UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

DELIANE DA SILVA CABRAL

**Estudo da miscibilidade de blendas de poli(hidroxibutirato)/poli(álcool vinílico)
obtidas por mistura mecânica**

São Carlos
2017

DELIANE DA SILVA CABRAL

**Estudo da miscibilidade de blendas de poli(hidroxibutirato)/poli(álcool vinílico)
obtidas por mistura mecânica**

Versão Corrigida

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. Antonio José Felix de Carvalho

São Carlos

2017

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

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

CABRAL, Deliane da Silva.

C117e Estudo da miscibilidade de blendas de poli(hidroxibutirato)/poli(álcool
vinílico) obtidas por mistura mecânica / Deliane da Silva Cabral; orientador
Antonio José Felix de Carvalho. 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. PHB. 2. PVA. 3. Miscibilidade. 4. Mistura Mecânica. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Bacharela **DELIANE DA SILVA CABRAL**.

Título da dissertação: Estudo da miscibilidade de blendas de poli(hidroxibutirato)/poli(álcool vinílico) obtidas por mistura mecânica"

Data da defesa: 21.02.2017.

Comissão Julgadora:

Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**
(Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Prof. Dr. **Jose Donato Ambrósio**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Dr. **Daniel Souza Corrêa**
(EMBRAPA)

Resultado:

Aprovado

Aprovado

APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Associado **Luís Fernando Costa Alberto**

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu orientador, Prof. Dr. Antonio José Felix de Carvalho, por ter me aceitado no programa e ter confiado a mim este projeto. Além disso, agradeço também pela orientação, paciência, incentivo e apoio durante estes dois anos.

À Universidade de São Paulo – Campus de São Carlos – e, especialmente, ao Departamento de Engenharia de Materiais e a PPG-CEM pela possibilidade de realizar este trabalho dispondo de suas instalações e equipamentos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

Ao Dr. Rafael Grande pela relevante participação no desenvolvimento do trabalho como um todo.

Ao técnico Ricardo Gomes que nunca mediu esforços em me ajudar com todo o trabalho experimental realizado no laboratório. Desde ensinar a operar os equipamentos até opinar sobre os resultados. Muito obrigada.

A todos do Laboratório de Materiais de Fontes Renováveis pela ajuda e pela convivência neste período. Em especial, agradeço à Dra. Rosa L. Simencio Otero pela ajuda com as análises de DSC e pela amizade.

A todos os amigos e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais da EESC que tornaram este período muito mais prazeroso.

Ao meu primeiro orientador, Prof. Dr. Luciano Sindra Virtuoso, que me iniciou na pesquisa científica e me incentivou a buscar novos caminhos.

A toda minha família – meus pais Roberto e Sânia, meus irmãos Douglas e Danusa, minha cunhada Mirlane, e minha linda sobrinha Iara – pelo amor incondicional e pelo apoio em todas as etapas da minha vida.

Ao meu esposo Luciano Cordeiro pelo carinho, compreensão, paciência, apoio e por estar sempre ao meu lado. Muito obrigada.

Finalmente, agradeço a Deus por me proporcionar todos estes momentos e por estar acima de todas as coisas em minha vida.

RESUMO

CABRAL, D. S. **Estudo da miscibilidade de blendas de poli(hidroxibutirato)/poli(álcool vinílico) obtidas por mistura mecânica** 84p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Poli(hidroxibutirato) (PHB) é um polímero com um alto potencial de aplicação industrial, pois é biodegradável, tem propriedades físicas semelhantes ao poli(propileno) e é o mais abundante de sua classe, os poli(hidroxiálconos). Porém, sua rigidez e fragilidade, combinadas com seu elevado custo de produção, têm limitado sua utilização em larga escala. Nesse sentido o PHB pode ser utilizado para o desenvolvimento de novos materiais como blendas, que são mais viáveis em comparação aos métodos de síntese. Estudos de blendas PHB/PVA por solução reportam boa compatibilidade entre os componentes, porém esse processo apresenta baixa produção, já que ampliação de escala é dificultada. Neste trabalho, blendas de PHB/PVA nas composições de 90:10, 75:25 e 50:50 em massa e plastificadas com glicerol foram obtidas por meio de mistura mecânica, utilizando uma extrusora rosca simples. As técnicas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram empregadas para estudar a miscibilidade das blendas. Os principais resultados indicam que as blendas são miscíveis: i) deslocamentos de bandas dos espectros de FTIR das blendas nas regiões de 1277 e 1054 cm^{-1} indicando interações intermoleculares fortes no sistema, como por exemplo polares e ligações de hidrogênio, ii) T_g única e intermediária às T_g s dos polímeros puros observada nas curvas do DMTA para as blendas, e iii) a ausência de duas fases nas imagens do MEV realizadas para as blendas com 90 % de PHB após extração em meio aquoso da possível fase rica em PVA. Também foi possível observar que a cristalinidade do PHB não foi afetada significativamente pela adição de PVA como mostrado pelos resultados de DSC e difratometria de raios X (DRX).

Palavras-chave: PHB. PVA. Miscibilidade. Mistura Mecânica

ABSTRACT

CABRAL, D. S. **Miscibility studies on poly(hydroxybutyrate)/poly(vinyl alcohol) blends obtained mechanical mixing** 84p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Poly(hydroxybutyrate) (PHB) is a polymer with high potential for industrial applications, because it is biodegradable, has similar physical properties to poly (propylene) and is the most abundant in its class, the poly(hydroxyalconoates). However, its rigidity and fragility, combined with its high production cost, have limited its use in large-scale. Thus, PHB could be used to develop new materials as blends, which are more feasible compared to synthesis methods. Studies of PHB/PVA blends via solution shows good compatibility between the components, nevertheless, this process presents low production, since scaling up is hard to do. In this work blends of PHB/PVA in the compositions (w/w) 90/10, 75/25 and 50/50, and plasticized with glycerol were prepared by mechanical mixing using a single screw extruder. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC), dynamic-mechanical thermal analysis (DMTA) and scanning electron microscope (SEM) were used to study the miscibility of the blends. The main results indicate that the blends are miscible: i) shifted bands in FTIR spectrum of the blends in 1277 and 1054 cm^{-1} indicating strong intermolecular interactions in the system, such as polar and hydrogen bonds; ii) single T_g for the blends and intermediate between those of the pure component polymers observed on the DMTA curves; and iii) absence of two phases in the SEM images of blend with 90% PHB after extraction in aqueous medium of the possible PVA-rich phase. It was also possible to observe that the PHB crystallinity was not significantly affected by the addition of PVA as shown in the results of DSC and x-ray diffraction.

Keywords: PHB. PVA. Miscibility. Mechanical Mixing

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química geral dos poli (hidroxialconoatos).....	21
Figura 2: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão de uma célula de bactéria <i>Azotobacter chroococcum</i> , mostrando grânulos de PHB.	23
Figura 3: Fórmula estrutural para PVA: (A) parcialmente hidrolisado; (B) totalmente hidrolisado.	26
Figura 4: Efeito da massa molar e da hidrólise nas propriedades do PVA.....	27
Figura 5: Representação da estrutura química do glicerol.	31
Figura 6: Representação esquemática da morfologia de blendas do polímero A (linha sólida) e do polímero B (linha tracejada): a) blenda miscível; b) blenda imiscível; c) blenda parcialmente miscível.	33
Figura 7: (a) UCST; (b) LCST; (c) dependência da energia livre de mistura com a composição para as temperaturas acima e abaixo do valor crítico.	35
Figura 8: Esquema das variações esperadas de sinais de Tg de misturas de polímeros binários, no caso em que se formam misturas miscíveis (a), parcialmente miscíveis (b) ou imiscíveis (c).....	38
Figura 9: Diagrama esquemático de uma extrusora comum de rosca simples.	43
Figura 10: Elementos de mistura do tipo Maddock.	44
Figura 11: (a) Filme de PVA plastificado (b) PVA plastificado moído.....	46
Figura 12: (a) PHB puro, (b) 90PHB/10PVA-Gli, (c) 75PHB/25PVA-Gli e (d) 50PHB/50PVA-Gli.	47
Figura 13: Filmes de PHB obtidos por prensagem.....	49
Figura 14: Ilustração do método de determinação da cristalinidade de um material polimérico por DRX.	50
Figura 15: TGA dos materiais puros e suas blendas e b) DTG dos materiais puros e suas blendas.	51
Figura 16: Curvas de aquecimento da segunda varredura de DSC para os materiais puros e suas blendas. Taxa de aquecimento de 20°C/mim.	54
Figura 17: Grau de cristalinidade (Xc) em função da porcentagem em massa de PHB nas blendas. ••••• previsão do comportamento da cristalinidade da mistura do PHB com um material inerte. — • — • — previsão do comportamento da cristalinidade sendo apenas proporcional à concentração de PHB	57
Figura 18: Espectros de infravermelho para os materiais puros e para as blendas. .	58

Figura 19: Espectro de FTIR para o PVA e suas principais atribuições de bandas..	59
Figura 20: Espectro de FTIR para o PHB e suas principais atribuições de bandas..	60
Figura 21: Espectro de FTIR ampliado na região entre 600 e 1800 cm^{-1}	60
Figura 22: Espectros da soma algébrica dos espectros do PHB e PVA, e das blendas.	61
Figura 23: Curvas de $\tan \delta$ para os materiais puros e para as blendas obtidas por DMTA.....	62
Figura 24: Comparação entre dados experimentais e os dados previstos pela equação de Fox e pela Lei das Misturas.	64
Figura 25: E' em função da temperatura para os materiais puros e para as blendas.	65
Figura 26: Curvas do módulo de perda para os materiais puros e para as blendas obtidas por DMTA.	66
Figura 27: Difração de raios X para os polímeros puros e suas blendas.....	68
Figura 28: Micrografias para o PVA e o PHB puros e para o PHB com glicerol.	70
Figura 29: Micrografias das blendas contendo 90% de PHB com e sem extração da fase dispersa, em diferentes escalas de ampliação.	71
Figura 30: Micrografias das blendas com (a) 75% e (b) 50% de PHB com e sem extração de fase em diferentes escalas de ampliação.	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Exemplos de PHA homopolímeros e copolímeros mais comuns.	22
Tabela 2: Propriedades físicas e mecânicas para o PHB.	22
Tabela 3: Blendas a base de PVA.....	28
Tabela 4: PHB e suas blendas.	39
Tabela 5: Comparação entre os elementos de mistura para extrusoras rosca simples	43
Tabela 6: Perfis de aquecimento da extrusora para o PHB e suas blendas.....	47
Tabela 7: Dimensões dos corpos de prova utilizados na análise DMTA.....	49
Tabela 8: Dados de TGA para os materiais puros e suas blendas	52
Tabela 9: Dados de DSC para os materiais puros e suas blendas.	55
Tabela 10: Cristalinidade do PHB e suas blendas obtidas por DSC.	57
Tabela 11: Modos de vibração e frequências de bandas para o PVA.....	58
Tabela 12: Bandas características de FTIR para o PHB.	59
Tabela 13: T_g s obtidas por DMTA.	63
Tabela 14: Comparação entre os valores de T_g s obtidos por DSC e DMTA.....	66
Tabela 15: Cristalinidades dos polímeros puros e de suas blendas obtidas por DRX.	69

LISTA DE SIGLAS

ΔG_m	Variação da energia livre de mistura de Gibbs
ΔH_m	Variação da entalpia de mistura
ΔS_m	Variação da entropia de mistura
DMTA	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica
DRX	Difratometria de Raio X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Derivada da curva de TGA
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
Gli	Glicerol
HFIP	1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol
ICB	Instituto de Ciências Biológicas da USP
ICI	Imperial Chemical Industries
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PHA	Poli(hidroxialconatos)
PHB	Poli(hidroxibutirato)
PP	Poli(propileno)
PVA	Poli(álcool vinílico)
PVAc	Poli(acetato de vinila)
T_c	Temperatura de cristalização
T_g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise Termogravimétrica
T_m	Temperatura de fusão
T_{onset}	Temperatura do início da decomposição
T_p	Temperatura do pico da DTG
X_c	Grau de cristalinidade

