UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

OSVALDO FRANCISCO DE SOUZA JUNIOR

Desenvolvimento e caracterização de blendas poliméricas de PHBV e EVA com altos teores de acetato de vinila (VA)

São Carlos
2017

OSVALDO FRANCISCO DE SOUZA JUNIOR

Desenvolvimento e caracterização de blendas poliméricas de PHBV e EVA com altos teores de acetato de vinila (VA)

Versão Corrigida
Original na Unidade

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo A. Chinelatto
Coorientadora: Profª. Drª. Lidiane C. Costa

São Carlos
2017

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

F719d

Francisco de Souza Júnior, Osvaldo
Desenvolvimento e caracterização de blendas poliméricas de PHBV e EVA com altos teores de acetato de vinila (VA) / Osvaldo Francisco de Souza Júnior; orientador Marcelo Aparecido Chinelatto; coorientadora Lidiane Cristina Costa. São Carlos, 2017.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2017.

1. PHBV. 2. EVA. 3. Blendas poliméricas. 4. PHB. 5. Biodegradação. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Licenciado **OSVALDO FRANCISCO DE SOUZA JÚNIOR.**

Título da dissertação: "Desenvolvimento e caracterização de blendas de PHBV e EVA com altos teores de acetado de vinila (VA)".

Data da defesa: 27/03/2017.

Comissão Julgadora:	**Resultado:**
Prof. Dr. **Marcelo Aparecido Chinelatto (Orientador)** (Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)	Aprovado
Prof. Dr. **José Augusto Marcondes Agnelli** (Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)	Aprovado
Profa. Dra. **Suzan Aline Casarin** (Faculdades ASSER)	Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:
Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Luís Fernando Costa Alberto**

DEDICATÓRIA

A minha amada mãe, Dna. Vilma.

A minha noiva Ana Claudia.

AGRADECIMENTOS

A Deus, fonte de ânimo e coragem.

Ao Prof. Dr. Marcelo Aparecido Chinelatto pela orientação e confiança neste trabalho.

À Profª. Dra. Lidiane Cristina Costa pela coorientação, compreensão e amizade.

À Universidade de São Paulo (USP) e ao Departamento de Engenharia de Materiais (SMM), especialmente ao PGr-CEM, pela possibilidade de realização desta dissertação.

À PHB Industrial S.A pelo fornecimento do PHBV, e à Lanxess do Brasil pela disponibilização do EVA também utilizados no trabalho.

Aos técnicos e colegas do SMM pela assistência concedida, principalmente os colegas do Grupo de Polímeros Biodegradáveis pelo convívio e auxilio nas dificuldades, em especial a Paula.

A todos os familiares e amigos do coração que mesmo distantes me apoiaram e acreditaram nesta realização.

A Ana Claudia pelo amor, amizade e paciência.

RESUMO

Souza Jr; O. F.. **Desenvolvimento e caracterização de blendas poliméricas de PHBV e EVA com altos teores de acetato de vinila (VA)** 129p. Dissertação – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

O objetivo desse trabalho foi desenvolver e caracterizar blendas poliméricas dos copolímeros de poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV) com poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) contendo altos teores de acetato de vinila (VA). Os teores de VA nos EVA utilizados foram de 65% (EVA65) e 90% (EVA90) em massa. Como as propriedades finais das blendas de PHBV, copolímero derivado de fonte renovável e biocompostável, com EVA, polímero de origem petroquímica e não biocompostável, são altamente dependentes do número de fases constituintes do sistema, esse trabalho investigou inicialmente a miscibilidade desses blendas. Assim, blendas contendo entre 10 e 90% (m/m) de EVA foram preparadas a partir do estado fundido em reômetro de torque e caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados da reometria de torque indicaram que o EVA65 sofreu degradação termomecânica (com ramificação e/ou reticulação das cadeias), enquanto que no PHBV predominou o processo de cisão. As blendas PHBV/EVA65 apresentaram duas transições vítreas e nítida separação de fases, em todas as composições, típicas de sistemas imiscíveis. Em contraste, o EVA90 não apresentou degradação nas condições de estudo. As curvas DSC das blendas PHBV/EVA90 apresentaram uma única temperatura de transição vítrea (Tg) cuja variação em função da fração em massa de cada componente foi prevista pela equação de Fox. As micrografias indicando a presença de uma única fase comprovam que as blendas PHBV/EVA90 são totalmente miscíveis em qualquer proporção. Após essa etapa, buscou-se avaliar a influência do teor de VA nas blendas PHBV/EVA. Para atingir esse objetivo, blendas contendo 5, 10, 20 e 30% (m/m) de EVA foram preparadas em extrusora dupla rosca co-rotacional interpenetrante e a influência do teor de VA na biodegradabilidade, morfologia e comportamento térmico e mecânico dessas blendas foi investigada por ensaio de biodegradação em solo, MEV, DSC, análise termo-dinâmico mecânica (DMA) e, ensaios mecânicos de tração e impacto. Além da influência sobre as transições térmicas dos polímeros mencionada

anteriormente, os resultados de DSC mostraram que a temperatura de cristalização a frio (Tcc) e a entalpia de fusão (ΔHm) do PHBV aumentaram com o aumento do teor de EVA. Porém, o teor de VA e, consequentemente a miscibilidade das blendas, teve forte influência sobre a entalpia de cristalização a frio (ΔHcc) do PHBV. A presença do EVA65 reduziu significativamente os valores de ΔHcc, enquanto para as blendas preparadas com EVA90 esses valores foram superiores ao do polímero puro, sugerindo influência direta sobre a cinética de cristalização do PHBV. De uma maneira geral, as propriedades mecânicas em tração, tais como, resistência à tração e módulo elástico diminuíram com o aumento do teor de EVA, independentemente do teor de VA nas blendas. Entretanto, a deformação na ruptura foi altamente influenciada pelo teor de VA. Blendas PHBV/EVA65 apresentaram pequeno aumento na deformação na ruptura com o aumento do teor de EVA, provavelmente devido à fraca adesão interfacial entre seus os componentes. Já a deformação na ruptura de blendas PHBV/EVA90 contendo 30% (m/m) de EVA foi de 280%, muito superior à deformação na ruptura de 1,7% do PHBV. A taxa de biodegradação das blendas PHBV/EVA foi menor que a determinada para o PHBV. Apesar da baixa perda de massa determinada no PHBV e nas blendas PHBV/EVA após 180 dias de ensaio de biodegradação, foi possível observar que blendas PHBV/EVA65 apresentaram taxas de biodegradação superiores as apresentadas pelas blendas PHBV/EVA90. Além disso, blendas PHBV/EVA65 contendo altos teores de EVA apresentaram maiores taxas de biodegradação. Nas blendas PHBV/EVA90 as maiores taxas de biodegradação foram obtidas em composições contendo baixos teores de EVA. Esses resultados demonstraram que a miscibilidade afetou a biodegradabilidade das blendas PHBV/EVA de maneira negativa.

Palavras-chave: PHBV, EVA, Blendas poliméricas, PHB, biodegradação.

ABSTRACT

Souza Jr; O. F., Development and characterization of blends of PHBV and EVA containing high amount of vinyl acetate (VA) 130p. Dissertação – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

The aim of this work was to develop and characterize blends of poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PHBV) and poly (ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) containing high amount of vinyl acetate (VA). The VA amount in the EVA used here were 65% (EVA65) and 90% (EVA90) in mass. As the final properties of PHBV blends, a polymer derived from a renewable and biocompostable source with EVA, a polymer of petrochemical and non-biocompostable origin, are highly dependent on the number of constituent phases of the system. Therefore this work initially investigated the miscibility of these blends. PHBV/EVA blends containing 10 to 90% (m / m) of EVA were prepared from the molten state in a torque rheometer and characterized by differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM). The results of the torque rheometry indicated that EVA65 chains underwent thermomechanical degradation with branching and / or crosslinking, while in PHBV the scission process predominated. The PHBV / EVA65 blends presented two vitreous transitions and distinct phase separation, typical of immiscible systems. In contrast, EVA90 showed no degradation in the study conditions. The DSC curves of the PHBV / EVA90 blends presented a single glass transition temperature (Tg) whose variation as a function of the mass fraction of each component was predicted by the Fox equation. The micrographs indicating the presence of a single phase prove that PHBV blends / EVA90 are totally miscible in any proportion. After this step, the influence of VA amount on the PHBV / EVA blends was studied. PHBV / EVA blends containing 5, 10, 20 and 30% (m / m) EVA were prepared in an interpenetrating co-rotational double screw extruder and the influence of VA content on the biodegradability, morphology and thermal and mechanical behavior of these blends was investigated by soil biodegradation test, SEM, DSC, dynamic mechanical analysis (DMA) and mechanical tensile and impact tests. In addition to the influence on the thermal transitions aforementioned, the DSC results showed that the cold crystallization temperature (Tcc) and the melting enthalpy (ΔHm) of PHBV increased with increasing EVA amount.

However, the VA content and hence the miscibility of the blends, had a remarkable influence on the cold crystallization enthalpy (ΔHcc) of PHBV. The presence of EVA65 significantly reduced ΔHcc values, while for blends prepared with EVA90 these values were higher than that of pure polymer, suggesting a direct influence on PHBV crystallization kinetics. In general, mechanical tensile properties, such as tensile strength and elastic modulus decreased with increasing EVA content, regardless of the VA content in the blends. However, the deformation at rupture was highly influenced by the VA amount. PHBV / EVA65 blends exhibited small increase in the elongation at break with increasing EVA amount, probably due to the poor interfacial adhesion between their components. The elongation at break of PHBV / EVA90 blends containing 30% (m / m) of EVA was 280%, much higher than the elongation at break of 1.7% of neat PHBV. The biodegradation rate of PHBV / EVA blends was lower than that determined for PHBV. Despite the low loss of mass determined in PHBV and PHBV / EVA blends after 180 days of biodegradation test, it was possible to observe that PHBV / EVA65 blends had higher biodegradation rates than PHBV / EVA blends90. In addition, PHBV / EVA65 blends containing high EVA amount showed higher rates of biodegradation. In the PHBV / EVA90 blends the highest rates of biodegradation were obtained in compositions containing low EVA contents. These results demonstrated that the miscibility affected the biodegradability of PHBV / EVA blends negatively.

Keywords**:** PHBV; EVA; Polymer blends, PHB, Biodegradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Estrutura química do PHBV 30
Figura 2.2 – Microrganismos com inclusões de PHB 31
Figura 2.3 – Estrutura esferulítica do PHBV 33
Figura 2.4 – Micrografias obtidas por microscopia óptica de luz polarizada após cristalização isotérmica para o PHBV (a) 100°C e (b) 90ºC.....33
Figura 2.5 – Efeito da incorporação de HV na Temperatura de fusão cristalina (T_m).35
Figura 2.6 – Estrutura química dos meros que formam o EVA: (a) etileno e (b) acetato de vinila 42
Figura 2.7 – Influência do teor de acetato de vinila no índice de cristalinidade, Tg e Tm.....43
Figura 3.1 – Fluxograma das atividades realizadas nessa etapa 52
Figura 3.2 – Aspecto da mistura física dos polímeros antes da micronização 53
Figura 3.3 – Aspecto físico final das misturas após micronização 54
Figura 3.4 – Perfil de rosca de extrusão utilizado na preparação do PHBV e das blendas. 55
Figura 3.5 - Dispositivos utilizados no ensaio de biodegradação – (a) corpos de prova suspensos ainda sem o solo e (b) corpos de prova completamente enterrados 60
Figura 4.1 – Curvas de torque em função do tempo para o PHBV puro, EVA65 puro e blendas PHBV/EVA65 62
Figura 4.2 – Curvas de torque em função do tempo para as formulações PHBV/EVA90 64
Figura 4.3 – Curvas DSC referentes aos segundos aquecimentos do PHBV puro, EVA65 puro e blendas PHBV/EVA65 – (a) entre -35ºC e 35ºC e (b) entre 35ºC e 200ºC.....66
Figura 4.4 – Curvas DSC referentes aos segundos aquecimentos do PHBV puro, EVA90 puro e blendas PHBV/EVA90 – (a) entre -35ºC e 35ºC e (b) entre 35ºC e 200ºC.....69
Figura 4.5 – Variação da Tg da blenda PHBV/EVA90 em função da fração em massa de PHBV 71
Figura 4.6 – Micrografias das superfícies de fratura das blendas (a) P_E65_10, (b)

P_E_{65}_20, (c) e (d) P_E_{65}_30 72
Figura 4.7 – Micrografias das superfícies de fratura das blendas (a) e (b) P_EVA90 _80 e (c) e (d) P_E_{90}_20 73
Figura 4.8: Curvas E' e de tan δ em função da temperatura para (a) PHBV, (b) EVA65 e (c) EVA90 79
Figura 4.9: Curvas de (a) E' e (b) tan δ em função da temperatura para o PHBV puro e blendas PHBV/EVA65 80
Figura 4.10: Curvas de (a) E' e (b) tan δ em função da temperatura para o PHBV puro e blendas PHBV/EVA90 81
Figura 4.11 – Curvas de tensão x deformação para (a) PHBV puro e blendas PHBV/EVA65 e (b) EVA65 83
Figura 4.12 – Curvas de tensão x deformação para (a) PHBV e blendas PHBV/EVA contendo entre 5 e 20% (m/m) de EVA90 e (b) EVA90 e blenda PHBV/EVA com 30% (m/m) de EVA90 85
Figura 4.13 – Resistência ao impacto Izod (a) PHBV puro e blendas PHBV/EVA65 e (b) PHBV puro e blendas PHBV/EVA90 87
Figura 4.14 – Gráficos de perda de massa em função do tempo para o PHBV puro e blendas PHBV/EVA65 90
Figura 4.15 – Gráfico de perda de massa em função do tempo para o PHBV puro e blendas PHBV/EVA90 91
Figura 4.16 – Curvas de tensão em função da deformação para o PHBV nos tempo de 0, 30, 60, 120 e 180 dias de biodegradação 93
Figura 4.17 – Curvas de tensão em função da deformação para as blendas PHBV/EVA65 em diferentes tempos de biodegradação (a) P_E_{65}_5; (b) P_E_{65}_10; (c) P_E_{65}_20 e (d) P_E_{65}_30 95
Figura 4.18 – Curvas de tensão em função da deformação para as blendas PHBV/EVA90 em diferentes tempos de biodegradação (a) P_E_{90}_5; (b) P_E_{90}_10; (c) P_E_{90}_20 e (d) P_E_{90}_30 96
Figura 4.19 – Micrografias das superfícies de fratura do (a) PHBV puro; (b) P_E_{65}_5; (c) P_E_{65}_10; (d) P_E_{65}_20 e (e) P_E_{65}_30 99
Figura 4.20 – Distribuição do tamanho de partículas da fase dispersa para as formulações (a) P_E65_5; (b) P_E65_10; (c) P_E65_20 e (d) P_E65_30.....101
Figura 4.21 – Micrografias das superfícies de fratura do (a) PHBV puro; (b) P_E_{90}_5;

(c) P_E_{90}_10; (d) P_E_{90}_20 e (e) P_E_{90}_30 102
Figura 4.22 – Micrografias das superfícies do PHBV e das blendas após 180 dias de biodegradação (a) PHBV puro; (b) P_E_{65}_5; (c) P_E_{65}_20 e (d) P_E_{65}_30.....103
Figura 4.23 – Micrografias das superfícies do PHBV e das blendas após 180 dias de biodegradação (a) PHBV puro; (b) P_E_{90}_5 e (c) P_E_{90}_30 105
Figura A1 – Curvas de DSC para o PHBV, EVA65 e EVA90 na etapa de 1° aquecimento do ciclo térmico utilizado 125
Figura A2 – Curvas de DSC para o PHBV, EVA65 e EVA90 na etapa de 1° aquecimento do ciclo térmico utilizado 126
Figura A3 – Curvas de fluxo de calor em função da temperatura obtidas via DSC para os polímeros puros PHBV e EVA65, e blendas PHBV/EVA65 na etapa de primeiro aquecimento 127
Figura A4 – Curvas de fluxo de calor em função da temperatura obtidas via DSC para os polímeros puros PHBV e EVA65, e blendas PHBV/EVA65 na etapa de segundo aquecimento 128
Figura A5 – Curvas de DSC para as formulações PHBV/EVA90 e os polímeros puros PHBV e EVA90 na etapa de segundo aquecimento 129

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Propriedades físico-químicas e mecânicas do PHBV e PP 32
Tabela 2.2 – Propriedades mecânicas do PHBV 34
Tabela 3.1 – Propriedades térmicas e físicas do PHBV e EVA 46
Tabela 3.2 – Formulações estudadas 48
Tabela 3.3 – Blendas a serem estudadas nessa etapa 51
Tabela 3.4 – Perfil de temperatura utilizado na extrusão do PHBV puro e blendas.....55
Tabela 3.5 – Perfil de temperatura e parâmetros operacionais utilizados na etapa de injeção 57
Tabela 4.1 – Resultados de DSC das blendas PHBV/EVA65 e dos polímeros puros.....67
Tabela 4.2 – Resultados de DSC das blendas PHBV/EVA90 e dos polímeros puros.....70
Tabela 4.3 – Resultados de DSC das blendas PHBV/EVA e dos polímeros puros ...76
Tabela 4.4 – Propriedades em tração do PHBV, EVA65 e blendas PHBV/EVA65.....84
Tabela 4.5 – Propriedades em tração do PHBV, EVA90 e blendas PHBV/EVA90.....86
Tabela 4.6 – Resistência ao impacto Izod do PHBV puro e das blendas PHBV/EVA.....88
Tabela 4.7 – Resultados da perda de massa em função do tempo para as formulações 92
Tabela 4.8 – Propriedades mecânicas em tração do PHBV puro e blendas PHBV/EVA65 em diferentes tempos de biodegradação 94
Tabela 4.9 – Propriedades mecânicas em tração do PHBV puro e das blendas PHBV/EVA90 em diferentes tempos de biodegradação 97
Tabela 4.10 – Diâmetro médio das partículas da fase dispersa.....100

LISTA DE SIGLAS

AAC – Aliphatic aromatic copolyesters
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM – American Society for Testing and Materials
DIN – Deutsches Institut für Normung
DMA – Analise Dinâmico Mecânica
DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial
EPR – Borracha de etileno-propileno
EVA – Poli(etileno-co-acetato de vinila)
EVA65 – EVA contendo 65% (em massa) de acetato de vinila
EVA90 – EVA contendo 90% (em massa) de acetato de vinila
EVAL – Poli(etileno co-álcool vinílico)
HV – Hidroxivalerato
ICI – Imperial Chemical Industries
INP – Instituto Nacional do Plástico
ISO – International Organization for Standardization
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR – Norma Brasileira
PE – Polietileno
PEBD – Polietileno de baixa densidade
PEO – Poli(oxido de etileno)
PBT – Poli(butileno tereftalato)
PHAs – Poli(hidroxialcanoatos)
PHB – Poli(hidroxibutirato)
PHBV – Poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato)
PLA – Poli(ácido lático)
PLLA – Poli(L- ácido lático)
PP – Polipropileno
PVC – Poli(cloreto de vinila)
SAN – Poli(estireno acrilonitrila)
TGA – Análise Termogravimétrica
VA – Acetato de Vinila

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔG_m – Energia Livre de Gibbs

ΔH_m – Entalpia de mistura

ΔS_m – Entropia do sistema

T – Temperatura absoluta

p – pressão

T_g – Temperatura de Transição Vítrea

T_m – Temperatura de fusão cristalina

T_A – Temperatura da amostra

T_R – Temperatura da referência

ΔT – Variação de temperatura

W_1 – Fração em massa do componente 1

W_2 – Fração de massa do componente 2

T_{g1} – Transição vítrea do componente 1

T_{g2} – Transição vítrea do componente 2

E´ – Módulo elástico de armazenamento

E´´ – Módulo elástico de perda

m/m – razão em massa

Tan δ – Razão E´´/ E´

Tcc – Temperatura de cristalização a frio

ΔHcc – Entalpia de cristalização a frio

ΔHm – Entalpia de fusão cristalina

$\%C_r$ – Porcentagem de cristalinidade

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....23
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....27
2.1 Polímeros Biodegradáveis.....27
2.1.1 Aspectos Gerais.....27
2.2 Poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) – PHBV.....29
2.2.1 Produção.....30
2.2.2 Características gerais do PHBV.....31
2.2.3 Degradação.....34
2.2.4 Métodos para a Avaliação da biodegradabilidade.....36
2.2.5 Processabilidade.....37
2.2.5.1 Extrusão.....37
2.2.5.2 Moldagem por Injeção.....38
2.3 Blendas Poliméricas.....39
2.3.1 Miscibilidade e Compatibilidade.....39
2.4 Poli(etileno-co-acetato de vinila) – EVA 41
2.4.1 Produção.....41
2.4.2 Características gerais do EVA.....41
2.5 Blendas PHB/EVA.....42
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....45
3.1 Materiais.....45
3.2 Métodos.....46
Etapa A - Miscibilidade de blendas PHBV/EVA.....46
A.1 Caracterização das blendas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) Caracterização das blendas.....48
A.2 Caracterização das blendas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)....49
Etapa B Avaliação da influência do teor de VA nas blendas PHBV/EVA.....49
B.1 Preparação das blendas.....51
B.2 Caracterização das blendas.....57
B.2.1 Caracterização térmica.....57
B.2.2 Caracterização mecânica.....58
B.2.3 Ensaio de Biodegradação.....58

B.2.4 Caracterização morfológica.....60
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....61
4.1 Miscibilidade das blendas.....61
4.1.1 Caracterização das blendas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)..64
4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....70
4.2 Avaliação da influência do teor de VA nas blendas PHBV/EVA.....73
4.2.1 Processamento.....73
4.2.2 Comportamento térmico.....74
4.2.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....74
4.2.2.2 Análise Dinâmico Mecânica (DMA).....77
4.2.3 Ensaios Mecânicos.....80
4.2.3.1 Propriedades mecânicas em tração.....80
4.2.3.2 Resistência ao Impacto Izod c/ entalhe.....85
4.2.4 Ensaio de Biodegradação.....88
4.2.4.1 Perda de massa.....88
4.2.4.2 Comportamento mecânico em tração.....91
4.2.5 Morfologias.....97
5 CONCLUSÕES.....105
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....109
7 REFERÊNCIAS.....111
Apêndice A.....123

1 INTRODUÇÃO

No início da civilização, o desenvolvimento e o avanço da sociedade estavam paralelamente relacionados com a disponibilidade de materiais. No começo do século XX foi obtido o primeiro polímero sintético, hoje conhecido por baquelite, termo derivado do nome de seu inventor, Leo Baekeland. Finalizando a Segunda Guerra Mundial, oportunamente, os polímeros revolucionaram o cenário de materiais, sendo capazes de substituir alguns metais, cerâmicas e o vidro, com propriedades satisfatórias e custo reduzido [1].

O aumento no consumo destes materiais aliado ao crescimento populacional é um dos fatores responsáveis por problemas danosos como falta de energia, poluição ambiental, entre outros. Isto poderá tornar-se ainda mais sério se for levado em consideração que os principais materiais poliméricos são de origem petroquímica e com o aumento no consumo do petróleo poderá ocorrer o esgotamento das reservas desse recurso natural [2]. Tal fato, aliado à durabilidade destes materiais quando inadequadamente dispensados gera um problema também muito grave: a enorme quantidade de lixo produzida, que pode levar mais de cem anos para se decompor, causando problemas ambientais[3]. Portanto, políticas de incentivo à redução de resíduos gerados, compromissos com metas de reciclagem e de reutilização, de forma a manter os materiais no ciclo o maior tempo possível mostram-se de fundamental importância [4].

Produtos de descartablidade rápida como as embalagens, por exemplo, têm causado grande impacto ambiental contribuindo para aumentar de forma significativa a proporção do lixo plástico [5]. No Brasil, no ano de 2015, cerca de 6,3 milhões de toneladas de plásticos foram consumidas e apenas 16,5% deste total foram reciclados de acordo com a Associação Brasileira de Embalagens. Um terço corresponde à aplicação dos polímeros como filmes flexíveis e dois terços à aplicação como embalagens rígidas [6]. Portanto, uma das alternativas o desenvolvimento de plásticos com durabilidade durante o uso e degradabilidade após o descarte [5]. Neste contexto, surgem os polímeros biodegradáveis como uma opção atraente aos polímeros tradicionais. Estes se constituem em materiais que devido a ação de microorganismos (bactérias, fungos) e macroorganismos serão degradados a compostos de baixa

massa molar [7].

Aliado aos fatos anteriormente mencionados tem-se que cada vez mais a abordagem no desenvolvimento de novos materiais deve englobar todo o ciclo de vida do mesmo, considerando os impactos causados desde a matéria-prima empregada até o destino do produto/material descartado. Conseqüentemente, tem havido uma preocupação mundial na produção destes materiais biodegradáveis, de tal forma que possam chegar a um sistema de descarte final ambientalmente e ecologicamente aceitáveis, ou seja, após o descarte e mediante a compostagem os produtos de decomposição (que não devem ser agressivos ao meio ambiente) podem retornar ao solo com efeitos benéficos (aumento do carbono orgânico do solo, aumento da retenção de água, redução de aditivos químicos e redução de fitopatógenos) [5].

Com o intuito de sanar problemas ambientais e atender às exigencias do mercado, muito se têm investido no desenvolvimento de uma nova classe de polímeros, os biodegradáveis, onde se destacam; PLA – poli(ácido lático); PHB – pol(hidroxibutirato); PHBV – poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) e copoliésteres alifáticos aromáticos (AAC) biodegradáveis, tais como: Ecoflex® - poli(butilenoadipato/tereftalato). Estes polímeros apresentam excelentes aplicações no setor de embalagens e filmes, devido a sua alta resistência a gases. Eles também são aplicáveis na medicina, no desenvolvimento de próteses, suturas, implantes e liberação controlada de drogas [8, 9, 10].

No Brasil, no ano de 2010, foram gerados em escala semi-industrial certa de 50 toneladas/ano de PHBV a partir de fermentação do açúcar. Estes polímeros de fonte renovável, completamente biodegradáveis e biocompatíveis (capazes de substituir alguns tecidos ou funções do corpo humano). Após o consumo, o PHBV pode ser descartado em aterros sanitários sem causar impacto ao meio ambiente. O PHBV pode ser biodegradado por bactérias ou fungos e os produtos de sua biodegradação são água, gás carbônico e biomassa [11, 12]. Entretanto, o uso e a aceitação do PHBV ainda apresentam algumas limitações impedindo que suas aplicações sejam amplamente difundidas. Suas propriedades mecânicas são em geral restritas para determinados usos devido sua fragilidade a temperatura ambiente, além disso, o PHBV possui estreita “janela” de processamento e instabilidade térmica próxima à temperatura de fusão, ao redor de 170°C [13]. Para ser aceito em larga

escala, é reconhecida a necessidade de melhora das suas propriedades e processabilidade, o que pode ser obtido por meio da produção de blendas poliméricas, copolímeros e uso de aditivos. Sendo o estudo de blendas com outros polímeros preferidos por permitir maior versatilidade na modificação das propriedades finais do PHBV e, além disso, a síntese de um dado material gera custos mais elevados e complexos.

Desta maneira, o presente trabalho busca a obtenção de materiais com propriedades otimizadas tornando o PHBV mais competitivo via o desenvolvimento de blendas poliméricas.

Alguns polímeros que formam blendas imiscíveis com PHBV são: borracha de etileno/proprileno [14, 15], copolímeros de etileno-co-acetato de vinila com baixos teores de acetato de vinila (VA) [14], poli(ε-caprolactona) [16]. Por outro lado, o PHBV forma blendas miscíveis com: poli(acetato de vinila) [15, 16], poli(epicloridrina) [17], poli(fluoreto de vinilideno) [18], poli(óxido de etileno) [19, 20], poli(álcool vinílico) [21], ésteres da celulose [22]. De acordo com a literatura blendas imiscíveis baseadas em PHBV exibem pouca ou nenhuma melhora nas propriedades mecânicas devido a imiscibilidade entre o PHBV e o segundo componente [23]. Já a incorporação de um segundo polímero capaz de formar blendas miscíveis com o PHBV pode melhorar as propriedades do PHBV, e também resultar em uma redução no preço do produto final, dado a incorporação de um componente mais barato [24].

Chang-Sik Ha e Won-Jei Cho fizeram uma revisão bibliográfica associada à miscibilidade, propriedades e biodegradabilidade de blendas contendo poliésteres microbiais [24]. Verificaram que a modificação das propriedades do PHBV através da mistura com outros polímeros tem sido extensivamente investigada, independentemente do fato do segundo polímero ser biodegradável ou não. Entretanto, as pesquisas nesta área são principalmente direcionadas ao estudo de miscibilidade, comportamento de cristalização e biodegradabilidade [21, 25-29], ao passo que as pesquisas associadas à mistura de outros polímeros com PHBV para melhorar sua fragilidade inerente são muito limitadas. Portanto, o desafio para melhorar as propriedades do PHBV constitui-se em encontrar polímeros que sejam miscíveis com o mesmo no estado fundido e, portanto aumentem sua janela de processabilidade, e borrachosos, capazes de melhorar seu comportamento mecânico,

principalmente sua fragilidade a temperatura ambiente [24].

O poli(acetato de vinila) forma blenda miscível com o PHBV. O EVA é um copolímero de etileno-co-acetato de vinila formado por grupos aleatório de etileno e acetato de vinila e suas propriedades variam amplamente quanto ao teor de acetato de vinila (VA). Blendas PHBV/EVA mostram que a miscibilidade destas, depende do teor de VA [15, 16].

Assim, o objetivo deste trabalho foi desenvolver blendas de PHBV com EVA contendo altos teores de VA e caracterizar suas propriedades térmicas, físicas e mecânicas finais. A biodegradabilidade também foi avaliada pela exposição dessas blendas em solo. Foram utilizados dois EVA, um contendo 65% (m/m) de acetato de vinila (EVA650) e o outro com 90% (m/m) de acetato de vinila (EVA900).

O desenvolvimento dessas blendas também poderia resultar em novos materiais ambientalmente amigáveis (environmentally friendly) com melhores propriedades mecânicas que o PHBV puro.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros Biodegradáveis

2.1.1 Aspectos Gerais

Com o objetivo de minimizar os problemas ambientais causados com o descarte persistente e inadequado de resíduos sólidos poliméricos que assolam os países de uma maneira geral e, principalmente as nações em desenvolvimento, muito se têm investido em polímeros biodegradáveis. Os que mais se destacam são: PLA – poli(ácido lático); PHB – poli(hidroxibutirato); PHBV – poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato), entre outros. Biodegradação é o processo pelo qualos polímeros biodegradáveis precisam inicialmente ser quebrados em fragmentos de baixa massa molar (simples e não tóxicos) através de reações químicas, para posteriormente serem absorvidos pelos microorganismos, pois em sua forma original são inertes ao ataque dos mesmos [75, 76]. Essas reações podem ser:

- Induzidas por enzimas oxidativas, as quais irão gerar uma erosão superficial.
- Induzidas por mecanismos abióticos (sem a presença de seres vivos) através de reações de hidrólise ou reações de oxidação.

Na degradação enzimática do PHBV, uma colonização de bactérias ou fungos, presentes na superfície do material, irá liberar uma enzima de degradação extracelular (“PHB depolymerase”), a qual irá quebrar o polímero em unidades menores (monômeros ou oligômeros solúveis em água), as quais serão então absorvidas pelas paredes celulares dos microrganismos e metabolizadas como fonte de nutriente (a dióxido de carbono e água).

