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC) ou de estrutura de macrofase (Microscopia Eletrônica de Varredura – SEM)<sup>24</sup>. A biodegradação envolve não só a ação de enzimas como também outros mecanismos de interação entre os microrganismos e a superfície polimérica e pode ser chamada de biodeterioração<sup>49</sup>.

A biodeterioração é um processo interfacial, em que os microrganismos atacam e colonizam as superfícies poliméricas na forma de biofilmes, os quais são uma mistura de microrganismos, água, polissacarídeos e proteínas que, em contato com o polímero sintético, causam algumas modificações, entre elas<sup>49</sup>: cobertura da superfície, mascarando suas propriedades superficiais e contaminando o meio adjacente; aumento da dessorção de aditivos e monômeros para fora da matriz; ataque ao polímero por enzimas; acúmulo de água e penetração na matriz com filamentos microbianos, causando intumescimento e aumento de condutividade e, excreção de pigmentos microbianos lipofílicos que colorem o polímero.

A biodeterioração é então um processo muito complexo, que depende das condições do meio, dos tipos de microrganismos e da estrutura do polímero propriamente dito. Se o polímero for biodegradável, isto é, com estrutura de cadeias alifáticas e grupos funcionais hidrolisáveis, o processo pode ocorrer, sob certas condições do meio (pH, umidade, oxigênio, etc), de maneira mais direta por ação de enzimas: hidrólise e subsequente oxidação<sup>36</sup>. Se o polímero não tiver grupos funcionais, como os ésteres, pode haver deterioração, mas não chegando a mineralização do polímero até os produtos finais: água e dióxido de carbono ou metano. A superfície polimérica pode ser inerte ao ataque microbiano, sendo apenas um suporte para o crescimento bacteriano<sup>49</sup>.

Os microrganismos podem agir de diferentes maneiras sobre a superfície polimérica: por deposição de material extracelular excretado por eles ("fouling"); por degradação de compostos extraídos (lixiviados) do polímero, tais como, aditivos e monômeros, os quais servem de alimento e manutenção para o biofilme – como exemplo, podemos citar as cortinas de PVC, usadas em boxes de banheiros, que perdem a flexibilidade, pela perda de aditivos; por corrosão – isto é, pela ação do biofilme e de seu gradiente de pH e potencial de óxido-redução, que ajudam na deterioração do polímero. Corrosão deste tipo ocorreu em isolantes elétricos, poliuretanas, usados em vários equipamentos do aeroporto de Zurique, entre 1967 e 1969, que foram completamente deteriorados pela colonização e penetração de fungos nos equipamentos<sup>49</sup>.

Para quantificar a biodegradação/biodeterioração tem sido empregados vários métodos físico-químicos, que ainda não estão totalmente padronizados, pois, em se tratando de interações entre microrganismos e superfícies poliméricas, que são processos complexos, é difícil a padronização dos métodos.

### 1.4 Blendas Poliméricas

Blenda é um termo adotado para representar as misturas físicas ou mecânicas de dois ou mais polímeros, de forma que entre as cadeias moleculares dos diferentes polímeros existam apenas interações moleculares secundárias ou que não haja nenhuma reação química tradicional significativa entre as cadeias moleculares destes polímeros.

Blendas podem ser miscíveis ou imiscíveis. As blendas miscíveis apresentam uma fase homogênea e blendas imiscíveis apresentam mais de uma fase. Em blendas miscíveis podemos notar mudanças em propriedades como  $T_f$ ,  $T_g$  e cristalinidade em comparação com os homopolímeros, devido à interação entre estes<sup>50</sup>. Estes critérios serão utilizados para determinar a miscibilidade das blendas analisadas neste trabalho.

A termodinâmica de miscibilidade entre pares poliméricos é importante para entender porque alguns polímeros se misturam a nível molecular e outros não. A termodinâmica de misturas poliméricas envolve o parâmetro entálpico e o entrópico. O equilíbrio da mistura é governada pela energia livre da mistura,  $\Delta G_m$ , relacionada a estes parâmetros pela equação de Gibbs<sup>22</sup> (equação 1).

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{Equação 1}$$

Onde,  $\Delta H_m$  e  $\Delta S_m$  são, respectivamente, a variação da entalpia (relacionada a interações específicas entre macromoléculas) e variação da entropia da mistura (relacionada ao grau de organização do sistema) e T a temperatura em que ocorre o processo.

A miscibilidade ocorre quando  $\Delta G_m < 0$ . Visto que o termo  $\Delta S_m$  em polímeros é usualmente pequeno ou negativo, o fator primordial para que exista miscibilidade é a variação da entropia,  $\Delta H_m$ <sup>22</sup>. Segundo a teoria de Flory-Huggins, a miscibilidade de polímeros de alta massa molar só é possível quando o processo de mistura é exotérmico, isto é, quando a interação entre cadeias de diferentes polímeros é maior que entre as cadeias de cada polímero isoladamente. Entretanto, determinar a

variação de entalpia (calor absorvido ou adsorvido quando dois polímeros entram em contato) é praticamente impossível.

A entalpia de mistura pode ser expressa em função de um parâmetro de interação por segmento de polímero,  $\chi$ , baseado na equação de Van Laar (equação 2).

$$\Delta H_m = RT(V/V_R)\chi_{1,2} \phi_1\phi_2 \quad \text{Equação 2}$$

Onde o parâmetro de interação adimensional por segmento de polímero  $\chi_{1,2}$  pode ser expresso em função do parâmetro de solubilidade. E  $\phi_i$  é a fração volumétrica do componente i, na mistura entre dois polímeros.

$$\chi_{1,2} = V_R/RT (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad \text{Equação 3}$$

Os valores de entalpia de mistura podem ser, alternativamente, estimados para componentes apolares utilizando a aproximação de Hildebrand, que introduz o conceito de parâmetro de solubilidade,  $\delta$  (equação 4). Este parâmetro está relacionado à densidade de energia coesiva que por sua vez é definida como a energia de vaporização ( $\Delta E$ ) por unidade de volume ( $V$ ) do material, ou seja:

$$\delta = (\Delta E/V)^{1/2} \quad \text{Equação 4}$$

em unidades de  $(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$  ou  $(\text{J/m}^3)^{1/2}$ .

Atribuindo-se o valor de  $\delta_i$  de cada polímero, temos para a variação de entalpia de mistura  $\Delta H_m$  (equação 5):

$$\Delta H_m = V (\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1\phi_2 \quad \text{Equação 5}$$

Polímeros miscíveis podem ser classificados em três grandes grupos:

- Polímeros quase idênticos quimicamente.

- Misturas que apresentam alguma interação específica, como ligação de hidrogênio, interações iônicas ou de dipolo, interações de elétrons  $\pi$ , etc.

- Sistemas em que as interações entre as cadeias de diferentes espécies não são muito favoráveis, mas ainda assim são maiores que do que as interações entre os componentes iguais. Geralmente é o caso de misturas entre um homopolímero e um copolímero<sup>50</sup>.

### 1.5 Termogravimetria (TGA)

A termogravimetria (TGA) é uma das técnicas de análise térmica em que as variações de massa da amostra (ganho ou perda) são monitoradas como uma função da temperatura e/ou tempo, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura, sob uma atmosfera especificada.

Os fatores que podem ser controlados para desenvolver um método analítico são taxa de aquecimento, atmosfera do forno, composição e volume do porta-amostra e a massa da amostra.

A atmosfera utilizada é extremamente importante nesta análise, uma vez que a degradação de um polímero é significativamente afetada pelo meio em que a degradação ocorre. A taxa de aquecimento não deve ser muito alta, pois isso pode causar deslocamentos e imprecisões na curva final. O porta-amostra deve ser de um material que não reaja com a amostra, e deve permitir a liberação de gases, provenientes da degradação da amostra

Este método de análise foi utilizado neste projeto com o objetivo de identificar a temperatura de degradação dos filmes preparados. Uma vez que ao atingir esta temperatura o polímero passa a perder massa, é perfeitamente possível identificar a temperatura de degradação de cada amostra a partir das curvas resultantes da análise.

Analisando-se a temperatura de degradação da blenda é possível analisar a miscibilidade desta, caso ocorra alteração na temperatura de degradação da blenda em relação às temperaturas de degradação dos homopolímeros puros, pode-se dizer que a blenda é compatível. Caso a blenda apresente temperaturas de degradação distintas e semelhantes à dos homopolímeros, então a blenda não é miscível.

## 1.6 Difractometria de raio-X

A principal aplicação da difratometria de raio-X refere-se à identificação de compostos cristalinos, sejam eles inorgânicos ou orgânicos.

Os raios X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; cada elétron atua, portanto, como centro de emissão de raios X.

Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração dos raio-X podem ser observados em vários ângulos.

No caso de polímeros, cada um possui espectros de difração característicos o que possibilita a comparação dos espectros dos materiais desconhecidos com aqueles de referência, proporcionando, portanto, a identificação da presença de cada componente nas amostras. A determinação da fração cristalina segue uma relação simples entre as áreas dos picos cristalinos e o amorfo de um difratograma de raio-X.

Neste projeto, a difração de raio-X foi utilizada para verificar o grau de cristalinidade das blendas, analisando assim o efeito da adição de PEG ao PHB, que originalmente possui alta cristalinidade. Para tanto foi feita a decomposição das curvas a partir do difratograma, como mostra a Figura 7. O método utilizado é o sugerido por Hermans-Weidinger.

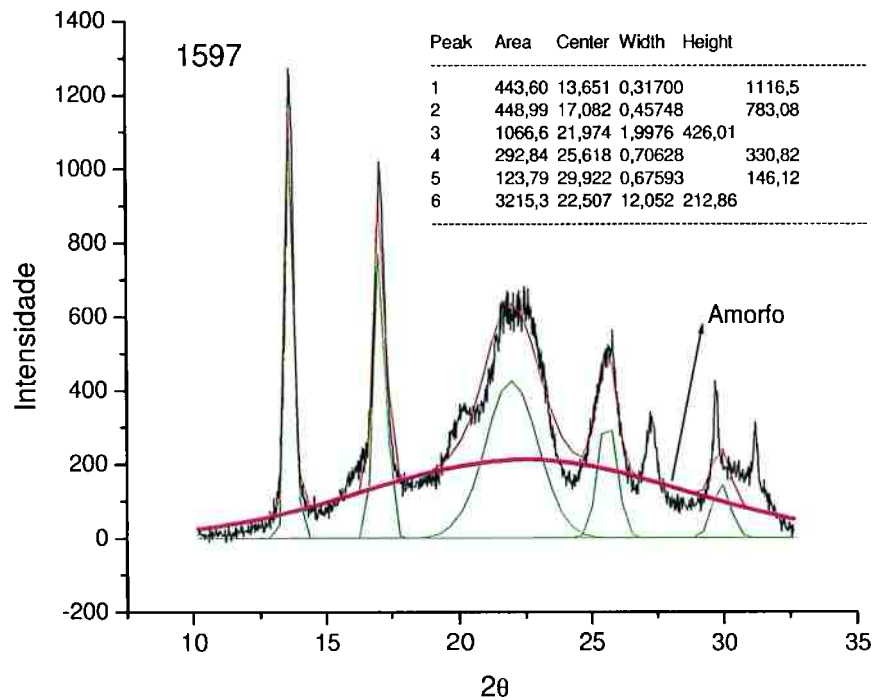


Figura 7 – Decomposição dos picos de difração de raio X.

Neste caso foi utilizado o programa Origin 6.0, que, a partir da curva original, em preto, calculou as áreas e as posições dos picos das partes cristalinas em verde e amorfa em violeta, logo após é feita a somatória destas áreas obtendo-se assim a curva vermelha que teoricamente deve coincidir com a original. Através destas áreas podemos determinar o grau de cristalinidade utilizando equação 6 (necessária para correção de diferenças entre os índices de refração).

Equação 6:

$$X = \frac{1}{1 + k \frac{I_c}{I_a}}$$

Onde :

$I_c$  = Somatório da intensidade de espalhamento da fase cristalina;

$I_a$  = Intensidade de espalhamento da fase amorfa,

$k$  = constante equivalente a  $1,06 \pm 0,08$  determinada de acordo com o método proposto por Hermans-Weidinger.