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
1.1. Justificativa.....	20
1.2. Objetivos	20
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1. Materiais.....	21
2.1.1. Poli(Hidroxibutirato)	21
2.1.1.1. Biossíntese e produção industrial do PHB.....	22
2.1.1.2. Cristalinidade	24
2.1.1.3. Temperatura de fusão e transição vítrea do PHB.....	24
2.1.1.4. Degradação	25
2.1.2. Poli(Álcool Vinílico)	26
2.1.2.1. Blendas a base de PVA.....	28
2.2. Plastificantes	29
2.2.1. Glicerol.....	31
2.3. Blendas poliméricas.....	32
2.3.1. Principais métodos de obtenção de blendas	32
2.3.2. Miscibilidade/Compatibilidade	33
2.3.3. Termodinâmica de mistura	34
2.3.4. Caracterização de blendas	36
2.3.5. Blendas de PHB	39
2.3.7. Blendas de PHB/PVA	40
2.4. Processamento por extrusão	42
3. MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1. Materiais.....	45
3.2. Preparação do PVA plastificado	45
3.3. Preparação PHB/Glicerol	46

3.4. Preparação das blendas PHB/PVApplastificado	46
3.5. Extrusão.....	46
3.6. Caracterização	47
3.6.1. Análise Termogravimétrica (TGA).....	47
3.6.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	48
3.6.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) ..	48
3.6.4. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA).....	48
3.6.5. Difractometria de Raio X (DRX)	49
3.6.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	50
4. RESULTADOS.....	51
4.1. Análise Termogravimétrica (TGA)	51
4.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	54
4.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)..	57
4.4. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)	62
4.5. Difractometria de Raio X (DRX)	67
4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	70
5. CONCLUSÕES.....	75
6. REFERÊNCIAS.....	77

1. INTRODUÇÃO

O interesse no desenvolvimento de blendas de polímeros biodegradáveis é crescente nas últimas décadas [1,2]. Isto se deve à possibilidade de obtenção de novos materiais com novas características, em geral melhores, a partir de materiais já existentes e em muitos casos com menor custo.

O poli(hidroxibutirato) (PHB) é um polímero biodegradável, tem propriedades físicas semelhantes ao poli(propileno) (PP), é o mais abundante de sua classe, os poli(hidroxiálconoatos), e possui alto potencial de aplicação industrial. Entretanto, três fatores têm limitado a utilização do PHB: i) seu alto custo de produção, ii) suas características mecânicas, em especial a elevada rigidez e fragilidade, e iii) sua estreita janela de processamento [1,3,4]. Essas limitações tem sido contornadas por meio de diferentes estratégias como, a copolimerização, a produção de blendas e a adição de plastificantes [1,4,5], e tem como objetivo geral, melhorar a processabilidade e reduzir a fragilidade do PHB. Economicamente, as blendas apresenta inúmeras vantagens sobre a copolimerização pois é mais simples e permite ampliação de escala, podendo alterar as características dos materiais envolvidos convenientemente através da composição da blenda. Trabalhos que combinam as características do PHB com outros polímeros, através de blendas, têm sido bastante estudados [1,5].

Uma opção para compor blendas com PHB é o poli(álcool vinílico) (PVA). O PVA é um polímero sintético, biodegradável e obtido a partir da hidrólise do poli(acetato de vinila), que pode ser considerado um copolímero de vinil álcool e vinil acetato, uma vez que em geral a hidrólise não é completa [6]. As características do PVA podem ser convenientemente alteradas de acordo com o grau de hidrólise do mesmo e do seu grau de polimerização. O PVA possui boas propriedades mecânicas e também é biodegradável, não comprometendo essa característica importante do PHB. Um trabalho recente mostrou que blendas PHB/PVA são miscíveis em qualquer proporção dos componentes quando preparada por solução em 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol [5]. Nesse trabalho, os autores empregaram um PVA com grau de hidrólise igual a 80 % e um PHB com massa molar média igual a $2,9 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$, sendo a miscibilidade confirmada por meio de ensaios de espectroscopia no

infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os resultados desse trabalho indicaram um potencial grande do PVA para a modificação do PHB, porém a obtenção de blendas por solução apresenta baixa produção e faz o uso de solventes muito caros, o que limita a sua utilização prática. O presente trabalho tem como proposta a obtenção de blendas PHB/PVA por mistura mecânica (fusão) e a realização de um estudo sistemático da miscibilidade destas blendas, pois a miscibilidade entre os componentes da blenda influencia as estruturas e as propriedades mecânicas das mesmas [1,7]. Desta forma, espera-se obter blendas miscíveis de PHB/PVA por meio de mistura mecânica, a fim de tornar o PHB um material industrialmente competitivo em relação aos tradicionais commodities de engenharia. Para isso, será utilizado o glicerol como plastificante visando melhorar a processabilidade do sistema polimérico.

1.1. Justificativa

O PHB é um polímero biodegradável, obtido a partir de micro-organismos, com propriedades físicas semelhantes ao poli(propileno), tem alto potencial de aplicação industrial, porém sua fragilidade, dificuldade de processamento e elevada cristalinidade trazem grandes desafios para a expansão da sua utilização prática. Dessa forma, o desenvolvimento de novas abordagens para o processamento de blendas por mistura mecânica e o estudo do comportamento das fases é necessário e motiva o presente trabalho. O desenvolvimento de blendas poliméricas a base de PHB se apresenta como uma alternativa interessante e economicamente viável para o desenvolvimento de artigos a base de PHB processados por mistura mecânica.

1.2. Objetivos

O objetivo deste estudo é preparar blendas de PHB/PVA plastificadas com glicerol, obtidas por meio de mistura mecânica (fusão), visando obter blendas miscíveis e realizar a sua caracterização.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Materiais

2.1.1. Poli(Hidroxibutirato)

O poli(hidroxibutirato) (PHB) é o material mais comum da classe dos poli(hidroxiálconoatos) (PHA). Os PHA são poliésteres alifáticos e quirais sintetizados principalmente por micro-organismos que estocam o poliéster no interior de suas células e os utilizam como reserva energética [3, 7]. Os PHA possuem a seguinte fórmula geral:

Figura 1: Estrutura química geral dos poli (hidroxiálconoatos).

Fonte: TADA (2009, p. 7) [7].

De acordo com a Figura 1, o grupo R ligado ao carbono quiral e o número n de grupos metilênicos entre o carbono quiral e a carbonila, definem a identidade do PHA [7]. Desta forma, podem existir na natureza uma grande variedade de homopolímeros e de copolímeros de PHA [7]. Na Tabela 1 estão listados os PHA mais comuns.

O PHB é o mais produzido pela indústria em relação aos outros PHA. Isso se deve ao fato do PHB possuir propriedades mecânicas semelhantes às de plásticos convencionais, como o polipropileno e o polietileno, podendo ser extrudado e injetado [7]. Além disso, como os demais PHA, o PHB é biodegradável, biocompatível e é obtido a partir de fontes renováveis.

Em relação a biodegradabilidade, a grande vantagem em relação aos polímeros sintéticos é a redução do acúmulo de resíduos plásticos no meio ambiente [7,8]. Já a biocompatibilidade permitiu o estudo destes materiais em aplicações biomédicas, tais como implantes para liberação controlada de drogas [9] e implantes para engenharia de tecidos [10].

Tabela 1: Exemplos de PHA homopolímeros e copolímeros mais comuns.

$n = 1; x \text{ ou } y = 0$	$R = H$	Poli(3-hidroxipropionato)
	$R = CH_3-$	Poli(3-hidroxibutirato)
	$R = CH_3CH_2-$	Poli(3-hidroxivalerato)
	$R = CH_3(CH_2)_2-$	Poli(3-hidroxiexanoato)
	$R = CH_3(CH_2)_4-$	Poli(3-hidroxioctanoato)
	$R = CH_3(CH_2)_8-$	Poli(3-hidroxidodecanoato)
$n = 1; x \text{ e } y \neq 0$	$R_1 = CH_3-$ $R_2 = CH_3CH_2-$	Poli(hidroxibutirato – co – hidroxivalerato)
	$R_1 = CH_3-$ $R_2 = CH_3(CH_2)_2-$	Poli(hidroxibutirato – co – hidroxiexanoato)
$n = 2; x \text{ ou } y = 0$	$R = H$	Poli(4-hidroxibutirato)
	$R = CH_3$	Poli(4-hidroxivalerato)

Fonte: TADA (2009, p. 8) [7].

O PHB, também chamado de poli(3-hidroxibutirato), será tratado mais especificamente nos próximos tópicos, já que esta dissertação envolve este poliéster. De acordo com a Figura 1, $R = CH_3$ para o PHB e suas principais propriedades físicas e mecânicas estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Propriedades físicas e mecânicas para o PHB.

Temperatura de Fusão (°C)	Módulo de Young (GPa)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Temperatura de transição vítrea (°C)
179	3,5	40	5	4

Fonte: Adaptado de TADA (2009, p. 10) [7].

2.1.1.1. Biossíntese e produção industrial do PHB

O meio mais utilizado para a obtenção de PHB para fins industriais ou para pesquisa é a síntese por micro-organismos, especialmente bactérias [7,11]. Existem também outras formas de se obter PHB [7], tais como síntese por abertura de anel da b-butirolactona racêmica ou quiral [12] ou por plantas geneticamente modificadas [13].

As bactérias acumulam em seu interior grânulos de PHB (Figura 2) como material de reserva de carbono e energia, quando uma fonte de carbono é fornecida

em excesso e o crescimento celular é limitado pela falta de nutrientes essenciais, tais como nitrogênio, fósforo, magnésio, ferro, enxofre, potássio e oxigênio [7,11].

Figura 2: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão de uma célula de bactéria *Azotobacter chroococcum*, mostrando grânulos de PHB.

Fonte: NUTI, et al. (1972, p. 1259), apud LENZ e MARCHESSAULT (2005, p. 6) [11]. Reproduzido com permissão – Copyright © 2005, American Chemical Society. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bm049700c>

No início dos anos 70, a *Imperial Chemical Industries*, ICI, na Grã-Bretanha começou a trabalhar com o PHB. Em 1981, a *New Scientist* informou que a ICI estaria anunciando um novo polímero que poderia ser usado para a fiação têxtil e que seria biodegradável com o nome de Biopol® [3,7].

No Brasil, já nos anos 90, uma união entre a Copersucar (Cooperativa dos Produtores de Cana-de-açúcar do Estado de São Paulo), o IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas) e o ICB (Instituto de Ciências Biomédicas da USP), deu início à produção industrial do PHB. De 1995 a 2000, a Usina de Pedra começou a utilizar o processo Copersucar-IPT-ICB atingindo uma produção anual com capacidade de produção de 8 a 10 ton de PHB [1,7].

Em 2000, a *PHB Industrial*, no município de Serrana-SP, iniciou a produção comercial de PHB, sendo a única produção a partir de cana-de-açúcar e integrada em usina sucroalcooleira [1]. A produção máxima desta empresa chegou a 60 toneladas

de PHB com o nome comercial de Biocycle®. [1,7,14]. Essa integração com a usina sucroalcooleira trouxe menor custo para o PHB nacional, pois se beneficiou de algumas vantagens, tais como: energia obtida a partir de fontes renováveis; programa de tratamento de efluentes na usina de cana; açúcar (substrato para as bactérias) em grandes quantidades; e a disposição de tecnologia para o processo de fermentação [1,7]. Porém, essas vantagens não foi suficiente para baixar o preço de modo que o PHB pudesse competir com materiais como polietileno e polipropileno que custam em torno de US\$2,00/kg [15].

2.1.1.2. Cristalinidade

As moléculas de PHB possuem conformação helicoidal e estrutura cristalina ortorrômbica [16]. Sua cristalinidade varia entre 60 e 90 % [7,17]. Essa alta cristalinidade do PHB é um dos principais fatores que define as suas propriedades físicas e mecânicas [1,7].

Em relação a morfologia do PHB sólido, três estruturas são encontradas: cristais lamelares, fibrilas e esferulitos [7,17]. Os cristais lamelares são formados pelo empacotamento em paralelo de moléculas de PHB e possuem forma de fita [7]. Já os esferulitos são formados durante o processo de cristalização pelo crescimento radial das fibrilas e possuem forma esférica [7]. Entre os espaços interlamelar e interfibrilar dos esferulitos, localiza-se a fase amorfa do PHB [7].