Como alguns termos costumam gerar dúvidas, torna-se essencial definí-los. Assim, instituições internacionais de normalização possuem definições modelo para os polímeros biodegradáveis:

- ISO 472: 1998 – Um polímero biodegradável é aquele que sofre mudanças em sua estrutura química na presença de microrganismos, gerando

materiais com propriedades distintas que podem ser medidas por testes padronizados apropriados.

- ASTM (proposta D 20.96 do subcomitê) – Polímero biodegradável é aquele que apresenta quebra de ligações químicas em suas cadeias poliméricas através de agentes químicos, físicos e/ou biológicos, levando a uma fragmentação ou desintegração do mesmo.
- Sociedade Japonesa de Polímeros Biodegradáveis – Polímero biodegradável é aquele no qual ao menos um dos processos de degradação ocorre na presenta de organismo naturais, gerando materiais de baixa massa molar.
- DIN 103.2 (grupo de trabalho em polímeros biodegradáveis) – A biodegradação acarreta em uma mudança na estrutura química do polímero devido à atividade biológica, gerando materiais de ocorrência natural [9].

Além destas normas, desde fevereiro de 2008 o Brasil conta com uma norma técnica capaz de estabelecer um padrão para o setor de embalagens plásticas. Intitulada “Embalagens Plásticas Degradáveis e/ou Renováveis”, ela é uma iniciativa da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT em parceria com o Instituto Nacional do Plástico – INP e divide-se em duas partes: terminologia (NBR 15448-1) e requisitos mínimos para a comprovação de que um produto seja de fato biodegradável (NBR 15448-2) [25, 26].

Apesar de o fenômeno de biodegradação parecer simples, sabe-se que o mesmo é bastante complexo, pois vários fatores o afetam e algumas vezes os mesmos estão interligados. A taxa de biodegradação dos materiais pode variar com o tempo e irá depender de fatores materiais e ambientais como: tipo de unidade repetitiva (natureza do grupo funcional e grau de complexidade), morfologia (grau de cristalinidade, tamanho dos “esferulitos”), presença de grupos hidrofílicos na molécula polimérica (como NH_2, COOH, OH, NCO), área superficial, presença de aditivos, fatores abióticos (nível de umidade, temperatura, pH, etc.) [27].

A maioria dos compostos de alta massa molar que apresentam biodegradabilidade são os polissacarídeos e os poliésteres alifáticos. Os principais

polissacarídeos de interesse comercial são celulose e amido, havendo uma atenção especial aos carboidratos mais complexos: quitosanas, quitinas e xantanas. Ao comparar as estruturas de alguns destes polímeros, nota-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 hidrofilicidade) [28]. Os poliésteres são polímeros contendo grupos funcionais ésteres em suas estruturas, que são facilmente atacadas por microrganismos através de hidrólise. Além de sua usual biodegradabilidade, são de destacado interesse pela versatilidade em propriedades físicas, químicas e biológicas mostrando-se interessante para estudo da obtenção de blendas poliméricas para as mais diversas aplicações [49]. Produzidos por uma variedades de microrganismo como meio de estocar energia na forma de carbono, os poli(hidroxialcanoatos) - PHAs são sintetizados por fermentação bacteriana [29, 30].

2.2 Poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) – PHBV

A diversidade de polímeros da família de PHAs e de seu amplo potencial de aplicação depende da variação do comprimento e da composição das cadeias poliméricas. Sendo o copolímero poli(hidroxibutirato-co-hidrovalerato) – PHBV o principal representante dessa família e, juntamente com o homopolímero poli(hidroxibutirato) – PHB, são os mais estudados. A estrutura química do PHBV está representada na figura 2.1.

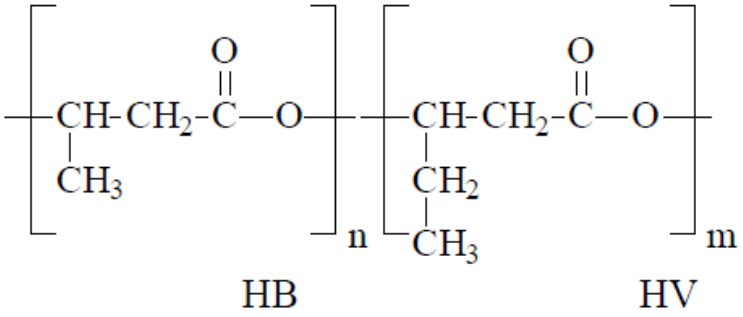


Figura 2.1 – Estrutura química do PHBV.

Descoberto na década de vinte por Maurice Lemoigne, pesquisador francês do Instituto Pasteur de Paris, quando observou a existência de grânulos intracelulares em células de bactérias, estes grânulos seriam mais tarde identificados como PHB [8].

Em 1983 a Imparial Chemical Industries (ICI) iniciou na Inglaterra a produção de 50 t/ano do Biopol®, nome comercial do copolímero PHBV produzido inicialmente a partir do açúcar de beterraba. Em 1992 a planta passou a produzir 300 t/ano e em 1993 a Zeneca BioProducts (Monsanto) sucedeu a ICI e aumentou a produção do Biopol® para 600 t/ano. O preço deste copolímero atingiu US$15/kg em 1995 e US$ 11/kg em 2002, e apesar de ser quatro vezes maior que o de polímeros convencionais como o PVC, PP e PE, é competitivo quando comparado aos termoplásticos de engenharia como o SAN e PBT [31].

A produção do polímero PHB a partir de carboidratos básicos como a glicose e frutose, faz parte do mecanismo acumulador de reservas energéticas promovido pelos microrganismos para garantir a sobrevivência em condições adversas, como carência alimentar, assim como os animais armazenam gordura, estas bactérias armazenam o PHB [32]. Na figura 2.2 é possível observar os grânulos de PHB no interior da bactéria.

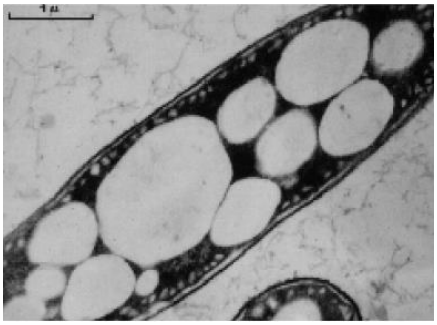


Figura 2.2 – Microrganismos com inclusões de PHB [33].

2.2.1 Produção

Atualmente, talvez a fermentação bacterial seja a principal forma de produção do PHB. O processo constitui-se basicamente de duas etapas: uma fermentativa na qual os microrganismos são alimentados em reatores com ácido butírico ou frutose, onde metabolizam o açúcar disponível e acumulam o PHB no interior da célula como fonte de reserva energética; e a etapa de extração, onde o polímero acumulado no

interior da célular do microrganismo é removido e purificado com solvente adequado até a obtenção do produto final sólido e seco [34, 35, 36].

O PHBV é um copolímero estatístico de hidroxibutirato com segmentos aleatórios de hidrovalerato que é produzido em um processo fermentativo similar ao processo de produção do PHB do qual se difere pela utilização de ácido propiônico, juntamente com a glicose, como fonte de carbono. A quantidade de ácido propiônico na alimentação da bactéria é responsável pela concentração de hidroxivalerato (HV) no copolímero, possibilitando a variação do tempo de degradação e das propriedades térmicas e mecânicas [34].

No Brasil, a PHB Industrial S/A foi a primeira empresa da América Latina a produzir poli(hidroxialcanoatos), PHAs, de fonte renovável, sendo comercializados com o nome Biocycle®.

2.2.2 Características gerais do PHBV

O PHBV é um copolímero biocompatível, completamente biodegradável, hidrofóbico, altamente cristalino (50 – 70%), possui elevada massa molar, boa resistência química e propriedades de barreira. Este copolímero possui propriedades físico-químicas semelhantes ao polipropileno (PP), conforme pode ser observado na tabela 2.1. Entretanto, o PHBV apresenta um alongamento na ruptura muito inferior ao PP.

Tabela 2.1 – Propriedades físico-químicas e mecânicas do PHBV e PP [37].

Propriedades	Unidades	PHBV (5% HV)	PP
Massa Molar Ponderal Média	g/mol	115.000	200.000
Densidade	g/cm³	1,22	0,905
Ponto de Fusão	°C	172	176
Temperatura de Transição Vítrea		2,5	-10
Cristalinidade	%	45	70
Alongamento na Ruptura		6,0	400

Sintetizado por bactérias, o PHBV possui uma estrutura morfológica regular, tornando-se cristalino e quebradiço. Além disso, a temperatura de cristalização é relativamente baixa, fazendo com que o seu grau de cristalinidade aumente após o

processamento [38]. No processo de cristalização, o PHBV forma estrutura esferulíticas como mostra a figura 2.3 [39].

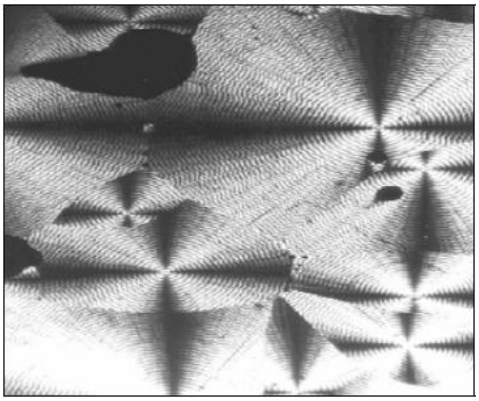


Figura 2.3 – Estrutura esferulítica do PHBV [39].

Quando um polímero tem uma textura esferulítica, suas propriedades variam com o tamanho, número dos esferulitos e com sua distribuição de tamanhos. Isso significa que as propriedades dependem do resfriamento, uma vez que um resfriamento lento produz esferulitos maiores que um resfriamento rápido [40]. Quanto maiores os esferulitos, mais quebradiço é o polímero. As micrografias da figura 2.4 (a) e (b) mostram o PHBV com esferulitos grandes e com trincas em torno do centro, que são responsáveis pelo comportamento mecânico não satisfatório [41].

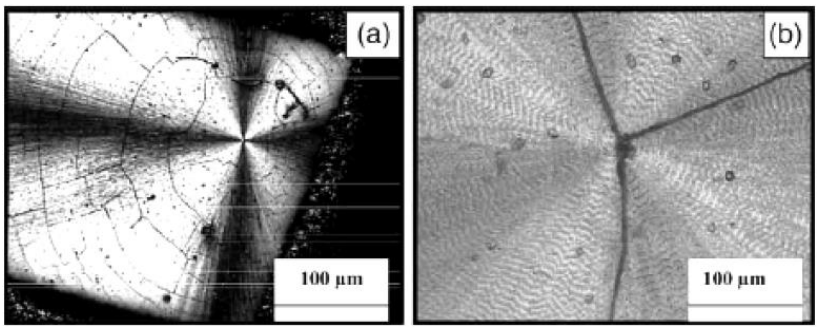


Figura 2.4 – Micrografias obtidas por microscopia óptica de luz polarizada após cristalização isotérmica para o PHBV (a) 100°C e (b) 90ºC [41].

Pesquisas de Howel mostram que o PHBV apresenta comportamento dúctil quando este é submetido a ensaios mecânicos logo após o processo de moldagem por injeção. Entretanto, após 15 dias de armazenamento, a elongação na ruptura,

pode diminuir 75%. Este fenômeno, denominado envelhecimento e reflete a fragilidade do material com o passar do tempo [42].

Possíveis razões que contribuem para esse envelhecimento são: cristalização secundária da fase amorfa na temperatura ambiente; temperatura de transição vítrea próxima a temperatura ambiente; ter baixa densidade de nucleação, o que promove o surgimento de esferulitos “grandes” provocando trincas inter-esferulíticas, bem como confinamentos das regiões amorfas, com consequente deterioração das propriedades mecânicas [41, 42].

O PHBV exibe rápida degradação térmica em temperatura próxima ao ponto de fusão. O aumento no percentual de HV diminui o ponto de fusão, permitindo menores temperaturas de processamento, contornando a baixa estabilidade térmica. A tabela 2.2 mostra o efeito do aumento na quantidade do comonômero HV nas propriedades mecânicas do PHBV [31].

Tabela 2.2 – Propriedades mecânicas do PHBV [31].

Propriedades	**Unidades**	**% *HV***		
		5	**8**	**12**
Módulo de Young	GPa	1,0	0,9	0,5
Resistência à tração	MPa	31	28	23
Alongamento na Ruptura	%	8	15	35
Resistência ao impacto Izod c/ entalhe	J/m	60	98	200
Temperatura de Fusão	°C	172	153	144

Nota-se a redução da resistência à tração com o aumento na quantidade de HV. No entanto, a flexibilidade e a tenacidade (alongamento na ruptura e resistência ao impacto, respectivamente) aumentam e isto é acompanhado com uma diminuição na rigidez (módulo de Young).

A figura 2.5 ilustra a alteração da temperatura de fusão em função do percentual de comonômero HV.

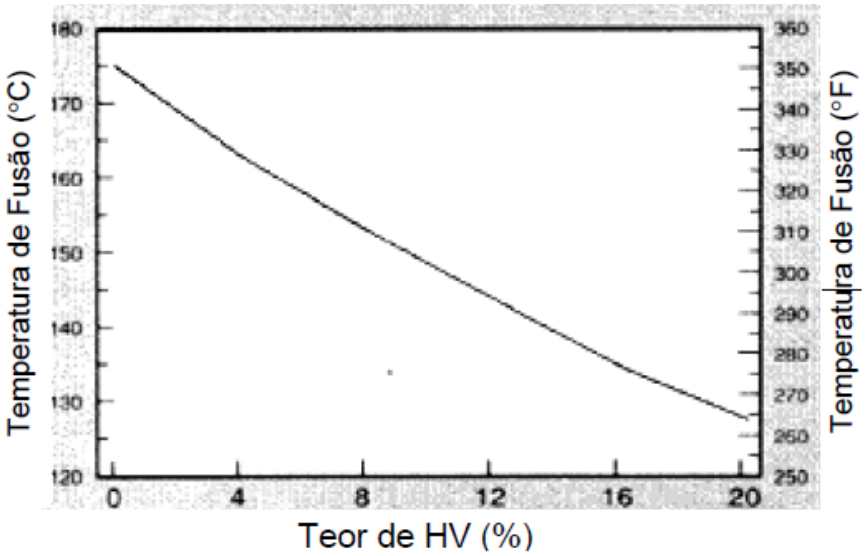


Figura 2.5 – Efeito da incorporação de HV na Temperatura de fusão cristalina (T_m) [37].

Além de influenciar nas propriedades físico-químicas e mecânicas a concentração de HV no copolímero pode ainda causar uma variação no tempo de degradação, aumentando para teores menores de HV e diminuindo para teores maiores de HV.

2.2.3 Degradação

Os polímeros sofrem degradação via reações químicas que ocorrem de forma destrutiva, causadas por agentes físicos e/ou agentes químicos. Com esse processo, em geral, pode ocorrer a cisão de cadeia polimérica e também a alteração estrutural causada por outros mecanismos. A degradação causa uma modificação irreversível nas propriedades dos materiais poliméricos, sendo evidenciada pela deterioração progressiva destas propriedades, inclusive o aspecto visual destes [43, 44, 45].

Os principais tipos de degradação polimérica são: degradação térmica, mecânica, química, fotodegradação, e degradação microbiológica. Destas, o PHBV é facilmente suscetível a degradação térmica, degradação por hidrólise e biodegradação.

- Degradação térmica: é a ruptura das ligações químicas devido ao efeito da temperatura em ausência de oxigênio [46];

- Degradação por hidrólise: é muito comum para poliésteres.

$$RCOOR' + H_2O \longrightarrow RCOOH + R'OH$$

Os produtos desta reação também podem acelerar a hidrólise, agindo como catalisadores.

- Degradação por oxidação: comum em polímeros com duplas ligações olefínicas e baixa cristalinidade. Este tipo de degradação envolve três estágios: iniciação, propagação e terminação.
- Degradação Microbiológica – Biodegradação: ocorre em polímeros, que em contato com o meio ambiente, são atacados por fungos e/ou bactérias, degradando o material polimérico e formando materiais mais simples.

  - ação de fungos: agem sobre os materiais poliméricos, em condições ideais de temperatura e umidade, num processo aeróbico, liberando gás carbônico e devolvendo compostos nitrogenados ao solo. A radiação ultravioleta inibe a ação de fungos.

  - ação de bactérias: agem sobre os materiais poliméricos, tanto em condições aeróbicas quando anaeróbicas, quebrando as cadeias poliméricas para a obtenção de nutriente [47].

O PHBV pode sofrer três tipos de degradação:

- Degradação térmica - poliésteres podem degradar-se termicamente através de reações de transesterificação, que é a reação entre uma hidroxila terminal e um éster, levando a formação de uma nova ligação éster. O resultado é a formação de copolímeros em bloco que com o decorrer da reação transformam-se em copolímeros aleatórios.
- Degradação enzimática - ocorre tanto em ambientes aeróbicos quanto anaeróbicos e depende da taxa de degradação enzimática, de fonte de alimento para os microrganismos, do pH e da temperatura. É provável que fungos e bactérias secretem enzimas capazes de degradar a superfície do polímero nas vizinhanças das células. Estas células absorvem e metabolizam os produtos solúveis da degradação. Deste modo, a atividade enzimática

resulta na erosão superficial e na gradual redução da espessura do polímero com o passar do tempo [48].

- Degradação hidrolítica – pode ocorrer em condições ácidas ou básicas. Para o PHBV a taxa de degradação enzimática é cerca de três ordens de magnitude mais rápida que a taxa de degradação hidrolítica [49].

2.2.4 Métodos para a Avaliação da biodegradabilidade

A ASTM tem proposto vários métodos de análise e acompanhamento da biodegradação de polímeros a partir de inúmeras normas com intuito de padronizar os processos referentes à biodegradação. Tais métodos são:

- Exposição de plásticos a ambientes compostos simuladamente;
- Degradação in situ dos plásticos;
- Degradação dos plásticos num ambiente marítimo simulado;
- Degradação dos plásticos em um ambiente simulado de “aterro”;
- Determinação da biodegradação aeróbica de plásticos (Teste Sturm);
- Determinação da biodegradação anaeróbica de plásticos;
- Exposição de plásticos a um ambiente simulado de solo;
- Determinação da degradação dos plásticos por microrganismos.

Baseando nos métodos anteriormente mencionados alguns parâmetros de medida de biodegradabilidade comumente utilizados serão descritos a seguir:

- Consumo de O_2: o sistema é constituído por um manômetro e um frasco fechado contendo bactéria, meio inorgânico e o polímero. A partir deste sistema é possível calcular a quantidade de O_2 consumido pelas bactérias e comparar este valor com o de um frasco contendo apenas a bactéria e o meio inorgânico;
- Produção de CO_2: este método tem o objetivo de medir a produção de CO_2 em função do tempo para a análise de processo biodegradativos. Estes métodos são denominados Teste de Sturm;

- Análise de superfície: a partir deste método é possível analisar a textura do material polimérico, utilizando para isso equipamentos adequados, tais como: relógio indicador, medidor de contornos, projeto de perfis e rugosímetro;
- Teste enzimático: para este ensaio utiliza-se microscopia eletrônica e óptica, perda de massa e cromatografia para acompanhar a biodegradabilidade de polímeros submetidos a um meio de cultura contendo enzimas isoladas;
- Perda de massa: método consiste em avaliar a perda de massa de um material polimérico submetido as mais diversas condições de biodadegradação;
- Alterações nas propriedades: esses métodos avaliam mudanças nas propriedades mecânicas, óticas e elétricas dos polímeros submetidos ao ataque de microrganismos. Os polímeros sintéticos são resistentes aos ataques biodegradativos, mas seus aditivos não o são. O ataque de microrganismos causa perda dos aditivos, mudança de massa molar, perda de propriedades [10].

2.2.5 Processabilidade

Para tornar o PHBV um polímero competitivo é imprescindível otimizar seu processamento, limitado por sua facilidade de degradação térmica. Embora o processamento com os parâmetros adequados seja apontado por muitos como o grande obstáculo, é perfeitamente viável processar o PHBV sem comprometer suas propriedades [34, 35, 53].

2.2.5.1 Extrusão

O PHBV tem como característica uma estreita “janela de processamento” em extrusoras. Essa “janela” dependerá do percentual de HV presente no lote. Utilizando o PHBV contendo entre 5 e 10% de HV, pode ser facilmente processado em extrusoras em um intervalo de temperatura entre 130-170°C. Por ser mais flexível que o homopolímero PHB, e apresentar uma taxa de cristalização mais lenta, o PHBV apresenta uma maior dificuldade de granulação. Em temperaturas médias abaixo de 130ºC o PHBV apresenta dificuldade de fusão, enquanto para temperaturas

superiores a 170ºC o mesmo apresenta alta elasticidade e lenta cristalização dificultando o puxamento do filamento contínuo extrudado e a sua posterior granulação. Em temperaturas de processamento superiores a 190°C, o PHBV apresenta visível degradação, caracterizadas pelo escurecimento, forte odor e aumento da fluidez.

O PHBV é ainda suscetível a ação cisalhante da rosca de extrusão. Trabalhos prévios [34, 35, 53, 54] demonstraram a necessidade de um balanço entre a taxa de alimentação e a velocidade de rosca, de maneira que o produto não se acumule no funil de alimentação nem sofra degradação cisalhante, ocasionada pela alta velocidade da rosca.

2.2.5.2 Moldagem por Injeção

O intervalo de temperatura utilizado na moldagem do PHBV é relativamente estreito, pois o polímero biodegradável deve ser processado a uma temperatura e tempo de residência tão baixo quanto possível antes que ocorra a degradação térmica. É importante que a temperatura seja correta para assegurar que a moldagem ocorra com um tempo de ciclo razoável. Geralmente pequenos ajustes na temperatura são suficientes para produzir um fundido com qualidade e viscosidade aceitáveis [34, 39].

Segundo estudos da literatura [34, 53, 55], as temperaturas médias de injeção deverão estar dentro do intervalo de 145-160°C para o PHBV com 5-10% de HV. Em temperaturas inferiores a viscosidade será muito alta, dificultando o preenchimento do molde. Para altas temperaturas, haverá um exagerado aumento da fluidez do produto, ocasionando principalmente o vazamento do material pelas extremidades do molde (rebarbas).

Pressão e velocidade de injeção muito altas devem ser evitadas para minimizar a expansão do fundido no molde. O tempo de resfriamento dependerá da espessura da peça a ser moldada.

O grau de cristalinidade é dependente da temperatura e por isso é fundamental que a temperatura do molde ou da água de resfriamento usada para cristalizar o polímero atinja esta temperatura. Isto garante ciclos de moldagem mais curtos e

melhores propriedades mecânicas do polímero [30]. Portanto é essencial que o molde seja aquecido a aproximadamente 30°C. Uma temperatura inferior reduzirá o grau de cristalização, podendo causar aderência da peça no molde e aumento de tempo do ciclo de produção.

Para alcançar comportamento térmico comparável àquela de materiais convencionais, é necessário melhorar a estabilidade térmica do PHBV, melhoria possível com a mistura de outro polímero, ou seja, estudo de blendas poliméricas.

2.3 Blendas Poliméricas

Blendas poliméricas podem ser definidas como a mistura física de dois ou mais polímeros (homopolímeros ou copolímeros), sem a ocorrência de elevado grau de ligação química primária entre eles. A mistura entre dois ou mais polímeros é considerada uma alternativa econômica para o desenvolvimento de novos materiais, se considerada à síntese de novos polímeros, cujo custo é mais elevado. [50, 73].

Existem diversas técnicas de obtenção de blendas, dentre elas podem-se citar: mistura em solução, mistura em emulsão, reação in situ (IPN) e mistura no estado fundido. O método economicamente mais viável e usual de obtenção é o da mistura mecânica de polímeros a partir do estado fundido. Estes polímeros são misturados normalmente em extrusora onde, por ação de cisalhamento e temperatura, a mistura ocorre [10, 51]. Quando se selecionam polímeros para a produção de uma blenda, dois fatores importantes devem ser considerados, a miscibilidade e a compatibilidade, os quais norteiam o desenvolvimento e a aplicação de novos materiais poliméricos [73].

2.3.1 Miscibilidade e Compatibilidade

Uma blenda é dita miscível quando ocorre mistura íntima, em nível molecular, entre as cadeias macromoleculares dos polímeros, ocorrendo a formação de uma única fase. Termodinamicamente o processo de mistura resulta em uma energia livre de Gibbs negativa, conforme verificado na equação 1:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0\ T,\ p = constantes \quad (1)$$

Sendo T a temperatura absoluta, p a pressão e ΔG_m, ΔH_m, ΔS_m são as variações de energia livre de mistura, entalpia de mistura e entropia de mistura, respectivamente.

Satisfazer a equação 1 é condição necessária, mas não suficiente para a miscibilidade. Misturas monofásicas são estáveis termodinamicamente se a equação 2 também é obedecida.

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2}\right)_{T,\ p} > 0 \quad (2)$$

sendo ϕ_i a fração volumétrica do polímero “i” na mistura.

Se a condição da equação 2 satisfeita para toda a faixa de composição, então a blenda é miscível, caso contrário ela é imiscível.

Um dos critérios mais aceitos e utilizados para a avaliação da miscibilidade em uma blenda é detecção de uma única transição vítrea, em temperaturas situadas entre as transições vítreas dos componentes que constituem a blenda. Uma blenda polimérica imiscível apresentará duas T_{gs} idênticas às T_{gs} dos componentes individuais. Um sistema parcialmente miscível também apresentará duas T_{gs}, mas os valores estarão compreendidos entre as T_{gs} dos constituintes puros. Esta técnica é válida desde que as transições vítreas dos polímeros constituintes da blenda não sejam muito próximas. Quando uma blenda formada por polímeros cristalinos e amorfos exibe miscibilidade no estado fundido, a temperatura de fusão cristalina (T_m) do constituinte cristalino será inferior em relação à T_m do mesmo quando puro, pois a presença da segunda fase dificulta a cristalização do polímero cristalino [51, 52,73].

Por outro lado a compatibilidade está associada às propriedades do sistema. Um sistema polimérico ou mistura de polímeros é dito compatível quando as propriedades do mesmo estão de acordo com os valores almejados. Blendas imiscíveis e incompatíveis podem tornar se compatíveis através da adição de agentes compatibilizantes (por exemplo copolímeros, em bloco ou graftizados) melhorando a interação interfacial, diminuindo a tensão nessa interface e melhorando o grau de dispersão dos constituintes da blenda.

2.4 Poli(etileno-co-acetato de vinila) – EVA

O copolímero poli(etileno-co-acetato de vinila) – EVA é formado pelo encadeamento de sequências aleatórias de etileno e acetato de vinila, apresentando propriedades intermediárias à dos componentes puros.. A figura 2.6 ilustra a estrutura química mencionada [77].

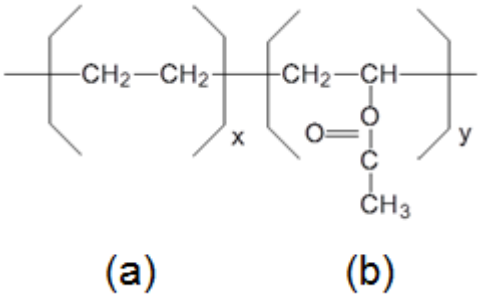


Figura 2.6 – Estrutura química dos meros que formam o EVA: (a) etileno e (b) acetato de vinila [33].

2.4.1 Produção

O copolímero EVA é produzido por polimerização em cadeia via radicais livres [56]. As propriedades dos copolímeros de EVA são determinadas pelo teor de VA. A massa molar é determinada pelas condições de polimerização e o teor de VA pela razão de reatividade monomérica dos monômeros. Portanto, em termos de aplicação, o copolímero é caracterizado primeiramente pelo seu teor de VA e posteriormente por sua massa molar [56]. Quando a porcentagem de acetato de vinila está na faixa de 0 a 45%, o processo de polimerização é em geral em massa, as massas molares são baixas e a cristalinidade é maior do que aquela obtida através da polimerização por solução [78, 79].

2.4.2 Características gerais do EVA

ZATTERA et al. [77] afirmam que as propriedades do EVA geralmente são de

termoplástico para aqueles contento teores baixos de VA, até 10%. Produtos feitos de EVA usualmente têm propriedades semelhantes às das borrachas, as quais prevalecem até em baixas temperaturas. O teor de acetato de vinila no EVA comercial mais comum encontra-se geralmente na faixa de 5 a 40% (m/m). Nos últimos anos tem surgido EVA com quantidades de VA da ordem de 70 a 90%. A figura 2.7 ilustra a influência do teor de acetato de vinila (VA) no índice de cristalinidade, temperaturas de transição vítrea (Tg) e fusão (Tm).

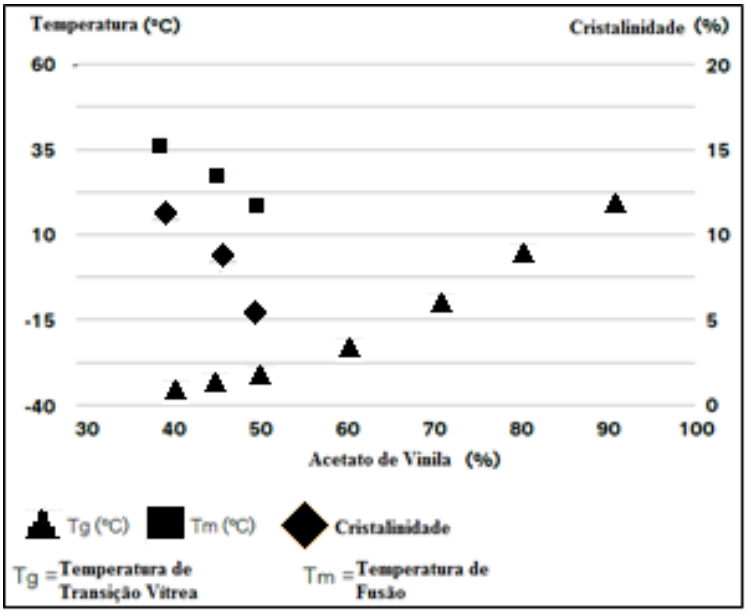


Figura 2.7 – Influência do teor de acetato de vinila no índice de cristalinidade, Tg e Tm [80].

Se comparado com o polietileno de baixa densidade (PEBD) de mesma massa molar, o EVA apresenta maior valor de elongação na ruptura e de resistência ao impacto, e menor módulo de elasticidade [77]. Suas propriedades térmicas também sofrem grandes alterações com o aumento do teor de VA. Acima de 50% de acetato de vinila deixa de apresentar fase cristalina, produzindo-se copolímeros totalmente amorfos. Sua Tg irá variar de -20°C com 65% de VA a 20ºC com 90% de VA [80].

2.5 Blendas PHB/EVA

O trabalho realizado por Abbate e colaboradores [14, 24] mostra-se muito interessante, pois um dos modificadores utilizados foi o EVA com 30% de VA, bem

inferior aos valores utilizado neste trabalho. Investigaram a morfologia, o comportamento mecânico em tração e de fratura de blendas baseadas em PHB utilizando como segundo componente diferentes tipos de borrachas: EPR (borracha de etileno-propileno), EPR graftizado com anidrido succínico (EPR-g-SA), EPR graftizado com dibutilmaleato (EPR-g-DBM), EVA e copolímero (etileno álcool-vinílico), (EVAL). As blendas foram preparadas a partir do estado fundido em um reômetro de torque Brabender com um teor de 20% em massa do modificador. Verificaram-se melhores propriedades mecânicas quando os grupos anidrido estavam presentes no componente de borracha. Sendo atribuido a interações químicas ocorridas entre a fase dispera e a matriz durante o processo de mistura.