### 1.7 Avaliação da miscibilidade de blendas pela Tg

A miscibilidade em um sistema pode ser avaliada pela medida de uma propriedade e analisando o seu comportamento de uma fase ou de duas fases. Uma das propriedades mais distintivas e mais empregadas é a temperatura de transição vítrea (Tg)<sup>22</sup>.

Em baixas temperaturas os polímeros se encontram no estado vítreo, ou seja, suas moléculas não têm energia interna suficiente para realizarem movimentos em grande escala, apenas movimentos locais, fazendo com que o material apresente comportamento frágil e duro. Aumentando a temperatura, as moléculas da fase amorfa adquirem mobilidade e isso ocasiona um aumento de volume livre, juntamente com uma alteração na capacidade calorífica do polímero, fazendo com que o polímero adquira comportamento elastomérico. À faixa de temperaturas em que este fenômeno ocorre dá-se o nome de temperatura de transição vítrea (Tg).

Para determinar-se a miscibilidade de blendas a partir de medições da Tg, compara-se a Tg apresentada pela blenda com a Tg dos componentes puros. Uma blenda miscível irá mostrar uma única Tg entre as Tg's dos constituintes puros e ela deve ser tão nítida quanto a de seus componentes. Uma blenda imiscível irá mostrar duas Tg's nas mesmas temperaturas e tão nítidas quanto aquela dos componentes puros da mistura. A miscibilidade parcial é indicada por um dos seguintes resultados:

- aparecimento de uma única Tg entre a dos constituintes puros, porém com o alargamento considerável da faixa de temperaturas
- a presença de duas Tg's, mas mais largas e/ou mais próximas do que aquelas dos componentes da mistura.

Todos os casos estão esquematizados na figura abaixo (figura 8) para análises de DSC (curvas à esquerda) e DMA (curvas de módulo de armazenamento vs. temperatura à direita)<sup>22</sup>.

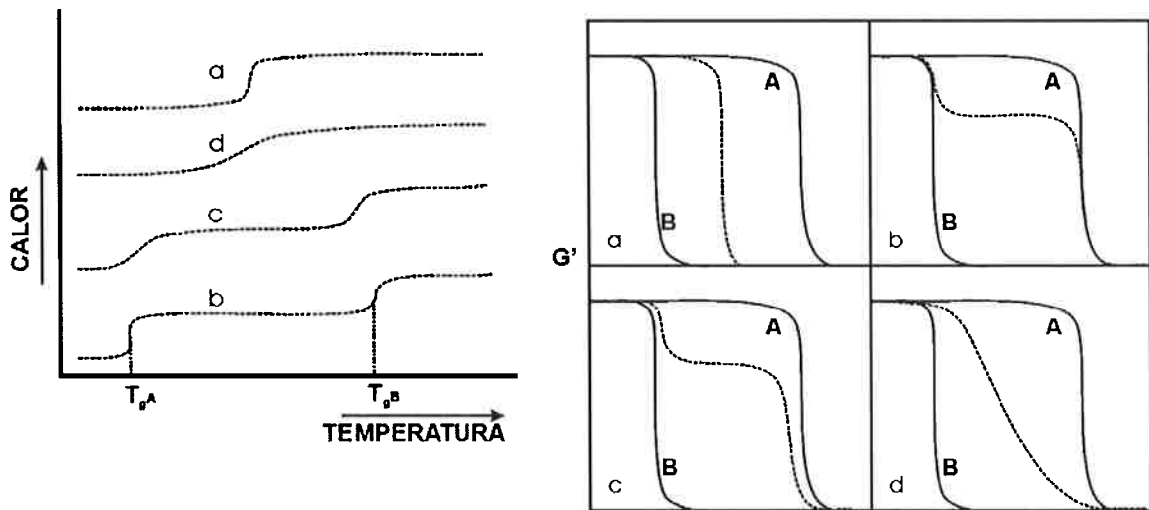


Figura 8: Representações esquemáticas da avaliação de miscibilidade de um par polimérico A e B baseado na medida da Tg. Caso (a): A e B são miscíveis; caso (b): A e B são imiscíveis; caso (c): A miscibilidade está limitada à baixa concentração de A em B e de B em A (parcialmente imiscível); caso (d): Blenda com fina dispersão (parcialmente miscível)<sup>22</sup>.

Como a transição vítrea é análoga a uma transição termodinâmica de segunda ordem, ela é caracterizada por uma variação do calor específico em função da temperatura naquele ponto, a qual pode ser explorada por técnicas calorimétricas como a calorimetria diferencial de varredura (DSC). A principal vantagem do DSC é a facilidade e a velocidade com que as medidas são realizadas, necessitando de apenas alguns miligramas de amostra. Para que o DSC possa ser realizado, as Tg's dos componentes devem estar claramente separadas por uma faixa de temperatura, para que se possam distinguir os comportamentos de uma Tg e de duas Tg's, além disso, as temperaturas de decomposição dos polímeros constituintes da mistura devem estar acima da Tg mais alta<sup>22</sup>.

O ensaio dinâmico-mecânicos (DMA) é muito útil para determinar transições secundárias como a Tg. Nesta técnica uma deformação senoidal é aplicada a uma amostra de polímero (equação 2) que responde com uma variação de tensão (equação 3).

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \text{sen}(\omega t)$$

Equação 7.

$$\sigma = \sigma_0 [\text{sen}(\omega t) + \delta]$$

Equação 8.

Aonde:

$\varepsilon$  = Deformação.

$\omega$  = Freqüência angular da deformação ondulatória.

$\delta$  = Ângulo de defasagem entre a deformação e a tensão máximas.

t = Tempo.

A defasagem entre as deformações cíclicas aplicadas e a resposta do corpo de prova permite analisar os rearranjos moleculares que o polímero sofre devido a pequenas deformações. Ao realizar o ensaio varrendo uma faixa de temperatura que contenha a Tg do polímero, é possível identificar esta transição através de uma nítida e pronunciada mudança no módulo do polímero devido às relaxações mecânicas induzidas pela passagem do estado vítreo para o estado elastomérico.<sup>22</sup>

Os componentes de teste usados em DMA permitem que os ensaios sejam realizados de quatro modos diferentes: modo de tração, modo de compressão, modo de flexão e modo de cisalhamento. Além disso pode-se conduzir o experimento escolhendo diferentes modos de operação: varredura de temperatura, varredura de tempo, varredura de freqüência e varredura de tensão ou creep. A escolha do modo de operação do equipamento depende do tipo de material, do tipo de corpo de prova e do tipo de informações que são desejadas.

As vantagens dos métodos mecânicos sobre os calorimétricos são a sua maior sensibilidade e o fato de fornecerem maiores informações sobre a morfologia do sistema. Suas desvantagens são a grande quantidade de material necessária e a preparação das amostras.<sup>22</sup>

## 2. Materiais e Métodos

As matérias primas utilizadas neste projeto foram:

- PEG com duas massas molares diferentes, 300 g/mol (PEG 300) e 4.000.000 (PEG 4.000.000) g/mol.
- PHB de massa molar 263000 g/mol fabricado pela PHB do Brasil, na unidade fabril localizada na Usina da Pedra, SP.

## 2.1 Preparação das blendas:

Para a preparação das blendas, além das matérias primas supra-citadas, foi utilizado clorofórmio, como solvente comum aos homopolímeros. Foram preparadas quatro blendas de PHB/PEG 300 de diferentes composições e uma de PHB/PEG4.000.000.

Os filmes preparados têm as seguintes composições:

Tabela 2: Proporções de PHB e PEG 300

PHB (%)	70	80	90	95
PEG 300 (%)	30	20	10	5

Tabela 3: Proporções de PHB e PEG 4.000.000

PHB (%)	95
PEG 4.000.000 (%)	5

Para um peso total de 5g de cada filme, obtém-se as seguintes massas:

Tabela 4: Amostra D1 - PHB/PEG 300 70/30

Componente	Quantidade teórica, g	Quantidade utilizada, g
PHB	3,5	3,503
PEG 300	1,5	1,500

Tabela 5: Amostra A1 - PHB/PEG 300 80/20

Componente	Quantidade teórica, g	Quantidade utilizada, g
PHB	4,0	4,007
PEG 300	1,0	1,011

Tabela 6: Amostra B1 - PHB/PEG 300 90/10

Componente	Quantidade teórica, g	Quantidade utilizada, g
PHB	4,5	4,510
PEG 300	0,5	0,518

Tabela 7: Amostra E1 - PHB/PEG 300 95/05

Componente	Quantidade teórica, g	Quantidade utilizada, g
PHB	4,75	4,750
PEG 300	0,25	0,266

Tabela 8: Amostra C1 - PHB/PEG 4.000.000 95/05

Componente	Quantidade teórica, g	Quantidade utilizada, g
PHB	4,75	4,751
PEG 4.000.000	0,25	0,2502

Os cinco filmes foram preparados segundo o seguinte procedimento:

As quantidades de PHB foram pesadas em balança analítica, colocadas em béqueres de 50ml e foi acrescentado aproximadamente 20ml de clorofórmio a cada béquer. Em seguida, as amostras foram agitadas e tampadas com filme de polietileno. Esperou-se de 1 a 2 dias para que o PHB inchasse. Foi adicionado mais clorofórmio a cada béquer, de acordo com a necessidade de repor o solvente perdido por evaporação, a solução foi então dissolvida e agitada em placa de aquecimento, tornando-se, com a dissolução, bastante viscosa.

As quantidades de PEG foram então pesadas, também em balança analítica, dissolvidas em clorofórmio e adicionadas cada uma à respectiva solução de PHB, agitando-as logo em seguida. As soluções foram então filtradas em um funil através de um chumaço de algodão para retirada de impurezas grosseiras.

Enquanto isso, cinco placas de petri foram lavadas, bem secas e receberam uma aplicação de fina camada de silicone, para facilitar a retirada dos filmes após a evaporação do solvente. O excesso de silicone foi retirado com um chumaço de algodão e então as soluções filtradas foram derramadas nas placas petri. As placas foram deixadas na capela com um pote de sílica gel e cobertas por um béquer, até a evaporação do solvente. Após a evaporação, os filmes foram colocados em estufa a vácuo a 40°C por um dia.

## 2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Usou-se a seguinte quantidade de cada amostra para a análise termogravimétrica:

Tabela 9: Massa utilizada para análise termogravimétrica (TGA)

Amostra	Massa utilizada, g
D1 (PHB/PEG 300 70/30)	0,0117
A1 (PHB/PEG 300 80/20)	0,0105
B1 (PHB/PEG 300 90/10)	0,0123
E1 (PHB/PEG 300 95/05)	0,0121
C1 (PHB/PEG 4.000.000 95/05)	0,0118

O equipamento utilizado foi um Shimadzu modelo TG 50. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min e a análise foi feita sob atmosfera inerte de nitrogênio (N<sub>2</sub>). Sendo a amostra um material polimérico, a faixa de temperatura utilizada foi da temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) até 700°C.

## 2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram feitas imagens da fratura frágil de cada um dos filmes no microscópio eletrônico do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP (PMT) (Phillips XL 30). Para produzir a fratura frágil, as amostras foram resfriadas abaixo da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em nitrogênio líquido e quebradas logo em seguida, as amostras foram então entregues ao laboratório de microscopia eletrônica aonde foram colocadas sobre uma fita condutora e receberam uma camada de 8–10 nm de espessura de ouro por sputtering.

As imagens obtidas foram comparadas com imagens de filmes de igual composição, porém envelhecidos por 3 meses, para analisar a segregação de fases ocorrida nas blendas.

#### 2.4 Difractometria de raio-X.

Foi feita difração de raio-X de cada amostra, recém-preparadas e envelhecidas, para medir a variação da cristalinidade em função da composição de cada blenda e do tempo de armazenamento. O procedimento foi feito no difratômetro de raio-X de alto ângulo do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da EPUSP (PMI).

Neste caso foi utilizada a radiação  $K_{\alpha}$  de Cu a 40kV e 40mA, com ângulo inicial de  $2,5^{\circ}$  e ângulo final de  $70^{\circ}$ , passo de  $0,02^{\circ}$  por segundo. As amostras foram preparadas sem qualquer tratamento térmico para evitar qualquer alteração na cristalinidade das amostras.

O grau de cristalinidade foi calculado utilizando-se o programa Origin 6.0 e os resultados deste ensaio mostrados abaixo foram calculados por Walker Drummond Soares.