Esferulitos de elevadas dimensões (entre 0,5 nm e 1,0 mm) são encontrados em temperaturas de cristalização entre 70 e 95 °C [7,18]. Consequentemente, a taxa de nucleação do PHB é baixa, formando poucos núcleos e grandes esferulitos durante a cristalização [7]. Fissuras radiais ou circunferenciais estão presentes em esferulitos formados quando o PHB é cristalizado a partir da fusão. Essas fissuras podem levar a fratura frágil quando uma tensão é aplicada [7,17]. Assim, esferulitos grandes são responsáveis pela rigidez e fragilidade dos filmes de PHB [7,19].

2.1.1.3. Temperatura de fusão e transição vítrea do PHB

A espessura da lamela da fase cristalina do PHB determina sua temperatura de fusão (T_m), isto é, quanto maior a espessura, maior a T_m [7]. A massa molar causa

o mesmo efeito no valor da T_m , que aumenta rapidamente com a massa molar do PHB até $2 \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$. A partir disso, a T_m varia em torno de 177-180°C [7,20].

Na transição vítrea, um polímero semicristalino muda do estado vítreo para o estado borrachoso [21]. A temperatura na qual ocorre essa transição é denominada temperatura de transição vítrea (T_g). Em temperaturas abaixo da T_g , os segmentos de cadeia e grupos laterais apresentam mobilidade restrita. Em temperaturas acima da T_g , as moléculas poliméricas apresentam mobilidade translacional, além dos graus de liberdade rotacionais e vibracionais [7,21]. A T_g de polímeros semicristalinos depende de variáveis experimentais, parâmetros moleculares, grau de cristalinidade, etc [21].

A T_g do PHB depende da massa molar e do grau de cristalinidade. A T_g aumenta intensamente quando a massa molar varia até $2 \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$, permanecendo aproximadamente constante ($T_g \sim 3,5 \text{ }^\circ\text{C}$) para massas molares maiores [7,22]. Em relação à cristalinidade, a T_g de amostras cristalizadas a 30 °C são todas maiores que a T_g medida para a amostra de PHB amorfo, pois a cristalinidade diminui a mobilidade das cadeias [7,23].

2.1.1.4. Degradação

A degradação térmica do PHB ocorre com o seu aquecimento em temperaturas próximas ao ponto de fusão (170-200 °C) [1,7]. Na degradação há rápida diminuição da massa molar devido à quebra das ligações ésteres entre as unidades repetitivas [7]. Como as propriedades físicas variam com a massa molar, a degradação afeta tais propriedades consideravelmente [1,7].

Elevadas temperaturas de degradação (190 °C), assim como baixas massas molares, levam à formação de poucos núcleos durante o processo de cristalização do PHB [7]. A presença de poucos núcleos leva ao crescimento de esferulitos de grandes dimensões, que são responsáveis pela rigidez e fragilidade do PHB [7,19,24]. Desta forma, a degradação afeta as propriedades mecânicas do PHB.

Devido a reduzida janela de processabilidade do PHB e ao efeito da degradação sobre suas propriedades, condições restritas de temperatura devem ser adotadas para o seu processamento em extrusoras e injetoras [1,7].

2.1.2. Poli(Álcool Vinílico)

Poli(álcool vinílico) (PVA) é um polímero sintético, produzido na ordem de centenas de kton/ano em todo o mundo [25], tornando-o um dos polímeros solúveis em água mais produzidos atualmente.

O PVA não é produzido por polimerização direta do monômero correspondente, uma vez que o álcool vinílico tende a se converter espontaneamente na forma enol de acetaldeído. Em vez disso, obtém-se PVA a partir do homopolímero de origem poli(acetato de vinila) (PVAc) [25]. A polimerização do acetato de vinila ocorre pelo mecanismo em cadeia via radicais livres, geralmente em uma solução alcoólica (metanol, etanol) [26], embora para algumas aplicações específicas possa ser utilizada a técnica de polimerização em suspensão [27].

O PVA é produzido em escala industrial por hidrólise de PVAc. Diferentes graus de PVA são obtidos dependendo do grau de hidrólise, o que afeta também, as suas propriedades físicas. A Figura 3 exibe a estrutura química do PVA parcialmente hidrolisado (a) e completamente hidrolisado (b). Variando a massa molar do polímero de partida, o acetato de polivinila e o grau de hidrólise em condições alcalinas ou ácidas, se obtém produtos de PVA de diferentes solubilidade, flexibilidade e resistência à tração [6,28]. A Figura 4 mostra um esquema relacionando as propriedades do PVA com sua massa molar e o seu grau de hidrólise.

Figura 3: Fórmula estrutural para PVA: (A) parcialmente hidrolisado; (B) totalmente hidrolisado.

Fonte: DEMERLIS e SCHONEKER, (2003, p. 320) [28].
 Reproduzido com permissão – Copyright © 2003, Elsevier.
[http://doi.org/10.1016/S0278-6915\(02\)00258-2](http://doi.org/10.1016/S0278-6915(02)00258-2)

Figura 4: Efeito da massa molar e da hidrólise nas propriedades do PVA.

Fonte: Adaptado de MARTEN, (2002, p. 400) [31].

Quanto maior o grau de hidrólise e o comprimento da cadeia, menor a solubilidade em água e mais difícil é a cristalização, pois o elevado número de hidroxilas leva à formação de fortes ligações de hidrogênio intra- e intermoleculares [29-31]. Neste trabalho será utilizado um PVA 80% hidrolisado.

O peso molecular de PVAc é usualmente controlado estabelecendo o tempo de residência apropriado no reator de polimerização, taxa de alimentação de acetato de vinila, quantidade de solvente, concentração de iniciador de radical livre e temperatura de polimerização. O grau de hidrólise do PVAc também é controlado pelo tempo de residência, pela concentração do catalisador (base) e pela temperatura [25].

O PVA também é semicristalino, biodegradável, biocompatível, atóxico para o ser humano e solúvel em meio aquoso, não necessitando de solventes orgânicos. Sua resistência contra solventes orgânicos e solubilidade em água, faz com que seja adaptável para muitas aplicações, dentre elas; têxteis, revestimento de papel, produção de embalagens e aplicações médicas [29,30].

De um modo geral o PVA é empregado a partir de suas soluções, mas também é empregado como material fundido por meio de técnicas como extrusão, por exemplo [25]. A principal dificuldade no processamento por extrusão térmica do PVA é a proximidade entre seu ponto de fusão e a temperatura de decomposição, fazendo com que a janela de processamento seja muito estreita [25]. A degradação térmica do PVA

começa normalmente cerca de 150 °C ou acima, dependendo do seu grau de hidrólise. O processo de degradação origina a liberação de água da matriz polimérica, acompanhada pela formação de produtos de degradação voláteis. Uma grande variedade de compostos orgânicos solúveis em água de elevado ponto de ebulição contendo grupos hidroxilas têm sido utilizados como plastificantes para baixar a temperatura de fusão e evitar a decomposição. O glicerol e os poli (etilenoglicóis) de baixo peso molecular são os mais utilizados [31]. Neste trabalho será utilizado o glicerol como plastificante do PVA.

2.1.2.1. Blendas a base de PVA

Nos últimos anos, os plásticos ambientalmente degradáveis têm atraído atenção crescente devido ao seu potencial na substituição de itens plásticos tradicionais não degradáveis derivados de estoques de combustível fóssil [25]. Neste contexto, o PVA tem sido amplamente utilizado na preparação de blendas e compósitos com vários polímeros naturais renováveis.

A capacidade de produzir filmes altamente resistentes e o caráter hidrofílico do PVA, explicam as melhorias nas propriedades mecânicas e nos desempenhos dos polímeros naturais quando misturados com PVA. Na Tabela 3 estão alguns polímeros naturais e biodegradáveis misturados ao PVA por solução ou por fusão.

Tabela 3: Blendas a base de PVA

Polímero	Método de obtenção	Miscibilidade	Fonte
Componentes celulósicos	Solução-coagulação com cloreto de lítio em N, N-dimetilacetamida	Miscível	32
Amido	Solução e mistura mecânica	Compatibilidade é afetada pelo método de obtenção	25
Quitina	Solução em água	Miscível	33
Gelatina	Solução em água	Imiscíveis – compatibilidade parcial	34
Poli(ε-caprolactona) – PCL	Solução em hexafluoroisopropanol	Imiscível e compatível	35
Poli(hidroxibutirato) – PHB	Solução em hexafluoroisopropanol	Miscibilidade parcial	36, 37

Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Tabela 3, com exceção do amido, todas as blendas biodegradáveis são obtidos através do método de solução.

A blenda PHB/PVA (PVA totalmente hidrolisado) apresenta miscibilidade parcial dependendo da composição dos componentes. Segundo os autores, a influência da estereoregularidade do PVA na compatibilidade e cristalinidade dos filmes de blendas PHB/PVA mostrou que o PVA sindiotático proporciona melhores combinações compatíveis numa ampla gama de composições. Este comportamento foi atribuído à capacidade do PVA sindiotático estabelecer interações intermoleculares de ligação de hidrogênio mais extensas com o PHB [36,37].

Comparado ao PHB, o PVA apresenta melhores propriedades mecânicas e tem sido largamente utilizado na preparação de artigos de plástico e como aditivos para as indústrias do papel, madeira, curtumes, pintura, têxteis, e embalagens para uso agrícola [25]. A temperatura de transição vítrea do PVA é em torno de 68 °C e embora tenha limitações quanto ao processamento por fusão [30], ele é um ótimo candidato para compor uma blenda obtida por mistura mecânica com o PHB, pois é biodegradável, apresenta propriedades mecânicas melhores que a do PHB, além de apresentar boa interação com o PHB por solução [5, 36,37].

2.2. Plastificantes

Um plastificante é um aditivo que é misturado com um polímero a fim de torná-lo mais flexível, durável e processável, diminuindo a temperatura de transição vítrea da macromolécula. São solventes de elevado ponto de ebulição para o polímero, são não voláteis e possuem baixo peso molecular [38].

A função principal do plastificante é interpor-se entre as cadeias do polímero. Os principais obstáculos a este esforço são as forças atrativas entre as moléculas de polímero, que dependem da estrutura química e física do polímero. No entanto, é também importante considerar as forças intermoleculares entre as próprias moléculas do plastificante e entre o plastificante e o polímero. Para haver ação plastificante, todas estas interações – isto é, plastificante-plastificante, plastificante-polímero e polímero-polímero – devem ser da mesma ordem de grandeza. Outro obstáculo para a ação plastificante é a cristalinidade do polímero já que a molécula plastificante terá maior dificuldade em penetrar nas regiões cristalinas, onde há um mínimo de espaço livre entre as cadeias do polímero, do que as regiões amorfas [39].

O plastificante deve, na maioria dos casos, ter um elevado grau de solvente para o polímero. Com polímeros cristalinos, apenas um plastificante do tipo solvente será capaz de penetrar nas regiões ordenada e desordenada, enquanto que um plastificante não solvente (amaciador) só poderá entrar nas regiões amorfas. Contudo, deve ser observado que quando um composto de baixo peso molecular penetra nas regiões cristalinas, certas propriedades que dependem da cristalinidade como, resistência à tração e módulo, irão deteriorar-se [39].

A compatibilidade entre o plastificante e o polímero também é importante, tanto em termos de processamento como de utilização. Os fatores que afetam a compatibilidade, além da polaridade, são o tamanho (peso molecular) e a forma do plastificante [39].

A eficiência de um plastificante relaciona uma modificação desejável das propriedades de um dado produto com a quantidade de plastificante necessária para conseguir este efeito. Por exemplo, a eficiência pode ser expressa em termos da diminuição da temperatura de transição vítrea do polímero por uma determinada fração volumétrica de plastificante. Além do tamanho e do peso molecular, um dos fatores mais importantes que determina a eficiência do plastificante é a velocidade de difusão do plastificante na matriz polimérica. Quanto maior a taxa de difusão, maior a eficiência do composto como plastificante. No entanto, altas taxas de difusão são geralmente encontradas com pequenas moléculas e quanto menor for a molécula plastificante, maior será a sua volatilidade e, portanto, a taxa à qual é perdida a partir do produto plastificado [39].