Yoon, Oh e Kim [74], estudando blendas PHB/EVA mostraram que a miscibilidade destas, depende do teor de VA (acetato de vinila). Estudaram duas blendas PHB/EVA obtidas por solução, para diversas composições, sendo que em uma delas foi utilizado um EVA com 70% de VA e na outra um EVA com 85% de VA. Através das técnicas utilizadas para o estudo, observaram que a blenda PHB/EVA70 mostrou-se imiscível a temperatura ambiente assim como no estado fundido por toda a faixa de composição estudada (Tg, Tm e a taxa de crescimento dos esferulitos mostraram-se independentes da composição). Já a blenda PHB/EVA85 mostrou-se miscível.

Em um estudo complementar [67], Kim et al. dedicaram-se ao estudo da biodegradabilidade de blendas PHB/EVA e PHB/PEO, ambas obtidas por solução. Como no estudo anterior utilizaram EVA com 70% e 85% de VA. O comportamento de biodegradação foi avaliado através do teste de Sturm modificado. Eles reportaram que a biodegradabilidade da blenda PHB/EVA85 diminuiu rapidamente com o aumento no teor de EVA85, ao passo que a biodegradabilidade das blendas PHB/EVA70 diminui lentamente com o aumento no teor de EVA70. Esta diferença no comportamento de degradação destas blendas foi atribuído à diferença na miscibilidade das mesmas. Já a blenda PHB/PEO, miscível. apresentou uma mudança na velocidade de biodegradação, tornando-a mais lenta com o aumento no teor de PEO em relação à blenda PHB/EVA85. Tal fato foi atribuído ao aumento da área de superfície da blenda PHB/PEO devido a dissolução das moléculas de PEO e também

ao aumento da hidrofilicidade gerada pela presença do PEO. Este fato também ilustra a complexidade do fenômeno de biodegradação.

Yoon et al. [81] também utilizaram EVA com 70% e 85% VA, mas para estudar as propriedades térmicas e mecânicas de blendas (Poli(L-ácido lático)/(etileno-co-acetato de vinila)) - PLLA/EVA. Estas blendas exibiram miscibilidade similar à encontrada em as blendas PHB/EVA no estudo realizado por Yoon, Oh e Kim [74]. Ressaltaram que o fato de o EVA85 ser miscível tanto com o PHB como com o PLLA cujas hidrofilicidades são totalmente diferentes pode ser resultado do alto teor de VA no EVA85. Isto, pois em geral a janela de miscibilidade de pares de polímeros miscíveis é estreita [81].

Gassner e Owen [68] estudaram blendas de PHBV (15% de HV) e EVA (28% de VA) a várias composições. Adicionaram às composições 1% de Nitreto de Boro como agente nucleante e triacetato de glicerina como plastificante. Observaram que as blendas mostraram-se imiscíveis através dos dados de DSC e DMTA. Em termos de degradação, somente o BIOPOL (PHBV) degradou. Assim, segundo os pesquisadores as blendas PHBV/EVA devem ser consideradas como biodestrutíveis ou biodesintegráveis e não biodegradáveis. Características como módulo de armazenamento e resistência à tração foram fortemente afetadas pela composição da blenda. Segundo este estudo, amostras contendo mais que 70% de BIOPOL foram duras e relativamente frágeis, este comportamento sendo dominado pelo BIOPOL. Entretanto, abaixo de 70% de BIOPOL, o comportamento foi dominado pelo componente EVA flexível, o qual parece formar uma matriz contínua onde os domínios de BIOPOL encontram-se embebidos [68].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

O PHBV utilizado nesse trabalho foi fornecido pela PHB Industrial S. A.. Trata-se de um copolímero aleatório com 4% (m/m) de hidroxivalerato, obtido por fermentação de açúcares pelas bactérias Alcaligenes Eutrophus. Por se tratar de um copolímero biodegradável produzido por fermentação bacteriana, suas propriedades gerais podem variar conforme o lote. Produzido no lote FE-150, o PHBV utilizado nesse estudo apresenta, segundo informações do fabricante, resistência a tração de 36 MPa, deformação na ruptura em torno de 4%, módulo elástico de 2,5 GPa e resistência ao impacto Izod c/ entalhe por volta de 30 J m^{-1}.

Nesse trabalho também foram utilizados dois tipos de EVA, gentilmente cedidos pela Lanxess® do Brasil. O Levamelt 650 (EVA65) é um copolímero aleatório de etileno – acetato de vinila, amorfo obtido por polimerização em cadeia via radicais livres, contendo 65% (m/m) de VA. O Levamelt 900 (EVA90) também é um copolímero amorfo e aleatório com 90% (m/m) de VA.

Amostras de EVA foram analisadas por termogravimetria (TGA) a fim de se determinar os teores de VA em cada copolímero. Os teores obtidos para o EVA65 e EVA90 foram 66,7 e 93,4 % respectivamente. Esses valores estão dentro do intervalo de variação indicado pelo fornecedor.

A tabela 3.1 exibe algumas propriedades térmicas e físicas dos polímeros utilizados neste trabalho.

Tabela 3.1 – Propriedades térmicas e físicas do PHBV e EVA [37, 80].

Propriedades	**Unidades**	**PHBV**	**EVA65**	**EVA90**
Densidade	g/cm³	1,23	1,05	1,15
Índice de Fluidez (MFI)*	g/10min.	10,9	4,0	4,0
Percentual de Cristalinidade (%C)	%	48	-	-
Temperatura de Fusão (Tm)	°C	170	-	-
Temperatura de Transição Vítrea (Tg)	°C	0	-20	20

* Medido conforme ASTM 1238; T=190ºC e massa de 2,16 Kg.

3.2 Métodos

O objetivo principal desse trabalho foi desenvolver blendas PHBV/EVA e estudar a influência do teor de VA na biodegradação, morfologia e propriedades mecânicas e térmicas dessas blendas. A mistura mecânica do PHBV com polímeros não biodegradáveis é um método muito utilizado para aumentar sua ductilidade e tenacidade, além de reduzir o custo final do polímero. Entretanto, a presença deste segundo componente pode afetar de maneira significativa uma das principais propriedades do PHBV, que é a sua biodegradabilidade.

Essas propriedades são influenciadas pelo grau de mistura entre os componentes da blenda, chamada de miscibilidade. De acordo com a literatura, blendas de PHBV/EVA podem ser miscíveis ou imiscíveis, dependendo do teor de VA no EVA, temperatura e composição. Assim, a avaliação da miscibilidade das blendas de PHBV/EVA foi considerada importante e realizada antes de se estudar o objetivo principal desse trabalho.

Etapa A - Miscibilidade de blendas PHBV/EVA

Conforme mencionado anteriormente, nesta etapa a miscibilidade das blendas PHBV e EVA com altos teores de VA foi investigada. Sendo o PHBV um copolímero biodegradável e o EVA não, a determinação da existência de sistemas de fase única (miscível) ou duas fases (imiscível) permitiria um melhor entendimento das propriedades térmicas e mecânicas das blendas a serem estudadas em uma etapa posterior desse trabalho. O conhecimento prévio da miscibilidade ajudaria também a responder uma importante questão formulada desde o início desse trabalho e que está correlacionada com a influencia da morfologia da blenda sobre sua biodegradabilidade.

As blendas PHBV/EVA foram preparadas em um reômetro de torque Haake Rheocord da Polylab System, modelo Rheomix 600p. O reometro de torque consiste em uma câmara fechada e pré-aquecida contendo dois rotores. Os polímeros no estado sólido são inseridos na câmara de mistura via funil de alimentação, sendo que os rotores já devem estar em rotação pré-estabelecida. Os parâmetros operacionais

utilizados para os polímeros puros e para as blendas foram rotação 100 rpm, tempo de mistura 10 minutos e temperatura 190°C.

A composição das blendas preparadas nessa etapa esteve entre 10 e 90% (m/m) de EVA,, cujo teor variou de 10 em 10% (m/m). Assim foram preparadas 9 blendas para cada EVA.

Os polímeros puros também foram processados em reômetro de torque segundo as mesmas condições utilizadas na preparação das blendas. A tabela 3.2 mostra as formulações estudadas nessa etapa.

Tabela 3.2 – Formulações estudadas.

Formulação	PHBV (% m/m)	EVA65 (% m/m)	EVA90 (% m/m)
P	100	-	-
P_E_{65}_10	90	10	-
P_E_{65}_20	80	20	-
P_E_{65}_30	70	30	-
P_E_{65}_40	60	40	-
P_E_{65}_50	50	50	-
P_E_{65}_60	40	60	-
P_E_{65}_70	30	70	-
P_E_{65}_80	20	80	-
P_E_{65}_90	10	90	-
EVA65	-	100	-
P_E_{90}_10	90	-	10
P_E_{90}_20	80	-	20
P_E_{90}_30	70	-	30
P_E_{90}_40	60	-	40
P_E_{90}_50	50	-	50
P_E_{90}_60	40	-	60
P_E_{90}_70	30	-	70
P_E_{90}_80	20	-	80
P_E_{90}_90	10	-	90
EVA90	-	-	100

A nomenclatura utilizada nesse trabalho é composta por letras e números conforme mostrada na tabela 3.2. A letra P refere-se ao copolímero PHBV e a letra E ao EVA. O número subscrito logo após a letra “E” refere-se ao teor de VA (m/m %) no EVA e o número composto por dois algarismos ao final indica o teor de EVA na blenda. Assim a blenda P_E_{65}_10 refere-se à blenda PHBV com EVA contendo 65% em massa

de VA na proporção de 10% (m/m).

A.1 Caracterização das blendas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica de DSC é muito utilizada na caracterização térmica de materiais poliméricos. O equipamento utilizado neste trabalho, um DSC de fluxo de calor, amostra (A) e a referência (R) são colocadas em porta amostras (cadinhos ou panelinhas) idênticas, posicionadas sobre um disco termoelétrico e aquecidas por uma única fonte de calor. Em geral, a diferença de temperatura entre amostra e referência ($T_A - T_R$) serve de base para o cálculo do calor absorvido ou liberado pela amostra, sendo que o resultado será negativo ($\Delta T<0$) para os eventos endotérmicos (pico de fusão) e positivo ($\Delta T>0$) para os exotérmicos (pico de cristalização) [59].

As análises de DSC foram realizadas para os polímeros puros e blendas PHBV/EVA em um MDSC modelo Q100 da TA Instruments. Amostras de 7,0 $\pm$ 1,0 mg foram colocadas em porta amostras de alumínio, seladas e em seguida aquecidas de -50°C a 200°C a uma taxa de aquecimento de 20°C min^{-1}. As amostras foram mantidas a 200°C por 3 minutos, resfriadas até -50°C a 20°C min^{-1} e novamente aquecidas até 200°C segundo as mesmas condições utilizadas no primeiro aquecimento. Os experimentos foram realizados sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (N_2) a uma vazão de 50 mL min^{-1}. Antes da realização dos experimentos a temperatura e entalpia foram calibradas com índio, conforme procedimento estabelecido pelo fabricante.

O DSC é a técnica termoanalítica mais empregada no estudo do comportamento térmico de polímeros devido a sua versatilidade e rapidez na determinação de transições térmicas e entalpias de fusão e cristalização.

A miscibilidade é uma característica termodinâmica que dois polímeros podem ter quando ocorre uma mistura íntima entre as cadeias moleculares dos mesmos, formando uma única fase. Uma forma de comprovação experimental da miscibilidade entre dois polímeros é a observação de apenas uma transição vítrea (T_g), intermediária aos valores característicos e conhecidos de cada componente individual. Muitas blendas miscíveis exibem T_g dependente da composição de acordo com a Equação de Fox (3) [72].

$$\frac{1}{T_g(blenda)} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad (3)$$

sendo W_1, W_2, T_{g1} e T_{g2} as frações em massa e temperaturas de transição vítrea, respectivamente, e os subíndices 1 e 2 a indicação de cada componente. Caso a blenda seja miscível, apresentará uma única T_g e estará posicionada de acordo com a proporção de cada componente na blenda [73].

Na avaliação da miscibilidade das blendas PHBV/EVA, os resultados apresentados foram obtidos de curvas DSC referentes ao segundo aquecimento das amostras. Isso se deve ao fato de eliminar a história térmica prévia das amostras com o primeiro aquecimento e impor um resfriamento comum a todas elas.

A.2 Caracterização das blendas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para analisar a morfologica das blendas PHBV/EVA. Blendas miscíveis são sistemas de fase única e suas propriedades são altamente dependentes da composição. Nas blendas imiscíveis tem-se sistemas heterogêneos, formando fases ricas de cada um dos componentes utilizados. Suas propriedades finais são altamente dependentes da adesão interfacial.

Após a mistura dos polímeros em reômetro de torque a 190ºC por 10 minutos a 100 rpm, a câmara foi aberta e pequenas placas foram moldadas por prensagem a partir da massa polimérica ainda fundida. Essas placas foram imersas em nitrogênio líquido (N_2) por aproximadamente dois minutos e em seguida fraturadas. As superfícies de fratura foram analisadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo Inspect S50 da FEI, a uma voltagem de 5 KV e detector de elétrons secundários.

Etapa B - Avaliação da influência do teor de VA nas blendas PHBV/EVA

Após a etapa de investigação da miscibilidade das blendas PHBV/EVA, a influência do teor de VA na biodegradação, morfologia e propriedades mecânicas e

térmicas das blendas PHBV/EVA foi estudada. Foram selecionadas quatro blendas para cada tipo de EVA utilizado, com os teores de EVA de 5, 10, 20 e 30% (m/m).

A tabela 3.3 mostra as blendas selecionadas.

Tabela 3.3 – Blendas a serem estudadas nessa etapa.

Formulação	**PHBV (% m/m)**	**EVA65 (% m/m)**	**EVA90 (% m/m)**
P_E_{65}_5	95	5	-
P_E_{65}_10	90	10	-
P_E_{65}_20	80	20	-
P_E_{65}_30	70	30	-
P_E_{90}_5	95	-	5
P_E_{90}_10	90	-	10
P_E_{90}_20	80	-	20
P_E_{90}_30	70	-	30

De acordo com a tabela 3.3, para avaliação do efeito do teor de VA nas propriedades mecânicas, térmicas e biodegradabilidade de blendas PHBV/EVA, os teores de EVA escolhidos foram: 5, 10, 20 e 30% (m/m). A figura 3.1 apresenta resumidamente fluxograma das atividades realizadas.

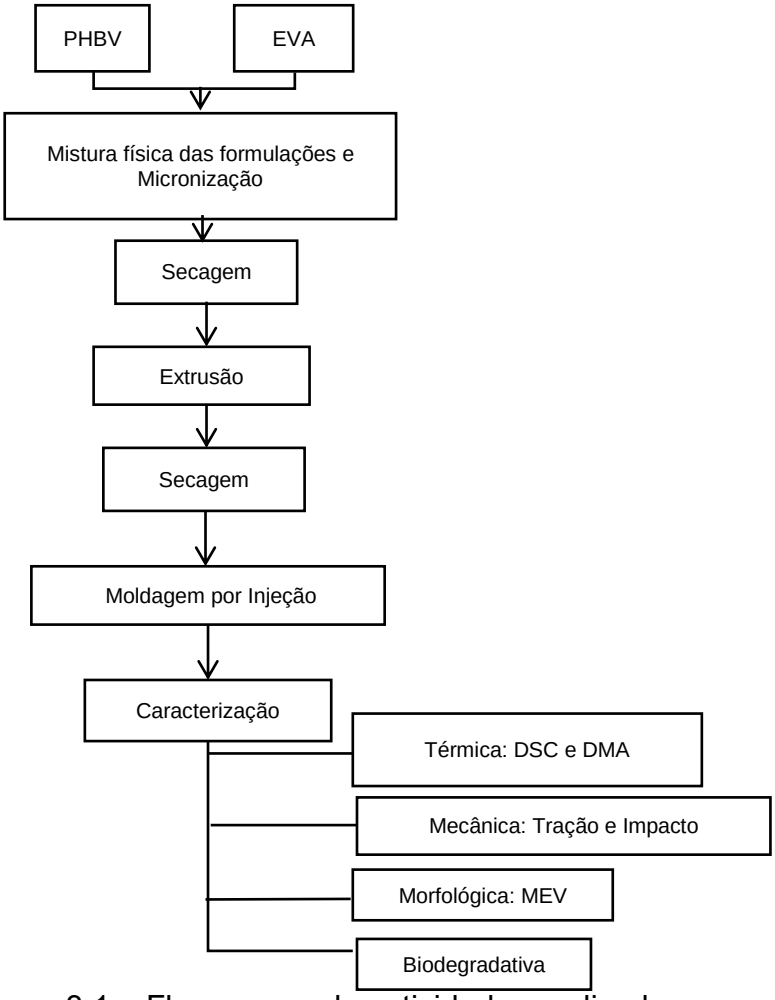


Figura 3.1 – Fluxograma das atividades realizadas nessa etapa.

B.1 Preparação das blendas

Antes da preparação das blendas a partir do estado fundido, foi necessário realizar a micronização dos EVA devido à diferença de seus aspectos físicos. Como o PHBV foi fornecido no formato de pó e os EVA em grânulos, a mistura física manual entre eles ficou bastante heterogênea, como pode ser visualizado na figura 3.2.

Figura 3.2 – Aspecto da mistura física dos polímeros antes da micronização.

Na tentativa de tornar a mistura física dos dois polímeros mais homogênea, optou-se por realizar a moagem dos polímeros, ou seja, preparar as formulações nas respectivas proporções e passá-las em um moinho criogênico. A figura 3.3 mostra o aspecto final das blendas após moagem.

P_E$_{65}$_5 P_E$_{65}$_10 P_E$_{65}$_20 P_E$_{65}$_30

P_E$_{90}$_5 P_E$_{90}$_10 P_E$_{90}$_20 P_E$_{90}$_30

Figura 3.3 – Aspecto físico final das misturas após moagem.

Após a etapa de moagem, as blendas foram secas a 60ºC por 12 horas e processadas em extrusora dupla rosca co-rotacional interpenetrante M19 da B&P Process and System com diâmetro de rosca de 19 mm, razão L/D (comprimento/diâmetro) correspondente a 25. A rotação de rosca foi de 100 rpm e a vazão de 1,5 kg.hr^{-1}. A figura 3.4 mostra o perfil de rosca utilizado na preparação das blendas.

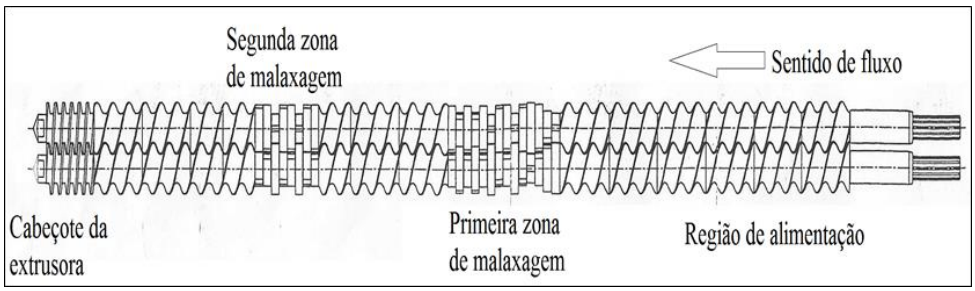


Figura 3.4 – Perfil de rosca de extrusão utilizado na preparação do PHBV e das blendas.

O perfil de temperatura utilizado na extrusão das blendas foi ajustado de acordo com as composições das blendas. No caso do PHBV, esse ajuste foi necessário devido sua janela de processamento muito estreita. O perfil de temperatura utilizado na preparação das formulações por extrusão está mostrado na tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Perfil de temperatura utilizado na extrusão do PHBV puro e blendas.

Formulações	**Temperatura (°C)**				
	*Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	**Zona 5
P	146	154	162	164	168
P_E_{65}_5	146	150	152	152	159
P_E_{65}_10	145	149	155	155	160
P_E_{65}_20	145	152	157	156	166
P_E_{65}_30	145	151	155	156	164
P_E_{90}_5	145	150	160	160	165
P_E_{90}_10	145	150	160	160	166
P_E_{90}_20	145	150	160	160	165
P_E_{90}_30	146	154	159	160	164

** Zona de alimentação; ** Matriz da extrusora.*

A moldagem por injeção das blendas e polímeros puros foi realizada após secagem dos mesmos em estufa com circulação de ar, a aproximadamente 60°C por 12 horas. Após a extrusão, corpos de prova dos polímeros puros e das blendas foram

injetados em um equipamento Arburg Allrounder modelo 270V 300-120. Foram injetados corpos de prova de tração e flexão segundo as normas ASTM D638-03 e ASTM D790-00, respectivamente [57-58]. A tabela 3.5 mostra o perfil de temperatura e parâmetros operacionais utilizados no processo de moldagem por injeção.

Tabela 3.5 – Perfil de temperatura e parâmetros operacionais utilizados na etapa de injeção.

Formulações	Temperaturas						Parâmetros operacionais		
	*Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	**Zona 5	T. Molde (°C)	Pressão de Injeção (bar)	Pressão de Recalque (bar)	Contra pressão (bar)
PHBV	155	160	168	173	177	45	500	400	40
P_E65_5	155	160	170	175	180	45	450	400	50
P_E65_10	155	160	170	175	180	45	500	400	50
P_E65_20	155	160	170	175	180	45	480	400	50
P_E65_30	155	160	170	175	178	45	450	400	50
E65	120	145	165	170	175	5	900	700	50
P_E90_5	155	160	170	175	178	45	515	405	40
P_E90_10	155	160	170	175	178	45	510	403	40
P_E90_20	155	160	170	175	178	45	510	403	50
P_E90_30	155	160	170	172	175	45	550	420	50
EVA90	120	145	165	170	175	23	900	700	50

* Zona de alimentação; ** Bico de injeção.

Entre o final da etapa de moldagem por injeção e início da etapa de caracterização térmica e mecânica, os corpos de prova foram mantidos à temperatura ambiente por um tempo mínimo de 72 horas. Esse tempo de acondicionamento é necessário, pois o PHBV pode sofrer um processo de cristalização secundária. Essa cristalização ocorre a temperatura ambiente como resultado de uma cristalização mais lenta, resultando na produção de lamelas finas entre lamelas mais espessas e/ou aumento no tamanho e perfeição dos esferulitos [71].

B.2 Caracterização das blendas

B.2.1 Caracterização térmica

A caracterização térmica das blendas após etapa de injeção foi realizada por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termo-dinâmico mecânica (DMA).

As análises de DSC foram realizadas em um MDSC modelo Q100 da TA Instruments. Amostras com 7,0 $\pm$ 1,0 mg dos polímeros puros e blendas foram colocadas em porta amostras de alumínio e em seguida seladas. Estas amostras foram aquecidas de -50°C a 200°C a 10°C min^{-1}. Na sequência foram mantidas a 200°C por 3 minutos, resfriadas até -50°C a 10°C min^{-1} e então novamente aquecidas até 200°C nas mesmas condições do primeiro aquecimento.

Os experimentos foram realizados sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (N_2) a uma vazão de 50 mL min^{-1}. Antes da realização dos experimentos a temperatura e entalpia foram calibradas com índio, conforme procedimento estabelecido pelo fabricante.

A DMA é uma técnica que tem como um dos principais objetivos relacionar as propriedades macroscópicas, tais como as propriedades mecânicas, às relaxações moleculares, associadas a mudanças conformacionais e a deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares. Informações como o módulo elástico (E'), módulo de dissipação viscosa (E'') e do amortecimento mecânico ou também atrito interno ($tan\delta = E''/E'$) do material, quando sujeito a uma solicitação dinâmica, podem ser obtidas [60].

Esta é a principal técnica utilizada e recomendada para obtenção de transição

vítrea (T_g) e para avaliação de miscibilidade em blendas poliméricas.

As análises de DMA foram realizadas para os polímeros puros e para as blendas, utilizando o equipamento DMA da PerkinElmer, modelo DMA 8000. As análises foram realizadas de -50ºC a 90ºC, com freqüência de 1Hz e taxa de aquecimento de 3ºC/min.

B.2.2 Caracterização mecânica

A caracterização mecânica das blendas após etapa de injeção foi realizada por ensaios de tração e impacto Izod, ambos a temperatura ambiente e umidade relativa de 50 ± 5% [70].

As propriedades mecânicas em tração dos polímeros puros e das blendas foram avaliadas utilizando-se uma máquina universal de ensaios modelo 5569 da Instron. Os ensaios foram realizados conforme norma ASTM D 638, utilizando corpos de prova tipo I (165 mm x 13 mm x 3,2 mm). A distância entre garras (L_0) de 115 mm, velocidade de ensaio de 5 mm/min e célula de carga de 50kN. Para cada formulação, foram ensaiados 5 réplicas e as propriedades mecânicas em tração apresentadas correspondem ao valor médio dessas cinco medidas.

As medidas de resistência ao impacto Izod c/ entalhe (tenacidade) para o PHBV puro e blendas foram realizadas em equipamento de impacto Ceast code 6545/000, modelo RESIL 25, com um martelo de 2J, seguindo a norma ASTM D 256 [61].

Para cada composição, foram ensaiados 10 corpos de prova entalhados, sendo, que o valor de resistência ao impacto foi tomado pela média aritmética das medidas realizadas. Segundo a norma ASTM D256, as dimensões dos corpos de prova são: 63,5 x 12,7 x 3,20 mm e profundidade de entalhe de 2,5mm.

B.2.3 Ensaio de Biodegradação

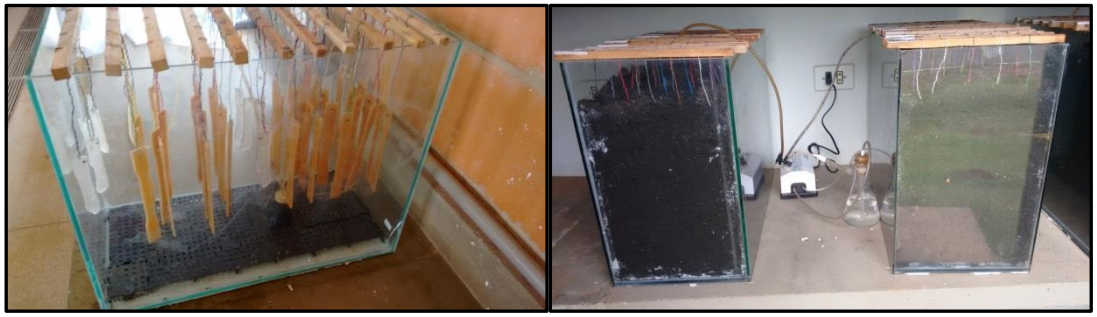
Os ensaios de biodegradação foram realizados no Laboratório de Polímeros Biodegradáveis, UFSCar, seguindo as normas ASTM D6003 e ASTM G160 [62, 63]. O solo utilizado no ensaio de biodegradação foi o fertilizante orgânico composto – PMA produzido a partir de materiais orgânicos naturais e renováveis pela Provaso

Indústria e Comércio de Fertilizantes Orgânicos Ltda.

Este solo é um composto orgânico umidificado à base de esterco de aves e materiais orgânicos de origem vegetal. Pelo processo de compostagem esses materiais orgânicos são expostos a ação de matéria microbiana de solo, formando um composto orgânico eficiente, estável, livre de agentes patogênicos, pragas e sementes de ervas daninhas. Segundo informações do produtor, o solo utilizado nesse ensaio tem as seguintes especificações: matéria orgânica mínima 40%, nitrogênio mínimo 1%, umidade máxima 45%, pH 6, relação C/N máxima 18/1.

Para que a biodegradação ocorra, é necessário que o material a ser degradado esteja em um ambiente apropriado (em termos de umidade, temperatura, disponibilidade de oxigênio), pois caso contrário a degradação do material poderá levar anos [76]

Foram preparados quatro dispositivos de ensaio de biodegradação considerando os tempos de exposição de 30, 60, 120 e 180 dias. Cada dispositivo continha 5 corpos de prova de tração (replicatas) para o PHBV puro e blendas PHBV/EVA, conforme mostrado na figura 3.5.



(a) (b)

Figura 3.5 - Dispositivos utilizados no ensaio de biodegradação – (a) corpos de prova suspensos ainda sem o solo e (b) corpos de prova completamente enterrados.

Antes de serem enterrados em solo, as massas de cada um deles foi determinada via balança analítica da marca Toledo e modelo AR2140 com precisão de 0,1 mg, após período de 72 horas acondicionando em ambiente controlado com 50% de umidade e temperatura de 23°C.

A água perdida nos dispositivos devido à evaporação foi reposta

semanalmente. Ao término de cada tempo de exposição, os corpos de prova foram retirados do solo, lavados e mantidos a temperatura ambiente e 50% de umidade relativa até que a massa tornasse estável. A biodegradabilidade foi avaliada pela diferença de massa antes e após exposição em solo e pela variação das propriedades mecânicas em tração, após exposição em solo. As propriedades mecânicas em tração foram realizadas conforme descrito no item 3.2.5.2.

B.2.4 Caracterização morfológica

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para analisar as morfologias das blendas após moldagem injeção e também para investigar a superfícies das blendas e do PHBV puro após ensaio de biodegradação por 180 dias.

Na avaliação das morfologias das blendas após moldagem por injeção, corpos de prova de flexão foram imersos em nitrogênio líquido (N_2) por 2 minutos e em seguida fraturados. A superfície oposta à fraturada foi colada com fita adesiva dupla face de carbono em porta amostras metálicos e foi submetido à deposição de platina por pulverização catódica (Sputtering). As amostras de MEV foram mantidas sob vácuo até a realização das análises. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura modelo FEI XL50 da marca Phillips Scanning Electron Microscope, operando a 5 kV. As imagens foram obtidas via detector de elétrons secundários e examinadas com o auxílio do programa de análise de imagens Fiji ImageJ 1.50i. O tamanho médio das partículas foi determinado a partir de cerca de 300 partículas.

Na análise do PHBV puro e das blendas após ensaio de biodegradação por 180 dias, os corpos de prova foram desenterrados e lavados. Em seguida a superfície de interesse foi recortada e analisada via MEV nas mesmas condições descritas anteriormente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Miscibilidade das blendas

Nessa etapa, as blendas PHBV/EVA foram preparadas por reometria de torque (tipo HAAKE) a 190°C, 100 rpm por 10 minutos e as Figuras 4.1 e 4.2 mostram as curvas de torque em função do tempo. Essas figuras apresentam também as curvas de torque em função do tempo para os polímeros puros.