#### 2.5 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Um aparelho Shimadzu A50 foi utilizado para realizar as medidas de DSC sob atmosfera de nitrogênio. O equipamento foi previamente calibrado com indium ( $T_m = 156.4^{\circ}\text{C}$  e  $\Delta H_f = 6.8 \text{ cal.g}^{-1}$ ). Cada amostra sofreu um choque térmico da temperatura ambiente para  $-65^{\circ}\text{C}$  e mantida a  $-65^{\circ}\text{C}$  por 5 min. Foram então aquecidas até  $150^{\circ}\text{C}$  ou  $200^{\circ}\text{C}$  a uma taxa de  $10^{\circ}\text{C/min}$ .

#### 2.6 Ensaio dinâmico-mecânico (DMA)

O ensaio dinâmico-mecânico foi realizado utilizando-se um DMTA V analyzer da Rheometrics. As amostras recém preparadas foram cortadas em pequenas barras retangulares com as seguintes dimensões: comprimento de 20 mm, largura de 4mm e espessura de 1 mm. Um limite de deformação de 0.1% e uma frequência de 1 Hz foram aplicadas a uma temperatura que variou de  $-80$  a  $150^{\circ}\text{C}$  a uma taxa de aquecimento de  $2^{\circ}\text{C/min}$ . Os ensaios de DSC e DMTA, bem como a análise de seus resultados foram realizados por Érika Shiroma.

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1 Análise termogravimétrica (TGA):

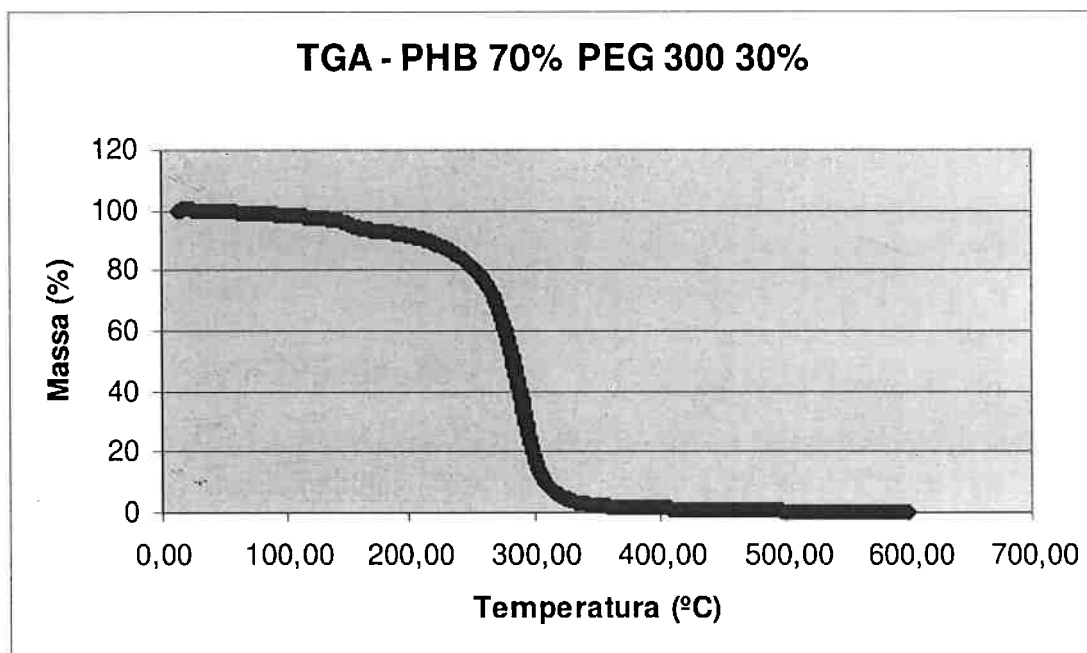


Gráfico 1 - Resultado TGA - Amostra D1 (PHB/PEG 300 70/30)

Neste Gráfico 1 pode-se notar dois pontos a partir dos quais a massa sofre uma queda acentuada, um a aproximadamente 140 °C, que indica a temperatura a partir da qual se inicia a degradação do PEG, outro a aproximadamente 220 °C, onde se dá a degradação do PHB. Sendo esta uma blenda com 30% em massa de PEG, nota-se que a primeira queda é mais acentuada do que nos gráficos seguintes.

Neste Gráfico 2, a temperatura de degradação do PEG se confunde com a temperatura de degradação do PHB, porém pode-se identificá-las mesmo assim: aproximadamente 150 °C para o PEG e aproximadamente 240 °C para que a degradação do PHB se inicie.

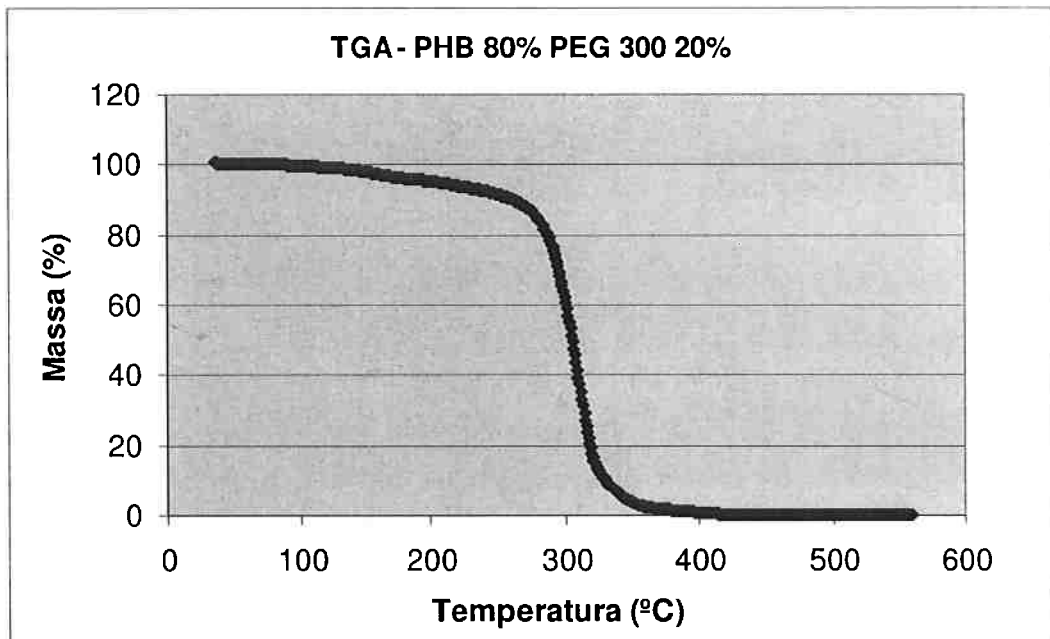


Gráfico 2 - Resultado TGA - Amostra A1 (PHB/PEG 300 80/20)

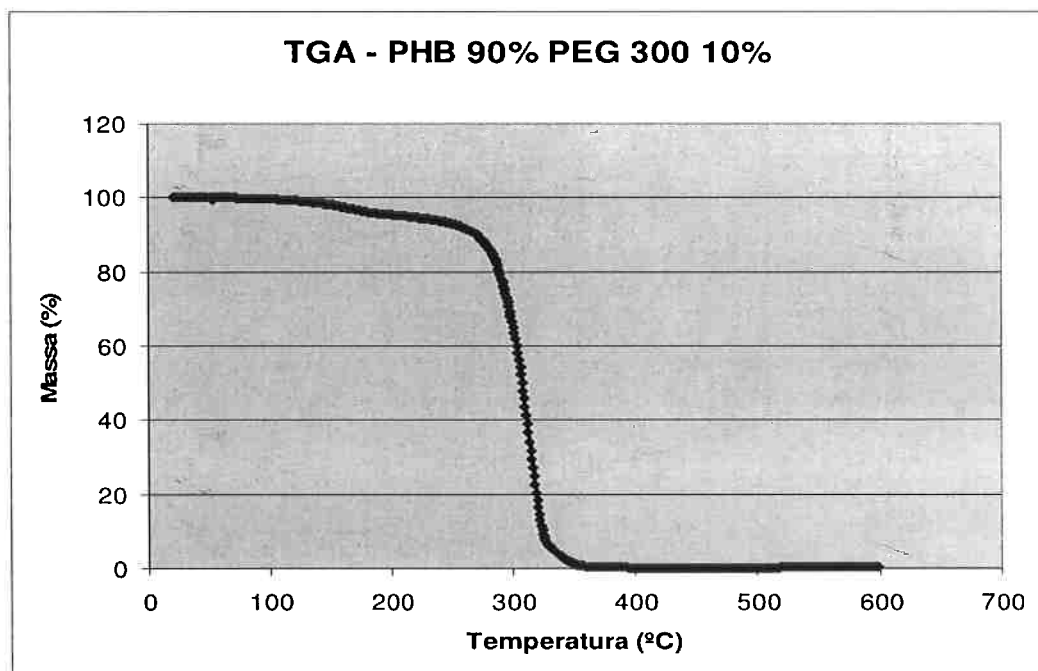


Gráfico 3 - Resultado TGA - Amostra B1 (PHB/PEG 300 90/10)

No Gráfico 3, para esta blenda percebemos uma primeira queda menos acentuada, devido a menor porcentagem em massa de PEG em sua composição. As temperaturas de degradação, medidas graficamente são: temperatura de degradação do PEG a aproximadamente 160 °C e temperatura de degradação do PHB a aproximadamente 250 °C.

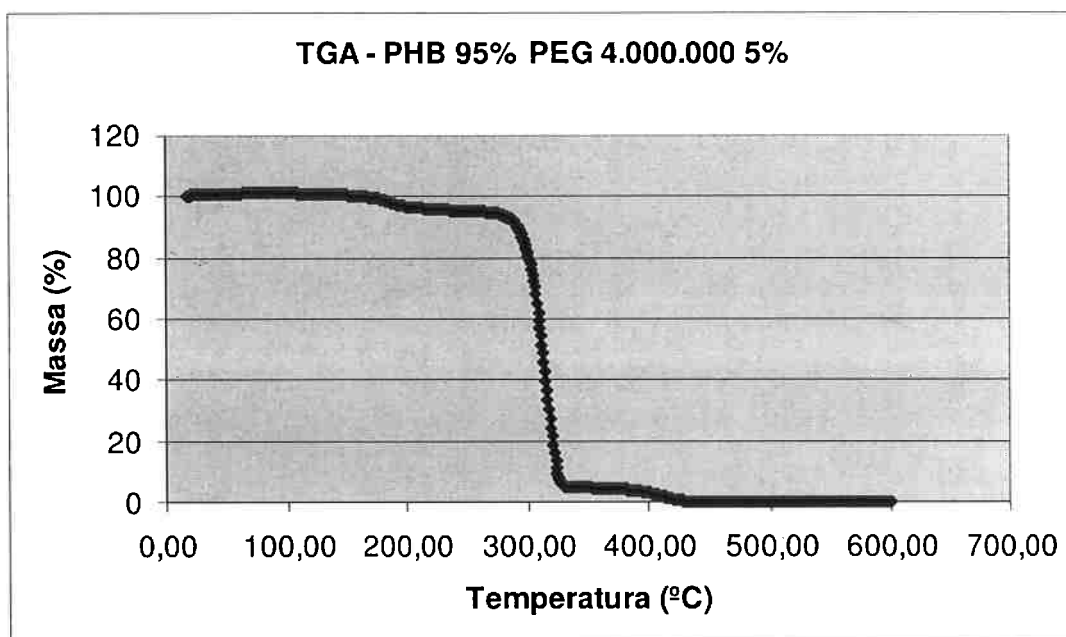


Gráfico 4 - Resultado TGA - Amostra C1 (PHB/PEG 4.000.000 95/05)

No Gráfico 4, para as blendas de composição 95/5 a primeira queda na massa se dá de forma muito suave, para a blenda contendo PEG 4.000.000 observa-se uma temperatura de degradação de aproximadamente 175 °C para o PEG e de aproximadamente 270 °C para o PHB.

Para a amostra contendo 5% em massa de PEG 300 (Gráfico 5), percebe-se pouca diferença nos valores de temperaturas de degradação: aproximadamente 170 °C para o PEG e aproximadamente 265 °C para o PHB.