Assim, o plastificante reduz as forças entre as macromoléculas e aumenta a mobilidade da cadeia, o que, por sua vez, consiste em aumentar o volume livre. O volume livre é uma medida do espaço interno disponível num polímero para o movimento da cadeia polimérica, que confere flexibilidade aos polímeros. Os plastificantes aumentam o volume livre do polímero e asseguram que este volume é mantido à medida que a mistura polímero-plastificante é resfriada a partir da fusão, evitando interações entre cadeias poliméricas vizinhas [40].

Espera-se que os plastificantes reduzam o módulo, a resistência à tração, a dureza, a densidade, a temperatura de transição vítrea, a temperatura de fusão, a carga eletrostática e a resistividade volumétrica de um polímero, aumentando ao mesmo tempo a sua flexibilidade e alongamento à ruptura. Dessa forma, além de apresentar melhor processabilidade, o polímero plastificado apresenta melhor

capacidade de dispersar cargas e outros materiais Os plastificantes ideais devem ser altamente compatíveis com o polímero, estáveis em ambientes de alta e baixa temperatura, suficientemente lubrificantes em uma ampla faixa de temperatura, insensíveis à radiação ultravioleta solar (UV), baratos e devem cumprir os regulamentos de saúde e segurança [40].

2.2.1. Glicerol

Os plastificantes mais comumente utilizados são polióis, mono-, di- e oligossacarídeos. Verificou-se que os polióis, tais como o glicerol, são particularmente eficazes para utilização em polímeros hidrofílicos plastificados [41]. Recentemente, muitos estudos têm-se concentrado no uso do glicerol como plastificantes de polímeros, tais como amido [42], quitosana [43], gelatina [44], poli(álcool vinílico) [45], entre outros.

O glicerol será o plastificante utilizado neste trabalho a fim de melhorar a processabilidade tanto do PVA quanto do PHB. Fisicamente, o glicerol é um líquido higroscópico viscoso, incolor, inodoro, solúvel em água, límpido e possui um ponto de ebulição elevado (290 °C). Quimicamente, o glicerol é um álcool tri-hídrico (Figura 5), capaz de reagir como álcool, mas estável na maioria das condições. Ele também é produzido em larga escala a partir do Biodiesel [46] e não apresenta nenhum impacto nocivo sobre o ambiente.

O glicerol também pode atuar como um compatibilizante entre o PHB e o PVA, aproximando as fases, diminuindo sua tensão interfacial e mantendo a morfologia estável.

Figura 5: Representação da estrutura química do glicerol.

Fonte: Autoria própria.

2.3. Blendas poliméricas

A produção de novos polímeros é um processo muito dispendioso e muitas vezes economicamente inviável. Uma alternativa economicamente mais atraente para a obtenção de polímeros com propriedades inéditas é a modificação de polímeros já existentes ou a combinação de características de polímeros isolados em blendas poliméricas. Blendas poliméricas são sistemas originários da mistura de dois ou mais polímeros, sem que haja um elevado grau de ligações químicas primárias entre eles. Além disso, cada componente deve contribuir com pelo menos 2 % da massa total para que o sistema seja considerado uma blenda [2,47].

2.3.1. Principais métodos de obtenção de blendas

As blendas poliméricas são usualmente classificadas de acordo com seu método de obtenção [48]. Os dois principais métodos de obtenção de blendas são por solução e por mistura mecânica no estado fundido.

A técnica de obtenção de blendas por solução consiste na dissolução dos componentes puros na fração em massa desejada em um solvente comum. Após a dissolução completa, o solvente é evaporado resultando em um filme sólido da blenda dos polímeros utilizados. A solubilização de polímeros é um processo físico que não altera a estrutura química da cadeia polimérica. Este tipo de blenda é comumente utilizado em escala laboratorial pois há grande dificuldade em dimensionar a produção de filmes de maior tamanho e necessita de longos tempos de secagem, entretanto é impraticável em escala industrial [2,48].

As blendas obtidas por mistura mecânica no estado fundido ocorre pela mistura de dois ou mais polímeros no estado fundido ou no estado amolecido, empregando calor e trabalho mecânico. A eficiência da mistura é melhorada utilizando-se uma elevada taxa de cisalhamento. Este método permite ampliação de escala de produção, por isso é o mais utilizado industrialmente [2, 48, 49]. Pode-se utilizar diversos equipamentos para esse efeito, sendo os principais a extrusora e os misturadores fechados. Na indústria de plásticos, a extrusora de rosca é a mais comum. A rotação das roscas cria misturas distributiva e dispersiva. A mistura distributiva maximiza a divisão e a recombinação dos materiais, ao mesmo tempo que minimiza a entrada de energia, misturando com baixos efeitos de corte extensional e planar. Isto mistura

uniformemente os materiais mas não reduz significativamente o tamanho da partícula do material disperso. A mistura dispersiva aplica campos de cisalhamento extensional e planar para quebrar os materiais dispersos até um tamanho menor, usando energia ligeiramente acima do nível da limiar necessária para quebrá-los [50].

2.3.2. Miscibilidade/Compatibilidade

Uma blenda é dita miscível quando é homogênea até o nível molecular preenchendo as condições termodinâmica, ou seja, não há separação de fases. No entanto, a maioria das blends poliméricas não estão em conformidade com as condições termodinâmicas e são imiscíveis, onde há separação dos constituintes. Alguns autores ainda classificam um estado intermediário denominado miscibilidade parcial, onde existem regiões em que as moléculas de uma fase não se misturam intimamente e regiões onde a mistura é uma única fase (Figura 6) [2, 30, 48].

Figura 6: Representação esquemática da morfologia de blends do polímero A (linha sólida) e do polímero B (linha tracejada): a) blenda miscível; b) blenda imiscível; c) blenda parcialmente miscível.

Fonte: GRANDE, (2010, p. 15) [30].

Enquanto miscibilidade representa o estado de mistura de sistemas poliméricos descrito pela termodinâmica, sistemas imiscíveis podem ser compatíveis ou incompatíveis. A compatibilidade é um termo mais subjetivo e está relacionado às propriedades finais desejadas para o sistema. Portanto, um sistema de polímeros pode não ser miscível, mas pode ser compatível. Um sistema incompatível é aquele cujas propriedades finais desejadas são inferiores ao esperado com a mistura dos componentes [1,2].

2.3.3. Termodinâmica de mistura

Termodinamicamente, a miscibilidade é governada pela variação na energia livre de mistura de Gibbs, ΔG_m , que é dada pela Equação 1:

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

Se ΔG_m for positivo para qualquer proporção entre os componentes, a mistura é imiscível e o sistema apresentará mais de uma fase. Para que ocorra a miscibilidade, o valor de ΔG_m deverá ser negativo e sua derivada segunda em relação à fração volumétrica do segundo componente (ϕ_2) deverá ser maior que zero, em todas as composições (Equação 2) [51]:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_2^2} \right)_{T,p} > 0 \quad (2)$$

O fato de a maioria dos pares poliméricos não formar sistemas miscíveis deve-se à pequena variação de entropia, ΔS_m , combinatorial resultante da mistura de dois polímeros de elevada massa molar. Essa entropia pode ser representada pela Equação 3, na qual R é a constante dos gases; V , o volume da blenda, V_R , um volume de referência (usualmente o volume molar da menor unidade repetitiva); ϕ_i , a fração volumétrica do polímero 1 ou 2 e x_i , o grau de polimerização do polímero 1 ou 2 [51].

$$\Delta S_m = \left(\frac{RV}{V_R} \right) \left[\left(\frac{\phi_1}{x_1} \right) \ln \phi_1 + \left(\frac{\phi_2}{x_2} \right) \ln \phi_2 \right] \quad (3)$$

A entalpia de mistura, ΔH_m , pode ser expressa como um parâmetro de interação adimensional por segmento de polímero, χ , baseado na Equação 4, de van Laar:

$$\Delta H_m = RT \left(\frac{V}{V_R} \right) \chi_{ij} \phi_i \phi_j \quad (4)$$

Assim, a equação da energia livre (1), pode ser escrita sob a forma:

$$\Delta G_m = \left(\frac{RTV}{V_R} \right) \left[\left(\frac{\phi_1}{x_1} \right) \ln \phi_1 + \left(\frac{\phi_2}{x_2} \right) \ln \phi_2 + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \right] \quad (5)$$

em que χ_{12} é o parâmetro de interação de Flory-Huggins correspondente à mistura dos polímeros 1 e 2 [48, 51].

Levando em consideração que os graus de polimerização, que aparecem no denominador da Equação 3, são valores elevados, o valor de ΔS_m tende a ser reduzido. Portanto, para $\Delta G_m < 0$, é preciso que $\Delta H_m \leq 0$ ou que tenha um valor positivo muito pequeno. Isso implica na necessidade de interações intermoleculares favoráveis entre os componentes, tais como forças dipolares, ligações de hidrogênio, etc. A equação também mostra que aumentos na massa molar direcionam o sistema para imiscibilidade. Isso porque, quanto maior for a massa molar, menores serão as possibilidades conformacionais, diminuindo a entropia configuracional e desfavorecendo a miscibilidade [48, 51].

A miscibilidade também pode ser analisada através de um diagrama de equilíbrio de fases que mostra sua dependência com a composição e a temperatura da mistura. Um diagrama de equilíbrio esquemático é ilustrado na Figura 7 em três temperaturas diferentes.

Figura 7: (a) UCST; (b) LCST; (c) dependência da energia livre de mistura com a composição para as temperaturas acima e abaixo do valor crítico.

Fonte: PASSADOR e PESSAN, (2006, p. 175) [52].

Em T_1 , as condições para miscibilidade entre os componentes de uma blenda polimérica são satisfeitas, ocorrendo mistura molecular para todas as composições. Em T_2 , ΔG_m é positivo entre B e B' , sendo assim, há separação de fases, uma vez que a energia livre total é mais baixa que a da fase homogênea. T_c é uma temperatura intermediária, correspondente ao ponto crítico C que caracteriza um ponto de equilíbrio do sistema. Na Figura 7 (a), $T_1 > T_2$, e T_c é definido como temperatura crítica máxima de solução (UCST); na Figura 7 (b), $T_2 > T_1$ e T_c é uma temperatura crítica mínima de solução (LCST). O intervalo de todos os pontos entre B e B' é uma curva binodal. Os pontos de inflexão S e S' na curva de energia livre para T_2 definem uma curva espinodal. A curva binodal define o comportamento de equilíbrio de fases, enquanto que a curva espinodal está relacionada com mecanismo e cinética de processos de separação de fases [47,52].

2.3.4. Caracterização de blendas

Métodos de caracterizações que são experimentalmente simples de serem observados são tradicionalmente utilizados como indicadores do estado de mistura em blendas poliméricas. Um dos critérios mais simples para se obter informações quanto ao estado de mistura da blenda polimérica é a transparência ótica. Através deste critério, uma mistura miscível é transparente enquanto que uma mistura imiscível é translúcida ou opaca, entretanto, este critério pode gerar interpretações erradas quando os filmes forem muito finos, ou quando os dois polímeros imiscíveis tiverem o mesmo índice de refração, ou ainda, quando a fase dispersa tiver dimensões menores que o comprimento de onda da luz [2].

A medição clássica da turbidez, por exemplo, que é utilizada para avaliar a homogeneidade da fase com base na turbidez de sistemas compreendendo fases com diferenças significativas nos seus índices de refração, é caracterizada por um nível de resolução na escala micrométrica (1-100 μm). Este também é o limiar das técnicas de dispersão de luz tipicamente usadas em avaliações de miscibilidade. As técnicas relacionadas parecem ter uma importância prática limitada para a maioria das misturas de polímeros, uma vez que as suas heterogeneidades estruturais têm tamanhos de domínio menores (dentro da gama de 50 nm a 5 μm) [53].

Sem dúvida, as determinações de temperaturas de transição vítrea fornecem atualmente o teste mais comum para avaliação de miscibilidade. Dependendo da natureza química e da morfologia do sistema, vários estudos de DSC indicam que múltiplos sinais de T_g aparecem a um nível de heterogeneidade caracterizado por tamanhos de domínio na faixa de 15-20 nm; Contribuições ainda menores são detectadas usando técnicas térmicas de maior sensibilidade e poder de resolução, tais como a análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) [53].