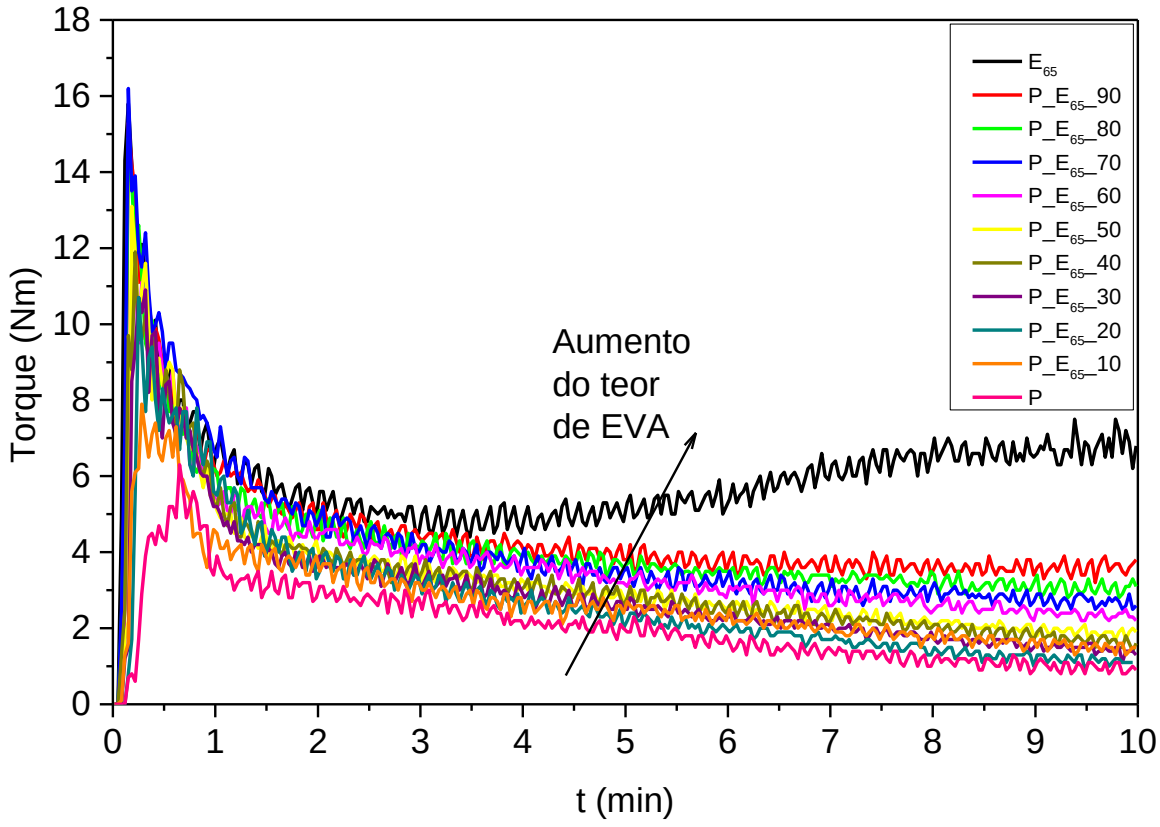


Figura 4.1 – Curvas de torque em função do tempo para o PHBV puro, EVA65 puro e blendas PHBV/EVA65.

De acordo com a Figura 4.1, as curvas dos polímeros puros e das blendas apresentaram um torque máximo antes de 1 minuto de mistura. Segundo Bretas e D'Ávila [88] esse pico representa o torque necessário para a compactação ou o carregamento do material que se encontra no estado sólido. Polímeros

semicristalinos, como é o caso do PHBV, exibiriam ainda um segundo pico devido sua fusão.

Para o PHBV puro e blendas contendo altos teores de PHBV, esses picos são relativamente mais largos que os observados no EVA65 puro devido à sobreposição desses dois fenômenos: carregamento e fusão. Por se tratar de um copolímero amorfo, o EVA65 puro apresenta um único pico, devido exclusivamente ao carregamento. Isso explica também porque a largura do pico de torque diminui com o aumento do teor de EVA65.

Os torques máximos também são diferentes para os dois polímeros puros. Os torques máximos do PHBV e do EVA65 são 6,3 Nm e 15,8 Nm, respectivamente. Essa diferença de valores pode estar relacionada com a diferença de viscosidade dos polímeros puros. Após o carregamento/fusão o torque tende a se estabilizar de acordo com a viscosidade dos polímeros. Avaliando as curvas de reometria de torque é possível observar que o PHBV apresenta o menor torque em todo o tempo de ensaio, indicando que sua resistência ao fluxo ou viscosidade é menor.

Além disso, a curva de torque em função do tempo do PHBV puro diminui continuamente com o tempo, devido à degradação térmica do polímero por cisão de cadeia. Com a adição do EVA65 os valores de torque aumentaram em relação ao PHBV puro, indicando que o EVA tem maior viscosidade que o PHBV a 190°C e 100 rpm.

Para blendas contendo entre 10 e 50% (m/m) de EVA, os valores de torque diminuem continuamente com o tempo. Assim como na curva do PHBV puro, a diminuição do torque com o tempo se deve à degradação por cisão de cadeia. Esse comportamento já era esperado devido a estreita janela de processamento do PHBV.

Os valores de torque são praticamente constante em função do tempo para blendas contendo entre 50 e 90% (m/m) de EVA. Esse resultado sugere que o aumento do teor de EVA, acima de 50% contribuiu para a estabilização térmica da blenda. Entretanto, a explicação para o torque constante para essas blendas pode ser outra.

Ao analisar o EVA65 observa-se que a partir de 3,5 minutos os valores de torque aumentam com o tempo, sugerindo uma possível degradação por reticulação. A degradação do polietileno na ausência de oxigênio pode resultar na formação de

ramificação e/ou reticulação. O EVA65 tem 35% de unidades de repetição de etileno, suficiente para sofrer processo de degradação por reticulação.

Portanto, a estabilidade do torque observada na figura 4.1 para blendas contendo entre 50 e 90% de EVA pode ser resultado das contribuições antagônicas, equilíbrio alcançado entre a cisão das cadeias de PHBV e a reticulação do etileno no EVA e não a uma maior estabilidade térmica.

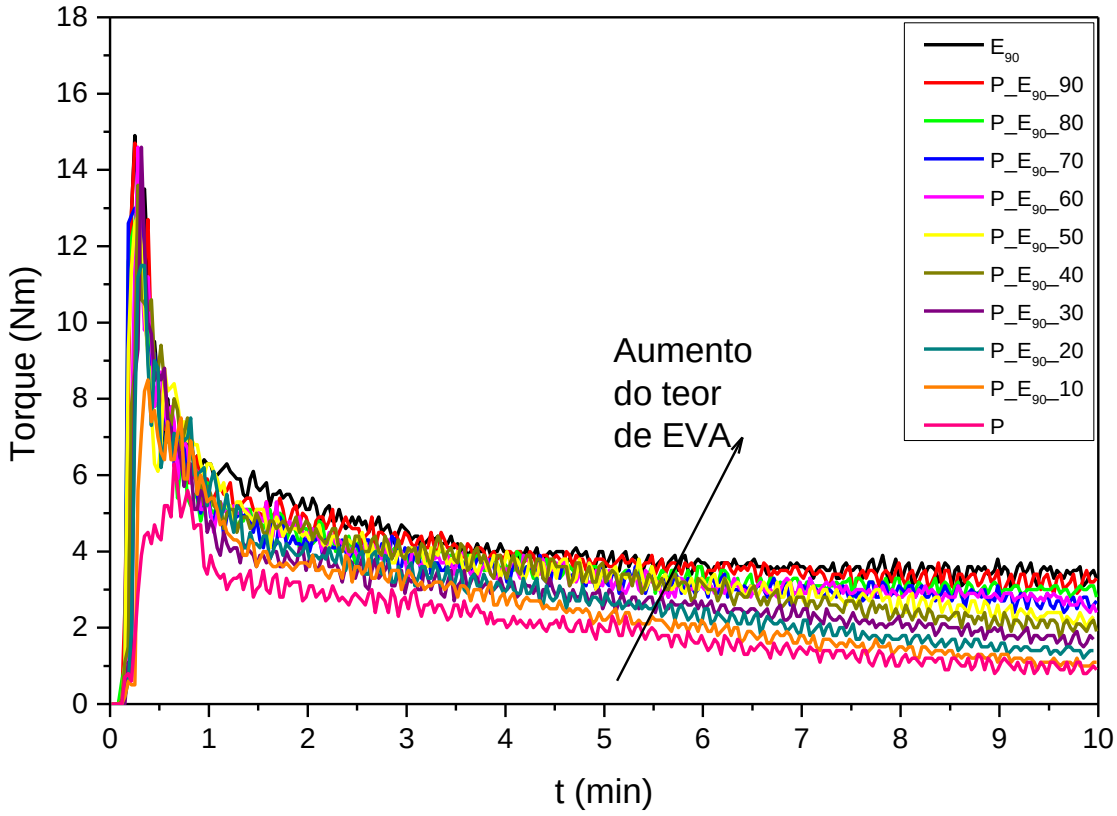


Figura 4.2 – Curvas de torque em função do tempo para as formulações PHBV/EVA90.

Avaliando as curvas de reometria de torque em função do tempo apresentadas na Figura 4.2 é possível observar que o PHBV ainda apresenta o menor torque em todo o tempo de ensaio. Com a adição do EVA90 os valores de torque aumentaram em relação ao PHBV puro, indicando a viscosidade do EVA maior que a do PHBV puro.

Para as blendas nota-se que no intervalo de tempo 1 a 5 minutos a redução no torque é menor que para o PHBV, indicando a influência do EVA90 em diminuir a degradação do PHBV por cisão de cadeia, mesmo para teores de EVA menores, como

10% (m/m). Com a possível redução da degradação do PHBV os valores de torque das blendas foram aumentando proporcionalmente com o aumento dos teores de EVA, se aproximando da curva do EVA90 puro.

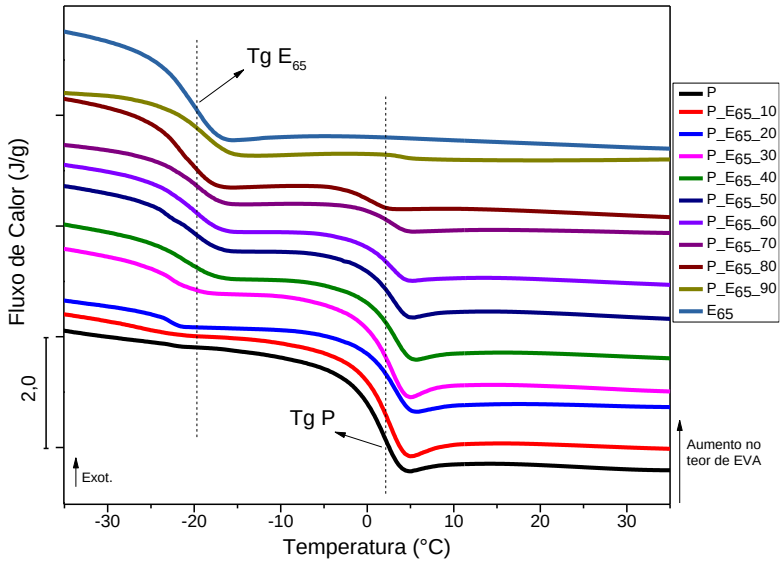
Ao analisar o EVA90 observa-se que os valores de torque são praticamente constantes em função do tempo de toda análise. Esse comportamento difere substancialmente do comportamento do EVA65, onde foi observado o aumento do torque devido ao processo de degradação por reticulação.

Portanto, a estabilidade do torque observada na figura 4.2 para blendas pode ser resultado da estabilidade térmica do EVA que predomina sobre a degradação do PHBV, proporcionando melhor comportamento térmico das blendas em relação ao PHBV.

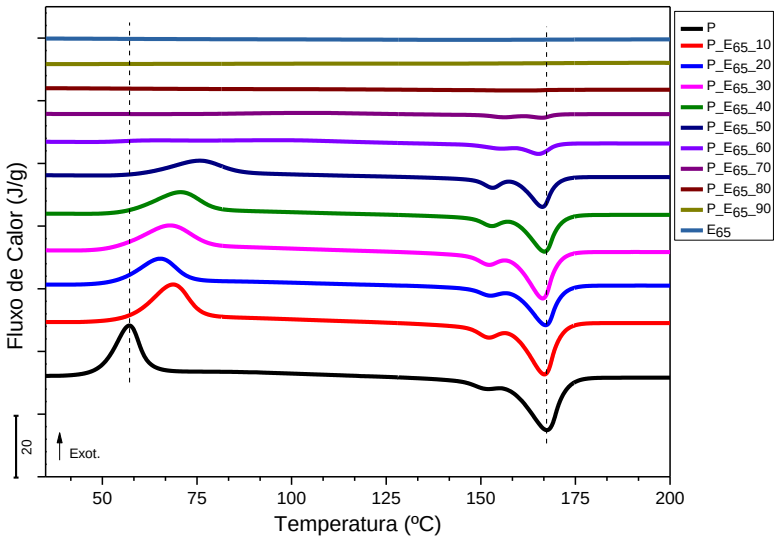
4.1.1 Caracterização das blendas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As blendas PHBV/EVA65 e PHBV/EVA90 foram analisadas via DSC e as Figuras 4.3 e 4.4 exibem, respectivamente, as curvas DSC na região das temperaturas de transição vítrea e segundo aquecimento. Estas Figuras apresentam também as curvas DSC dos polímeros puros.

As curvas foram separadas em duas regiões. A primeira região entre -35ºC e 35ºC onde é possível analisar as transições vítreas dos polímeros puros e blendas. A segunda região, entre 35ºC e 200ºC, onde ocorrem os processos de cristalização a frio e fusão cristalina do PHBV puro e algumas blendas.



(a)



(b)

Figura 4.3 – Curvas DSC referentes aos segundos aquecimentos do PHBV puro, EVA65 puro e blendas PHBV/EVA65 – (a) entre -35ºC e 35ºC e (b) entre 35ºC e 200ºC.

Felisbert et al. [73] utilizaram alguns critérios para avaliação da miscibilidade de blendas poliméricas, citando a transição vítrea (Tg) como a forma mais aceita e utilizada nas pesquisas.

Na curva DSC do PHBV puro (fig. 4.3 (a)) é possível observar uma mudança de inclinação de linha base por volta de 1,9ºC, característica de sua transição vítrea.

Para o EVA65, essa mudança de inclinação de linha base ocorre por volta de -19,9°C.

As curvas DSC das blendas exigem duas transições vítreas entre -35ºC e 35ºC (fig. 4.3 (a)), independentemente de sua composição. A presença de duas transições vítreas distintas evidência a formação de duas fases nas blendas. Assim, a blenda PHBV/EVA65 é imiscível em qualquer proporção. A tabela 4.1 apresenta os resultados de DSC das blendas PHBV/EVA65 e dos polímeros puros.

Tabela 4.1 – Resultados de DSC das blendas PHBV/EVA65 e dos polímeros puros.

Formulação	EVA65	PHBV				
	Tg (ºC)	Tg (ºC)	Tcc (°C)	ΔHcc (J/g)*	Tm (°C)	ΔHm (J/g)*
P	——	1,9	57,0	42,91	167,8	68,90
P_E_{65}_10	-25,7	2,7	68,6	44,15	166,8	64,08
P_E_{65}_20	-22,9	3,0	65,1	37,38	167,2	50,31
P_E_{65}_30	-22,7	2,9	67,5	36,09	166,4	47,91
P_E_{65}_40	-21,3	3,2	70,3	29,05	166,8	37,17
P_E_{65}_50	-20,1	2,9	75,5	24,60	166,3	30,42
P_E_{65}_60	-19,8	3,0	58,8	1,08	165,2	10,66
P_E_{65}_70	-20,0	2,8	104,1	4,64	166,3	6,50
P_E_{65}_80	-21,5	0,9	***	***	157,6	1,95
P_E_{65}_90	-18,8	3,3	***	***	——	——
EVA65	-19,9	——	——	——	——	——

* os valores de entalpia foram normalizados pela fração em massa do PHBV nas blendas.

*** valores abaixo do limite de detecção da técnica.

Além da presença de duas transições vítreas, a Tg do EVA65 apresentou uma leve tendência de diminuição com o aumento do teor de PHBV na blenda. Por outro lado, a Tg do PHBV mostrou uma leve tendência de aumento com o aumento do teor de EVA65. Caso houvesse pequena miscibilidade entre os polímeros, seria esperado um aumento na Tg do EVA65 e/ou ligeira diminuição da Tg do PHBV. Nesse caso, o comportamento observado foi o oposto ao esperado. Uma possível explicação para esses comportamentos está no erro experimental da medida, uma vez que a variação

entre as temperaturas de transição vítreas das blendas PHBV/EVA65 e seus respectivos puros não foi significativa.

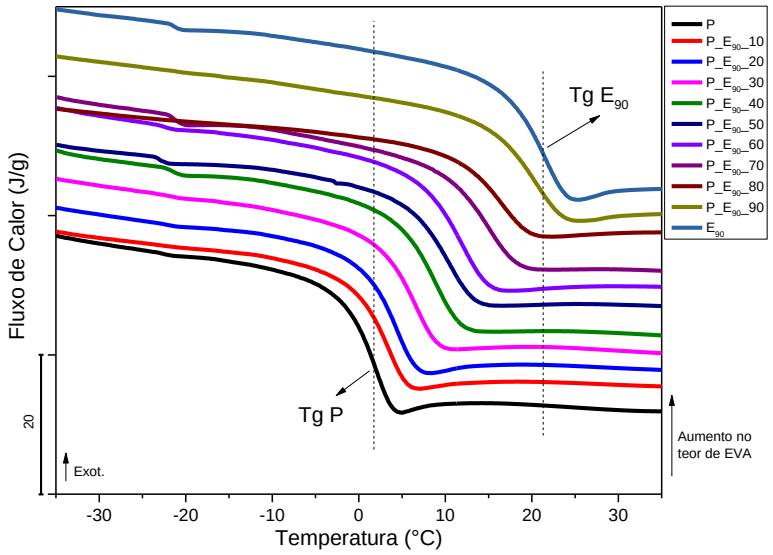
O aumento do teor de EVA65 na blenda aumentou significativamente a temperatura (Tcc) e reduziu a entalpia de cristalização à frio (ΔHcc) do PHBV. Esses resultados mostram que, mesmo sendo dois polímeros imiscíveis, o EVA65 influenciou a cinética de cristalização do PHBV. De acordo com a tabela 4.1, blendas PHBV/EVA65 contendo no mínimo 80% (m/m) de EVA65 não apresentaram cristalização à frio.

Nas curvas DSC do PHBV puro e das blendas PHBV/EVA65 com teores de EVA variando entre 10 e 80% (m/m) nota-se a presença de picos múltiplos de fusão unidos que podem ser decorrentes de: fusão parcial, recristalização e refusão durante o aquecimento; polimorfismo; existência de morfologias cristalinas diferentes (espessura, distribuição, perfeição ou estabilidade lamelar); envelhecimento físico e/ou relaxação da fase amorfa rígida; espécies com massas molares diferentes, etc. [82]. Esses picos de fusão não foram influenciados pelo teor de EVA65.

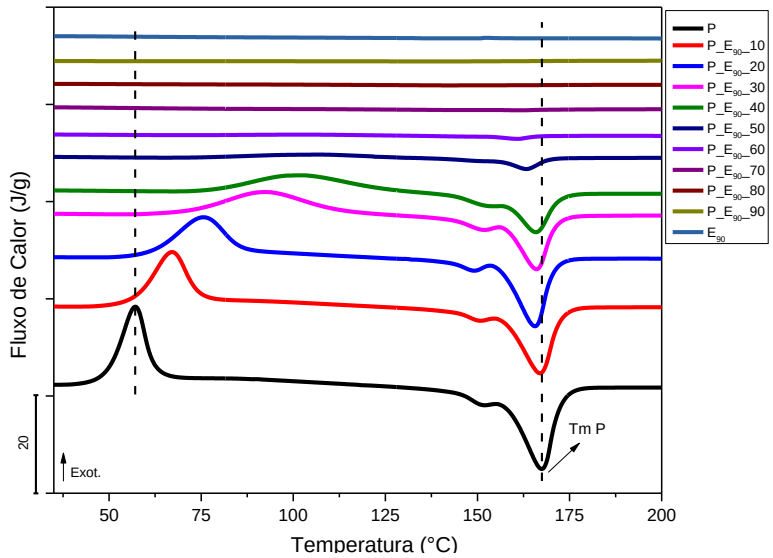
Entretanto, assim como a ΔHcc,, a entalpia de fusão (ΔHm) do PHBV diminuiu com o aumento do teor de EVA65. Blendas PHBV/EVA com 90% (m/m) de EVA65 não apresentam o processo de fusão, sendo portanto, totalmente amorfas.

Ao se comparar os valores de entalpias de fusão (ΔHm) e de cristalização à frio (ΔHcc) de PHBV puro, nota-se que os valores de ΔHm são sempre superiores aos valores de ΔHcc, principalmente em blendas com baixos teores de EVA65, isto é, até 30% (m/m) de EVA65. Esses resultados demonstram que, embora a presença do EVA65 dificulte a cristalização do PHBV, ela não pode ser negligenciada.

A Figura 4.4 mostra as curvas DSC referentes aos segundos aquecimentos do PHBV puro, do EVA90 e das blendas PHBV/EVA90.



(a)



(b)

Figura 4.4 – Curvas DSC referentes aos segundos aquecimentos do PHBV puro, EVA90 puro e blendas PHBV/EVA90 – (a) entre -35ºC e 35ºC e (b) entre 35ºC e 200ºC.

De acordo com as curvas DSC, as Tg do PHBV e do EVA90 em torno de 1,9°C e 20°C, respectivamente. As curvas DSC das blendas PHBV/EVA90 apresentaram uma única Tg, posicionada entre a transição vítrea de cada componente da blenda. Esses resultados indicam que as blendas PHBV/EVA90 são miscíveis em toda faixa de composição estudada. A tabela 4.2 apresenta os resultados de DSC das blendas

PHBV/EVA90 e de seus polímeros puros.

Tabela 4.2 – Resultados de DSC das blendas PHBV/EVA90 e dos polímeros puros.

Formulação	Tg (ºC)	Tcc (°C)	ΔHcc (J/g)*	Tm (°C)	ΔHm (J/g)*
P	1,9	57,0	42,91	167,8	68,90
P_E_{90}_10	3,3	66,9	43,02	167,0	57,81
P_E_{90}_20	4,4	75,5	43,18	165,6	54,27
P_E_{90}_30	6,6	92,6	47,16	166,0	47,74
P_E_{90}_40	8,7	100,9	27,38	165,9	30,16
P_E_{90}_50	10,8	107,5	7,29	163,4	7,45
P_E_{90}_60	12,1	106,1	1,42	161,3	1,62
P_E_{90}_70	15,1	——	——	162,3	0,77
P_E_{90}_80	16,5	——	——	——	——
P_E_{90}_90	20,6	——	——	——	——
EVA90	21,6	——	——	——	——

* os valores de entalpia foram normalizados pela fração em massa do PHBV nas blendas.

Pode-se observar que Tg da blenda aumenta com o aumento do teor de EVA90 na blenda. A miscibilidade de blendas PHBV/EVA depende do teor de VA no EVA, como mostrado por Yoo et al. [74]. Blendas classificadas como miscíveis apresentarão uma única fase, ou seja, trata-se de uma mistura homogênea com característica dependentes da composição e fatores externos, tais como a temperatura e pressão [73].

As temperaturas de transição vítreas de blendas completamente miscíveis podem ser calculadas pela equação de Fox. Os parâmetros a serem utilizados no cálculo teórico das Tg das blendas são: Tg e fração em massa de cada um dos componentes. A figura 4.5 apresenta os valores teóricos e experimentais de Tg para as blendas PHBV/EVA90.

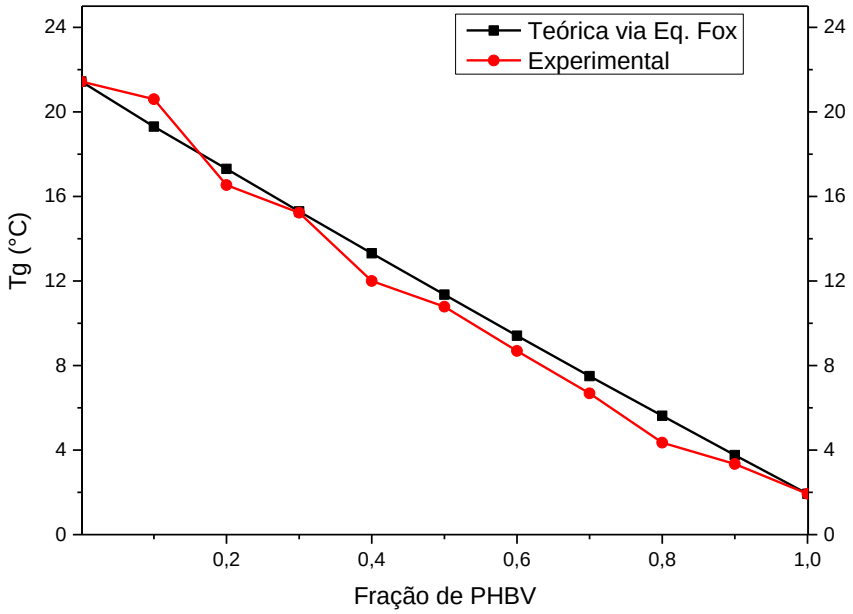


Figura 4.5 – Variação da Tg da blenda PHBV/EVA90 em função da fração em massa de PHBV.

Como se observa na figura 4.5 há uma excelente correlação entre as Tg calculadas teoricamente por Fox e os resultados experimentais, indicando que a blenda PHBV/EVA90 é miscível em qualquer composição e que sua Tg varia linearmente com a fração em massa de PHBV.

De acordo com a tabela 4.2, a Tcc aumentou e os valores de ΔHcc e ΔHm do PHBV diminuíram com o aumento do teor de EVA90 nas blendas com até 70% (m/m). Por outro lado, a Tm do PHBV teve pequena redução de valor com o aumento do teor de EVA90.

Blendas PHBV/EVA90 com teor de EVA90 acima de 70% (m/m) são totalmente amorfas. Comportamento semelhante foi observado em blendas PHBV/EVA65.

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia também fornece importantes informações sobre a miscibilidade de blendas. A Figura 4.6 mostra a morfologia das blendas PHBV/EVA65. Essas micrografias foram obtidas das superfícies de fratura das blendas P_E_{65}_10, P_E_{65}_20 e P_E_{65}_30.

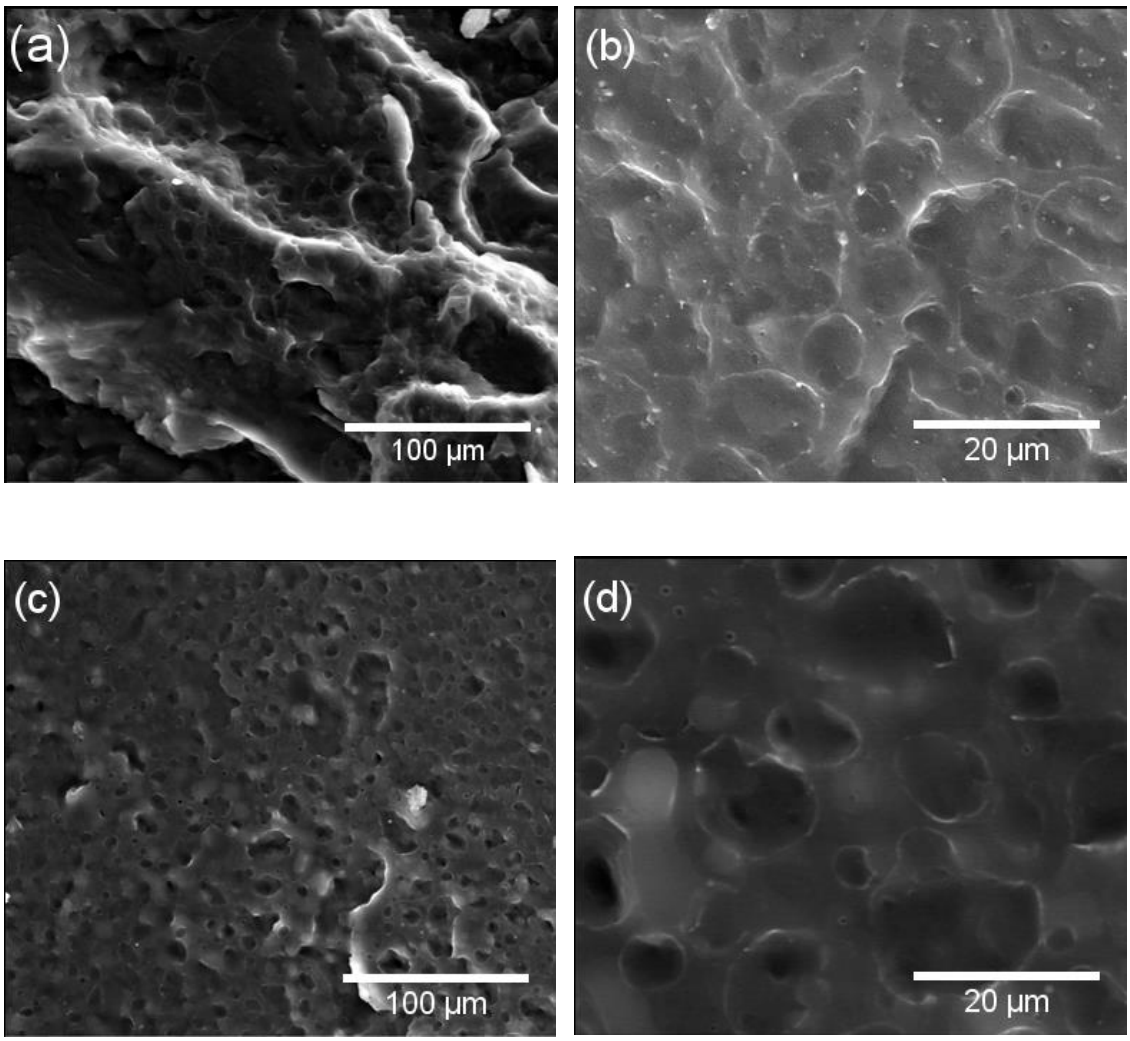


Figura 4.6 – Micrografias das superfícies de fratura das blendas (a) P_E65_10, (b) P_E_{65}_20, (c) e (d) P_E_{65}_30.

Nas micrografias da Fig. 4.6 é possível observar nitidamente a separação de fases, onde a fase dispersa formada pelo EVA65 está imersa em uma matriz de PHBV. A fase dispersa é formada por gotas predominantemente esféricas. A nítida separação de fases reforça a classificação das blendas como imiscíveis. Esse comportamento em micrografias também foi observado por Ma e colaboradores em estudo realizado com blendas PHB/EVA compatibilizadas [69].

As micrografias das superfícies de fratura das blendas PHBV/EVA90 podem ser vistas na figura 4.7. Essas micrografias mostram as morfologias das blendas

P_E_{90}_20 e P_E_{90}_80.