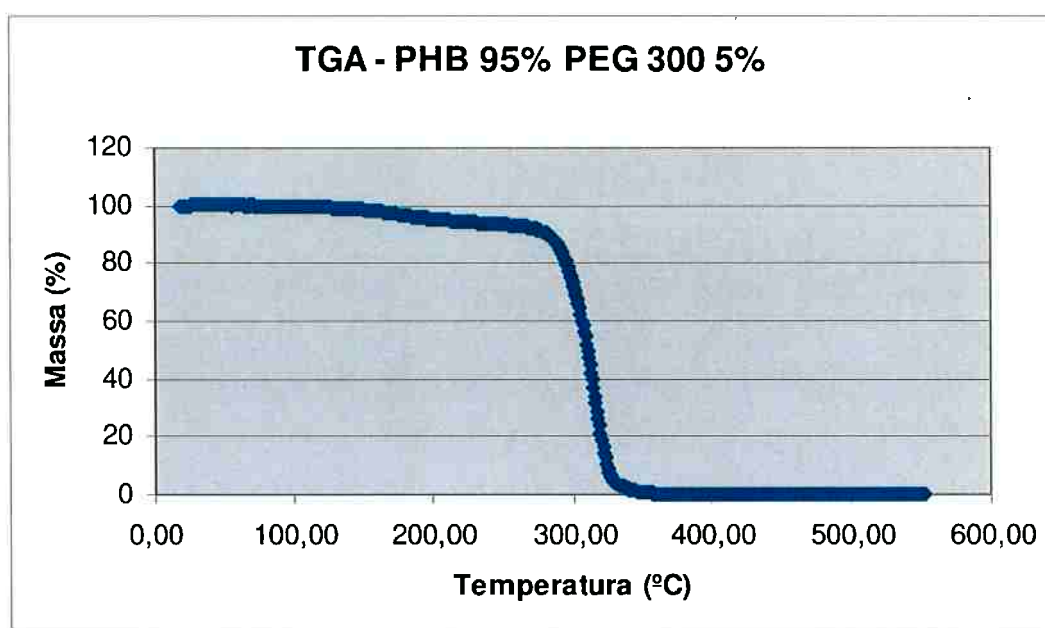


Gráfico 5 - Resultado TGA - Amostra E1 (PHB/PEG 300 95/05)

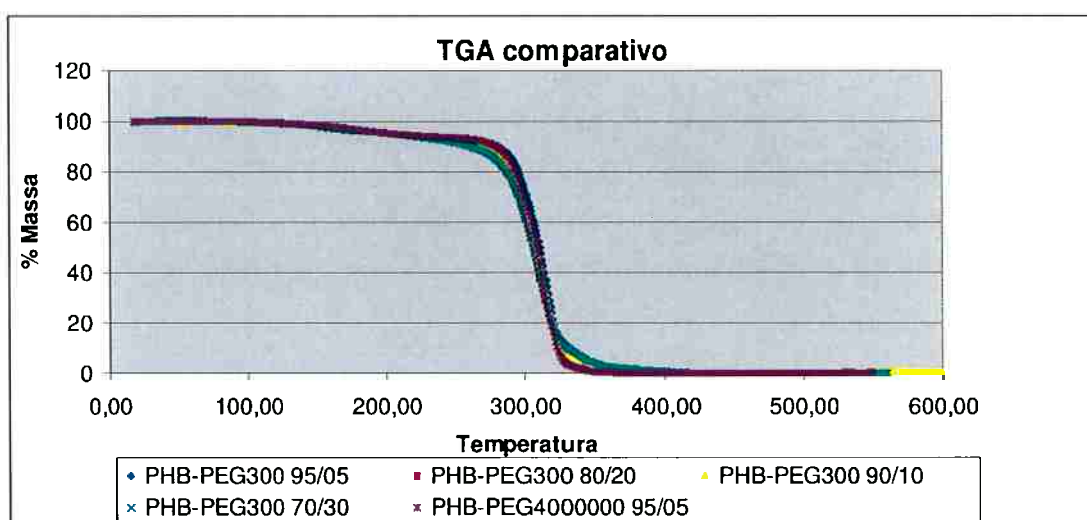


Gráfico 6 - Resultado TGA - Gráfico Comparativo

Neste Gráfico 6 comparativo, pode-se notar a influência que o PHB sofre em sua temperatura de degradação devido à presença do PEG como aditivo. A temperatura de degradação do poli(3-hidroxi-butilato) é mais elevada com baixas concentrações de PEG e reduz-se a medida que maior concentração de PEG está presente. Vale, entretanto, mencionar que esta adição melhora sensivelmente a processabilidade do polímero, uma vez que este poderá ser exposto a temperaturas mais altas sem perder suas propriedades químicas e mecânicas.

**3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

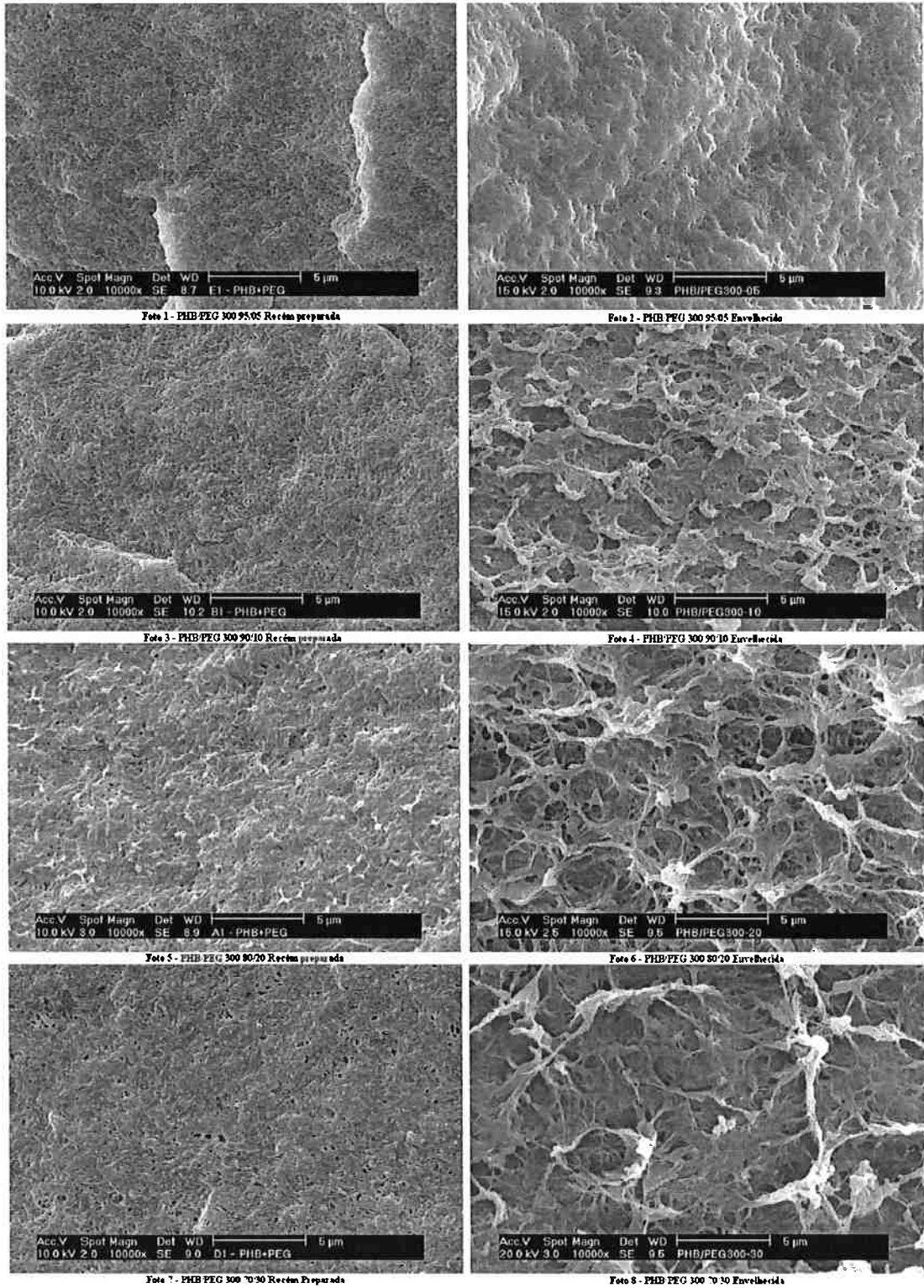


Figura 9 - Fotos comparativas dos filmes de PHB/PEG 300 em diferentes composições e estágios de envelhecimento

As amostras da blenda de PHB/PEG 4.000.000 recém preparada e envelhecida não demonstraram diferenças morfológicas no MEV, porém as blendas de PHB/PEG 300 demonstram uma separação de fases, que aparece na forma de buracos pretos na matriz, como podemos ver na figura 9. Estes buracos crescem de acordo com o aumento no teor de PEG 300 e também com o maior tempo de estocagem (envelhecimento).

### 3.3 Difratometria de raios-X

A figura 10 mostra os difratogramas de raios-X (WAXS) das misturas de PEG com PHB.

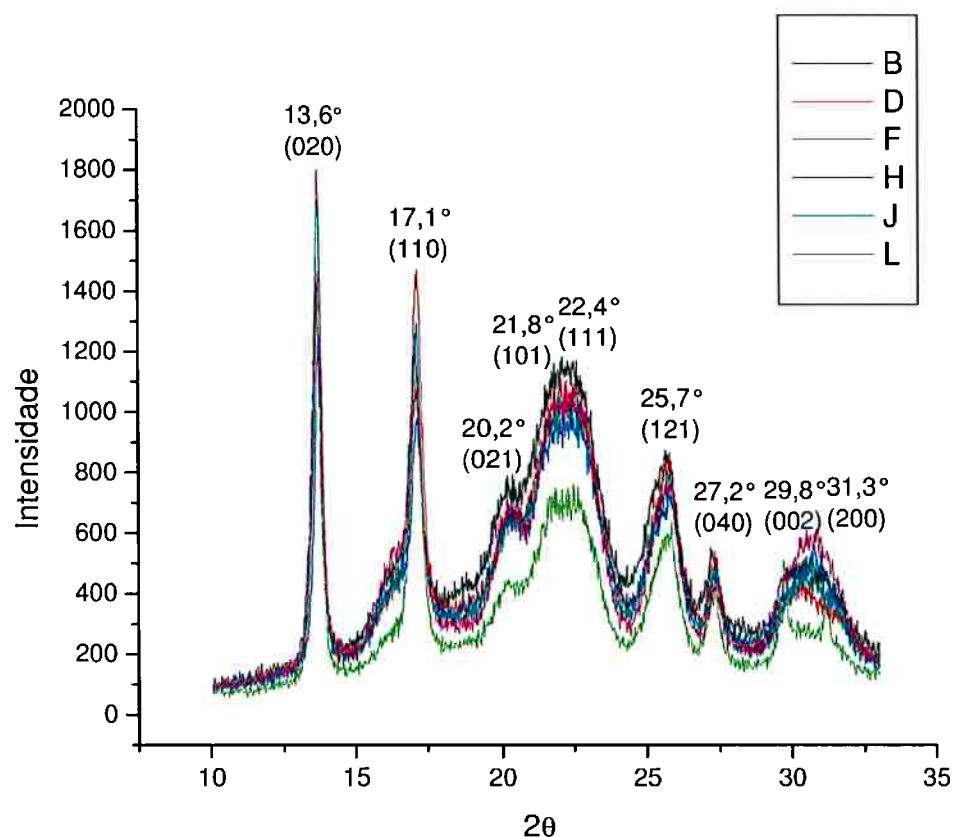


Figura 10 - Difratograma de raios-X (WAXS) das misturas PHB/PEG [95:5; 90:10, 80:20, 70:30].