O comportamento da temperatura de transição vítrea em função da composição, além de indicar claramente situações de miscibilidade e imiscibilidade, tem sido utilizada mais recentemente para indicar a miscibilidade parcial. A Figura 8 demonstra esquematicamente a variação das temperaturas de transição vítrea com a composição dos constituintes, e com a temperatura em experimentos de relaxação dinâmica para o caso de sistemas miscíveis, parcialmente miscíveis e imiscíveis.

Um critério experimental clássico e simples para determinar a miscibilidade baseia-se na medição de um único sinal de T_g para todas as composições de mistura, situadas entre as T_g s dos componentes e consistentes com a composição da mistura (Figura 8 a). No caso de misturas de polímeros parcialmente miscíveis (ou compatíveis) as T_g s de ambos os componentes são registradas (Figura 8 b), observando-se uma convergência das T_g s das duas fases, juntamente com uma alteração na largura e na resistência dos sinais. Nas misturas de polímeros completamente imiscíveis observa-se claramente duas regiões de T_g para todas as composições de mistura, mas neste caso as posições de pico são quase independentes da composição (Figura 8 c) [53].

A variação da T_g com a composição de uma blenda miscível, tem sido prevista tanto pela Lei da Mistura, como por meio de várias teorias empíricas e semi-empíricas [7], como as de Fox (Equação 6), Gordon-Taylor (Equação 7) e Kwei (Equação 8).

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (6)$$

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + w_2 T_{g2}}{w_1 + k w_2} \quad (7)$$

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}}{w_1 + k w_2} + q w_1 w_2 \quad (8)$$

onde w_i é a fração mássica do componente i ; T_{gi} é a T_g do componente i puro;
 k representa a relação $\frac{\Delta C_{p1}}{\Delta C_{p2}}$, obtido por DSC na transição, onde ΔC_{pi} é a variação de capacidade calorífica do componente i puro na transição vítrea.

Figura 8: Esquema das variações esperadas de sinais de T_g de misturas de polímeros binários, no caso em que se formam misturas miscíveis (a), parcialmente miscíveis (b) ou imiscíveis (c).

Fonte: Adaptado de KALOGERAS, (2016, p. 73) [53].
 Reproduzido com permissão – Copyright © 2016, John Wiley and Sons.
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527653966.ch1/summary>

2.3.5. Blendas de PHB

Tabela 4: PHB e suas blendas.

Polímero	Método de obtenção	Miscibilidade	Fonte
Poli(epicloridrina) – PECH	Solução em solventes clorados	Imiscível com PECH de alta massa molar e miscível com PECH de baixa massa molar	54
Poli(acetato de vinila) – PVAc	Solução em clorofórmio e mistura mecânica	Miscível em todas as composições	55,56
Poli(etileno-co-acetato de vinila) – EVA	Solução em clorofórmio	Miscibilidade depende do tipo de EVA. Blendas totalmente imiscíveis para EVA com 70 % de PVAc	57
Poli(metacrilato de metila) – PMMA	Solução em clorofórmio e mistura mecânica	Parcialmente miscível	58,59
Poli(tereftalato de etileno-co-tereftalato de 1,4-ciclo-hexa-dimetil-ciclo-hexileno) PETG	Mistura mecânica	Imiscível e compatível	1
Poli(cis-1,4-isopreno) – PIP	Solução em clorofórmio	Imiscível e incompatível	60
Poli(propileno-g-anidrido maleico) – PP-g-AM	Mistura mecânica	Blendas de PHB/PP: imiscíveis e incompatíveis. Blendas de PHB/PP-g-AM: imiscíveis e compatíveis	61, 62
Terpolímero acrilonitrila-g-(etileno-co-propileno-co-dieno)-g-estireno – AES	Mistura mecânica	Imiscível e compatível	63
Poli(etileno de baixa densidade – PEBD	Mistura mecânica	Imiscível e incompatível	64
Poli(etileno glicol) – PEG	Solução em clorofórmio	Imiscível e incompatível	65
Poli(vinilbutiral-co-álcool vinílico) – P(VB-co-VA)	Mistura mecânica	Parcialmente miscível	66
Poli(óxido de etileno) – PEO	Solução em clorofórmio	Miscível com PEO de baixa massa molar e parcialmente miscível com PEO de alta massa molar	67,68
Poli(ácido láctico) – PLA	Mistura mecânica	PLA de baixa massa molar: miscível	69
	Solução em clorofórmio	Imiscível e compatível	70
Poliácido láctico isotático – PLLA	Solução em clorofórmio	Parcialmente miscível	71
Poli(caprolactona) – PCL	Mistura mecânica e solução	Imiscível e incompatível	72,73
Poli(dioxanona) – PDS	Mistura mecânica	Imiscível e compatível	74
Amido	Mistura mecânica	Imiscível e incompatível	75

Fonte: Autoria própria.

A fim de diminuir o custo e melhorar as propriedades físicas do PHB, assim como seu processamento, blendas de PHB com outros polímeros tem sido muito estudadas. Na Tabela 4 estão apresentados trabalhos de blendas de PHB, citados por QUENTAL et al. (2010) [1], com outros polímeros e as informações com respeito ao método de obtenção dessas blendas e dados de miscibilidade dessas misturas.

De acordo com a Tabela 4, na maioria dos casos as blendas formadas são imiscíveis. Embora blendas miscíveis sejam menos frequentes, elas são de grande interesse pois constituem um sistema único cujas propriedades são contínuas e variam conforme a composição. Portanto, obter blendas miscíveis por meio de métodos mais práticos e aplicáveis industrialmente, como mistura mecânica, é de grande interesse científico e tecnológico.

O PVA foi descrito em poucos trabalhos para compor blendas com o PHB [5,76], onde os autores obtiveram sucesso na obtenção de blendas miscíveis por solução, utilizando o 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol como solvente comum. Olkhov, A. A. publicou dois trabalhos na literatura [77,78] onde a obtenção de blendas PHB/PVA foi por meio de mistura mecânica. Porém, esses trabalhos não tiveram ênfase no estudo da miscibilidade, na utilização de plastificantes, e os materiais de partida apresentavam massa molar, cristalinidade e grau de hidrólise diferentes dos que foram utilizados nesta dissertação.

A maioria dos trabalhos recentes sobre blendas de PHB envolvem incorporação de aditivos, tais como plastificantes e compatibilizantes, e também agentes de reforço, como nanofibras [79-82].

2.3.7. Blendas de PHB/PVA

Blendas de PHB/PVA não receberam muita atenção até o início da década de 90. Em 1992, Azuma, Y. e colaboradores [76] obtiveram blendas de PHB/PVA/glicerina pelo método de solução utilizando o 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP) como solvente. O PVA utilizado foi o de grau de hidrólise igual a 99 %. A partir de dados de ressonância magnética nuclear ^{13}C (RMN) e DSC, concluíram que tanto a temperatura de fusão como a cristalinidade da fase de PHB nas blendas mostram dependência da composição, ou seja, o grau de miscibilidade depende da composição e aumenta com o aumento da concentração de PVA.

Posteriormente, Inoue, Y. e colaboradores [36-37, 83-85] deram início ao estudo dessas blendas com o objetivo de estudar o efeito da taticidade na compatibilidade das blendas. Utilizando análises de infravermelho em blendas de PVA altamente isotático (i-PVA) com PHB, os autores concluíram que não houve alterações significativas na cristalinidade. No caso de blendas de PHB/PVA atático (a-PVA), foi observada redução do grau de cristalinidade do PHB para teores de a-PVA superiores a 80%. Contudo, a supressão significativa da cristalização do PHB [37] foi observada em blendas de PVA altamente sindiotático (s-PVA) com PHB, para teores superiores a 70%. Estes resultados foram consistentes com os resultados anteriormente observados em outros trabalhos dos mesmos autores [36,76] a partir de dados de ressonância magnética nuclear ^{13}C (RMN) e DSC.

Em 2005, Huang, H. e colaboradores [5] obtiveram blendas de PHB/PVA80 utilizando o 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol como solvente comum, e verificaram, utilizando dados de FTIR e DSC, que o PHB é miscível no PVA 80% hidrolisado no estado amorfo ao longo de toda a gama de composição. De acordo com os resultados de FTIR, interações de ligação de hidrogênio entre os grupos OH do PVA80 e os grupos C=O do PHB não foram detectáveis à temperatura ambiente, devido a poucas ligações de hidrogênio formadas, mas foram observadas a uma temperatura mais elevada de 180 °C, onde são promovidas pelo aumento da entropia de mistura. Os resultados de DSC mostraram que existe apenas uma T_g para as misturas PHB/PVA80 em toda a gama de composição e a T_g está localizada entre o PVA80 puro e PHB, deslocando-se para uma temperatura mais baixa com o aumento da composição do PHB.

Huang H. e colaboradores não realizaram medidas mecânicas como DMTA e análises morfológicas do material. Tais considerações serão estudadas nesta dissertação. Porém, seus resultados indicaram que, embora se trate de um sistema complexo por se tratar da mistura de dois componentes semicristalinos, ambos os componentes apresentam boa interação e podem compor de fato uma blenda biodegradável com boas propriedades mecânicas finais.

O método de mistura mecânica foi utilizado por Olkhov, A. A. e colaboradores [78,79] para obter blendas de PHB/PVA. Contudo, eles utilizaram um PVA com grau de hidrólise igual a 27% e massa molar maior que 380.000 g.mol⁻¹. A análise da morfologia das blendas reportou resultados visuais de imiscibilidade das blendas, embora o estudo da miscibilidade não tenha sido o foco do trabalho.

Desta forma, o presente trabalho propõe o estudo de blendas de PHB e PVA processadas por meio de mistura mecânica, envolvendo os materiais fundidos como alternativa aos processos em solução, de modo que estas blendas apresentem miscibilidade tais como os trabalhos que utilizaram o método por solução relataram. Para viabilizar o processamento do PVA deverá ser empregado um plastificante que reduza a sua temperatura de fusão e a viscosidade do fundido.

2.4. Processamento por extrusão

As mais importantes operações de processamento de polímeros são extrusão e moldagem por injeção. Ambos estes processos envolvem a seguinte sequência de passos: (a) aquecimento e fusão do polímero, (b) bombeamento do polímero para a matriz de extrusão ou molde de injeção, (c) obtenção da massa fundida na forma e dimensões requeridas e (d) resfriamento e solidificação do polímero. Outros métodos de processamento incluem calandragem, moldagem por sopro, termoformação, moldagem por compressão e moldagem rotacional [50].

A extrusora é um dos equipamentos de maior importância na indústria de processamento de polímeros. Em uma extrusora o material polimérico é empurrado por uma rosca giratória dentro de um barril aquecido por zonas de aquecimento que funde e força, sob pressão, o polímero fundido a passar através de uma abertura na extremidade oposta chamada de matriz. O produto extrudado é normalmente resfriado até permanecer sólido. Os polímeros mais empregados no processo de extrusão são os termoplásticos, em função da facilidade com que amolecem sob calor e endurecem com resfriamento [86]. A grande maioria (90 %) dos processos de transformação de polímeros por extrusão é efetuada em extrusoras de rosca simples (rosca única ou mono-rosca) como mostra o esquema da Figura 9.

A extrusora é alimentada através de um funil alimentador, situado na seção traseira. O material é transportado ao longo do cilindro pelo movimento de rotação da rosca. O polímero é fundido gradativamente pelo contato com a parede aquecida do cilindro e o calor gerado pelo cisalhamento da massa entre a rosca e o cilindro. A rosca comprime o polímero através da matriz, que conforma o fundido na sua forma final. A técnica está especialmente adaptada para produzir comprimentos contínuos que possuem geometrias de seção reta constantes como, por exemplo, bastões, tubos, canais de mangueira, folhas finas e filamentos [86].

Figura 9: Diagrama esquemático de uma extrusora comum de rosca simples.

Fonte: SOUZA e HAGE (2006) [86].

A extrusora também pode conter duas roscas, neste caso ela é chamada de extrusora dupla rosca. Em geral, blendas são melhor produzidas em extrusoras dupla rosca. Para melhorar a capacidade de mistura de extrusoras rosca simples, uma grande variedade de elementos de rosca tem sido desenvolvidos. Uma comparação destes elementos é apresentada na Tabela 5. O ranking é baseado em um sistema de cinco pontos: 5 é muito bom, 1 é muito ruim.