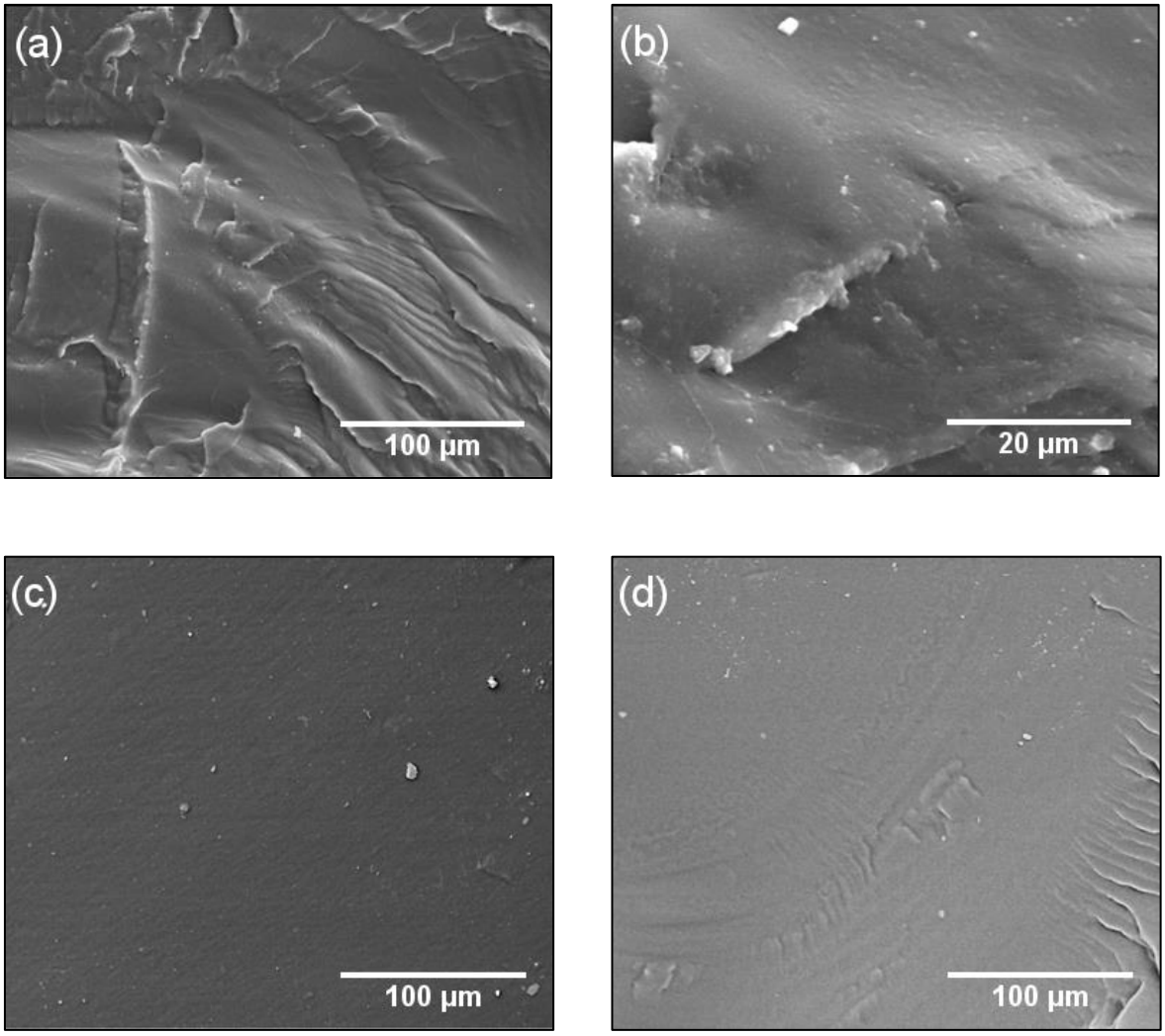


Figura 4.7 – Micrografias das superfícies de fratura das blendas (a) e (b) P_E_{90} _80 e (c) e (d) P_E_{90}_20.

De acordo com a Figura 4.7, não foi possível distinguir mais de uma fase, independente da proporção dos componentes da blenda. As proporções escolhidas são exatamente dois extremos para que confrontassem possíveis diferenças na morfologia em função do teor de EVA90. Esses resultados corroboram os resultados obtidos por DSC e comprovam que a blenda PHBV/EVA90 é miscível em qualquer proporção de EVA90.

4.2 Avaliação da influência do teor de VA nas blendas PHBV/EVA

Após a etapa de investigação da miscibilidade das blendas PHBV/EVA, foram selecionadas quatro blendas para cada tipo de EVA utilizado com os teores de EVA 5, 10, 20 e 30% (m/m). A escolha de blendas com teores de EVA acima dos 10% se mostrou interessante devido a possibilidade de modificar o comportamento mecânico do PHBV, principalmente a sua baixa deformação na ruptura a temperatura ambiente.

4.2.1 Processamento

A observação do comportamento do PHBV puro e das blendas poliméricas durante os processamentos de extrusão e injeção permitiu uma avaliação qualitativa quanto à processabilidade desses materiais.

Durante a preparação em extrusora dupla rosca, as blendas apresentaram melhor processabilidade e estabilidade térmica que o PHBV puro. O PHBV é reconhecido por sua estreita janela de processamento, resultado de sua baixa estabilidade térmica quando submetido a altas temperaturas e taxas de cisalhamento. Com essa melhoria na estabilidade térmica, a janela de processamento das blendas tornou-se mais larga.

O polímero PHBV possui índice de fluidez da ordem de 10 g/10 min e uma estabilidade térmica relativamente baixa, ou seja, quando exposto a temperatura sua viscosidade diminui e seu índice de fluidez aumenta. Esse comportamento durante o processo de moldagem por injeção exige menos pressão de injeção para preencher a(s) cavidade(s) do molde. Como os EVA possuem índice de fluidez de 4 g/10min, houve leves aumentos na pressão de injeção de uma blenda para outra com o aumento do teor de EVA.

O PHBV é semicristalino, e necessita de tempos de resfriamento durante o processo de moldagem por injeção da ordem de 30 segundos, mantendo as temperaturas de processo e molde como descrito anteriormente. Os EVA não possuem cristalinidade, sendo amorfos, o que fez diminuir a velocidade de cristalização do PHBV presente nas blendas, e elevando os tempos de resfriamento para 45-50 segundos [30].

4.2.2 Comportamento térmico

4.2.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os polímeros puros e as blendas foram analisados por DSC com o intuito de analisar a influência do teor de VA no comportamento térmico das blendas PHBV/EVA. O comportamento térmico das blendas PHBV/EVA foi discutido no item 4.2.1 desse trabalho. A tabela 4.3 apresenta os resultados de DSC para todas as blendas e polímeros puros obtidos nessa etapa, a partir de corpos de prova injetados. Os dados utilizados na tabela foram retirados do primeiro e segundo aquecimento das curvas obtidas via DSC. As curvas encontram-se no apêndice A.

No primeiro aquecimento foram determinadas a temperatura de fusão cristalina (Tm) e entalpia de fusão cristalina (ΔHm), essa última utilizada no cálculo do percentual de cristalinidade ($\%C_r$). O objetivo nesse caso é verificar a influência dos EVA na cristalinidade e cinética de cristalização do PHBV. O grau de cristalinidade do PHBV pode ser calculado pela razão entre o calor de fusão obtido e calor de fusão do polímero hipoteticamente 100% cristalino. Barham e Keller (1986) estabeleceram que a variação de entalpia para o PHBV 100% cristalino é igual a 146J/g [64].

No segundo aquecimento foram determinadas as Tg dos polímeros individuais, caso de blendas imiscíveis; temperatura de cristalização (Tcc), entalpia de cristalização (ΔHcc), temperatura de fusão cristalina (Tm) e entalpia de fusão cristalina (ΔHm).

Tabela 4.3 – Resultados de DSC das blendas PHBV/EVA e dos polímeros puros.

Formulação	**1° Aquecimento**			**2° Aquecimento**						
				EVA65	PHBV					
	Tm (°C)	ΔHm (J/g)*	$\%C_r$* (%)	Tg (°C)	Tg (°C)	Tcc (°C)	ΔHcc (J/g)*	Tm (°C)	ΔHm (J/g)*	$\%\boldsymbol{C_r}$* **(%)**
P	171,56	73,66	50,45	—	0,38	47,59	12,44	169,96	72,30	49,5
P_E_{65}_5	169,23	63,98	43,82	***	1,36	54,79	14,68	169,55	75,06	51,4
P_E_{65}_10	169,84	76,62	52,48	***	1,84	52,29	1,59	169,83	76,88	52,7
P_E_{65}_20	169,58	75,41	51,65	***	1,45	51,65	6,66	169,96	77,55	53,1
P_E_{65}_30	169,39	73,96	50,61	-24,63	0,43	54,05	6,23	169,84	73,10	50,1
EVA65	—	—	—	-21,91		—	—	—	—	—
P_E_{90}_5	169,96	83,39	57,11	1,42		52,70	42,89	169,16	78,81	54,0
P_E_{90}_10	169,72	76,33	52,28	2,0		56,32	43,74	168,72	80,72	55,3
P_E_{90}_20	168,83	68,69	47,05	3,50		63,80	37,86	168,20	70,96	48,6
P_E_{90}_30	168,21	77,00	52,74	4,63		78,05	45,36	167,79	80,98	55,5
EVA90	—	—	—	22,63		—	—	—	—	—

* os valores de entalpia foram normalizados pela fração em massa do PHBV nas blendas.

*** valores abaixo do limite de detecção da técnica.

As curvas DSC das blendas PHBV/EVA65 exibiram duas transições vítreas, independentemente de sua composição. No entanto, pode ser observada na tabela 4.3 que a técnica utilizada se mostrou limitada para detecção da Tg do E_{65} em teores abaixo de 20% (m/m). Outro fator que limitou a detecção Tg foi a taxa de aquecimento menor utilizada, 10°C/min. Mas a presença de duas transições vítreas distintas evidência a formação de duas fases nas blendas. Assim, a blenda PHBV/EVA65 é imiscível em qualquer proporção.

Além da presença de duas transições vítreas, a Tg do EVA65 apresentou uma leve tendência de diminuição com o aumento do teor de PHBV na blenda. Por outro lado, a Tg do PHBV mostrou uma leve tendência de aumento com o aumento do teor de EVA65. Esse comportamento foi observado no estudo da miscibilidade das blendas.

O aumento do teor de EVA65 na blenda aumentou significativamente a temperatura (Tcc) e reduziu a entalpia de cristalização à frio (ΔHcc) do PHBV na etapa de segundo aquecimento. Esses resultados mostram que apenas 5% de EVA65 (m/m) na blenda fez deslocar para mais a temperatura (Tcc) do PHBV em aproximadamente 7°C, indicando que mesmo sendo dois polímeros imiscíveis, o EVA65 influenciou a cinética de cristalização do PHBV.

Entretanto, diferentemente da ΔHcc, a entalpia de fusão (ΔHm) do PHBV eleva-se com o aumento do teor de EVA65.

Ao se comparar os valores de entalpias de fusão (ΔHm) e de cristalização à frio (ΔHcc) de PHBV puro, nota-se que os valores de ΔHm são sempre superiores aos valores de ΔHcc. Esses resultados demonstram que, embora a presença do EVA65 dificulte a cristalização do PHBV, ela não pode ser negligenciada.

A tabela 4.2 também exibe resultados de DSC para as blendas PHBV/EVA90. Para essas blendas a influencia do EVA90 sobre o PHBV se mostrou mais evidente. Primeiramente esses polímeros apresentaram miscibilidade ao exibirem apenas uma Tg, como pode ser observado na tabela 4.3, posicionada entre a Tg dos componentes puros, e deslocada proporcionalmente ao teor dos constituintes da blenda.

O aumento do teor de EVA90 na blenda aumentou significativamente a temperatura de cristalização a frio (Tcc), aproximadamente 25°C, e aumentou a entalpia de cristalização à frio (ΔHcc) do PHBV. Ocorrendo o mesmo comportamento

com a entalpia de fusão (ΔHm), elevando a cristalinidade em até 5% para a blenda P_E_{90}_30.

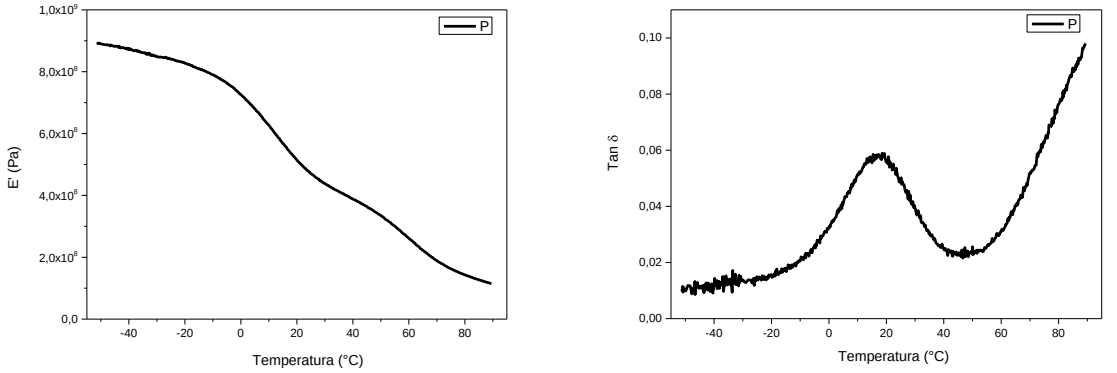
4.2.2.2 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

O comportamento térmico das blendas e dos polímeros puros também foi avaliado por DMA. As curvas de módulo de armazenamento (E') e de tangente de perda (tan δ) em função da temperatura dos polímeros puros estão mostradas na Figura 4.8.

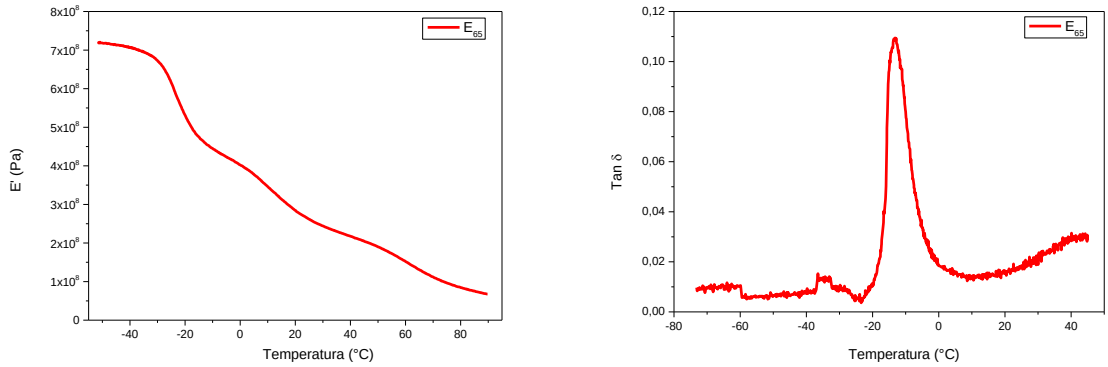
No intervalo de temperatura entre -60ºC e -20ºC os valores de E' do PHBV puro diminuíram continuamente com o aumento de temperatura. A ausência de picos em sua respectiva curva de tan δ indica que não há transições primárias ou secundárias nesse intervalo de temperatura. Entre -20ºC e 30ºC houve uma acentuada redução nos valores de E' atribuída a transição vítrea do PHBV. A Tg do PHBV, medida no pico de tan δ foi de aproximadamente 19ºC, valor muito diferente do determinado por DSC. Embora seja conhecido que os valores de Tg de um polímero podem variar de acordo com a técnica de medida empregada, não era esperada uma diferença significativa como a encontrada. Uma possível explicação para essa diferença estaria nas diferentes condições experimentais utilizadas nessas duas técnicas. O aumento de tan δ após sua transição vítrea se deve a cristalização a frio.

A alta flexibilidade do EVA65 dificultou a realização dos experimentos de DMA. Foi necessário envolver o corpo de prova de EVA entre duas folhas metálicas. Dessa forma, os valores de E' devem ser analisados com cuidado, pois refere-se ao conjunto metal e amostra e não somente ao EVA65. A Tg do EVA65, medida nessas condições, foi de -13ºC.

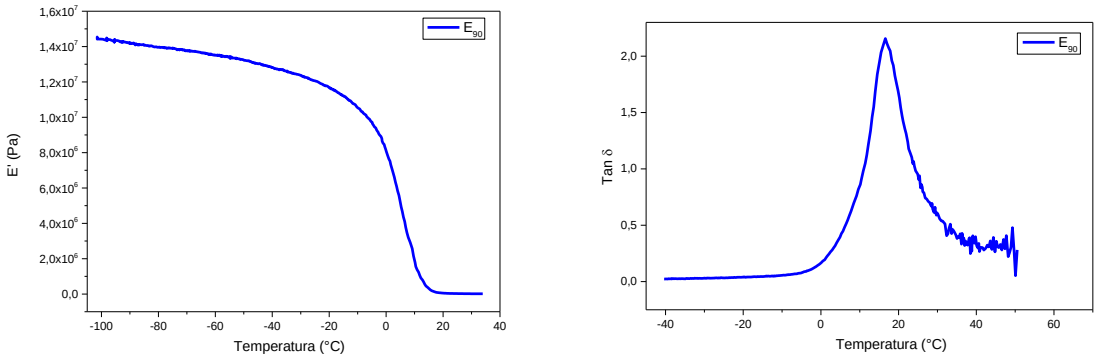
Os valores de E' do EVA90 permanecem praticamente constantes entre -100ºC e -20ºC. No intervalo de temperatura entre -20ºC e 50ºC há uma diminuição acentuada de E' devido sua transição térmica. A Tg do EVA90, medida no pico da curva de tan δ, é de aproximadamente 17ºC.



(a)



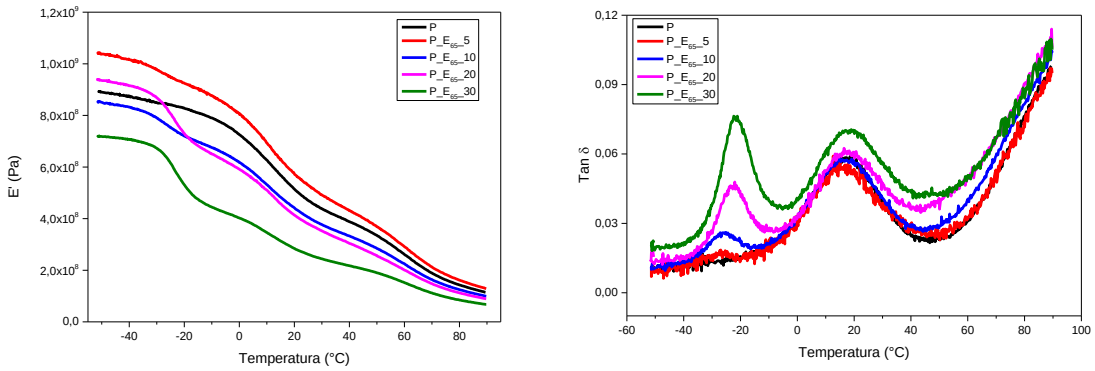
(b)



(c)

Figura 4.8 – Curvas E' e de tan δ em função da temperatura para (a) PHBV, (b) EVA65 e (c) EVA90.

As curvas de E' e tan δ em função da temperatura das blendas PHBV/EVA65 podem ser visualizadas na Figura 4.9.



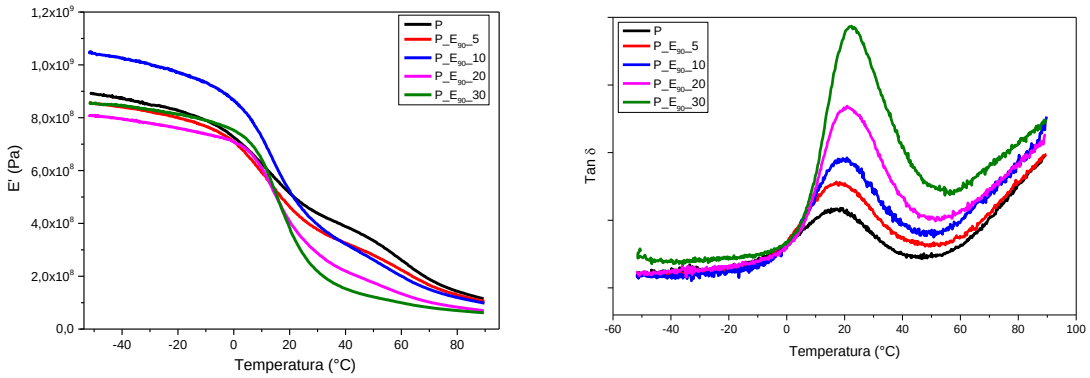
(a) (b)

Figura 4.9 – Curvas de (a) E' e (b) tan δ em função da temperatura para o PHBV puro e blendas PHBV/EVA65.

De acordo com a Figura 4.9 (b), é possível observar nas curvas de tan δ das blendas a presença de dois picos referentes as transições vítreas de cada polímero. O pico por volta de -20ºC está relacionado com a Tg do EVA65. Já o pico observado em torno de 20ºC se deve à Tg do PHBV. A existência de duas Tg comprova a imiscibilidade das blendas PHBV/EVA65. O aumento do teor de EVA65 na blenda aumenta a altura do pico referente à Tg do EVA65 e diminui a altura do pico referente à Tg do PHBV, conforme esperado.

No estudo de blendas a presença de duas transições vítreas distintas, oriundas dos polímeros individuais, classifica tais blendas como sendo imiscíveis [73].

A figura 4.10 exibe as formulações constituídas de PHBV e EVA90. Sendo possível observar e identificar somente um pico de $\tan\delta$ na região de 20°C. O ponto máximo das curvas formam picos que representam a Tg da blenda analisada.



(a) (b)

Figura 4.10 – Curvas de (a) E' e (b) tan δ em função da temperatura para o PHBV puro e blendas PHBV/EVA90.

A presença de um único pico na curva de tan δ das blendas indica que a mistura entre o PHBV e o EVA90 ocorre em nível molecular, formando apenas uma única fase. Assim, esses resultados indicam que a blenda PHBV/EVA90 é miscível. Entretanto, a pequena diferença de temperatura entre as transições vítreas do PHBV e do EVA90, 19ºC e 17ºC respectivamente, pode explicar a presença de um único pico nas curvas de tan δ. Assim, o pico que aparece na curva de tan δ de cada blenda seria o resultado da sobreposição entre as transições vítreas dos componentes da blenda.

Uma análise detalhada das curvas mostradas na figura 4.10 (b) mostra que com o aumento do teor de EVA90, o pico desloca-se para maiores temperaturas. Caso a blenda PHBV/EVA90 fossem imiscíveis, não deveria ocorrer o deslocamento da Tg dos polímeros. Portanto, os resultados de DMA corroboram os resultados de DSC e comprovam que as blenda PHBV/EVA90 é completamente miscível.

O aumento do teor de EVA90 na blenda resulta no aumento da altura do pico de tan δ provavelmente devido à maior contribuição da componente viscosa.

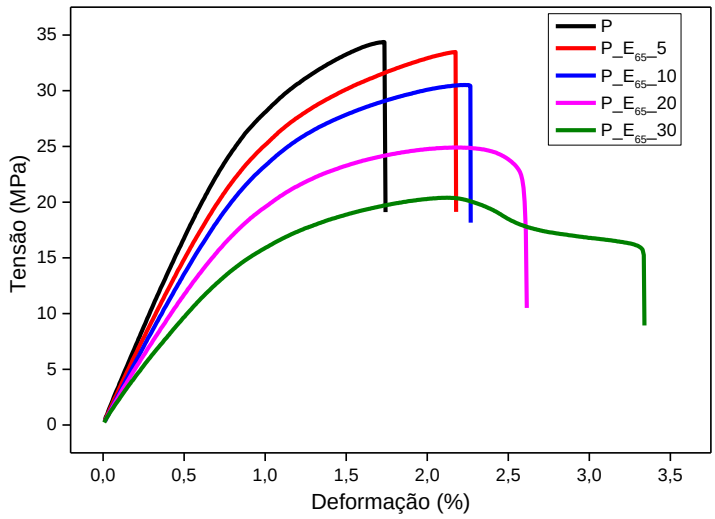
4.2.3 Ensaios Mecânicos

4.2.3.1 Propriedades mecânicas em tração

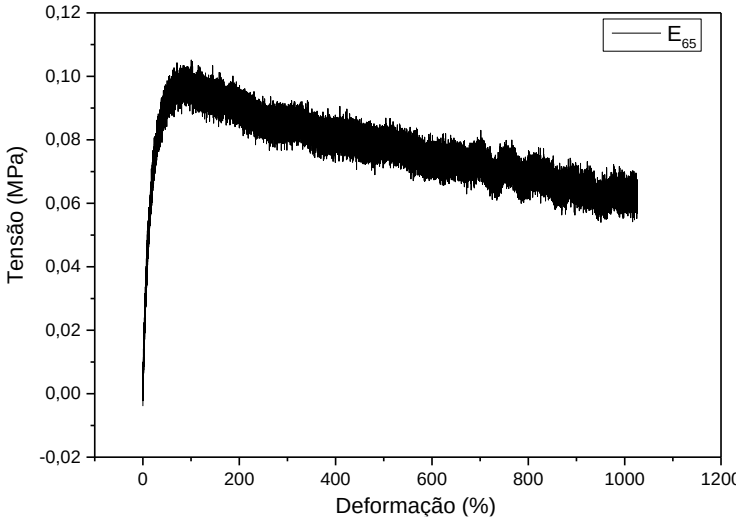
O comportamento mecânico em tração foi avaliado a partir de corpos de prova moldados por injeção. Foi observada uma acentuada retração dos corpos de prova

moldados em EVA65 e EVA90. Essa acentuada retração provavelmente está associada ao processo de orientação e posterior enovelamento das cadeias dos EVA. Ao abrir o molde e ejetar os corpos de prova, o processo de enovelamento das cadeias continuava acontecendo, resultando ao final de poucos minutos decorridos da injeção uma retração superior a 50% do comprimento inicial. Portanto, o comportamento mecânico em tração do EVA65 e EVA90 serve apenas para estabelecer um comparativo com o PHBV puro e blendas PHBV/EVA, uma vez que eles não foram realizados conforme especificado pela norma ASTM D638.

A figura 4.11 mostra as curvas de tensão em função da deformação para os polímeros puros e blendas PHBV/EVA65.



(a)



(b)

Figura 4.11 – Curvas de tensão x deformação para (a) PHBV puro e blendas PHBV/EVA65 e (b) EVA65.

As curvas de cada blenda e polímeros puros exibidas na figura 4.11 (a) e (b) estão representadas pelos corpos de prova, entre os cinco ensaiados, que melhor descrevem a média aritmética dos resultados. A curva do polímero puro EVA65 foi construída separadamente, pois sua deformação na ruptura foi muito superior as demais curvas. A visualização e análise do comportamento mecânico das blendas e do PHBV puro ficaria muito difícil, caso a curva de tensão em função da deformação

do EVA65 fosse adicionada a figura 4.11 (a). As propriedades mecânicas em tração dos polímeros puros e blendas PHBV/EVA65 estão mostradas na tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Propriedades em tração do PHBV, EVA65 e blendas PHBV/EVA65.

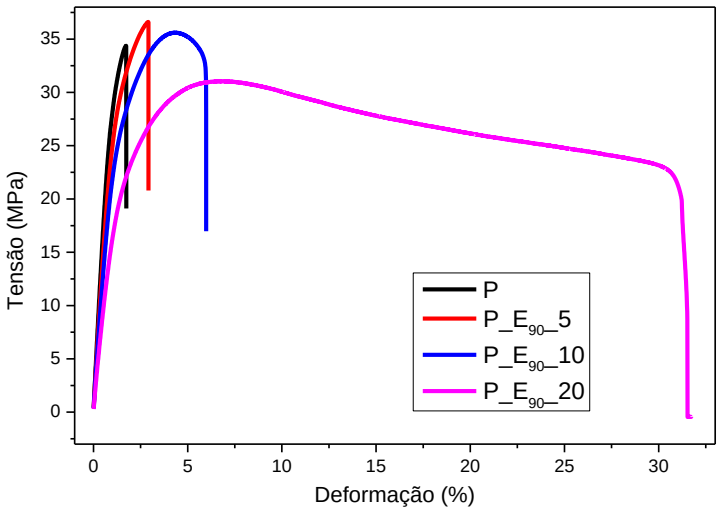
Formulação	**Deformação na Ruptura (%)**	**Resistência a Tração (MPa)**	**Módulo Elástico (GPa)**
P	1,7 ± 0,1	34,5 ± 0,3	3,6 ± 0,1
P_E_{65}_5	2,2 ± 0,1	32,7 ± 1,0	3,1 ± 0,1
P_E_{65}_10	2,3 ± 0,1	30,0 ± 0,5	2,9 ± 0,1
P_E_{65}_20	2,6 ± 0,3	25,7 ± 0,6	2,5 ± 0,1
P_E_{65}_30	3,4 ± 0,3	21,4 ± 0,5	2,1 ± 0,1
EVA65	1020,0 ± 5,0	0,1 ± 0,0	——

O PHBV puro tem um comportamento mecânico essencialmente frágil a temperatura ambiente, apresentando deformação na ruptura por volta de 2%. Seu módulo elástico está por volta de 3,5 GPa e resistência à tração de 34 MPa. O aumento do teor de EVA65 na blenda promoveu um ligeiro aumento na deformação na ruptura, atingindo um valor de aproximadamente 3,4% para blendas com 30% (m/m) de EVA65. Esse resultado sugere que a adesão interfacial PHBV/EVA65 é baixa. O aumento do teor de EVA65 diminui ainda a resistência a tração e módulo elástico do PHBV.

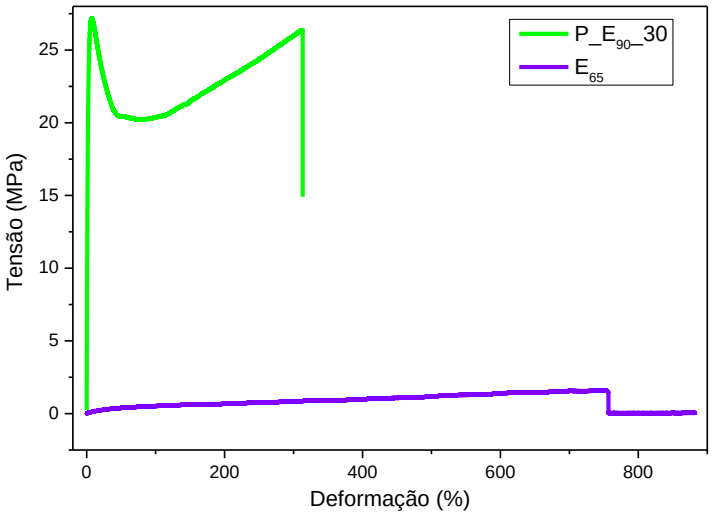
Em misturas heterogêneas, a deformação e a resistência devem depender também do tamanho das partículas dispersas. Uma correlação inversa de força e tamanho de partícula é prevista para relacionar miscibilidade, estrutura e propriedades de misturas entre polímeros imiscíveis [89].

As micrografias de MEV (figura 4.19) e o tamanho das partículas (tabela 4.10) é possível observar o aumento do diâmetro médio das partículas com o aumento da concentração do componente da fase dispersa, resultando na maior probabilidade de colisão e coalescência entre as gotas. Esse resultado explica a diminuição da resistência a tração das blendas PHBV/EVA65 conforme ocorre o aumento do diâmetro das partículas.

A figura 4.12 mostra as curvas de tensão em função da deformação para o PHBV, EVA90 e blendas PHBV/EVA90. Assim como no caso anterior, as curvas de tensão em função da deformação do EVA puro e da blenda P_EVA$_{90}$_30 foram mostradas separadamente.



(a)



(b)

Figura 4.12 – Curvas de tensão x deformação para (a) PHBV e blendas PHBV/EVA contendo entre 5 e 20% (m/m) de EVA90 e (b) EVA90 e blenda PHBV/EVA com 30% (m/m) de EVA90.

O comportamento mecânico em tração dessas blendas diferem substancialmente do observado nas blendas PHBV/EVA65. A modificação mais marcante é a mudança de comportamento frágil do PHBV para essencialmente dúctil à temperatura ambiente, conforme está mostrado na tabela 4.5. O comportamento essencialmente frágil à temperatura ambiente é um dos motivos que dificulta a utilização desse polímero no mercado de plásticos, atribuindo desempenho inferior frente a possíveis concorrentes [83].

Tabela 4.5 – Propriedades em tração do PHBV, EVA90 e blendas PHBV/EVA90.