A partir dos difratogramas podemos observar que os planos de difração (posição  $2\theta$ ) não variam conforme a composição das misturas, indicando que não há mudança na rede cristalina. Porém pode-se notar uma diferença na intensidade dos

raios difratados (picos com alturas diferentes) indicando diferenças no grau de cristalinidade das amostras. Para determinarmos o grau de cristalinidade das misturas devemos descobrir a razão entre a intensidade de difração das regiões cristalinas e amorfas. Isso foi feito utilizando-se o programa Origin 6.0, conforme citado anteriormente. Os gráficos obtidos, tanto das amostras recém preparadas como das amostras envelhecidas, já com as áreas calculadas foram os seguintes:

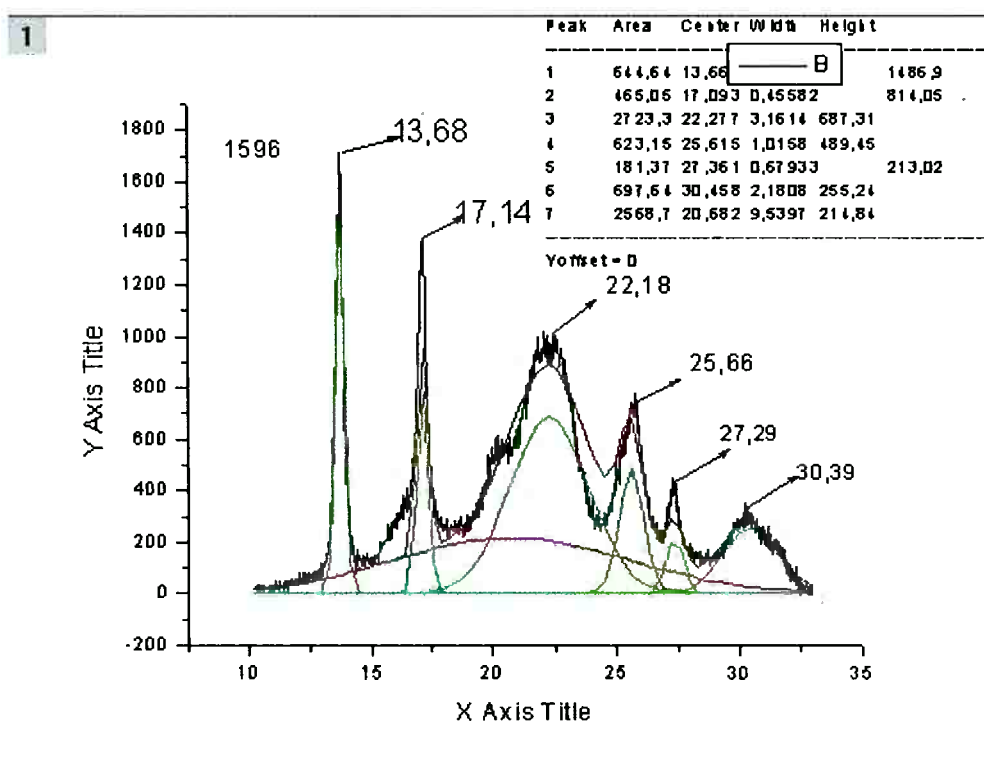


Gráfico 7: Difractometria de raios-X da blenda PHB/PEG de composição 70/30 recém preparada.

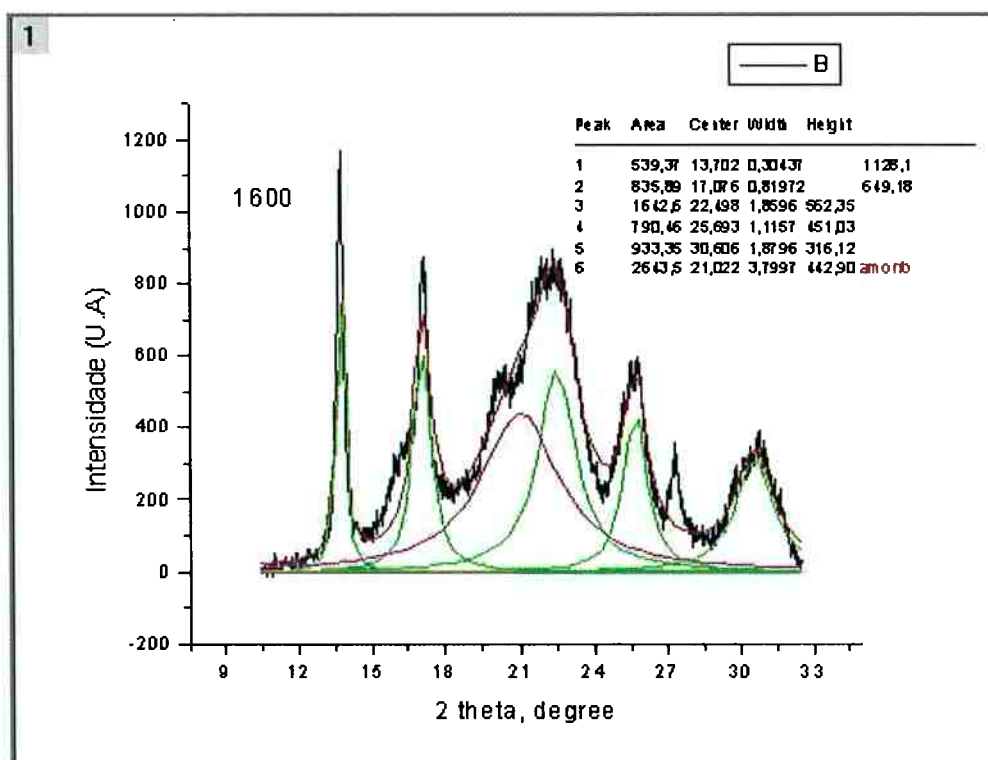


Gráfico 8: Difratormetria de raios-X da blenda PHB/PEG de composição 70/30 envelhecida.

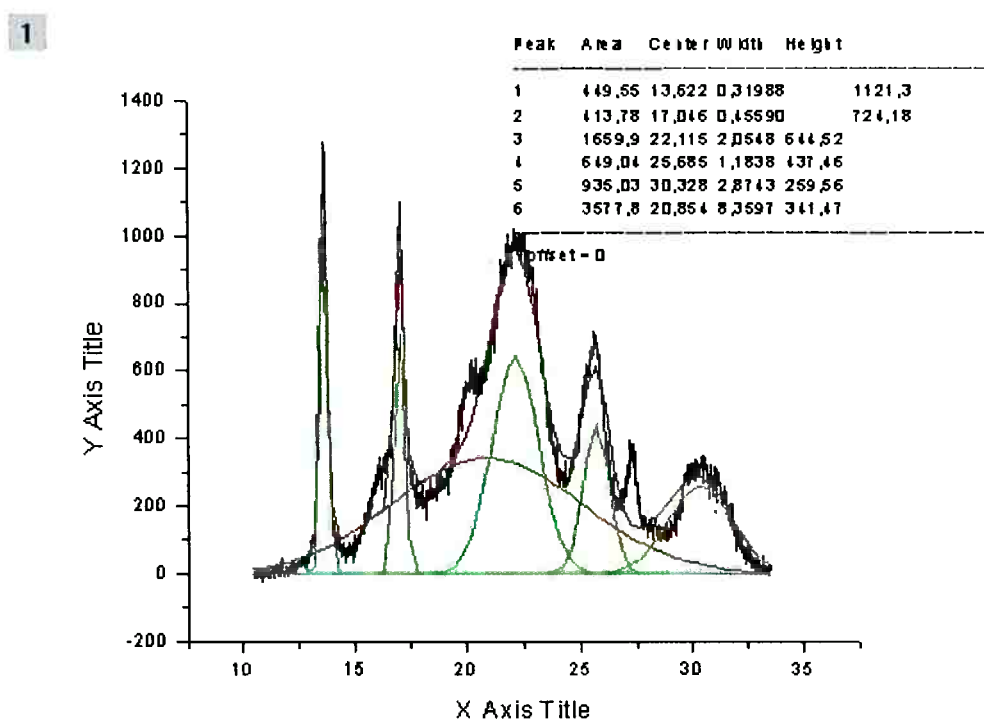


Gráfico 9: Difratormetria de raios-X da blenda PHB/PEG de composição 80/20 recém preparada.

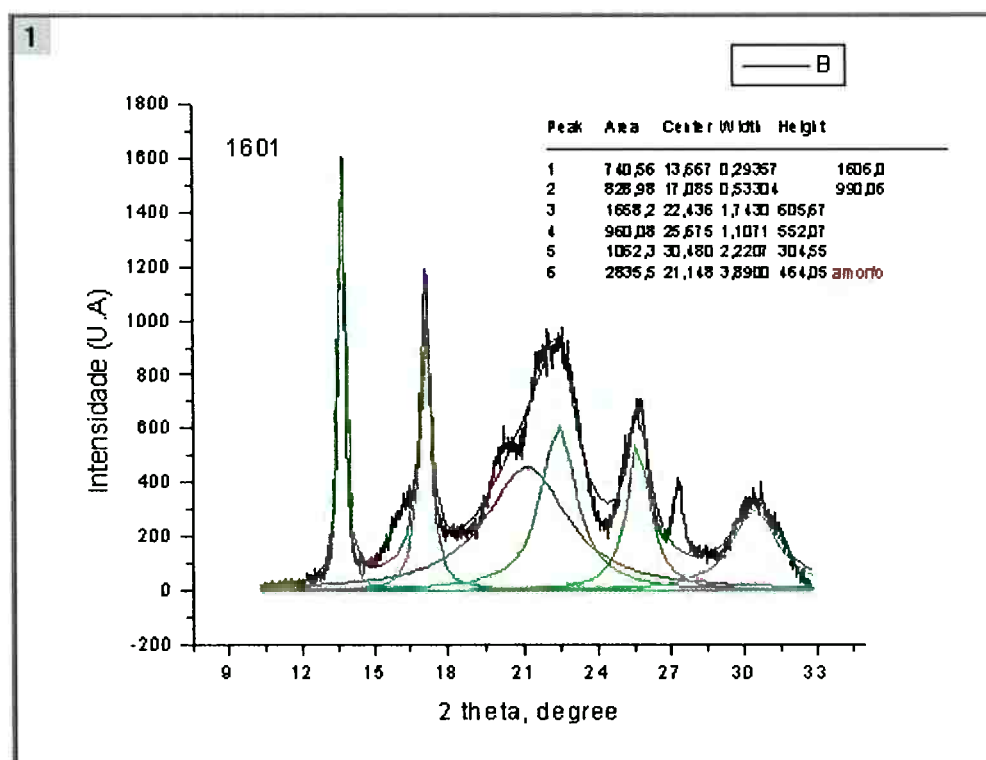


Gráfico 10: Difratoimetria de raios-X da blenda PHB/PEG de composição 80/20 envelhecida.

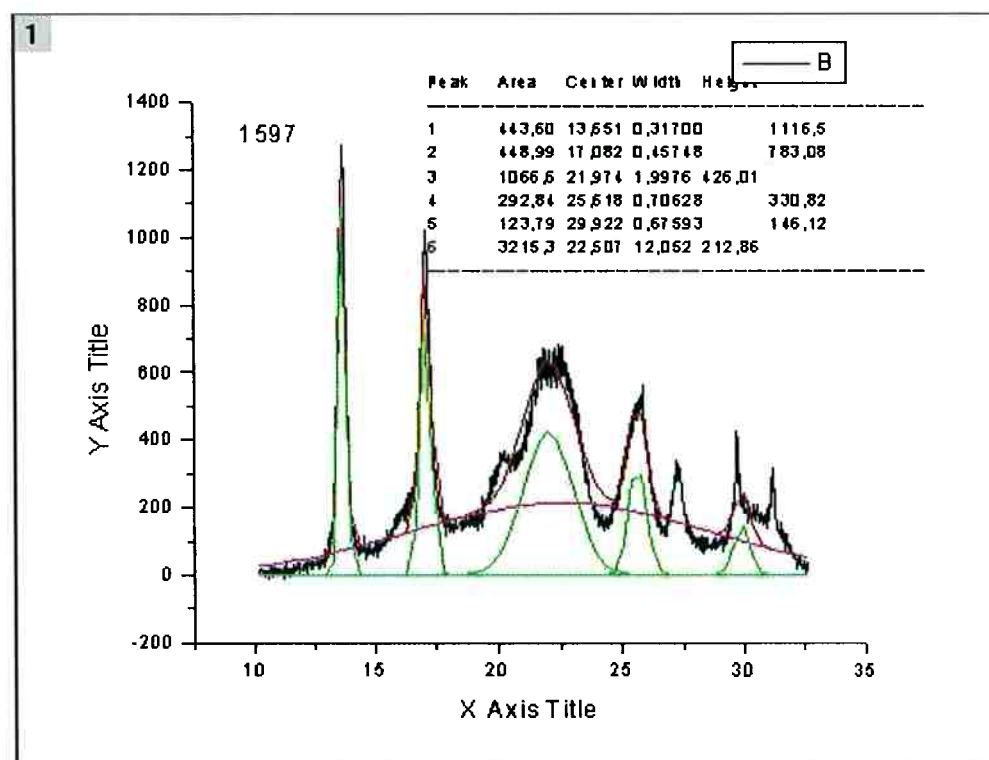


Gráfico 11: Difratoimetria de raios-X da blenda PHB/PEG de composição 90/10 recém preparada.