Tabela 5: Comparação entre os elementos de mistura para extrusoras rosca simples

Elementos de mistura	Queda de pressão	Zonas mortas	Limpeza do barril	Custo	Nº de passos	Tipo de fluxo
Blister	1	3	2	5	1	Cisalhamento
Egan	2	5	5	4	1	Cisalhamento
LeRoy/Maddock	,	2	5	4	1	Cisalhamento
Zorro	5	5	5	3	1	Cisalhamento
Helical LeRoy	5	5	5	4	1	Cisalhamento
Planetary gear	3	5	5	2	Múltiplo	Cisalhamento
CRD	5	5	5	4	Múltiplo	Alongamento

Fonte: Adaptado de RAUWENDAAL, (2001, p. 541) [50].

O elemento de mistura mais comumente utilizado em extrusoras rosca simples é o misturador desenvolvido por LeRoy e popularizado por Maddock [50]. Nesta dissertação foi utilizado o misturador Maddock em espiral (Figura 10).

Figura 10: Elementos de mistura do tipo Maddock.

Fonte: <http://www.ptonline.com/columns/extrusion-barrier-screws-and-mixers> [87].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

- ✓ PHB da marca Biocycle® produzido pela PHB Industrial S.A. As seguintes propriedades do PHB foram fornecidas pelo fabricante:
 - Dados de massa molar (obtidos por Cromatografia de Permeação em Gel):
Massa molar numérica média = 226.193 daltons
Massa molar ponderal média = 498.397 daltons
Massa molar média = 873.587 daltons
Polidispersão = 2,2;
Fração baixo peso = 1,16 %;
 - Cristalinidade obtida pelo primeiro aquecimento do DSC = 58 %
 - Teor de valerato: 3,13 %
- ✓ PVA Mw 9000-10000 g.mol⁻¹, 80% hidrolisado da marca Sigma-Aldrich.
- ✓ Glicerol P.M. = 92,09 g.mol⁻¹, fabricado por Essencial e distribuído por Synth.

3.2. Preparação do PVA plastificado

Para obtenção de filmes de PVA plastificado foi utilizado o método descrito na literatura [30, 45], onde o PVA foi solubilizado em água destilada na concentração de 1% em massa e mantido sob agitação magnética durante 1h e 30min. Em seguida foi adicionado à solução de PVA, o glicerol em concentrações de 10% m/m, posteriormente, a solução PVA/Glicerol foi vertida em placa de teflon e seca em estufa à vácuo por 24 horas a 50 °C. A Figura 11 (a) mostra o filme transparente de PVA plastificado obtido. Após a secagem, o material foi moído em moinho criogênico (marca Ika, modelo A11), resultando em um pó branco (Figura 11 (b)).

Figura 11: (a) Filme de PVA plastificado (b) PVA plastificado moído.

Fonte: Autoria própria.

3.3. Preparação PHB/Glicerol

As amostras de PHB/Glicerol foram preparadas adicionando 5 % m/m de glicerol ao PHB em pó. A mistura foi passada através de uma peneira por várias vezes até a obtenção da homogeneidade. Em seguida, esta mistura homogênea foi extrudada em extrusora rosca simples e prensada.

3.4. Preparação das blendas PHB/PVAplastificado

O PHB foi misturado ao PVA/Glicerol nas composições de 90:10, 75:25 e 50:50 m/m. Esta mistura foi seca em estufa à vácuo à 100 °C durante 24 horas e posteriormente foi extrudada. O perfil de extrusão foi escolhido de acordo com testes preliminares.

3.5. Extrusão

A extrusão foi realizada em uma extrusora de bancada Ax Plásticos, modelo Lab-16, rosca simples L/D 26 equipada com um elemento de mistura na extremidade da rosca do tipo Maddock. A rotação da rosca foi de 40 rpm e o processo foi monitorado por meio do torque registrado no próprio equipamento. Os perfis de aquecimento para os materiais extrudados estão na Tabela 6. A Figura 12 mostra os materiais obtidos em forma de macarrão.

Tabela 6: Perfis de aquecimento da extrusora para o PHB e suas blendas.

Material	Zona de alimentação (°C)	Zona da matriz (°C)	Zona de saída (°C)
PHB	155	160	170
PHB/Gli	143	147	153
90PHB/10PVA-Gli	145	150	155
75PHB/25PVA-Gli	145	150	155
50PHB/50PVA-Gli	145	150	155

Fonte: Autoria própria.

Figura 12: (a) PHB puro, (b) 90PHB/10PVA-Gli, (c) 75PHB/25PVA-Gli e (d) 50PHB/50PVA-Gli.

Fonte: Autoria própria.

3.6. Caracterização

3.6.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA foram realizadas em um equipamento Perkin Elmer, modelo Pyris 1 TGA, no intervalo de temperatura de 25 a 600 °C, utilizando um cadinho de platina. A taxa de aquecimento foi de 20 °C/min e o ensaio realizado em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 40 mL/min. A massa das amostras utilizadas nessa análise foi de cerca de 20 mg.

A temperatura correspondente ao início da decomposição (T_{onset}) foi definida pelo encontro da reta tangente à linha de base com a reta tangente à temperatura de pico (T_p).

3.6.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As medidas foram realizadas em um equipamento TA Instruments, modelo Q-1000 V9.9 Build 303, em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min. A massa das amostras foram em torno de 3 mg. O porta amostra e a referência foram de alumínio, e o procedimento térmico foi dividido nas seguintes etapas: 1) Aquecimento de -60 °C a 200 °C sob taxa de 10 °C/min. 2) Resfriamento de 200 °C a -60 °C sob taxa de 10 °C/min. 3) Aquecimento de -60 °C a 200 °C sob taxa 20 °C/min. 4) Resfriamento de 200 °C a -60 °C sob taxa 20 °C/min.

Para a determinação da T_g foi utilizada a temperatura mediana da mudança de linha base, traçando-se uma tangente a linha que define a mudança de capacidade calorífica, e tomando-se a temperatura na sua porção intermediária.

Para a determinação da variação da entalpia de fusão, ΔH_f , das amostras foi utilizado o software TA Universal Analysis.

3.6.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas em um equipamento de marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, equipado com um acessório de reflectância atenuada com cristal de seleneto de zinco. As amostras apresentavam espessuras entre 0,10 e 0,50 mm. A miscibilidade de blendas poliméricas é avaliada por FTIR através da observação do deslocamento de bandas características, devido a existência de interações específicas tais como ligações de hidrogênio.

3.6.4. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

A técnica de DMTA é utilizada com o objetivo de determinar o comportamento mecânico dos materiais em função da temperatura e também de investigar a miscibilidade das blendas. Os corpos de prova utilizados nestas análises estavam na forma de filmes (Figura 13) e foram prensados em prensa hidráulica com 2,5 toneladas e 155 °C. As dimensões dos corpos de provas estão apresentados na Tabela 7. O equipamento utilizado foi o Perkin Elmer, modelo DMA 8000, no modo tensão. As

amostras foram submetidas a um resfriamento de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ e aquecimento de $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ em uma taxa de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Tabela 7: Dimensões dos corpos de prova utilizados na análise DMTA

Material	Comprimento (mm)	Espessura (mm)	Largura (mm)
PHB puro	10,0	5,75	0,05
PHB/Glicerol	10,0	5,50	0,08
90PHB/10PVA-Gli	10,0	6,65	0,07
75PHB/25PVA-Gli	10,0	5,50	0,07
50PHB/50PVA-Gli	10,0	6,30	0,10
PVA/Glicerol	10,0	4,53	0,06
PVA puro	10,0	5,40	0,04

Fonte: Autoria própria.

Figura 13: Filmes de PHB obtidos por prensagem.

Fonte: Autoria própria.

3.6.5. Difractometria de Raio X (DRX)

Para análise de DRX, os materiais foram prensados com espessura de 2 mm e, posteriormente, cortados em tamanhos de 2 x 2 cm. O difratômetro utilizado foi da marca Rigaku Rotaflex, modelo Ru200B, localizado no Instituto de Física da Universidade de São Paulo – campus de São Carlos. Utilizou-se o cobre como fonte geradora de raios-X. A varredura foi de 2θ realizada na faixa de 5 a 60° , com tempo de varredura de 0,02 s, velocidade de $1^{\circ}/\text{minuto}$, tensão de 40 kV e $60\text{ }\mu\text{A}$. Para a determinação das áreas dos picos correspondentes à fase amorfa e à fase cristalina,

foi utilizado o software OriginPro 8.5, onde primeiro foi determinada a área correspondente à fase cristalina, depois a área total dos picos, e em seguida, por subtração simples, a área correspondente à fase amorfa (Figura 14).

Figura 14: Ilustração do método de determinação da cristalinidade de um material polimérico por DRX.

Fonte: KNAST, (2000, p. 51) [88].

3.6.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas na seção transversal das amostras extrudadas. Para isso, foi realizado a fratura frágil das amostras em nitrogênio líquido. Nas blendas, foram realizadas a extração da fase dispersa (PVA/GLI) para meio de comparação. A extração foi feita mergulhando as amostras em água, com aquecimento de 40 °C e agitação por 24 horas para a blenda com 90 % de PHB, uma hora para a blenda com 75% de PHB e 30 minutos para a blenda com 50 % de PHB. As imagens e o recobrimento com uma nanocamada condutora de platina foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Centro de Tecnologia de Materiais Híbridos (CTMH) da Universidade de São Paulo, São Carlos, no microscópio eletrônico de varredura Inspect F-50 (FEI, Nederland). Algumas imagens foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural do DEMa/UFSCar – utilizando o microscópio da marca Philips modelo XL-30.

4. RESULTADOS

4.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas a fim de verificar a estabilidade térmica dos materiais puros e das blendas. A estabilidade térmica é importante para prevenir a degradação dos materiais e na escolha das melhores condições de processamento. Os produtos de degradação, tais como possíveis solventes residuais, também podem ser verificados nesta análise.

A Figura 15 apresenta as curvas térmicas de TGA e sua respectiva derivada (DTG) para os materiais puros utilizados neste trabalho e suas blendas.

Figura 15: TGA dos materiais puros e suas blendas e b) DTG dos materiais puros e suas blendas.

(a)

Fonte: Autoria própria.

A temperatura correspondente ao início da decomposição (T_{onset}) e a temperatura correspondente à taxa máxima de perda de massa (T_p), que é definida como o valor do pico da primeira derivada da curva TGA (Figura 15 b), são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8: Dados de TGA para os materiais puros e suas blendas

Material	T_{onset} (°C)	T_p (°C) (pico da primeira derivada da curva TGA)
PHB puro	263	294
PHB/Glicerol	275	316
Glicerol	206	298
90PHB/10PVA-Gli	250	291
75PHB/25PVA-Gli	255	288 e 344
50PHB/50PVA-Gli	259	284 e 341
PVA/Glicerol	297	339 e 455
PVA puro	305	344 e 465

Fonte: Autoria própria.

Como pode ser observado tanto pelas curvas de degradação (Figura 15 (a)) como pelas T_{onset} e T_p , o PVA é termicamente mais estável que o PHB. O glicerol diminuiu a T_{onset} do PVA em 8 °C em função da sua perda de massa por evaporação que inicia-se em 206 °C. Já no caso do PHB, o glicerol provocou um aumento da T_{onset} de 12 °C. Uma possível explicação para esse resultado seria devido as interações fortes de ligação de hidrogênio provocadas pela presença do glicerol entre os fragmentos voláteis gerados no início do processo de decomposição térmica que retardaria a sua perda.

As blendas apresentaram uma estabilidade térmica similar à do PHB puro com uma pequena queda da ordem de 5 °C. Isso provavelmente foi efeito da plastificação do glicerol, no sentido de que a plastificação muda as propriedades do sistema tais como a capacidade calorífica e a difusão dos gases pelo material. No entanto, as T_{onset} das blendas são muito próximas da T_{onset} do PHB puro, de modo que o PVA não afeta significativamente a estabilidade térmica do PHB.