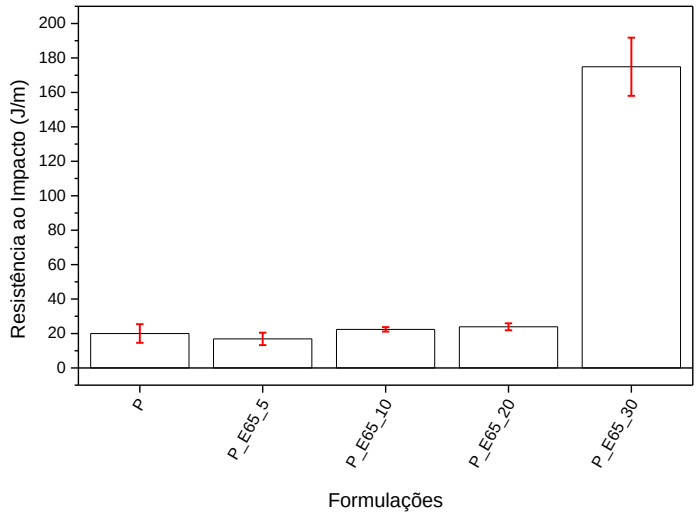
Formulação	**Deformação na Ruptura (%)**	**Resistência a Tração (MPa)**	**Módulo Elástico (GPa)**
P	1,7 ± 0,1	34,5 ± 0,3	3,6 ± 0,1
P_E_{90}_5	2,9 ± 0,2	36,3 ± 0,9	3,1 ± 0,1
P_E_{90}_10	5,9 ± 0,5	35,7 ± 0,4	2,7 ± 0,1
P_E_{90}_20	30,6 ± 5,4	31,2 ± 0,2	2,1 ± 0,1
P_E_{90}_30	280,5 ± 106,5	27,1 ± 1,5	1,6 ± 0,1
EVA90	758,6 ± 45,2	1,5 ± 0,4	—

O módulo elástico diminui continuamente com o aumento do teor de EVA90. Entretanto, a resistência à tração exibe ligeira diminuição a partir da adição de 20% (m/m) de EVA.

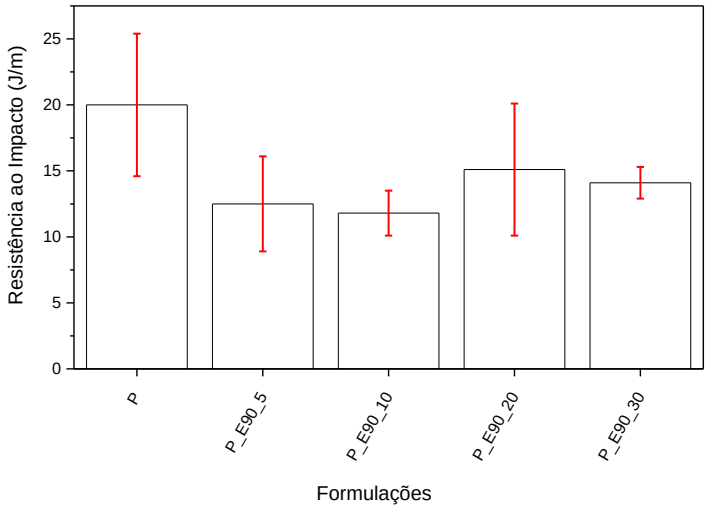
4.2.3.2 Resistência ao Impacto Izod c/ entalhe

A resistência ao impacto é uma solicitação mecânica aplicada à materiais onde a velocidade ou taxa de solicitação que o corpo de prova sofre durante o ensaio é das mais elevadas. A tenacidade é a capacidade de uma material absorver energia sem sofrer ruptura, durante a solicitação mecânica, sob diversas velocidades. Esta propriedade é quantificada pela energia necessária para deformar um determinado material. Polímeros com elevado valor de tenacidade são classificados como dúcteis, pois apresentam fratura dúctil enquanto que polímeros que possuem baixa tenacidade são classificados como frágeis, pois apresentam fratura frágil.

A análise de resistência ao impacto Izod com entalhe a temperatura ambiente foi realizada com intuito de avaliar a tenacidade das blendas PHBV/EVA65 e PHBV/EVA90 em relação ao PHBV puro. A Figura 4.13 mostra a resistência ao imapcto Izod do PHBV puro e das blendas e a tabela 4.6 apresenta os resultados obtidos.



(a)



(b)

Figura 4.13 – Resistência ao impacto Izod (a) PHBV puro e blendas PHBV/EVA65 e (b) PHBV puro e blendas PHBV/EVA90.

Tabela 4.6 – Resistência ao impacto Izod do PHBV puro e das blendas PHBV/EVA.

Formulações	Resistência ao Impacto (J/m)	Desvio Padrão
P	20,0	5,4
P_E_{65}_5	16,9	3,6
P_E_{65}_10	22,4	1,3
P_E_{65}_20	23,9	2,0
P_E_{65}_30	174,9	16,9
P_E_{90}_5	12,5	3,6
P_E_{90}_10	11,8	1,7
P_E_{90}_20	15,1	5,0
P_E_{90}_30	14,2	1,2

Analisando os resultados é possível observar que as blendas imiscíveis não apresentaram aumentos de tenacidade em relação ao PHBV puro, com excessão da blenda contendo 30% (m/m) de E_{65}. A resistência ao impacto Izod aumento de 20 J/m para o PHBV puro para 175 J/m na blenda PHBV/EVA65 com 30% (m/m) de EVA. Como observado essas blendas sofreram alterações em seus percentuais de cristalinidade o que pode contribuir para justificar os resultados. No entanto, mostra-se necessário realizar uma melhor avaliação, principalmente da interação interfacial dessas blendas imiscíveis, como também dos mecanismos que afetam a tenacidade do PHBV.

A resistência ao impacto Izod das blendas PHBV/EVA90 manteve-se constante e praticamente igual a determinada para o PHBV puro, independente do teor de EVA90. Os resultados de DSC item 4.3.2 tabela 4.1 exibiram aumento de até 7% na cristalinidade das blendas PHBV/EVA90, o que pode estar influenciando nos resultados obtidos de resistência ao impacto. A presença de uma fase dispersa com geometria esférica , quando bem distribuida pela matriz de PHBV, tornando a propagação da trinca mais difícil contribui para aumentar a tenacidade. Como nas blendas PHBV/EVA90 não há a presença de fase dispersa, a propagação da trinca é fácil.

4.2.4 Ensaio de Biodegradação

4.2.4.1 Perda de massa

Os polímeros biodegradáveis precisam inicialmente ser quebrados em fragmentos de baixa massa molar através de reações químicas, para posteriormente serem absorvidos pelos microrganismos, pois em sua forma original são inertes ao ataque dos mesmos [75, 76]. Na degradação enzimática do PHBV, uma colonização de bactérias ou fungos, presentes na superfície do polímero irá liberar a enzima de degradação extracelular ("PHB depolymerase"), a qual irá quebrar o polímero em unidades menores (monômeros ou oligômeros solúveis em água) [84]. Essas unidades menores serão então absorvidas pelas paredes celulares dos microorganismos e metabolisadas como fonte de nutriente (a dióxido de carbono e água). De acordo com a literatura, inicialmente ocorre a hidrólise das cadeias da fase amorfa do PHB, e posteriormente cadeias na fase cristalina [85, 86, 87].

A Figura 4.14 mostra os resultados de biodegradação das blendas PHBV/EVA65 e o PHBV, realizado por 0, 30, 60, 120 e 180 dias.

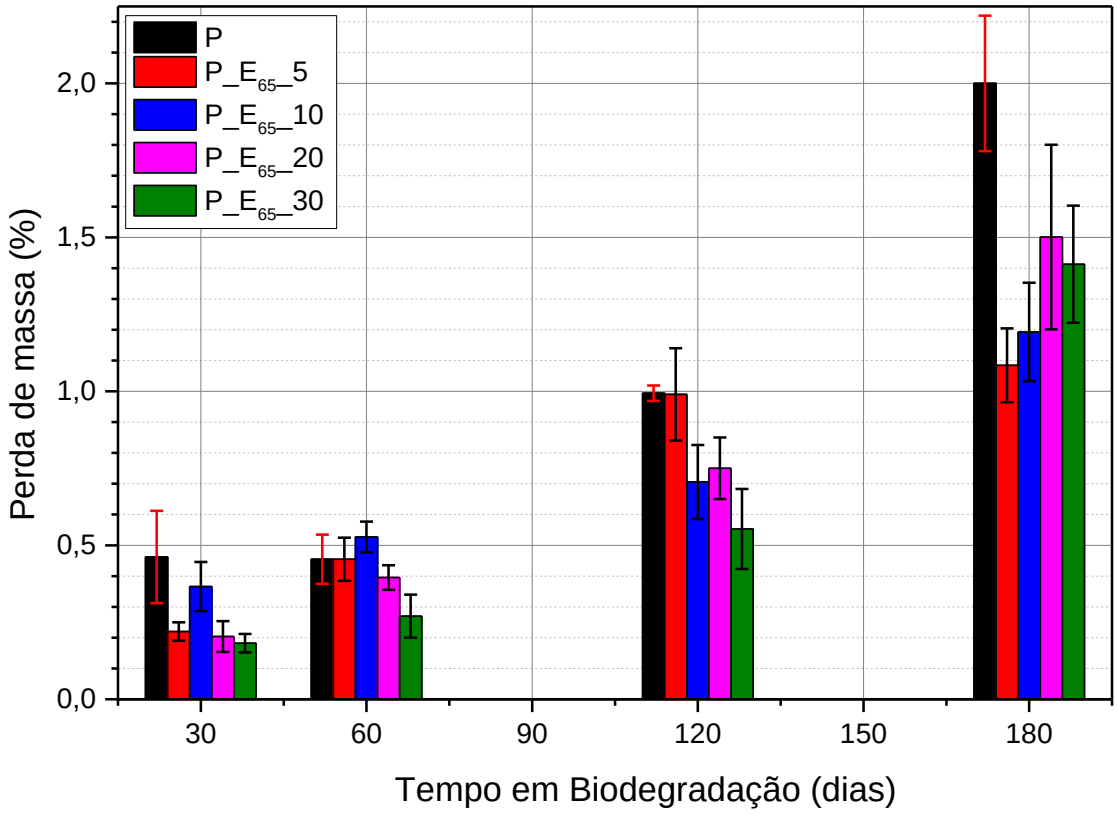


Figura 4.14 – Gráficos de perda de massa em função do tempo para o PHBV puro e blendas PHBV/EVA65.

É possível observar que o PHBV puro apresentou a maior perda de massa ao final de 180 dias, perdendo apenas 2% de sua massa inicial. Esse desempenho era esperado, pois esse polímero é da família dos biodegradáveis, possuindo certificações que justificam o comportamento, embora a perda de massa total tenha sido relativamente baixa.

As blendas PHBV/EVA65 também exibiram perda de massa, mas com uma taxa de biodegradação menor que a observada no PHBV puro. A presença de duas fases distintas, sendo uma biodegradável e a outra não, resultou nitidamente na redução de taxa. Segundo Kumagai e Doi [65] a degradação enzimática de blendas baseadas em PHBV mostra-se dependente da morfologia e composição das mesmas.

Para tempos intermediários como 60 e 120 dias, algumas blendas apresentaram uma perda de massa igual ou até maior que o PHBV puro. Por exemplo, a blenda PHBV/EVA65 com 10% (m/m) de EVA apresentou perda de massa maior que o PHBV puro após 60 dias de ensaio. Entretanto, ao final de 180 dias, as blendas com altos teores de EVA65 apresentaram perdas de massa maiores que as blendas com baixos teores de EVA.

A Figura 4.15 mostra os resultados de biodegradação das blendas PHBV/EVA90 e o PHBV, realizado por 0, 30, 60, 120 e 180 dias.

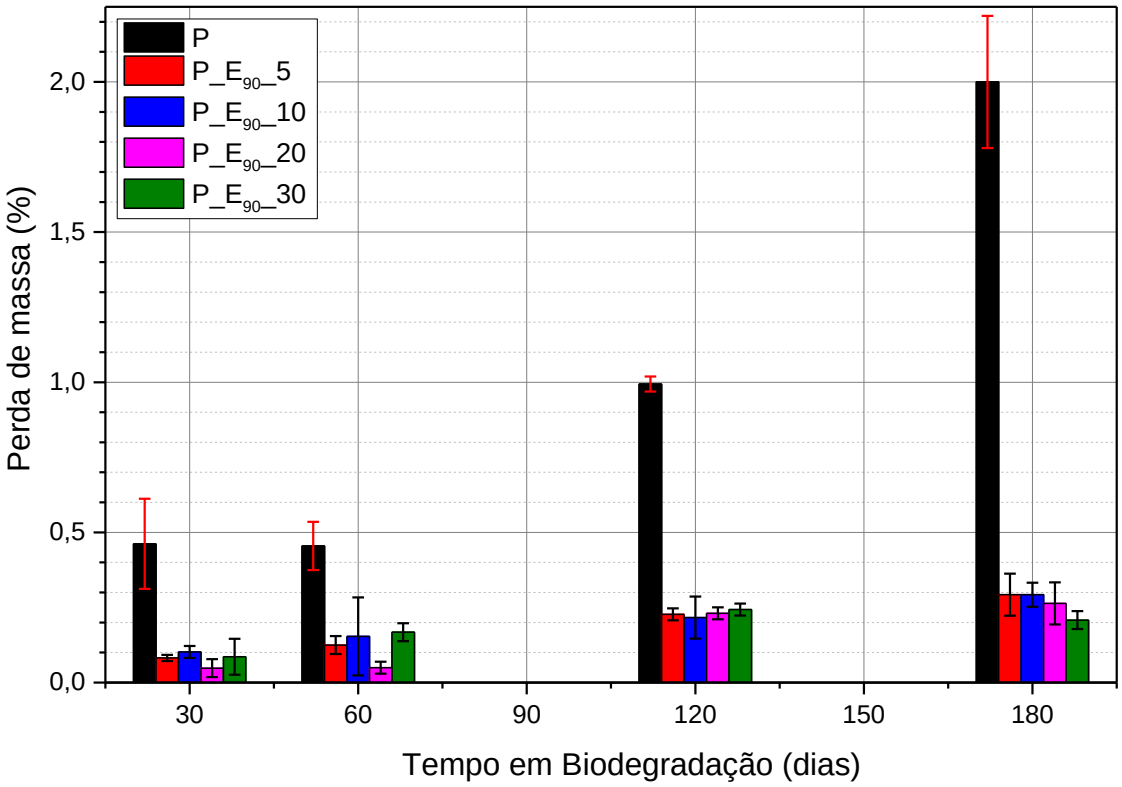


Figura 4.15 – Gráfico de perda de massa em função do tempo para o PHBV puro e blendas PHBV/EVA90.

As perdas de massa medidas nas blendas PHBV/EVA90 foram ainda menores que as determinadas nas blendas PHBV/EVA65, indicando uma redução ainda mais acentuada em suas taxas de biodegradação. A miscibilidade da blenda teve profunda influência sobre esse comportamento, afetando-o de forma negativa. A cristalinidade também teve influência já que para a blenda contendo 5% de EVA90 apresentou aumento de 7% na cristalinidade, e exibiu o pior desempenho perante a biodegradação dessas blendas [66]. A tabela 4.7 mostra os valores de perda de massa em função do tempo de ensaio para o PHBV puro e blendas com EVA65 e EVA90.

Tabela 4.7 – Resultados da perda de massa em função do tempo para as formulações.

Formulação	30dias	60dias	120dias	180dias
P	0,46 ± 0,15	0,45 ± 0,08	0,99 ± 0,25	2,00 ± 0,22
P_E65_5	0,22 ± 0,03	0,45 ± 0,07	0,63 ± 0,15	1,17 ± 0,12
P_E65_10	0,36 ± 0,08	0,52 ± 0,05	0,70 ± 0,12	1,11 ± 0,16
P_E65_20	0,20 ± 0,05	0,39 ± 0,04	0,75 ± 0,10	1,50 ± 0,30
P_E65_30	0,18 ± 0,03	0,27 ± 0,07	0,55 ± 0,13	1,41 ± 0,19
P_E90_5	0,08 ± 0,01	0,12 ± 0,03	0,23 ± 0,02	0,32 ± 0,07
P_E90_10	0,05 ± 0,02	0,17 ± 0,13	0,22 ± 0,07	0,29 ± 0,04
P_E90_20	0,05 ± 0,03	0,09 ± 0,02	0,23 ± 0,02	0,30 ± 0,07
P_E90_30	0,09 ± 0,06	0,17 ± 0,03	0,24 ± 0,02	0,21 ± 0,03

Analisando a tabela 4.7 é possível notar que a taxa de biodegradação do PHBV diminuiu com a adição de EVA. O mesmo ocorreu no estudo efetuado por Kim et al [67]. No trabalho efetuado por Gassner e Owen [68] foi observada uma alta taxa de biodegradação para o PHBV analisado, significativamente maior do que a obtida neste trabalho. Gassner e Owen observaram que após um período de 28 dias enterrados, filmes de PHBV apresentaram perda de massa de aproximadamente 8,9%. Entretanto, além de possíveis interferências do tipo de solo, estes pesquisadores utilizaram filmes de aproximadamente 0,7mm de espessura nos ensaios de biodegradação. Nesse estudo foram utilizados corpos de prova com espessura de 3,2mm. Assim, como a biodegradação constitui-se em um fenômeno complexo, tem-se que o respectivo ensaio mostra alta sensibilidade a vários fatores, tais como: características estruturais do polímero, espessura do corpo de prova, tipo de unidade repetitiva, tipo de solo, umidade, temperatura, pH entre outros.

4.2.4.2 Comportamento mecânico em tração

A figura 4.15 mostra as curvas de tensão de tração em função da deformação para o PHBV em diferentes tempos de biodegradação. As propriedades mecânicas em tração em função do tempo de biodegrdação estão mostradas na tabela 4.8.

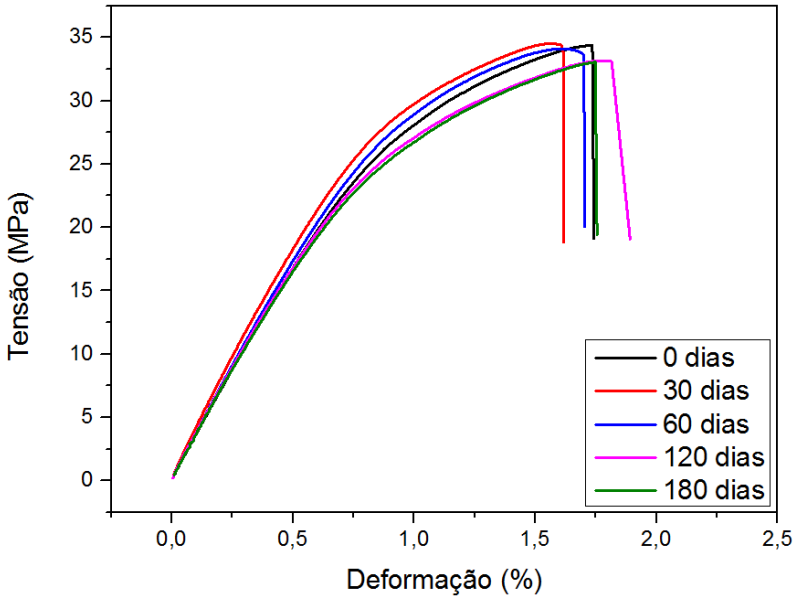


Figura 4.16 – Curvas de tensão em função da deformação para o PHBV nos tempo de 0, 30, 60, 120 e 180 dias de biodegradação.

Tabela 4.8 – Propriedades mecânicas em tração do PHBV puro e blendas PHBV/EVA65 em diferentes tempos de biodegradação.

Formulação	Tempo de biodegradação (dias)	Resistência a Tração (MPa)	Deformação na Ruptura (%)	Módulo Elástico (GPa)
P	0	34,4 ± 0,2	1,7 ± 0,1	3,5 ± 0,1
	30	34,4 ± 0,5	1,6 ± 0,1	3,9 ± 0,3
	60	34,0 ± 0,4	1,5 ± 0,1	4,3 ± 0,2
	120	33,1 ± 0,7	1,8 ± 0,2	3,5 ± 0,1
	180	33,0 ± 0,6	1,8 ± 0,1	3,5 ± 0,2
P_E_{65}_5	0	33,5 ± 1,0	2,2 ± 0,1	3,1 ± 0,1
	30	32,3 ± 1,0	2,0 ± 0,1	3,2 ± 0,2
	60	30,9 ± 0,7	2,0 ± 0,1	3,2 ± 0,1
	120	29,9 ± 0,8	1,9 ± 0,2	3,2 ± 0,1
	180	31,4 ± 0,7	2,3 ± 0,2	2,9 ± 0,1
P_E_{65}_10	0	30,4 ± 0,6	2,3 ± 0,1	2,8 ± 0,1
	30	27,7 ± 0,9	2,2 ± 0,2	2,9 ± 0,1
	60	29,1 ± 1,0	2,1 ± 0,2	2,9 ± 0,1
	120	28,0 ± 1,0	2,0 ± 0,2	3,1 ± 0,1
	180	29,4 ± 0,6	2,5 ± 0,2	2,7 ± 0,1
P_E_{65}_20	0	22,0 ± 0,6	2,6 ± 0,3	2,5 ± 0,1
	30	24,0 ± 0,5	2,1 ± 0,2	2,5 ± 0,1
	60	25,5 ± 0,8	2,5 ± 0,3	2,7 ± 0,1
	120	24,7 ± 0,8	2,2 ± 0,3	2,7 ± 0,8
	180	23,6 ± 0,4	2,9 ± 0,5	2,3 ± 0,1
P_E_{65}_30	0	13,6 ± 2,3	5,5 ± 1,5	2,1 ± 0,1
	30	15,5 ± 1,0	3,2 ± 0,5	2,1 ± 0,1
	60	12,0 ± 2,3	4,2 ± 1,0	2,2 ± 0,1
	120	16,9 ± 0,7	4,2 ± 0,3	2,1 ± 0,1
	180	16,1 ± 0,6	4,4 ± 0,4	2,0 ± 0,1

Analisando a figura 4.16 e a tabela 4.8 observa-se que o PHBV apresentou poucas variações em suas propriedades mecânicas. Como o PHBV puro apresentou a maior perda de massa dentre os polímeros analisados nesse trabalho, suas propriedades mecânicas não sofreram mudanças significativas após 180 dias.

As curvas de tensão de tração em função da deformação para as blendas PHBV/EVA65 em diferentes tempos de biodegradação está mostrada na figura 4.17.

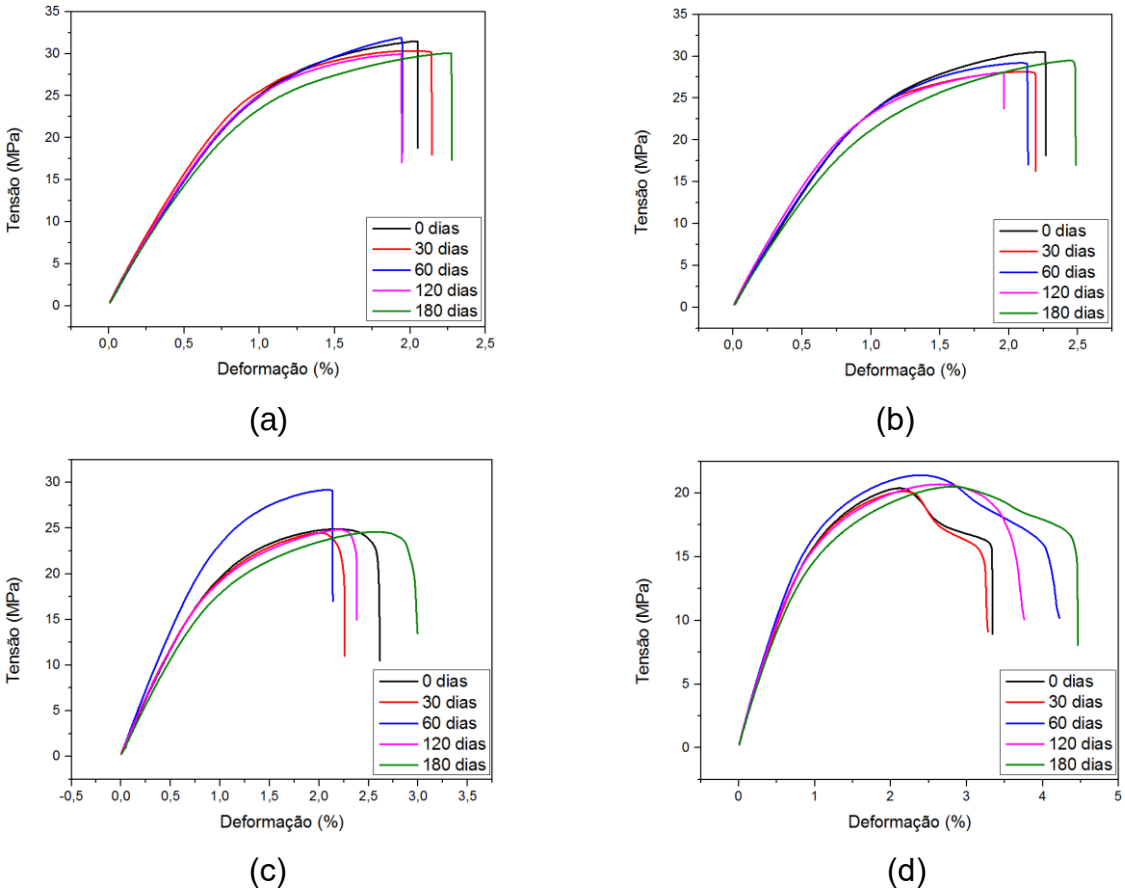


Figura 4.17 – Curvas de tensão em função da deformação para as blendas PHBV/EVA65 em diferentes tempos de biodegradação (a) P_E$_{65}$_5; (b) P_E$_{65}$_10; (c) P_E$_{65}$_20 e (d) P_E$_{65}$_30.

Conforme afirmado anteriormente, o aumento no teor de EVA65 na blenda resultou em ligeiro aumento na deformação na ruptura e diminuição na resistência a tração e módulo elástico. O tempo de biodegradação praticamente não afetou as propriedades mecânicas da blenda PHBV/EVA65.

A figura 4.18 apresenta as curvas de tensão de tração em função da deformação para as blendas PHBV/EVA90 em diferentes tempos de biodegradação. As propriedades mecâncias em tração das blendas PHBV/EVA90 estão mostradas na tabela 4.9.

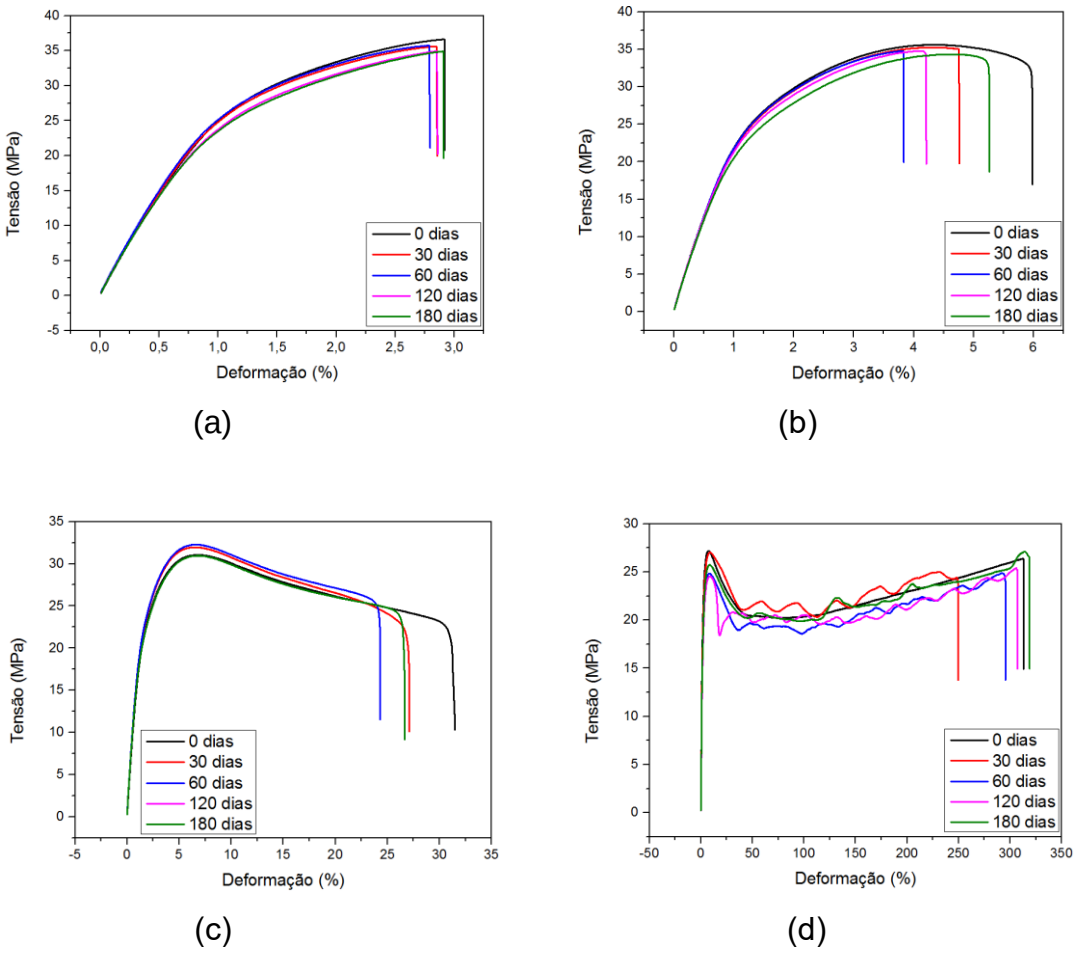


Figura 4.18 – Curvas de tensão em função da deformação para as blendas PHBV/EVA90 em diferentes tempos de biodegradação (a) P_E$_{90}$_5; (b) P_E$_{90}$_10; (c) P_E$_{90}$_20 e (d) P_E$_{90}$_30.

Tabela 4.9 – Propriedades mecânicas em tração do PHBV puro e das blendas PHBV/EVA90 em diferentes tempos de biodegradação.

Formulação	Tempo de biodegradação (dias)	Resistência a Tração (MPa)	Deformação na Ruptura (%)	Módulo Elástico (GPa)
P	0	34,4 ± 0,2	1,7 ± 0,1	3,5 ± 0,1
	30	34,4 ± 0,5	1,6 ± 0,1	3,9 ± 0,3
	60	34,0 ± 0,4	1,5 ± 0,1	4,3 ± 0,2
	120	33,1 ± 0,7	1,8 ± 0,2	3,5 ± 0,1
	180	33,0 ± 0,6	1,8 ± 0,1	3,5 ± 0,2
P_E_{90}_5	0	36,6 ± 0,8	2,9 ± 0,2	3,1 ± 0,1
	30	35,6 ± 0,5	2,8 ± 0,3	3,1 ± 0,1
	60	35,7 ± 0,3	2,8 ± 0,1	3,2 ± 0,1
	120	34,9 ± 0,2	2,8 ± 0,1	3,1 ± 0,1
	180	34,9 ± 0,7	2,9 ± 0,2	3,0 ± 0,1
P_E_{90}_10	0	30,4 ± 0,6	6,0 ± 1,6	2,7 ± 0,1
	30	35,1 ± 0,9	4,7 ± 1,0	2,7 ± 0,2
	60	33,8 ± 0,7	4,9 ± 0,7	2,7 ± 0,1
	120	34,4 ± 0,4	4,2 ± 0,8	2,7 ± 0,1
	180	33,3 ± 0,3	5,2 ± 0,2	2,6 ± 0,1
P_E_{90}_20	0	22,0 ± 0,6	31,2 ± 5,4	2,0 ± 0,1
	30	24,0 ± 0,5	26,9 ± 12,0	2,1 ± 0,1
	60	25,5 ± 0,8	24,0 ± 5,6	2,1 ± 0,1
	120	24,7 ± 0,8	21,1 ± 12,2	2,1 ± 0,1
	180	23,3 ± 4,5	26,3 ± 15,0	2,1 ± 0,1
P_E_{90}_30	0	26,3 ± 2,6	321,6 ± 45,4	1,6 ± 0,1
	30	24,4 ± 1,6	248,4 ± 48,2	1,6 ± 0,1
	60	24,2 ± 2,7	295,3 ± 83,8	1,5 ± 0,1
	120	25,2 ± 1,4	307,1 ± 30,7	1,4 ± 0,1
	180	26,5 ± 0,9	318,7 ± 33,4	1,6 ± 0,1

Nesse caso também as propriedades mecânicas em tração das blendas PHBV/EVA90 não forma afetadas pela biodegradação. Analisando os valores médios de deformação na ruptura, principalmente para as blendas com altos teores de EVA90 (P_E_{90}_20 e P_E_{90}_30), observa-se uma leve tendência de diminuição com o tempo de biodegradação. Entretanto, a variação encontrada está dentro do erro experimental, indicando que essa propriedade também não foi afetada pela biodegradação.