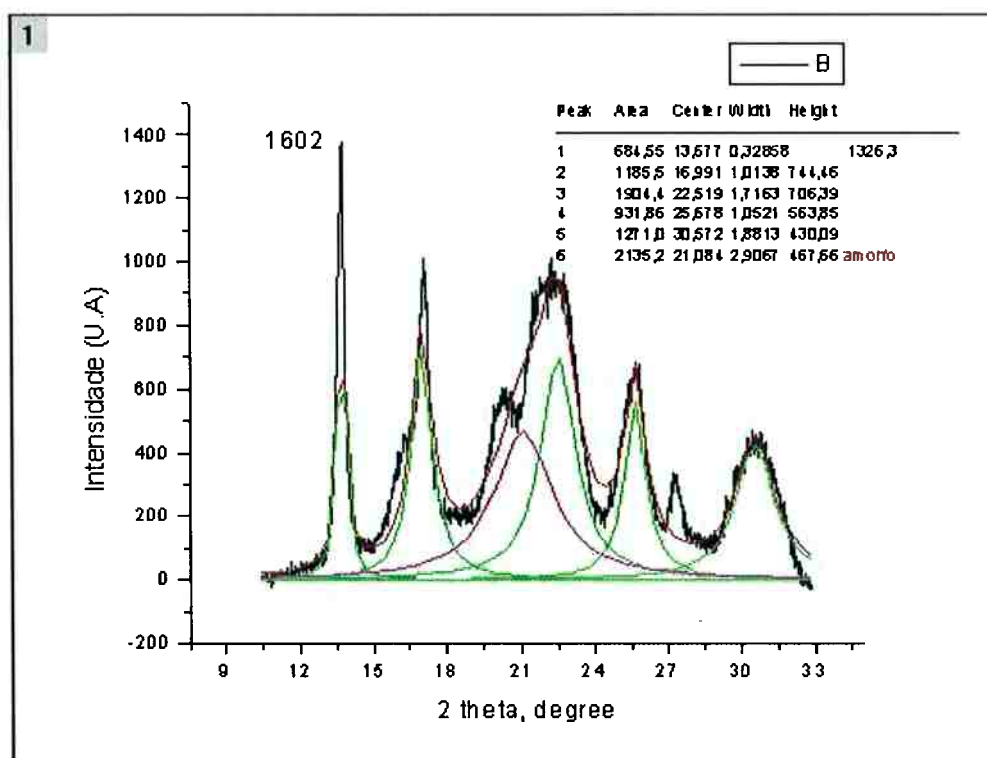


Gráfico 12: Difratoimetria de raios-X da blenda PHB/PEG de composição 90/10 envelhecida.

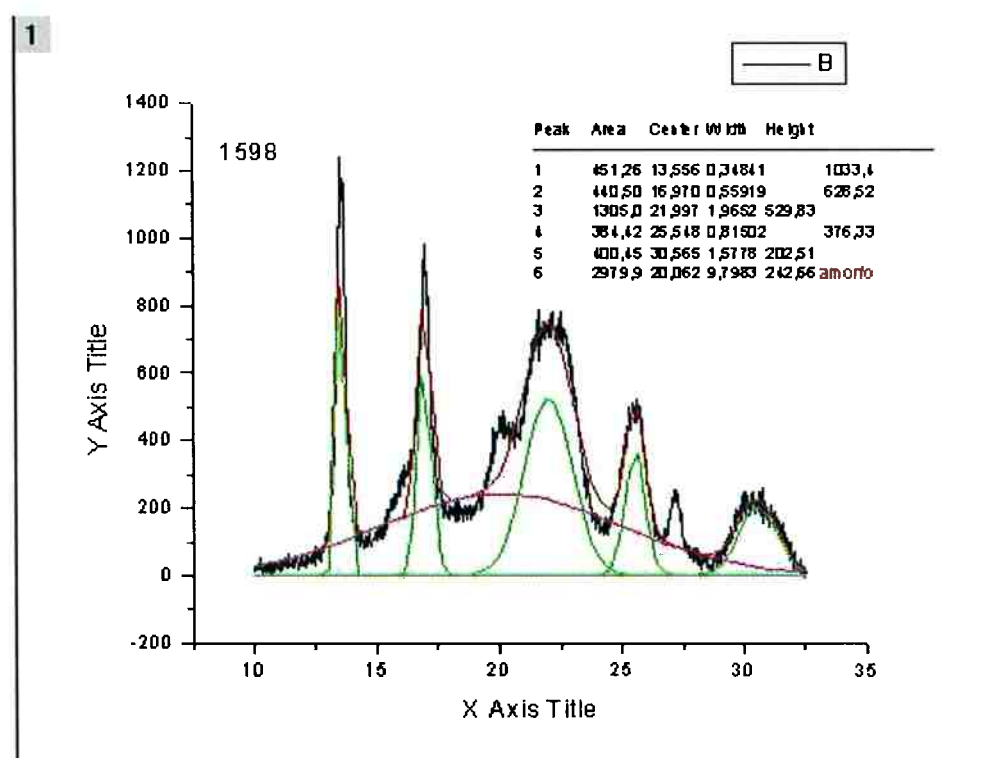


Gráfico 13: Difratoimetria de raios-X da blenda PHB/PEG 300 de composição 95/05 recém preparada.

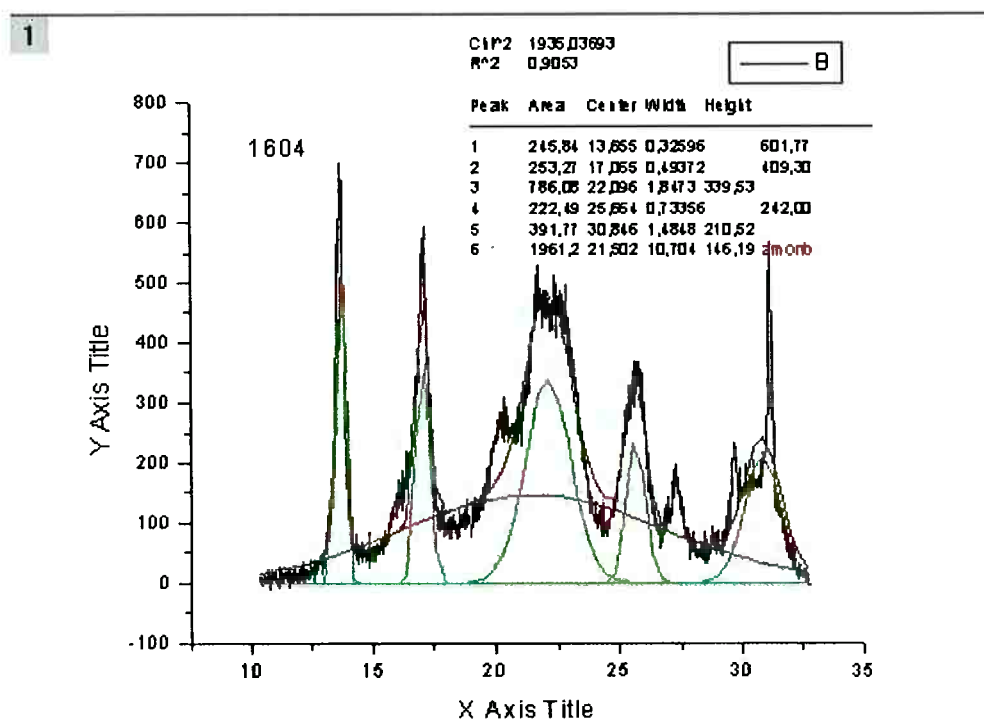


Gráfico 14: Difratomia de raios-X da blenda PHB/PEG 300 de composição 95/05 envelhecida.

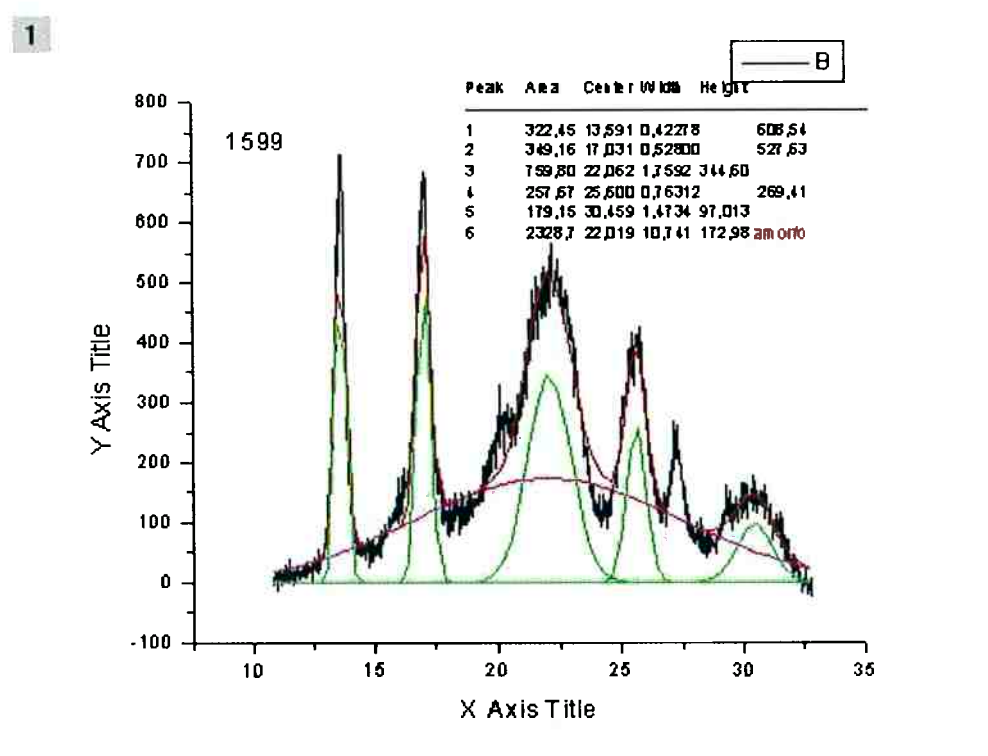


Gráfico 15: Difratomia de raios-X da blenda PHB/PEG 4 milhões de composição 95/05 recém preparada.

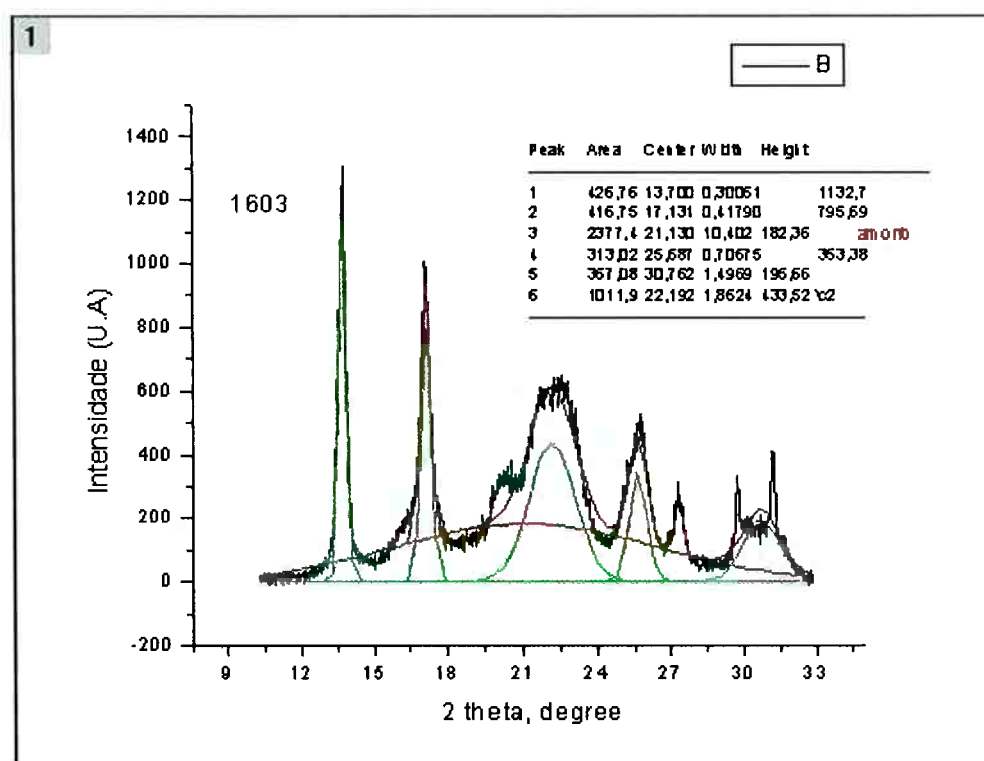


Gráfico 16: Difractometria de raios-X da blenda PHB/PEG 4 milhões de composição 95/05 envelhecida.