Os produtos formados na degradação térmica do PHB dependem da temperatura de degradação, do tempo de degradação e da massa molar original do PHB. A degradação do PHB produz principalmente oligômeros em temperaturas entre 170-200 °C [1,7]. Já em 250-300 °C, o ácido trans-1-butenóico (ácido crotônico) e dímeros do PHB são os produtos majoritários [7]. Além disso, são formados em menores quantidades o ácido cis-1-butenóico (ácido isocrotônico) e oligômeros de baixa massa molar (tetrâmeros e trímeros) [7].

O PVA apresenta uma perda de massa principal que inicia-se a 260 °C devido a sua degradação. A partir de 400 °C ele apresenta uma segunda perda de massa referente a decomposição dos subprodutos gerados pela primeira perda de massa a 260 °C. A degradação térmica do PVA pode levar à produção de aldeídos e alcanos nos finais de cadeia quando o material encontra-se no estado fundido, podendo levar à formação de éster vinílico [30, 89]

Em relação a T_p , pode-se notar que o PHB puro, com glicerol e a blenda com 90 % de PHB exibiram um único pico, indicando que estes materiais degradam-se em apenas uma etapa. Já as demais concentrações da blenda, o PVA com glicerol e o PVA puro degradam-se em duas etapas.

Como conclusão, o limite de temperatura inferior para que o processamento não provoque danos aos materiais deve ser menor que 250 °C, que é uma temperatura segura para o menor valor de T_{onset} encontrado.

4.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O objetivo desta análise foi a obtenção de dados quanto às transições térmicas das blendas, cristalização, caracterização das matérias primas, temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão.

As curvas de DSC para os materiais puros e para as blendas estão apresentadas na Figura 16.

Figura 16: Curvas de aquecimento da segunda varredura de DSC para os materiais puros e suas blendas. Taxa de aquecimento de 20°C/mim.

Fonte: Autoria própria.

A curva de DSC do PVA apresenta T_g bem definida ($\sim 66^\circ\text{C}$) e sua fusão é observada por um pico endotérmico largo com máximo em aproximadamente 176°C . Já a curva do PVA-Gli apresentou uma T_g inferior à do PVA puro, aproximadamente 49°C , evidenciando o efeito de plastificação do PVA pelo glicerol.

A curva de DSC do PHB puro apresentou uma T_g de $3,4^\circ\text{C}$ e um pico exotérmico referente à cristalização em $61,0^\circ\text{C}$. O pico endotérmico referente à fusão do PHB apresentou um ombro que pode ser explicado pelo resultado de três processos [7]. Primeiro, a fusão dos cristais imperfeitos cristalizados durante o resfriamento. A fusão desses cristais corresponde ao ombro no pico ($\sim 151^\circ\text{C}$).

Segundo, a formação de cristais com espessuras de lamelas maiores e mais estáveis (recristalização) [7]. Terceiro, a fusão dos cristais formados na recristalização. Esse processo responde pelo pico localizado a maior temperatura (~ 166 °C). Devido à diminuição da T_g e da T_m na curva do PHB-Gli, concluímos que o PHB também foi plastificado pelo glicerol.

A redução da T_g e da T_m também foi observada em todas as composições estudadas das blendas. Esta diminuição é devido ao efeito plastificante do glicerol, que está em maior concentração na blenda conforme diminui a quantidade de PHB. A Tabela 9 mostra os valores de T_g e T_m para os materiais estudados.

Tabela 9: Dados de DSC para os materiais puros e suas blendas.

Material	T_g (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)
PVA puro	66	176	-
PVA/Glicerol	49	180	-
PHB puro	3,4	146	161
PHB/Glicerol	0,2	140	159
90PHB-10PVA/Gli	-4,8	126	150
75PHB-25PVA/Gli	-9,8	116	145
50PHB-50PVA/Gli	-15	103	122

Fonte: Autoria própria.

As blendas apresentaram uma única T_g e isso pode ser indício de miscibilidade do sistema. Contudo, a T_g presente parece fazer referência apenas à T_g do PHB. O pico de cristalização do PHB aparece na mesma região em que a T_g do PVA poderia estar presente. Deste modo, a sensibilidade da técnica é muito importante e será conseguida na análise de DMTA.

Apenas com as análises de DSC não é possível prever sobre miscibilidade. É muito difícil analisar a miscibilidade de tais misturas, porque a miscibilidade é uma propriedade na fase amorfa e a existência da fase cristalina impede a observação da fase amorfa [5]. Por exemplo, é difícil observar temperaturas de transição vítrea (T_{gs}) precisas de misturas com cristalinidade relativamente elevada. Tal dificuldade também foi relatada no trabalho de Huang H. e colaboradores [5], onde não conseguiram detectar a T_g do PHB por DSC.

Porém, no caso de um dos polímeros ser semicristalino, a mudança no comportamento de cristalização do polímero semicristalino e uma depressão da temperatura de fusão podem estar relacionadas à miscibilidade da fase amorfa [1,90,91]. As blendas de PHB/PVA estudadas apresentaram estas duas características (ver Tabela 9 e 10) que também pode indicar uma possível miscibilidade do sistema, portanto, estes dados devem ser correlacionados com dados obtidos por outros métodos que também evidenciam miscibilidade, uma vez que em blendas imiscíveis também pode ocorrer depressão da T_m , por exemplo, indicando apenas compatibilização do sistema.

O grau de cristalinidade das amostras extrudadas, X_c , foi estimado a partir da área dos picos de fusão obtidos na segunda corrida de aquecimento do DSC, sob taxa 20 °C/min, por meio da Equação 9, considerando-se o valor da entalpia de fusão para o PHB e para o PVA 100% cristalino igual a 151J/g [92] e 138 J/g [93], respectivamente.

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{W\Delta H_f} \times 100 \quad (9)$$

onde, ΔH_f° é a entalpia de fusão correspondente ao PHB 100% cristalino, ΔH_f é a entalpia correspondente a cristalização da blenda e W é a fração em massa de PHB na blenda. Os valores da T_c (temperatura de cristalização), ΔH_f e X_c para o PHB e suas blendas estão na Tabela 10. Os valores de cristalinidade obtidos foram corrigidos em função da composição do PHB, a fim de mostrar que a diminuição da cristalinidade do PHB com a adição do PVA é de fato uma influência deste último polímero, e não somente um resultado proporcional à concentração de PHB. Os valores corrigidos para a cristalinidade também são apresentados na Tabela 10.

A Figura 17 mostra a dependência do grau de cristalinidade (X_c) em relação a porcentagem em massa de PHB nas blendas. De acordo com a Tabela 10 e a Figura 17, é possível observar que à medida que se diminui o teor de PHB nas blendas ocorre uma redução do grau de cristalinidade. Porém é uma ligeira redução quando estes dados são corrigidos em relação à concentração de PHB, como pode ser observado pela curva verde da Figura 17. A correção do grau de cristalinidade foi feita através da divisão dos valores obtidos da Equação 9 pela concentração correspondente de PHB. Esta pequena redução no grau de cristalinidade do PHB pode estar relacionado com o fato de que a adição de PVA plastificado dificulta a formação de cristais.

Tabela 10: Cristalinidade do PHB e suas blends obtidas por DSC.

Material	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)	$X_{c\text{corrigido}}$ (%)
PHB puro	61	68	45	45
PHB/Glicerol	51	65	43	45
90PHB-10PVA/Gli	53	51	36	40
75PHB-25PVA/Gli	55	33	29	38
50PHB-50PVA/Gli	53	16	21	42
PVA	-	7,6	5,5	-

Fonte: Autoria própria.

Figura 17: Grau de cristalinidade (X_c) em função da porcentagem em massa de PHB nas blends. previsão do comportamento da cristalinidade da mistura do PHB com um material inerte. — • — • — previsão do comportamento da cristalinidade sendo apenas proporcional à concentração de PHB

Fonte: Autoria própria.

4.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 18 representa os espectros de infravermelho para os materiais puros e para as blends.

O espectro de FTIR para o glicerol está em concordância com a literatura [94], onde podem ser observados, por exemplo, o estiramento dos grupos O – H em 3297 cm^{-1} , o estiramento dos grupos C – H na região de $2810\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$ e a absorção correspondente aos grupos C-O-H na região de $1400\text{ a }1420\text{ cm}^{-1}$.

Figura 18: Espectros de infravermelho para os materiais puros e para as blends.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 11: Modos de vibração e frequências de bandas para o PVA.

Grupo químico	Número de onda (cm^{-1})
O – H a partir das ligações intermoleculares e intramoleculares de hidrogênio	3550 – 3200
C – H a partir de grupos alquilas	2840 – 3000
C = O	1750 – 1735
C – O (material cristalino)	1141
C – O	1415 – 1085
O – H	1021
CH ₂	1461 – 1417
C – H	830

Fonte: Adaptado de MANSUR et al., (2008, p. 541) [95], reproduzido com permissão – Copyright © 2008, Elsevier. E HRABALIKOVA et al., (2015 p. 323) [96],

O espectro para o PVA e para o PVA-Gli apresentaram bandas características do PVA descritas na literatura [95-96]. A Tabela 11 e a Figura 19 mostram essas bandas mais características e suas respectivas atribuições.

Figura 19: Espectro de FTIR para o PVA e suas principais atribuições de bandas.

Fonte: Autoria própria.

Os espectros de FTIR do PHB e do PHB-Gli também apresentaram as absorções conforme descrito pela literatura [97], sendo que no caso do espectro da mistura PHB-Gli também é possível observar a banda referente ao estiramento do grupo O-H do glicerol em 3330 cm^{-1} . As bandas características do PHB são apresentadas na Tabela 12 e na Figura 20.

Tabela 12: Bandas características de FTIR para o PHB.

Grupo químico	Número de onda (cm^{-1})
- CH ₂ -	2935
- CH ₃	2978
O - C = O	1721
- C - O - C	1300 - 1000

Fonte: Adaptado de LÓPEZ-CUELLAR et al., (2011, p. 79) [97]. Reproduzido com permissão – Copyright © 2011, Elsevier.
<http://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2010.09.016>

Figura 20: Espectro de FTIR para o PHB e suas principais atribuições de bandas.

Fonte: Autoria própria.

Para melhor visualização dos espectros das blendas (Figura 18) os mesmos são apresentados na região entre 600 e 1800 cm⁻¹ na Figura 21.

Figura 21: Espectro de FTIR ampliado na região entre 600 e 1800 cm⁻¹.

Fonte: Autoria própria.

Possíveis deslocamentos de bandas de absorção no infravermelho de polímeros em blendas podem indicar miscibilidade entre os constituintes [98], uma vez que tais deslocamentos podem ser resultado de interações específicas entre os componentes. A observação dos espectros na Figura 21 evidenciam dois deslocamentos de bandas em 1277 e 1054 cm^{-1} , para as blendas com relação ao PHB puro. Essas bandas correspondem aos estiramentos da ligação C–O para o PHB. Em relação ao PVA, na região do primeiro deslocamento, se observa a banda referente ao estiramento C–O, e no segundo deslocamento, a banda referente a ligação O–H. Portanto, tais deslocamentos podem ser devido a ligações de hidrogênio entre o PHB e o PVA, fato que pode indicar miscibilidade do sistema na fase amorfa.

Para melhor visualizar o efeito da mistura sobre as bandas de absorção, a soma algébrica dos espectros do PVA e do PHB que corresponderia a uma blenda totalmente imiscível é apresentada na Figura 22.

Figura 22: Espectros da soma algébrica dos espectros do PHB e PVA, e das blendas.

Fonte: Autoria própria.

Como pode ser observado, as bandas na região de 1277 e 1054 cm^{-1} do espectro gerado pela soma algébrica dos espectros do PHB e PVA é muito distinto

das bandas observadas nas blendas dessas mesmas regiões, fato que corrobora uma possível miscibilidade do sistema.

De acordo com Huang, H. e colaboradores [5], blendas de PHB e PVA são miscíveis em toda faixa de composição pois há ligação de hidrogênio entre o grupo carbonila do PHB e o grupo hidroxila do PVA, ambos em torno de 1715 cm^{-1} . Contudo esta afirmação é com base nas análises de FTIR feitas a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura acima do ponto de fusão do PHB e do PVA, onde o componente cristalino do PHB desaparece e favorece a ligação de hidrogênio entre os polímeros. Portanto, não é possível afirmar pelo trabalho de Huang, H. que a miscibilidade ocorre também para as blendas em temperatura ambiente. As interações descritas por Huang, H. e colaboradores não foram observadas em nossos estudos, já que o mesmo foi realizado em temperatura ambiente.