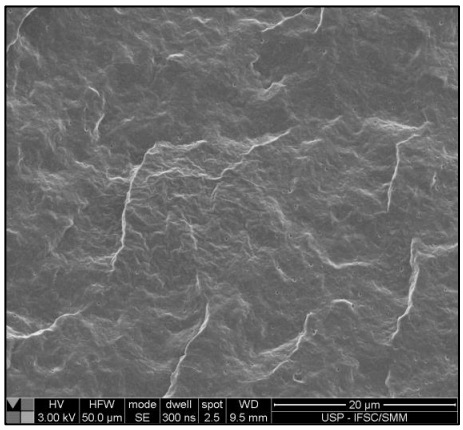
A resistência à tração apresentou leve aumento com o aumento do tempo de biodegradação. Possivelmente por ela ocorrer inicialmente nas regiões amorfas e

subsequentemente nas regiões cristalinas. Pode ser que os tempos utilizados no ensaio não sejam suficientes para que as regiões cristalinas sofram ataque a ponto de diminuir a resistência à tração.

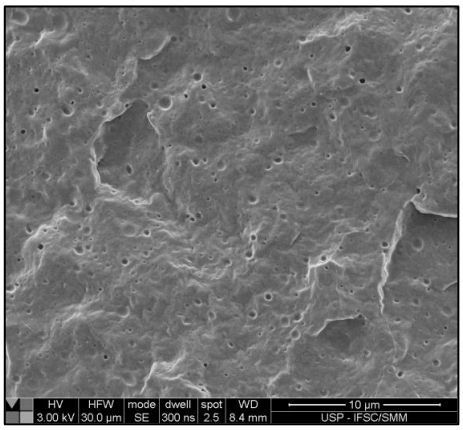
O módulo elástico é a propriedade, dentre as avaliadas, que menos sofreu alteração ao longo dos tempos de biodegradação. Como a fase cristalina tem grande influência na resistência a tração, que por sua vez compõe a propriedade de módulo, a primeira aumentando reflete na segunda.

4.2.5 Morfologias

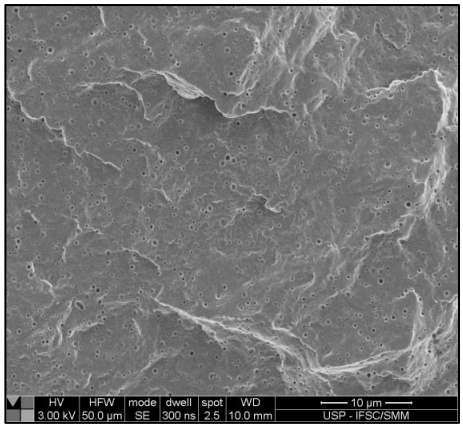
As superfícies de fratura do PHBV e das blendas PHBV/EVA65 foram analisadas por MEV e estão mostradas na figura 4.19.



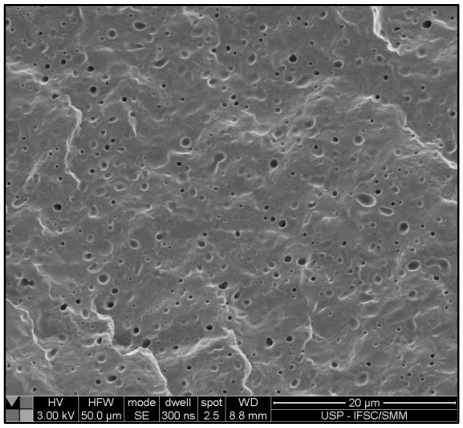
(a)



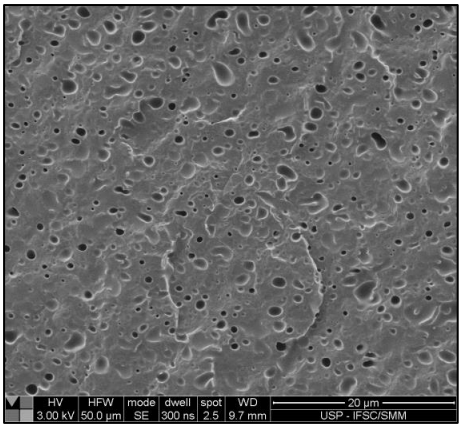
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 4.19 – Micrografias das superfícies de fratura do (a) PHBV puro; (b) P_E_{65}_5; (c) P_E_{65}_10; (d) P_E_{65}_20 e (e) P_E_{65}_30.

A superfície de fratura do PHBV puro (fig. 4.19 (a)) se mostrou completamente homogênea, conforme esperado. As micrografias das blendas PHBV/EVA65 (figura 4.19 (b) a (e)) apresenta uma fase dispersa constituída por EVA65, na forma de esferas, com diâmetro médio de partículas variando entre 0,19 µm a 0,71 µm. A tabela 4.10 mostra os diâmetros médios das partículas determinadas em cada blenda.

Tabela 4.10 – Diâmetro médio das partículas da fase dispersa.

Blenda	Diâmetro Médio (µm)	Desvio Padrão (µm)
P_E_{65}_5	0,19	0,16
P_E_{65}_10	0,30	0,18
P_E_{65}_20	0,46	0,28
P_E_{65}_30	0,71	0,34

O aumento do diâmetro da fase dispersa era esperado para blendas imiscíveis não compatibilizadas, como é o caso das blendas PHBV/EVA65. Com o aumento da concentração do componente da fase dispersa, a probabilidade de coalescência entre as gotas aumenta, aumentando assim seu diâmetro médio. Também é possível observar uma boa distribuição da fase dispersa na matriz de PHBV. Observando os histogramas na figura 4.20 é possível verificar que o aumento da concentração de EVA, aumenta o tamanho médio da partícula (coalescência) e também aumenta a distribuição de tamanho (histograma mais largo).

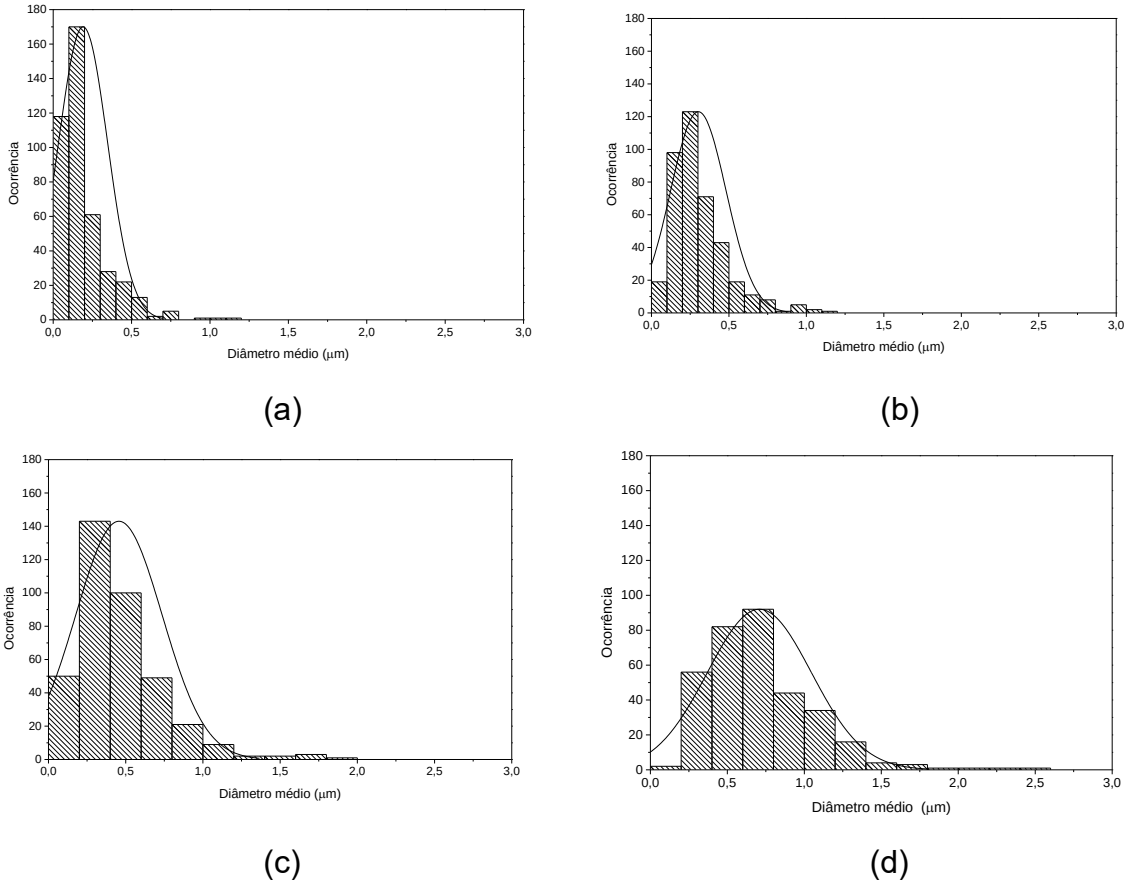


Figura 4.20 – Distribuição do tamanho de partículas da fase dispersa para as formulações (a) P_E65_5; (b) P_E65_10; (c) P_E65_20 e (d) P_E65_30.

A figura 4.21 apresenta as micrografias das superfícies de fratura das blendas PHBV/EVA90.

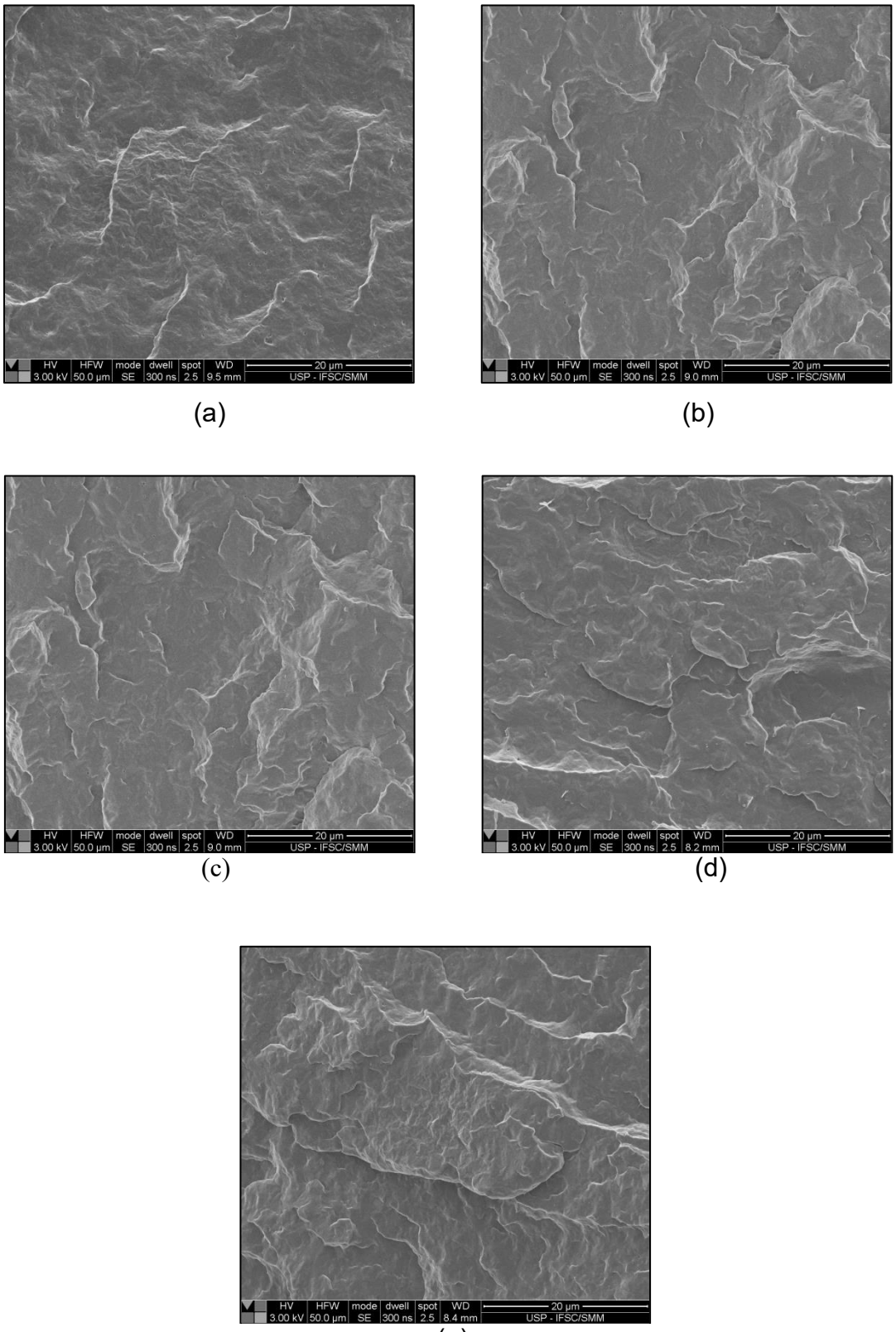


Figura 4.21 – Micrografias das superfícies de fratura do (a) PHBV puro; (b) P_E_{90}_5; (c) P_E_{90}_10; (d) P_E_{90}_20 e (e) P_E_{90}_30.

As micrografias das superfícies de fratura das blendas PHBV/EVA90 são homogêneas, sem qualquer indício de separação de fase, sendo parecidas com a observada para o PHBV.

Após o ensaio de biodegradação, as superfícies dos corpos de prova também foram analisadas por MEV. Foram escolhidas as blendas que apresentaram as maiores e menores perdas de massa, após ensaio de biodegradação por 180 dias. As formulações P_E_{65}_20 e P_E_{65}_30 foram as que apresentaram as maiores perdas de massa e formulação P_E_{65}_5 foi a que apresentou a menor perda de massa. As micrografias dessas blendas após 180 dias de biodegradação estão apresentadas na figura 4.22.

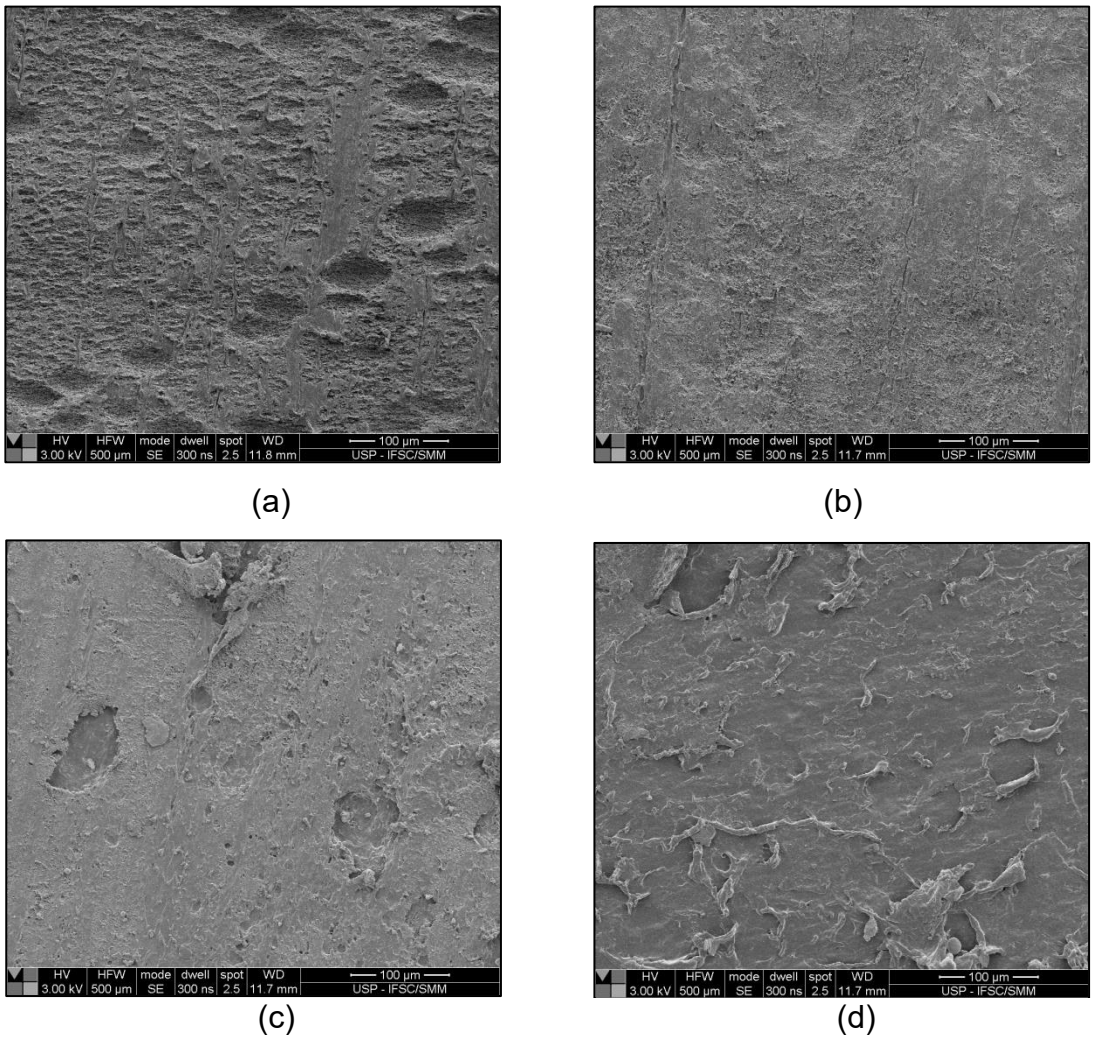
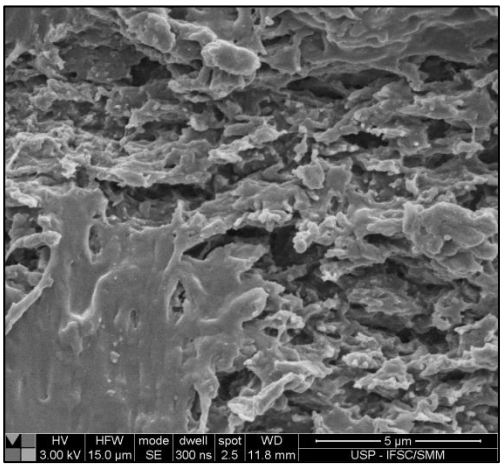


Figura 4.22 – Micrografias das superfícies do PHBV e das blendas após 180 dias de biodegradação (a) PHBV puro; (b) P_E_{65}_5; (c) P_E_{65}_20 e (d) P_E_{65}_30.

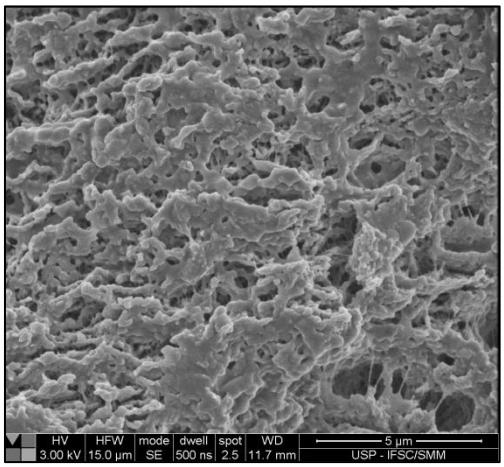
De acordo com a figura 4.22 (a), a superfície dos corpos de prova moldados por injeção está com aspecto mais rugoso, indicando que os fragmentos soltos têm formatos mais próximos de partículas após 180 dias de biodegradação, característica de materiais mais frágeis como o PHBV. Na mesma figura, item (b), nota-se a superfície com aparência não tão rugosa como a descrita anteriormente, indicando níveis de degradação mais brandos para a blenda P_E_{65}_5, ou seja, contendo 5% de EVA65. Ainda na figura 4.22 as micrografias (c) e (d) exibem a superfície dos corpos de provas das blendas P_E65_20 e P_E65_30, respectivamente. Estas apresentaram melhor biodegradação no tempo de 180 dias. No entanto, é possível notar que as superfícies exibem aparência mais lisa que as anteriores, e ao sofrerem biodegradação perdem fragmentos, aparentemente, no formato flocos ou pequenas placas, indicando a presença de uma fase com característica mais dúctil.

A taxa de biodegradação do PHBV diminuiu com a adição de EVA em caso de blendas imiscíveis. O mesmo ocorreu no estudo efetuado por Kim et al [67]. Entretanto os resultados também indicam que a perda de massa e consequentemente a taxa de biodegradação aumenta com o teor de EVA65, principalmente considerando tempos de biodegradação altos.

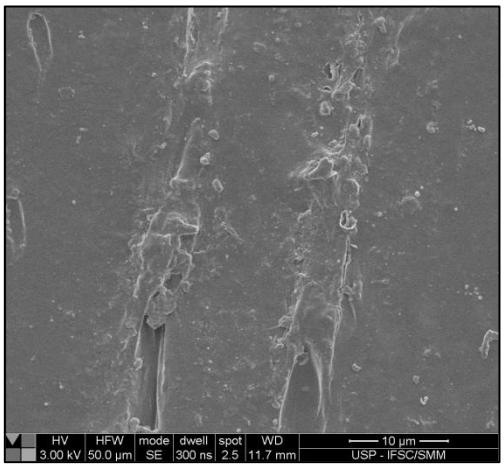
A figura 4.23 mostra as micrografias das superfícies do PHBV puro e das blendas PHBV/EVA90 após 180 dias de biodegradação. As blendas que apresentaram a maior e menor perda de massa foram P_E_{90}_5 e P_E_{90}_30, respectivamente.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.23 – Micrografias das superfícies do PHBV e das blendas após 180 dias de biodegradação (a) PHBV puro; (b) P_E_{90}_5 e (c) P_E_{90}_30.

A superfície da blenda P_E_{90}_5 (fig. 4.23 (b)) está muito porosa após 180 dias de biodegradação. Na superfície da blenda P_E_{90}_30 observa-se que ela está bem preservada, contendo apenas alguns canais. Estas características sugerem que o processo biodegradativo encontra-se ainda em seus estágios iniciais. Interessante notar que, diferentemente do observado nas blendas PHBV/EVA65, aqui o aumento do teor de EVA90 reduziu perda de massa e consequentemente a taxa de biodegradação em altos tempos de ensaio.

5 Conclusões

De acordo com os resultados obtidos conclui-se que o teor de VA no EVA teve forte influência sobre a morfologia, biodegradabilidade e comportamento térmico e mecânico das blendas PHBV/EVA.

O estudo prévio sobre a miscibilidade mostrou que blendas de PHBV com o EVA65 apresentaram duas transições vítreas, cujas temperaturas estão próximas das determinadas para os polímeros puros. A morfologia exibiu nítida separação de fases, características de sistemas imiscíveis.

Por outro lado, blendas PHBV/EVA90 apresentaram uma única Tg, sendo sua variação com a fração em massa de cada componente, prevista pela equação de Fox. Nas micrografias das superfícies de fratura dessas blendas era nítida a presença de uma única fase, típica de sistemas completamente miscíveis.

Além da miscibilidade, a reometria de torque mostrou outra diferença significativa entre os polímeros escolhidos para realizar esse estudo. A curva de torque em função da temperatura do EVA65 exibiu um nítido aumento após 4 minutos de mistura, provavelmente devido a degradação termomecância do copolímero, com a formação de ramificações e/ou reticulação cadeias. No PHBV predominou o processo de cisão de cadeias.

Na curva reológica do EVA90, o torque permaneceu praticamente constante em função do tempo de mistura. Esse comportamento indicou que o EVA apresenta boa estabilidade termo-mecânica.

Na segunda etapa desse trabalho, onde buscou-se avaliar a influência do teor de VA, blendas PHBV/EVA foram preparadas por extrusão em dupla rosca corrotacional. A etapa de preparação dessas blendas se mostrou mais simples considerando as temperaturas de processamento relativamente baixas, da ordem de 170 °C, limitada pelo PHBV. As blendas apresentaram boa estabilidade térmica em extrusão, permitindo que o processo ficasse contínuo. Por outro lado, o processo de moldagem por injeção apresentou muitas dificuldades, principalmente para as blendas com maior teor dos EVA, pois como observado em análise térmica, a cinética de cristalização ficou mais lenta, dessa forma o tempo de resfriamento nos ciclos de moldagem por injeção aumentaram significativamente.

Além da miscibilidade das blendas, os resultados de DSC mostraram que a presença do EVA independentemente do teor de VA aumentou a temperatura de cristalização a frio (Tcc) e a entalpia de fusão (ΔHm) do PHBV. Entretanto, o teor de VA teve forte influência sobre a entalpia de cristalização a frio (ΔHcc) do PHBV. Na blenda PHBV/EVA65 os valores do ΔHcc diminuiram substancialmente, enquanto que nas blendas PHBV/EVA90 esses valores aumentaram. Esses resultados mostraram que o teor de VA e consequentemente a miscibilidade, teve profunda influência sobre a cinética de cristalização do PHBV.

Essa influência foi observada na prática, durante a etapa de injeção dos corpos de prova, conforme comentado anteriormente.

As curvas de tan δ em função da temperatura das blendas PHBV/EVA65 apresentaram dois picos, característicos das transições vítreas de cada copolímero puro. Por outro lado, as curvas de tan δ das blendas PHBV/EVA90 apresentaram um único pico, indicando que essas blendas são miscíveis. Esses resultados corroboraram os resultados de DSC.

A resistência a tração e o módulo de elasticidade das blendas PHBV/EVA diminuiram com o aumento do teor de EVA, independentemente do teor de EVA. Entretanto, a deformação na ruptura foi influenciada pelo teor de VA.

A deformação na ruptura das blendas PHBV/EVA65 teve ligeiro aumento com o aumento do teor de EVA. Conforme resultados anteriores, essa blenda pode ser considerada como completamente imiscível, e a adesão interfacial entre o PHBV e o EVA65 deve ser relativamente baixa. Esses fatores resultaram em pequeno aumento na deformação na ruptura.

A deformação na ruptura de blendas PHBV/EVA90 foi fortemente influenciada pelo teor de EVA. Blendas PHBV/EVA90 contendo 20% em massa de EVA atingiram uma deformação na ruptura de 31%, valor muito superior ao obtido no PHBV puro, por volta de 1,7%.

A blenda PHBV/EVA65 contendo 30% em massa de EVA apresentou elevada tenacidade. O valor de resistência ao impacto Izod dessa blenda alcançou aproximadamente 175 J/m, valor muito superior ao determinado no PHBV puro e demais blendas, em média por volta de 15 J/m. Esse resultado sugere que, embora a blenda PHBV/EVA65 contendo 30% (m/m) de EVA seja imiscível e com baixa adesão

interfacial, a presença e distribuição dos domínios ricos deve ter afetado positivamente os mecanismos de tenacidade. A biodegradação é a principal propriedade do PHBV. De modo que um dos objetivos foi não perder essa propriedade com a adição do EVA, mas conseguir melhorias mecânicas no biodegradável. E como observado ao longo do ensaio biodegradação, essa propriedade é afetada, causando desaceleração, quanto maior for a quantidade de EVA. Mas ainda assim os comportamentos são bem distintos entre as blendas miscíveis e imiscíveis do ponto de vista de biodegradação.

Após 180 dias de ensaio, blendas PHBV/EVA65 com altos teores de EVA apresentaram as maiores taxas de biodegradação. Nas blendas PHBV/EVA90 as maiores taxas de biodegradação foram obtidas em misturas contendo baixos teores de EVA90. Esse resultado mostrou que a miscibilidade retardou significativamente a taxa de biodegradação das blendas.

6 Sugestões para trabalhos futuros

1. Utilizar compatibilizantes com o intuito de melhorar a interface das blendas PHBV/EVA65, pois são imiscíveis.
2. Utilizar extrusora com dosador gravimétrico para garantir uma melhor alimentação homogênia.
3. Realizar ensaio de biodegradacão em tempos mais longos.
4. Obter corpos de prova de 1 e 2 mm para seguir padrãoes internacionais de biodegradação como o OWS (Organic Waste Systems).

7 REFERÊNCIAS

1- Estudo de mercado Bioplásticos. Disponível em <http://sistemas.mre.gov.br/kitweb/datafiles/Toquio/pt-br/file/Bioplasticos07.pdf>. Acesso em 28 fev. 2015.

2- OKADA, M. Chemical Syntheses of Biodegradable Polymers. *Progress in Polymer Science*, Oxford, v. 27, n. 1, p. 88-133, fev. 2002.Disponívelem: http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00039-9. Acesso em: 18 Fev. 2015.

3- FILHO, R. P. et al. Avaliação da biodegradação de PHB, PHB-V e PCL em solo compostado. 6º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, Gramado – RGS, 2001, CD - Room.

4- ZANIN, M.; MANCINI, S. D. Resíduos e Reciclagem: Contextualização. In: ____. *Resíduos Plásticos e Reciclagem: Aspectos Gerais e Tecnologia*. São Carlos: EdUFSCar, 2004. p. 15-47.

5- Plástico biodegradável. Anuário Brasileiro do Plástico, ISSN 0102-1931, 23ª edição, p. 8-22, 2008.

6- Plástico biodegradável de mandioca para embalar alimentos. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. XVII, n. 2, p. E8, 2007.

7- KARLSSON, S.; ALBERTSON, A.-C. Biodegradable polymers and environmental interaction. *Polymer Engineering and Science*, Stanford, v. 38, n. 8, p. 1251-1254, 1998.

8- SOTERO, A. P. Plásticos biodegradáveis trazem melhoria ambiental. Disponível em: <http:jorplast.com.br>. Acesso em: 15 fev. 2015.

9- MEI, L.H.I. Polímeros biodegradáveis. In: ORÉFICE, R.L.; PEREIRA, M.M.; MANSUR, H.S. Biomateriais: fundamentos e aplicações. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006. P.177-184.

10- ROSA, D. S.; PANTANO FILHO, R. Biodegradação: um ensaio com polímeros. 1.ed. Itatiba: Moara Editora, 2003.78p.

11- BAUMANN, M. G ET AL. Plastics solid waste management: the role of source reduction, re-use, biodegradability and incineration future. In: Antec 98, 2., 1998, Atlanta. Proceeding…Atlanta: SPE, 1998.p.

12- CHANDRA, R.; RUTSGI, R. Biodegradable polymers. Polymers science, v.23, p. 1273-1335, 1998.

12- MORAIS, J. A. Um future nada promissor para a indústria de reciclagem de plásticos. Reciclagem Moderna, São Paulo, n.8, p.24-27, nov.-dez. 2007.