O grau de cristalinidade de cada amostra pode ser observado abaixo

Tabela 10 - Grau de cristalinidade das misturas PHB/PEG recentes e envelhecidas

Amostra	(95/5)% PEG 4 milhões	(95/5)% PEG300	(90/10)%	(80/20)%	(70/30)%
nova	44,1%	50%	81,8%	65,6%	65,6%
envelhecida	49,1%	51,8%	73,7%	64,9%	64,2%

Através da Tabela 10 podemos ver que com a adição de 5% de PEG ocorre uma diminuição substancial no grau de cristalinidade da mistura, já que o PHB puro apresenta cerca de 70% de cristalinidade (dado retirado da literatura) e a incorporação de 5% de PEG diminui esse número para aproximadamente 50%. Outro dado importante é que o aumento no teor de PEG não causa diminuição no grau de cristalinidade da amostra, apresentando inclusive um aumento no caso da blenda contendo 10% de PEG.

Este dado é importante, pois as características quebradiças do PHB são em

parte atribuídas ao alto grau de cristalinidade, assim a adição de uma pequena quantidade de PEG (5%) deve melhorar as propriedades mecânicas da mistura.

### 3.4 Ensaio dinâmico-mecânico (DMA)

Tabela 11 – Características das blendas

Blend	composition (wt %)		tan $\delta^{(c)}$ (°C)	$T_m^{(d)}$ (°C)		
	PHB	PEO		PEO	PHB <sub>1</sub>	PHB <sub>2</sub>
PHB/PEG300-30 <sup>(a)</sup>	70	30	14.9	-10.5	144.7	165.2
PHB/PEG300-20 <sup>(a)</sup>	80	20	12.1	-	147.4	169.9
PHB/PEG300-10 <sup>(a)</sup>	90	10	11.4	-	151.3	173.8
PHB/PEG300-05 <sup>(a)</sup>	95	5	-0.5	-	152.6	174.3
PHB/PEO4M-05 <sup>(b)</sup>	95	5	2.1	-	156.8	177.3

Aonde:

Massa molar do PEG = (a)300 g. mol<sup>-1</sup>, (b)4x10<sup>6</sup> g. mol<sup>-1</sup>;

Massa molar do PHB: 2.63x10<sup>5</sup> g. mol<sup>-1</sup>.

Temperaturas de transição:

(c) pico de tan  $\delta$  obtido por DMTA

(d) T<sub>m</sub> obtida por DSC.

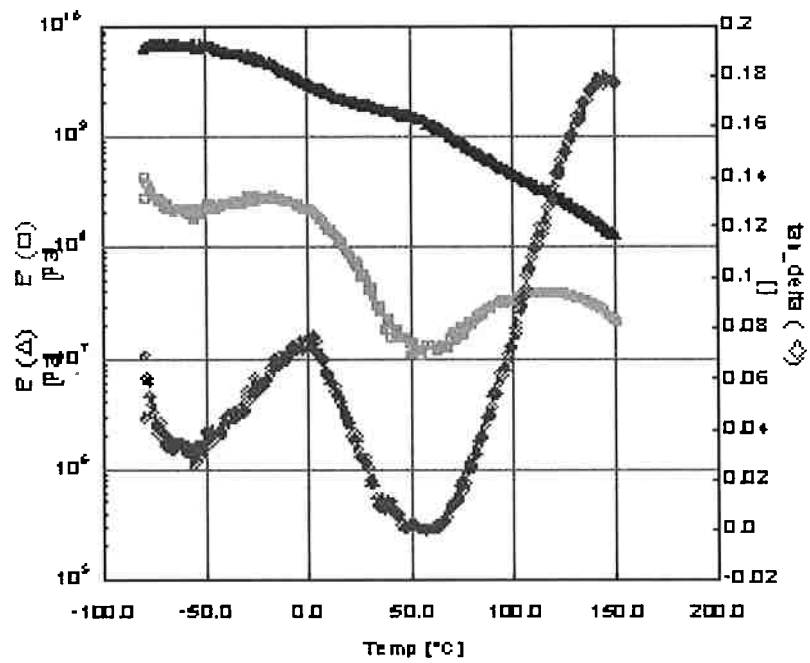


Gráfico 17: DMTA da blenda PHB/PEG300 de composição 95/05

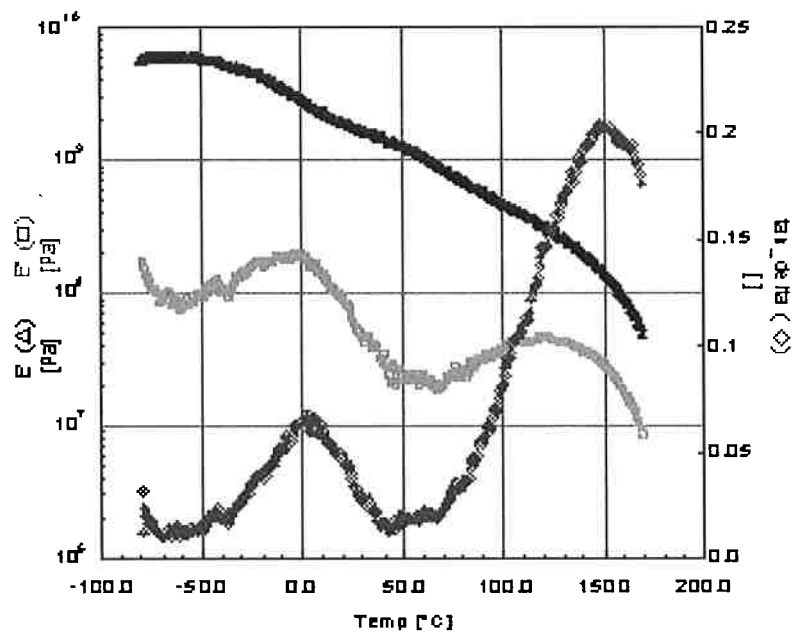


Gráfico 18: DMTA da blenda PHB/PEG4M de composição 95/05

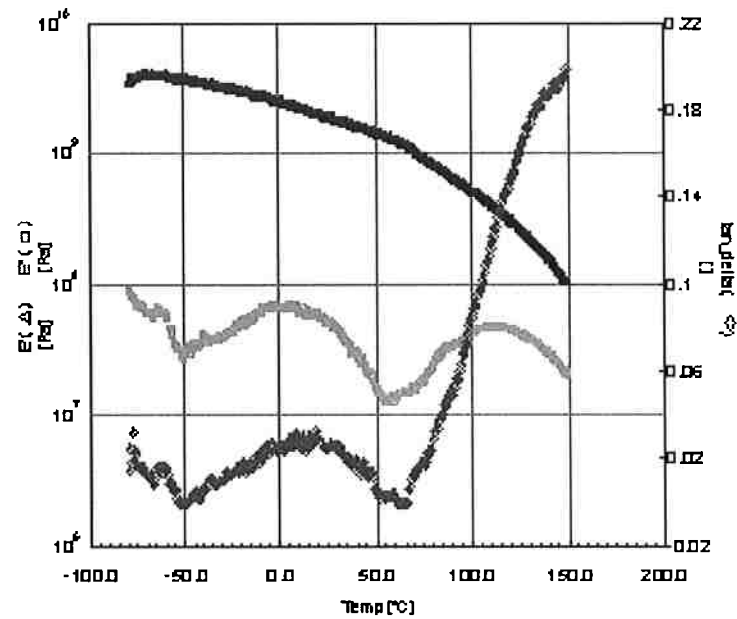


Gráfico 19: DMTA da blenda PHB/PEG300 de composição 80/20

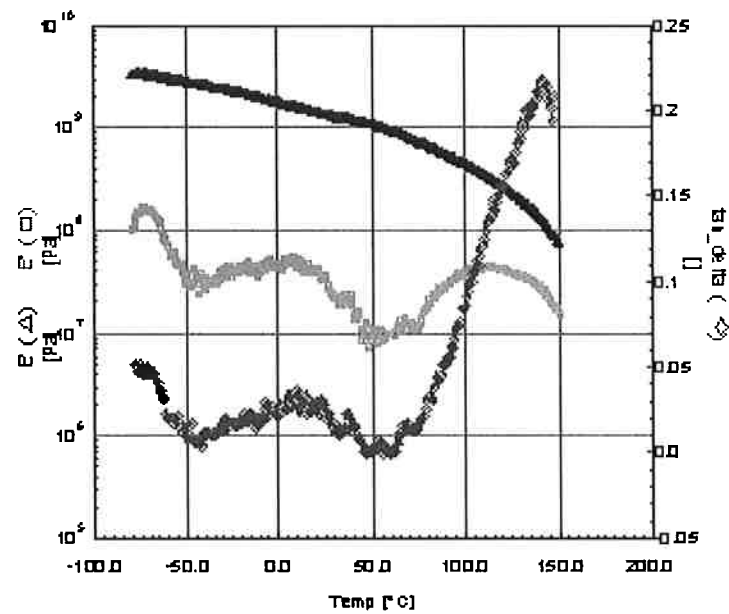


Gráfico 20: DMTA da blenda PHB/PEG300 de composição 70/30

Para todas as blendas, a análise de DMTA (gráficos 17 à 20 e Tabela 11) revelou uma larga relaxação mecânica, associada à temperatura de transição vítrea na faixa de  $-50$  to  $50$  °C (módulo de perda  $E''$  e  $\tan \delta$ ), que se manteve na mesma faixa de temperaturas independentemente da composição e concentração da blenda

Apesar disto o módulo de armazenamento  $E'$  decresceu com o aumento da concentração de PEG300 na blenda, e, comparativamente, blendas com PEO4M apresentavam maior rigidez do que as com PEG300 durante toda a faixa de temperaturas analisada. A 25 °C,  $E'$  das blendas se encontrava na faixa de 1.5 GPa a 2 GPa, comparável a de termoplásticos flexíveis, como o polietileno e o polipropileno.

### 3.5 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

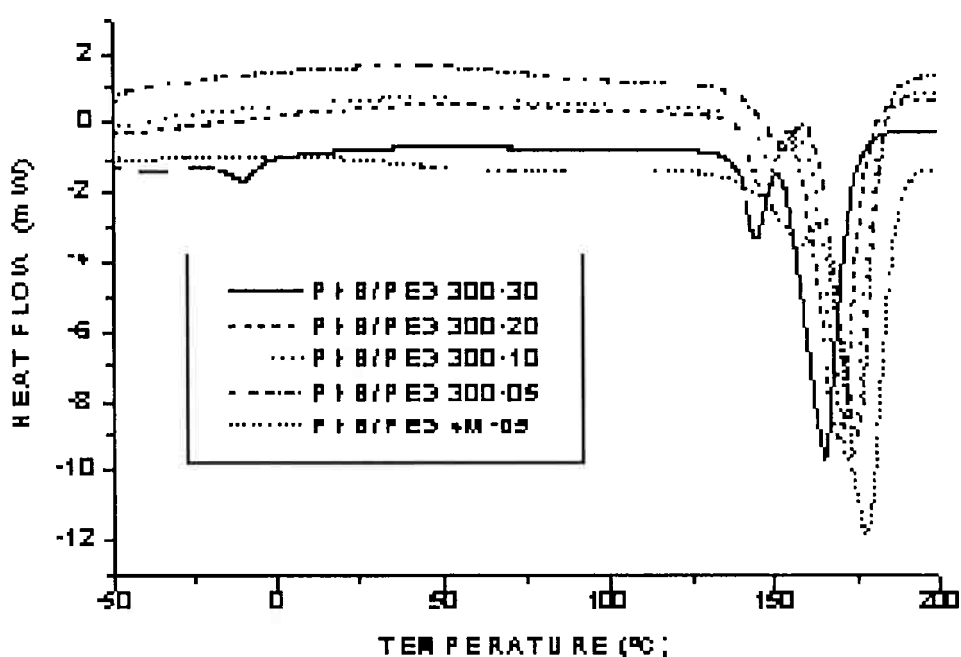


Gráfico 21: Resultados da análise de calorimetria diferencial exploratória.