13- LEMOINE, M. A. Inst. Past. In: SCOTT, G.; GILLEAR, D. Degradable polymers. London: Chapman & Hall, p.271, 1995.

14- ABBATE, M. et al. Tensile properties and impact behaviour of poly(D-(-)3-hydroxybutyrate)/rubber blends. *Journal of Materials Science*, v. 26, p. 1119-1125, 1991.

15-GRECO, P.; MARTUSCELLI, E. Crystallization and thermal behaviour of poly(D(-)-3-hydroxybutyrate)-based blends. *Polymer*, Inglaterra, v. 30, p. 1475-1483, 1989.

16- KUMAGAI, Y.; DOI Y. Enzymatic Degradation and morphologies of binary blends of microbial poly(3-hydroxybutyrate) with poly(epsilon-caprolactone), poly(1,4-butylene adipate) and poly(vinyl acetate). *Polymer Degradation and Stability*, Essex, v. 36, n. 3, p. 241-248, 1992.

17- PAGLIA, E. D. et al. Crystallization and thermal behaviour of poly(D(-) 3-hydroxybutyrate)/poly(epichlorohydrin) blends. *Polymer*, Inglaterra, v. 34, p. 996-1001, 1993.

18- MARAND, H.; COLLINS, M. Crystallization and morphology of poly(vinylydene fluoride) poly(3-hydroxybutyrate) blends. Abstracts of papers of the American Chemical Society 199: 285-Poly Part 2-abr. 22, 1990.

19- YOON, J. S. et al. Miscibility of Poly-D(-)(3-hydroxybutyrate) in Poly(ethylene oxide) and poly(methyl methacrylate). *European Polymer Journal*, v. 29, n. 10, p. 1359-1364, 1993.

20- AVELLA, M.; MARTUSCELLI, E. Poly-D-(-)(3-hydroxybutyrate)/poly(ethylene oxide) blends:phase diagram, thermal and crystallization behaviour. *Polymer*, Inglaterra, v. 29, p. 1731-1737, 1998.

21- AZUMA, Y, et al. Thermal-behavior and miscibility of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(vinyl alcohol) blends. *Polymer*, Inglaterra, v. 33, n. 22, p. 4763-4767, 1992.

22- SCANDOLA, M.; CECCORULLI, G.; PIZZOLI, M. Miscibility of bacterial poly(3-hydroxybutyrate) with cellulose esters. *Macromolecules*, Washington, v. 25, p. 6441-6446, 1992.

23- EL-TAWEEL, A. H. et al. Glass transition and the rigid amorphous phase in semicrystalline blends of bacterial polyhydroxybutyrate PHB with low molecular mass atactic R,S-PHB-diol. *Polymer*, Inglaterra, v. 45, p. 983-992, 2004.

24- MIGUEL O.; EGIBURU, J. L.; IRUIN, J. J. Blends of bacterial poly(3-hydroxybutyrate) with synthetic poly(3-hydroxybutyrate) and poly(epichlorohydrin): transport properties of carbon dioxide and water vapour. *Polymer*, Inglaterra, v. 42, p. 953-962, 2001.

25- ABNT NBR 15448-1: Embalagens plásticas degradáveis e/ou renováveis – Parte 1: Terminologia, Rio de Janeiro: 2008.

26- ABNT NBR 15448-2: Embalagens plásticas degradáveis e/ou renováveis – Parte 2: Biodegradação e compostagem – Requisitos e métodos de ensaio, Rio de Janeiro: 2008.

27- COX, M. K. The effect of material parameter on the properties and biodegradation of “BIOPOL”. In: INTERNATIONAL SCIENTIFIC WORKSHOP ON BIODEGRADABLE POLYMERS AND PLASTICS, 2, 1991, Montpellier. Proceedings…Montpellier: Royal Society of Chemistry, p. 95-100, 1992.

28- FRANCHETTI, Sandra Mara Martins; MARCONATO, José Carlos; Polímeros Biodegradáveis – Uma solução parcial para diminuir a quantidade de resíduos plásticos. Quim. Nova**,** São Paulo, v. 29, n. 4, p.811-816, 2006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422006000400031>. Acesso em: 18 Fev. 2015.

29- ROSA, D. S.; PANTANO FILHO, R.; AGNELLI, J. A. M. Avaliação da biodegradação de Poli(hidroxibutirato), Poli(hidroxibutirato-co-valerato) e Poli(caprolactona) em solo compostado. Polímeros: Ciência e Tecnologia, São Carlos, v. 12, n.4, p.311, 2002.

30- SCOOT, G.; GILLEAD, D.; Degradable polymers. London: Chapman & Hall, 1995.

31- ZENECA. Biopol® properties and processing: Zeneca bio products datasheet. [s.l]: ZENECA, 1993.

32- AGNELLI, J. A. M. Técnicas de Caracterização Utilizadas em materiais poliméricos. São Carlos: UFSCar, 2001. Apostila do curso.

33- YOON, S. C.; SONG, J. J.; HIM, T. U. Isolation and characterization of Pseudomas putida BM01 accumulating high amount of PHAMCL. In: INTERNATIONAL SCIENTIFIC WORSHOP ON BIODEGRADABLE PLASTICS AND POLYMERS, 3, 1993, Osaka. Proceedings…Toquio: Elsevier, p. 394-399, 1994.

34- PACHEKOSKI, W. M. Desenvolvimento de blendas biodegradáveis constituídas de Poli(hidroxibutirato) – PHB e Poli(ácido Lático) – PLA para fabricação de filmes. 2005. 158p. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

35- CASARIN, S. A. Desenvolvimento e caracterização de blendas e compostos empregando polímeros biodegradáveis. 2004. 112p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

36- SHARMA, R.; RAY, A. R.; J.M. Polyhydroxybutyrate its copolymers and blends. Rev. Macromol. Chem. Phys., p.327-359, 1995.

37- Características físico-mecânicas do PHBV, disponível em:www.biocycle.com.br. Acesso em: 15 Jan. 2015.

38- QUENTAL, A. C. Blendas de PHB e PETG: formação de um copoliéster aromático/alifático via processamento reativo. 2004. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2004.

39- AFONSO, E. D. Desenvolvimento de produtos de plásticos biodegradáveis. Porto Alegre: Senai-RS, 2006.

40- LISBÃO, S. A. Estrutura e propriedades dos polímeros. São Carlos, SP: EdUFSCar, 2004.

41- EL-HADI, A.; STRAUBE, R.; MULLER, G.; HENNING, S. Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical propertiers and biodegradation of poly(3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends. Polymer Testing, n. 21, p. 605-674, 2002.

42- HOWEL, E. R.; Chem. Ind., p.508, 1982.

43- AGNELLI, J. A. M. Técnicas de Caracterização Utilizadas em materiais poliméricos. São Carlos: UFSCar, 2001. Apostila do curso.

44- ROSA, D. S.; PANTANO FILHO, R. Biodegradação: um ensaio com polímeros. Itatiba, SP: Moara, 2003.

45- BUCCI, D. Z. Avaliação de embalagens de PHB (poli (ácido 3-hidrobutírico)) para alimentos. 2003. 146p. Dissertação (Mestrado em tecnologia) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

46- FREIER, T. et al. In vitro and in vivo degradation studies for development of a biodegradable patch based on poly(3-hydroxybutyrate). *Biomaterials*, v. 23, p. 2649-2657, 2002.

47- SHARMA, R.; RAY, A. R. Polyhydroxybutyrate, its copolymers and blends. Polymer Reviews, v. 35, p.327-359, 1995.

48- CAMARGO, F. A. Obtenção, caracterização e estudo de biodegradação de blendas de Poli(3-hidroxibutirato-co-valerato)/PHBV com lignina de bagaço de cana de açúcar. 2003. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

49- HAJE JUNIOR, E. Blendas poliméricas. São Carlos; PPG-CEM/UFSCar, 2002. [s.p]. (Notas de aula).

50- RABELLO, M. Aditivação de polímeros. 1. Ed. São Paulo: Artiliber, 2000. 242p.

51- ULTRACKI, L. A. Polymer alloys and blends. Nova York: Hanser Publishers, 1989, 356 p.

52- PAUL, D. R. et al. Polymer blends: encyclopedia of polymer science and engineering. 2.ed. Texas University: John Wiley & Sons, 1988, v. 12, p. 399-461.

53- FALCONE, D. M. B. Influência da incorporação de poli(ácido lático) – PLA, de pó de madeira e outros aditivos no comportamento físico-mecânico de Poli(hidroxibutirato) – PHB. 2004. 172p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 2004.

54- FALCONE, D. M. B. Modificação do poli(hidroxibutirato)-PHB com nucleantes e com o copolímero (etileno-co-acetato de vinila)-EVA. 2008. 178p. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

55- PELLICANO, M. Desenvolvimento e Caracterização de Blendas Poliméricas PHBV/Ecoflex e suas modificações com amido. 2008. 129p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

56- MESZLÉNYI, G.; KÖRTVÉLYESSY, G. Direct determination of vinyl acetate content of ethylene-vinyl acetate copolymers in thick films by infrared spectroscopy. *Polymer Testing*, Essex, v. 18, p. 551-557, 1999.

57- ASTM. D638-03: Standard test method for tensile properties of plastics. Filadélfia: [s.n], 2001, vol. 08.01.

58 – ASTM. D790-00: Standard test method for Flexural Properties of plastics. Filadélfia: [s.n], 2001, vol. 08.01.

59- MACHADO L. D.B. MATOS, J. do R. Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. In: CANEVAROLO JR., S. V. Técnicas de caracterização de polímeros. São Carlos: Artiliber, 2007.

60- CASSU; Silvana Navarro; FELISBERTI, Maria Isabel; COMPORTAMENTO DINÂMICO-MECÂNICO E RELAXAÇÕES EM POLÍMEROS E BLENDAS POLIMÉRICAS. *Quim. Nova,* Vol. 28, No. 2, 255-263, 2005. Disponível em <http://www.scielo.br/pdf/qn/v28n2/23648.pdf> Acesso em 10 de Mar. 2015

61- ASTM. D256-05: Standard test methods for determining the izod pendulum impact for plastics. Filadélfia: [s.n], 2001, v. 08.01.

62- ASTM. D6003-96: Standard method for determining weight loss from plastics materials exposed to simulated municipal solid-wast (MSM) aerobic compost environment. Filadélfia: [s.n], 1996.

63- ASTM. G160-98: Standart practice for evaluating microbial susceptibility of nonmetallic materials by laboratory soil burial. Filadélfia; [s.n], 1998.

64- BARHAM, P. J., KELLER A., The relationship between microstructure and mode of fracture in polyhydroxybutyrate. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. Edit. 24, p. 69-77, 1985.

65- KUMAGAI, Y.; DOI Y. Enzymatic Degradation and morphologies of binary blends of microbial poly(3-hydroxybutyrate) with poly(epsilon-caprolactone), poly(1,4-butylene adipate) and poly(vinyl acetate). *Polymer Degradation and Stability*, Essex, v. 36, n. 3, p. 241-248, 1992.

66- FUJITA, M.; IWATA, T.; DOI, Y. A. In situ observation of heterogeneous melting of poly[(R)-3-hydroxybutyrate] single crystals by temperature-controlled atomic force microscopy. Polymer Degradation and Stability, v. 81, p. 131-139, 2003.

67- KIM, M-N et al. Biodegradability of poly(3-hydroxybutyrate) blended with poly(ethylene-co-vinyl acetate) or poly(ethylene oxide). *European Polymer Journal*, Nova York, v. 35, p. 1153-1158, 1999.

68- GASSNER, F.; OWEN, A. J. On the physical properties of BIOPOL/ethylene-vinyl acetate blends. *Polymer*, Inglaterra v. 33, n. 12, p. 2508-2512, 1992.

69- Ma,P et al; Structure–property relationships of reactively compatibilizedPHB/EVA/starch blends. Carbohydrate Polymers 108 (2014) 299–306. Disponível em <http://www-sciencedirect-com.ez67.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0144861714001866> Acesso em 08 de Mar. 2015.

70- ASTM. D618-00: Standard Practice for Conditioning Plastics for Testing. Filadélfia: [s.n], 2001, vol. 08.01.

71- KAI W. H.; HE, Y.; INOUE, Y. Fast crystallization of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) with talc and boron nitride as nucleanting agents. Polymer International, v. 54, n. 5, p. 780-789, 2005.

72- Fox, Tomas. G; Flory, Paul J; Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight. Phys. Soc. 1956, 1, 123.Disponívelem<http://dx.doi.org/10.1063/1.1699711>.Acesso em 17 de Mar. 2015.

73- Quental ,Antonio Carlos; Carvalho, Fabiana Pires de; Tada, Eduardo dos Santos; Felisberti, Maria Isabel; BLENDAS DE PHB E SEUS COPOLÍMEROS: MISCIBILIDADE E COMPATIBILIDADE. Quim. Nova, Vol. 33, No. 2, 438-446, 2010. Disponível em <http://www.scielo.br/pdf/qn/v33n2/35.pdf> Acesso em 27 de Fev. 2015.

74- YOON, J-S; OH, S-H; KIM, M-N. Compatibility of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends. Polymer, Inglaterra, vol. 39, n. 12, p. 2479-2487, 1998.

75- PACHEKOSKI, W. M. Desenvolvimento de Blendas Poliméricas do Polímero Biodegradável Poli-Hidroxibutirato (PHB) com Polipropileno (PP). 2001. 134p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2001.

76- ROSA, D. S. et al. The use of roughness for evaluating the biodegradation of poly-□-(hydroxybutyrate) and poly-□-(hydroxybutyrate-co-□-valerate). PolymerTesting, Essex, v. 23, p. 3-8, 2004.

77- Zattera, Ademir J. et al; Caracterização de Resíduos de Copolímeros de Etileno-Acetato de Vinila – EVA. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 15, n° 1, p. 73-78, 2005. Disponível em <http://www.scielo.br/pdf/po/v15n1/24199.pdf> Acesso em 13 de Mar. 2015.

78- Su, Zhiqiang et al; Characterization of the sequence distribution and crystalline structure of poly(ethylene-co-vinyl acetate) copolymers with high-resolution NMR

spectroscopy. Polymer 45 (2004) 3693–3700. Disponível em <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386104003192> Acesso em 15 de Mar. 2015.

79- STAEL, Giovanni Chaves; TAVARES, Maria Inês Bruno; MATERIAL CHARACTERISATION,NMR Carbon-13 High Resolution Study of Poly(ethylene-co-vinyl acetate). PolymerTesting 16 (1997) 193-198. Disponível em <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941896000475> Acesso em 16 de Mar. 2015.

80- DATASHEET LEVAMELT; Disponível em <http://levamelt.com/en/products-applications/applications/levamelt-blends/> Acesso em 10 de jan. 2015.

81- YOON, J-S. et al. Thermal and mechanical properties of poly(L-lactic acid)-poly(ethylene-*co*-vinyl acetate) blends. *Polymer*, Inglaterra, v. 40, p. 2303-2312, 1999.

82- GUNARATNE, L. M. W. K.; SHANKS, R. A. Multiple melting behaviour of poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) using step-scan DSC. European Polymer Journal, v. 41, p. 2980-2988, 2005.

83- Falcone, Daniele. M. B; Agnelli, J. A. M; Faria, Leandro. I. L; Panorama Setorial e Perspectivas na Área de Polímeros Biodegradáveis, Polímeros: Ciência e Tecnologia, São Paulo vol. 17, nº 1, p. 5-9, 2007. Disponível em: < http://www.scielo.br/pdf/po/v17n1/a05v17n1>. Acesso em 20 de Fev. 2015.

84- FREIER, T. et al. In vitro and in vivo degradation studies for development of a biodegradable patch based on poly(3-hydroxybutyrate). *Biomaterials*, v. 23, p. 2649-2657, 2002.

85- HA, CS; CHO, WJ. Miscibility, properties, and biodegradability of microbial polyester containing blends. *Progress in Polymer Science*, Oxford, v. 27, p. 759-809, 2002.

86- COX, M. K. The effect of material parameters on the properties and biodegradation of “BIOPOL”. In: INTERNATIONAL SCIENTIFIC WORKSHOP ON BIODEGRADABLE POLYMERS AND PLASTICS, 2., 1991, Montpellier. *Proceedings*… Montpellier: Royal Society of Chemistry, 1992. p. 95-100.

87- YOSHIE, N. et al. Effect of low molecular weight additives on enzymatic degradation of poly(3-hydroxybutyrate). *Polymer*, Inglaterra, v. 41, p. 3227-3234, 2000.

88- Bretas, Rosário E. S.; D’Ávila , Marcos A. ;Reologia de Polímeros Fundidos 2ª Edição, EdUFSCar, São Carlos, 257p.2010.

89- Simon, George P.; Polymer Caracterização Techniques and Their Application to Blend, Oxiford University Press, New York, p. 83-277, 2003.

Apêndice A

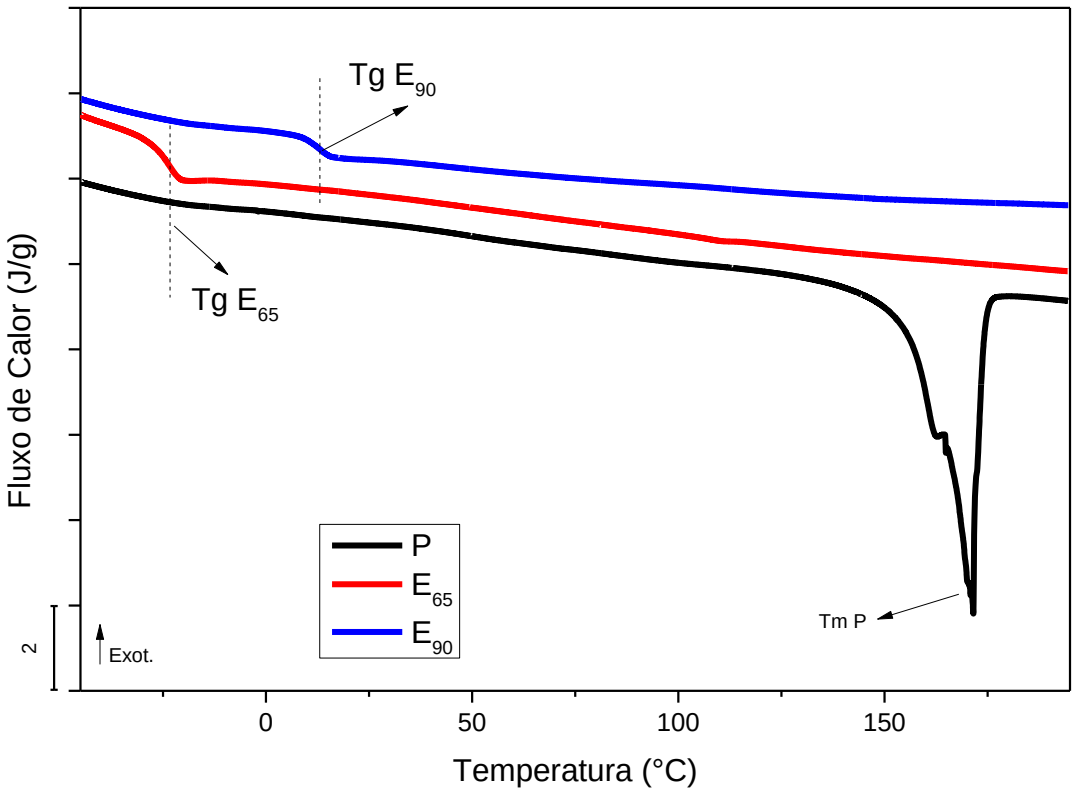


Figura A1 – Curvas de DSC para o PHBV, EVA65 e EVA90 na etapa de 1° aquecimento do ciclo térmico utilizado.

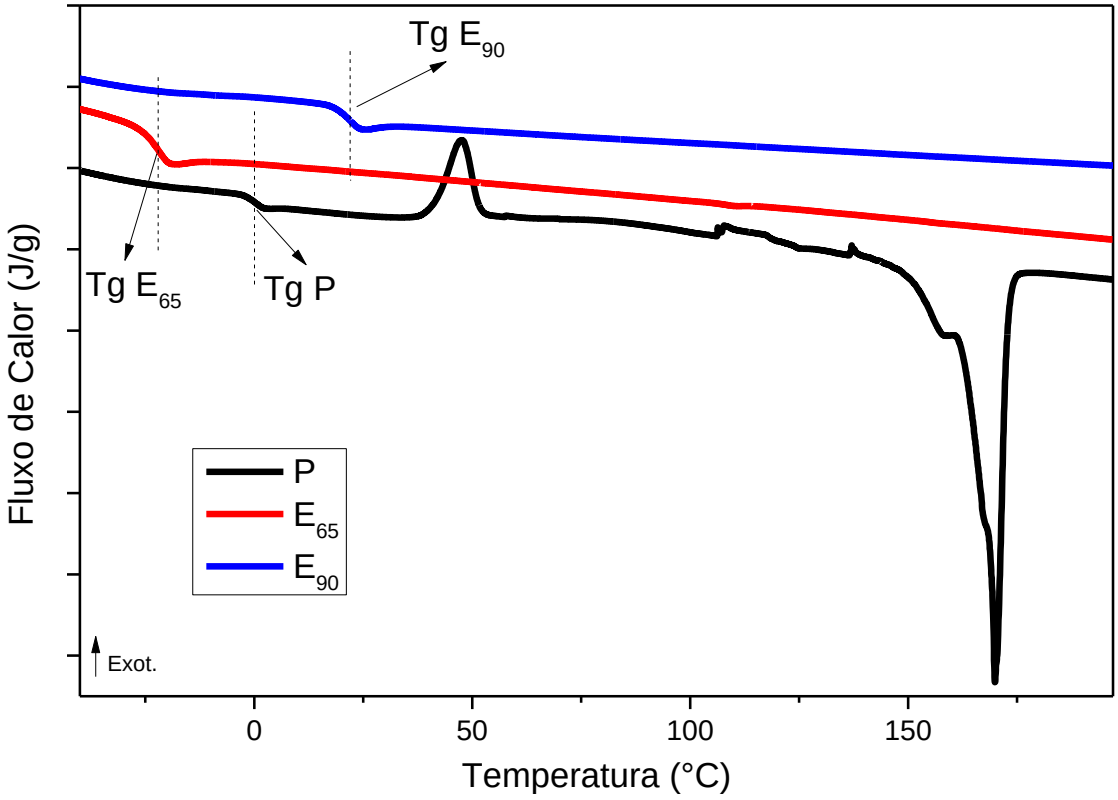


Figura A2 – Curvas de DSC para o PHBV, EVA65 e EVA90 na etapa de 2° aquecimento do ciclo térmico utilizado.

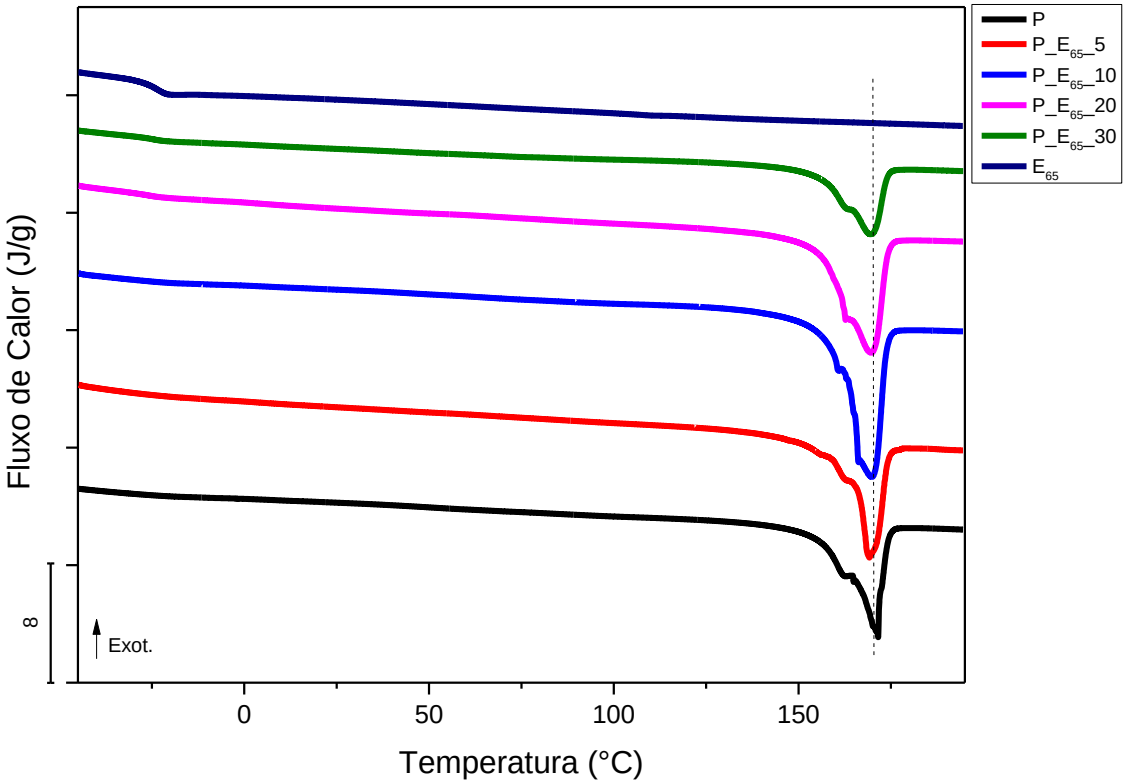


Figura A3 – Curvas de fluxo de calor em função da temperatura obtidas via DSC para os polímeros puros PHBV e EVA65, e blendas PHBV/EVA65 na etapa de primeiro aquecimento.

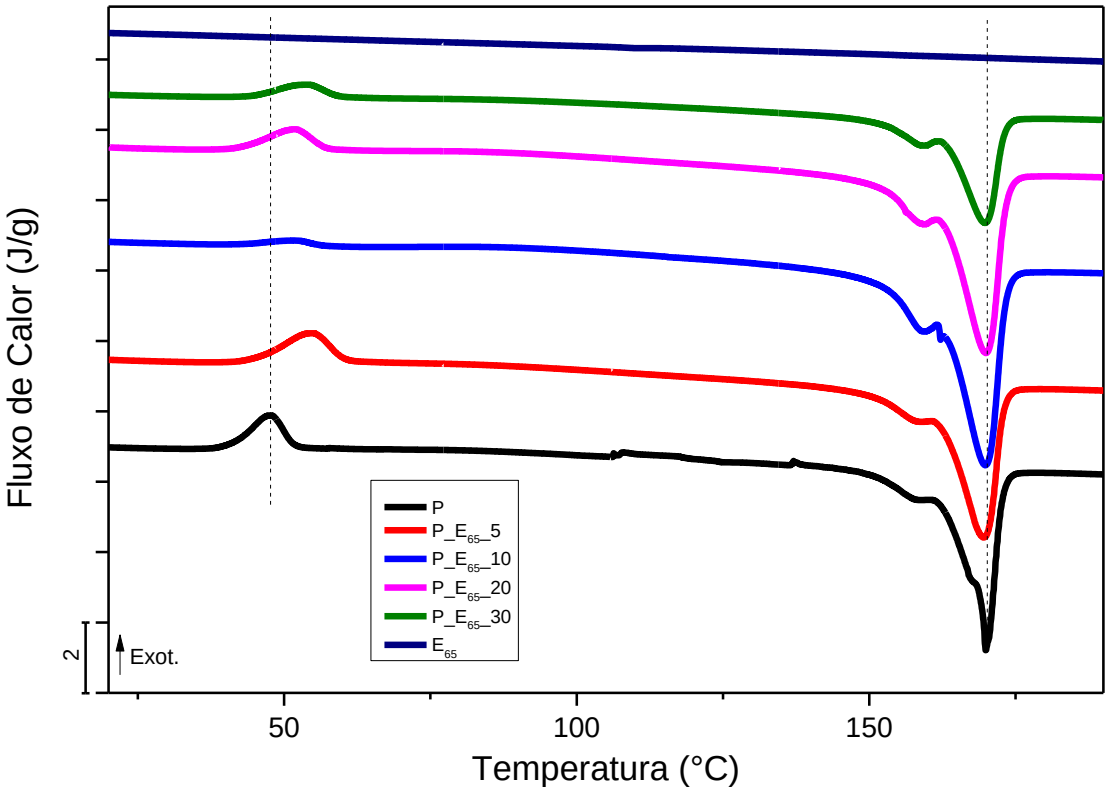


Figura A4 – Curvas de fluxo de calor em função da temperatura obtidas via DSC para os polímeros puros PHBV e EVA65, e blendas PHBV/EVA65 na etapa de segundo aquecimento.

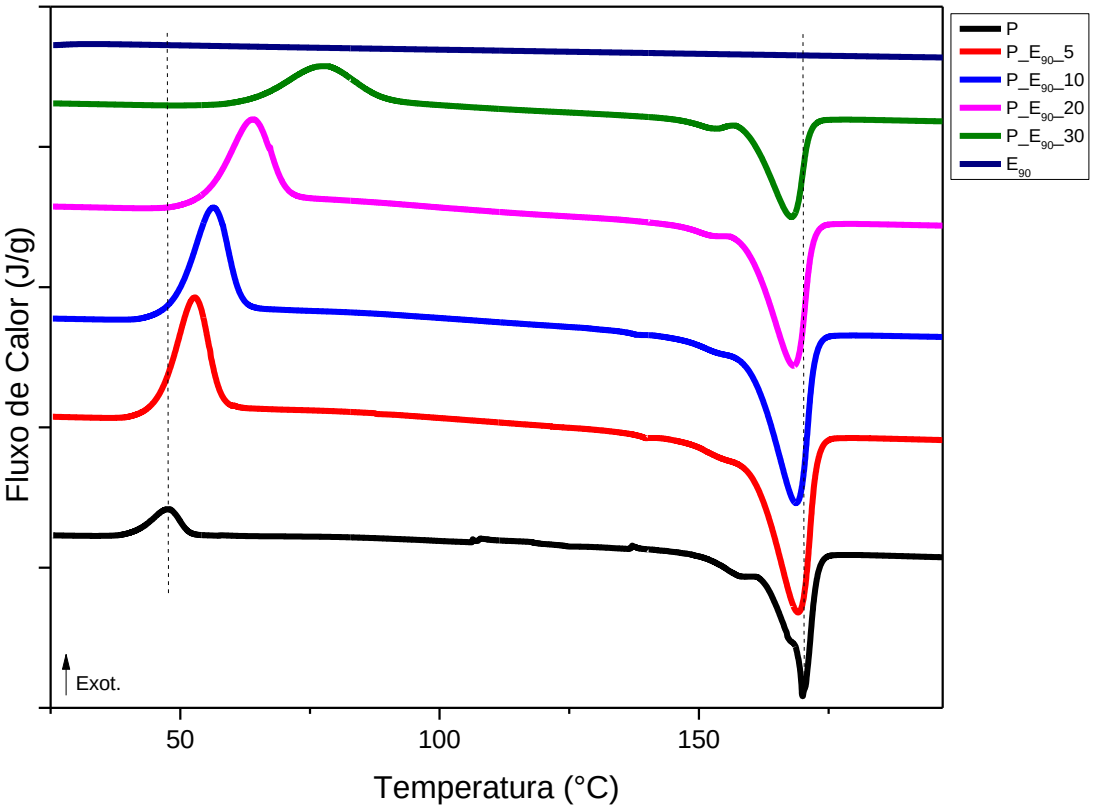


Figura A5 – Curvas de DSC para as formulações PHBV/EVA90 e os polímeros puros PHBV e EVA90 na etapa de segundo aquecimento.