No gráfico 21 são mostradas as análises de DSC das blendas após envelhecimento. Através do DSC não foi possível observar a presença de  $T_g$  na faixa de temperatura de  $-60$  a  $200$  °C, apesar de uma intensa e larga  $\tan \delta$  ter sido facilmente observada através do DMTA. Um pequeno pico de fusão endotérmico observado a  $-10$  °C na amostra de PHB/PEG300-30, atribuído à  $T_m$  do PEG.

Poli(óxido de etileno) sólido, apresentando massa molar superior a  $4000$  g.mol<sup>-1</sup>, apresentou um pico de fusão a  $60-70$  °C. Em todas as blendas, foi observada uma redução na  $T_m$  associada à fase cristalina do PHB com o aumento da concentração de PEG. A ausência da  $T_m$  do PEG nas blendas juntamente com o decréscimo da  $T_m$  do PHB é um indicativo da forte interação entre os dois homopolímeros.

As curvas de DSC são caracterizadas pelos múltiplos picos de fusão da fase cristalina do PHB na blenda. Em geral, os múltiplos picos em polímeros semi-cristalinos, observados por DSC são explicados pela presença de mais de um grupo de cristais com diferentes parâmetros de rede ou cristalitos de espessuras lamelares variadas, ou ainda por um processo de recristalização ocorrido durante o ensaio de DSC, aonde um cristalito lamelar mais fino funde-se a uma temperatura menor, recristaliza-se em uma lamela mais espessa e funde-se uma segunda vez.

#### **4. Conclusões**

As curvas de DSC são caracterizadas por múltiplos picos de fusão de fase cristalina do PHB e nenhum pico de fusão de fase cristalina do PEG (exceto para a composição 70/30), a redução da  $T_m$  do PHB indica uma forte interação entre o PHB e o PEG.

A partir dos dados obtidos da análise termogravimétrica (TGA) pode-se concluir que existe miscibilidade entre os polímeros, uma vez que a temperatura de degradação do PHB foi sensivelmente alterada e é observada apenas uma etapa principal de degradação, sendo que as duas etapas principais de perda de massa não correspondem às proporções mássicas dos constituintes da blenda.

Percebe-se que o PEG em concentrações maiores que 10% em massa reduz a temperatura de degradação do PHB, o que não é interessante. Para uma maior resistência térmica, uma boa composição seria entre 5 e 10% em massa de PEG.

Através das fotos de MEV conclui-se que, apesar da miscibilidade entre os polímeros ocorrer, existe também uma segregação de fases que aumenta sensivelmente com o tempo de estocagem do material, esta segregação de fases provoca a recristalização do PHB, que é responsável pelo endurecimento e fragilização observados nas amostras envelhecidas.

Nota-se que esta segregação devido ao tempo de estocagem ocorre em menor escala para a blenda de composição 95% em massa de PHB e 5% em massa de PEG 300, o que leva a crer que esta seria uma composição ótima no que se diz respeito a tempo de estocagem.

A difração de raios-X nos mostra que a blenda de composição 95% em massa de PHB e 5% em massa de PEG 4000000 é a que possui menor cristalinidade, porém a

de composição 95% em massa de PHB e 5% em massa de PEG 300 apresentou um grau de cristalinidade semelhante com um menor ganho de cristalinidade com o tempo de estocagem.

Através dos resultados dos ensaios realizados, chega-se a conclusão de que a blenda entre PHB/PEG 300 de composição 95% e 5% em massa, respectivamente, foi a que melhor se comportou em relação à estabilidade térmica e resistência ao tempo de estocagem, além de ter sido a que apresentou um dos menores graus de cristalinidade, e, portanto, a que provavelmente apresentaria melhores propriedades mecânicas, processabilidade e estabilidade em função do tempo em relação ao PHB e às blends com concentrações maiores de PEG.

## 5. Referências Bibliográficas

1. PATEL, M.; BASTIOLI, C.; MARINI, L. Environmental Assessment of Biobased Polymers and Natural Fibers. Utrecht University, Utrecht, Netherland, 2003.
2. NARAYAN, R. Opportunities for Innovation in Biotechnology. 1993. Monography - National Institute of Standard and Technology (NIST) - Michigan State University, U.S.A..
3. HARDY, J. Chemicals and fuels from Biomass. Department of Chemistry - The University of York, U.S.A., 2001.
4. ENVIROMENT AUSTRALIA. Biodegradable Plastics - Development and Enviromental Impacts. Australia, 2002. Nolan-ITU/ExcellPlas.
5. GROSS, R.A.; KAIRA, B. Biodegradable Polymers for the Environment. Science, v.297, 2 August 2002.
6. LIGGAT, J. Editorial PHB and Hydroxyalkanoate Polymers. Polymer International, v.39, 1996.
7. CHEN, L.J.; WANG, M. Production and Evaluation of Biodegradable Composites based on PHB-PHV Copolymer. Biomaterials, v.23, 2002.
8. GALEGO, N.; ROZSA, C.; SANCHEZ, R.; FUNG, J.; VÁZQUEZ, A.; TOMAS, J.S. Characterization and Application of Poly(b-hydroxybutyrate) family as composite biomaterials. Polymer Testing, v.19, 2000.
9. WANG, Y.; AMEER, G.A.; SHEPPARD, B.J.; LANGER, R. A tough biodegradable elastomer. Nature Biotechnology, v.20, June 2002.
10. WEBER, C. J. Biobased Packaging Materials for the Food Industry - Status and Perspectives. The Royal Veterinary and Agricultural University, Denmark, 2000.
11. CABRAL, J.G. Processamento de poli(3-hidroxibutirato) através de moagem de alta energia, 2005, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, SP, Brasil.
12. CHOI, H.J.; KIM, J.; JHON, M.S. Viscoelastic characterization of biodegradable poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate). Polymer, v.40, 1999.

13. AN, Y.; LI, L.; DONG, L.; MO, Z.; FENG, Z. Nonisothermal Crystallization and Melting Behaviour of Poly(*b*-hydroxybutyrate)-Poly(vinyl-acetate) blends. *Journal of Polymer Science: Part B - Polymer Physics*, v.37, 1999.
14. GHAFAR. A.M.E.H.A. Development of a Biodegradable Material Based on Poly(3-hydroxybutyrate) PHB. 2002. Tese de Doutorado - University of Halle-Wittenberg, Halle, Germany.
15. ROSA, D.S.; PENTEADO, D.F.; CALIL, M.R. Avaliação das Propriedades Térmicas, Morfológicas e a Relação com a Biodegradabilidade em Fungos e Bactérias de PCL e PHB. Grupo de Polímeros Biodegradáveis, CCET/USF-Itatiba SP, 2003.
16. CARASCHI, et al, Compósitos biodegradáveis de poli(hidroxibutirato) (PHB) reforçado com farinha de madeira: propriedades e degradação, *Acta Scientiarum*, v. 24, n. 6, p. 1609, 2002.
17. PRADO, A.G.S., Química verde, os desafios da química do novo milênio, *Quím. Nova*, v.26, n.5, p.738, 2003.
18. DUARTE, M.A.T., Estudo do processamento e da degradação térmica do poli(3-hidroxibutirato) e de suas blendas com  $\epsilon$ -caprolactona, dissertação de Mestrado, Universidade do Estado de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica, Joinville, SC, 2004.
19. CHOI, S.; KWON, H.; KIM, J. Thermodynamic parameters on poly(*d,l*-lactide-co-glycolide) particle size in emulsification–diffusion process, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V.201, P. 283, 2002.
20. CHAFFAZICK, S.R. S.; GUTERRES, S. S.; FREITAS, L. L.; POHLMANN, R. Caracterização e estabilidade físico-química de sistemas poliméricos nano particulados para administração de fármacos, *Química Nova*, V. 26(5), 2003.
21. LUCKE, A.; TEBMAR, J.; SCHNELL, E.; SCHMEER, G.; GÖPFERICH, A. Biodegradable poly(*D,L*-lactic acid)-poly(ethylene glycol)-monomethyl ether diblock copolymers: structures and surface properties relevant to their use as biomaterials, *Biomaterials*, V.21, P. 2361, 2000.
22. ANDRADE, M. L. Estudo fotofísico em blendas parcialmente miscíveis de poli(metacrilato de alquila-co-estireno)/poliestireno, Tese Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2003.

23. INOUE, Y.; YOSHIE, N. "Structure and physical properties of bacterially synthesized polyesters", *Progress in Polymer Science*, 17, 571-610, 1992.
24. ZUCHOWSKA, D.; HLAVATÁ, D.; STELLER, R.; ADAMIAK, W.; MEISSNER, W.; *Polym. Degrad. Stab.* 1999, 64, 339.
25. <http://www.mercadodeplasticos.com/modules/popnupblog/index.php?postid=13>
26. VENDRUSCOLO, C. W.; ANDREAZZA, I. F.; GANTER, J. L. M. S.; FERRERO, C.; BRESOLIN, T. M. B.; *Int. J. Pharm.* 2005, 296, 1.
27. SANTOS, H.; VEIGA, F.; PINA, M. E.; SOUZA, J. J.; *Int. J. Pharm.* 2005, 295, 15.
28. KHANNA, S.; SRIVASTAVA, A. K.; *Process Biochem.* 2005, 40, 607.
29. ARVANITTOYANNIS, I.; BILIADERIS, C. G.; OGAWA, H.; KAWASAKI, N.; *Carbohydr. Polym.* 1998, 36, 89.
30. TUDORACHI, N.; CASCAVAL, C. N.; RUSU, N.; PRUTEANU, M.; *Polym. Test.* 2000, 19, 785.
31. LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M.; *Principles of Biochemistry*, 2nd ed., Worth Publisher, Inc.: New York, 1993.
32. KOIZUMI, F.; ABE, H.; DOI, Y.; *J. Mat. Sci.- Pure Appl. Chem.* 1995, A 32, 759.
33. DU, G. C.; CHEN, J.; YU, J.; LUN, S.; *Biochem. Eng. J.* 2001, 8, 103.
34. KONING, G.; WITHOLT, B.; *Mater. Sci Eng., C* 1996, 4, 121.
35. GRACIDA, J.; ALBA, J.; CARDOSO, J.; PEREZ-GUEVARA, F.; *Polym. Degrad. Stab.* 2004, 83, 247.
36. AMASS, W.; AMASS, A.; TIGHE, B.; *Polym. Int.* 1998, 47, 89.

37. LEE, S. Y.; CHOI, J.; *Polym. Degrad. Stab.* 1998, 59, 387.
38. ROSA, D. S.; LOTTO, N. T.; GUEDES, C. G. F.; *Polym. Test.* 2004, 23, 3.
39. RAGHAVAN, D.; *Polym. Plast. Technol. Eng.* 1995, 42, 41.
40. KORNER, I.; REDEMANN, K.; STEGMANN, R.; *Waste Manag.* 2005, 25, 409.
41. CHANDRA, R.; RUSTGI, R.; *Prog. Polym. Sci.* 1998, 23, 1273.
42. NONATO, R. V.; MANTELATTO, P. E.; ROSSELL, C. E. V.; *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2001, 57, 1.
43. BERTRAND, J. L.; PhD Thesis, Université de Montreal, Canadá, 1992.
44. GOMES, J. G. C.; BUENO NETTO, C. L.; *Rev. Bras. Eng. Quim.* 1997, 17, 24.
45. REDDY, C. S. K.; GHAI, R.; RASHIMI; KALIA, V. C.; *Bioresour. Technol.* 2003, 87, 137.
46. WU, C.; GAN, Z.; *Polymer* 1998, 18, 4429.
47. SCOTT, G.; *Polym. Degrad. Stab.* 2000, 68, 1.
48. ABOU-ZEID, D. M.; MULLER, R. J.; DECKWER, W. D.; *J. Biotechnol.* 2001, 86, 113.
49. FLEMMING, H. C.; *Polym. Degrad. Stab.* 1998, 59, 309.
50. SPERLING, L. H.; *Introduction to Physical Polymer Science*, Wiley-Interscience, 2001, p 136-143 e 580-585.