4.4. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

As curvas de tangente de perda, $\tan \delta$, obtidas por DMTA para os materiais puros e para as blendas são apresentadas na Figuras 23.

Figura 23: Curvas de $\tan \delta$ para os materiais puros e para as blendas obtidas por DMTA.

Fonte: Autoria própria.

A observação dos dados de $\tan \delta$ (Figura 23 e Tabela 13), evidencia dois aspectos relevantes em função da composição das blendas, a variação da intensidade do pico de $\tan \delta$ e a temperatura do pico (relacionada à T_g). Em relação ao primeiro aspecto, o pico de $\tan \delta$ aumenta de intensidade com o aumento da proporção de PVA, indicando uma maior contribuição da componente viscosa do sistema atribuída ao PVA que é predominantemente amorfo [99]. O segundo aspecto está relacionado com o critério de miscibilidade do sistema. No caso do DMTA, considera-se a T_g como a temperatura correspondente ao máximo da curva de $\tan \delta$. De acordo com a Figura 23, é possível notar uma única T_g presente nas curvas das blendas, sendo estas intermediárias às T_g s dos polímeros puros. Esse resultado é o mais importante para confirmar a miscibilidade deste sistema.

Tabela 13: T_g s obtidas por DMTA.

Material	T_g DMTA (°C)	$\tan \delta$
PHB-Gli	14	0,083
PHB Puro	19	0,092
90PHB/10PVA-Gli	16	0,084
75PHB/25PVA-Gli	23	0,126
50PHB/50PVA-Gli	36	0,318
PVA-Gli	37	0,481
PVA Puro	50	0,617

Fonte: Autoria própria.

No caso de misturas homogêneas, algumas relações tais como a de Fox (Equação 6) e a Lei das Misturas (Equação 10) têm sido propostas para descrever a dependência da T_g com a composição. A Figura 24 traz uma comparação entre os dados obtidos experimentalmente e os dados previstos por estas equações.

$$T_g = w_1 T_{g1} + w_2 T_{g2} \quad (10)$$

onde w_i é a fração mássica do componente i ; T_{gi} é a T_g do componente i puro.

Figura 24: Comparação entre dados experimentais e os dados previstos pela equação de Fox e pela Lei das Misturas.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 24 mostra que os dados experimentais, embora evidenciem miscibilidade [53] não são aderentes a equação de Fox, contudo são bastante aderentes à Lei da Mistura, com um desvio aditivo contrário ao comportamento previsto pela equação de Fox. Os desvios observados podem estar relacionados com o fato da mistura PHB/PVA não ser pura e simplesmente aleatória como prevê a equação de Fox [100], e ao fato de ser constituída por materiais polares onde estão presentes interações de dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio. Além disso, o sistema estudado contém um plastificante polar, o glicerol, sendo, portanto um sistema ternário muito mais complexo. Os resultados de FTIR corroboram com a afirmação de que existem interações intermoleculares fortes no sistema, como por exemplo polares e ligações de hidrogênio.

Apesar dos desvios observados em relação às equações clássicas empregadas para prever a T_g de blendas binárias miscíveis, os resultados indicam fortemente a ocorrência de miscibilidade, visto que o comportamento observado é muito mais aderente a um sistema miscível que um sistema imiscível ou parcialmente miscível (ver pag. 38) [53].

Termodinamicamente, o sistema estudado possui fortes indícios de que a energia livre da mistura é negativa favorecendo a miscibilidade de acordo com a Equação 5. As interações entre grupos dos polímeros evidenciadas via FTIR devem gerar uma entalpia de mistura negativa, causando a miscibilidade. Tal condição só é satisfeita se houver interações intermoleculares favoráveis entre os componentes, tais como forças dipolares, ligações de hidrogênio, etc. Um valor razoável de entropia de mistura também é esperado para este sistema, já que o PVA utilizado apresenta baixa massa molar, ao contrário dos PVAs de alta massa molar utilizados nos trabalhos de Huang, H [5] e Azuma, Y [76], contribuindo assim para maiores possibilidades conformacionais do sistema.

Outra observação importante na Tabela 13 é em relação a plastificação do PHB e do PVA pelo glicerol, que ficou evidenciada pela diminuição das T_g s destes polímeros em 5 e 13 °C, respectivamente.

As curvas dos módulos de armazenamento, E' , e dos módulos de perda, E'' , obtidas por DMTA para os materiais puros e para as blendas estão apresentadas nas Figuras 25 e 26, respectivamente.

Figura 25: E' em função da temperatura para os materiais puros e para as blendas.

Fonte: Autoria própria.

Figura 26: Curvas do módulo de perda para os materiais puros e para as blendas obtidas por DMTA.

Fonte: Autoria própria.

Dentre as várias formas de se tomar a temperatura de transição vítrea a partir dos dados de DMTA, podemos empregar o valor médio entre os valores das temperatura obtidas nos picos de $\tan \delta$ e E'' , $T_{\text{média}}$, que segundo alguns autores concorda com os valores de T_g determinados por DSC, com um erro da ordem de ± 2 $^{\circ}\text{C}$ [101]. A Tabela 14 apresenta os dados obtidas pela média dos picos de $\tan \delta$ e E'' e, para efeito de comparação, os dados de temperatura de pico em $\tan \delta$ (relaxação α) e os dados de $T_g^{1/2}$ obtidos por DSC.

Tabela 14: Comparação entre os valores de T_g s obtidos por DSC e DMTA.

Material	$T_g^{\text{DSC}}(^{\circ}\text{C})$	$T_g^{\text{DMTA}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{max}}^{E''} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{média}} (^{\circ}\text{C})$
PHB-Gli	0,2	14	7,6	11
PHB Puro	3,4	19	16	18
90PHB/10PVA-Gli	-4,8	16	11	14
75PHB/25PVA-Gli	-9,8	23	16	20
50PHB/50PVA-Gli	-15	36	27	32
PVA-Gli	49	37	23	30
PVA Puro	66	50	32	41

Fonte: Autoria própria.

Os valores calculados de $T_{\text{média}}$ embora tenham se deslocado no sentido dos valores de T_g obtidos por DSC, são ainda bastante divergentes destes. Como foi dito anteriormente, a observação da T_g de blendas que contém polímeros cristalinos por meio da análise de DSC é muito difícil em função da baixa sensibilidade da técnica para esse tipo de transição, sendo que muitas vezes nenhuma transição pode ser observada, como ocorreu no trabalho de Huang, H. para o PHB [5]. O DMTA, como é sabido, é muito mais sensível que o DSC para a detecção da transição vítrea, podendo facilmente medir transições não aparentes em outros métodos [102]. Desta forma, foram consideradas para efeito dos estudos de miscibilidade os valores de T_g determinados por DMTA.

A partir da Figura 25, pode-se observar para cada sistema que, com o aumento da temperatura, o logaritmo do módulo de armazenamento, $\log E'$, variou muito pouco na primeira seção da curva (a primeira zona de platô). Em seguida, observou-se uma diminuição acentuada do módulo para as blendas com maiores teores de PVA, para o PVA plastificado e para o PVA puro. Tal diminuição é atribuída à alteração na mobilidade das cadeias caracterizada pela T_g . Para as demais amostras a diminuição no módulo foi suave. Na segunda seção das curvas (segunda zona de platô), o valor de $\log E'$ diminuiu drasticamente devido à fusão da fase cristalina.

Numa comparação do módulo de armazenamento do PHB puro com os módulos das blendas, ficou claro que o PHB apresentou módulo superior em todas as seções da curva. As blendas apresentaram valores intermediários de módulo em relação aos polímeros puros, como esperado.

4.5. Difratometria de Raio X (DRX)

A Figura 27 mostra o padrão de difração (difratograma) de raios X para os polímeros puros e para as blendas.

Figura 27: Difração de raios X para os polímeros puros e suas blends.

Fonte: Autoria própria.

A observação do difratograma do PHB mostra dois picos de forte intensidade em torno de 2θ igual a 13° e 17° atribuídos aos planos cristalinos (020) e (110) da célula unitária ortorrômbica, respectivamente [103]. Também foram detectados picos menos intensos em aproximadamente $21,5^\circ$ e $22,5^\circ$ correspondentes aos planos (101) e (111) do cristal de PHB [103]. Outros picos detectados em torno de 26° e 27° são relatados na literatura como (130) e (040) respectivamente [104]. Em torno de 20° , pôde-se perceber um pico de difração atribuído aos cristais de forma β [104].

O difratograma do PVA apresentou um pico mais intenso em $2\theta = 19^\circ$ que é referente ao plano cristalino (101) [105]. O padrão de difração das blends se mostraram muito similares ao padrão de difração do PHB puro, de modo que os mesmos picos foram observados.

Através dos dados de DRX também foi possível calcular a cristalinidade das amostras. Um dos métodos usados para a determinação da cristalinidade relativa baseia-se na relação das áreas das fases cristalina e amorfa, de modo que a cristalinidade, X_c , de uma amostra é dada pela Equação 11 [106].

$$X_c(\%) = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \quad (11)$$

onde A_c refere-se ao total das áreas correspondentes às frações cristalinas e A_a à área sob o halo amorfo.

As cristalinidades calculadas e corrigidas em relação à proporção de PHB, a partir dos dados de DRX, para os polímeros puros e para as blendas estão na Tabela 15.

Tabela 15: Cristalinidades dos polímeros puros e de suas blendas obtidas por DRX.

Material	X_c (%)	$X_{c_{corrigida}}$ (%)
PHB puro	52	52
90PHB-10PVA/Gli	48	53
75PHB-25PVA/Gli	42	56
50PHB-50PVA/Gli	33	66
PVA Puro	13	-

Fonte: Autoria própria.

A diminuição da cristalinidade do PHB com a adição do PVA calculada a partir dos dados obtidos pelo DSC também foi observada nos dados de cristalinidade obtidos por DRX. Quando os valores calculados são corrigidos, observa-se um aumento pouco significativo da cristalinidade do PHB para as blendas com 75 e 90 % de PHB. A blenda com 50 % de PHB apresentou um valor de cristalinidade acima do esperado e este valor pode estar relacionado com a dificuldade de se determinar picos definidos para esta amostra, pois neste caso, há pouca sensibilidade para a cristalinidade. Desta forma, tanto os dados obtidos por DSC quanto por DRX nos permite concluir que a adição de PVA não afeta significativamente a cristalinidade do PHB.

Valores maiores de cristalinidade foram obtidos por DRX em comparação com os valores obtidos por DSC. Tais discrepâncias podem ser resultado das etapas de processamento do material e preparação das amostras.

4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 28 apresenta as micrografias para o PVA e o PHB puros e para o PHB com glicerol.

Figura 28: Micrografias para o PVA e o PHB puros e para o PHB com glicerol.

Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Figura 28, a micrografia do PVA puro apresentou aparência plana e uniforme que sugere uma fratura frágil de um material amorfo. Como a cristalinidade do PVA empregado é muito baixa, esse resultado está em acordo com o esperado. As micrografias do PHB puro e do PVA com glicerol apresentaram aparência escamosa típica de polímeros semicristalinos, porém, na micrografia do

PHB com glicerol foi possível notar alguns poros que podem ser devido a segregação de parte do glicerol em uma fase ou devido a sua expansão e volatilização durante o processamento por extrusão.

A Figura 29 mostra as micrografias das blendas contendo 90% de PHB com e sem extração de fase, e em diferentes escalas de ampliação.

Figura 29: Micrografias das blendas contendo 90% de PHB com e sem extração da fase dispersa, em diferentes escalas de ampliação.

Fonte: Autoria própria.

No caso da blenda contendo 90% de PHB, a extração da fase solúvel em água (fase rica em PVA) não foi verificada nas imagens do MEV em nenhuma escala de ampliação. Os poros identificados nas imagens podem ser resultantes da evaporação

do glicerol como ocorrido também na Figura 28. O fato de não ter sido observado fase extraída corrobora com indicativo de miscibilidade do sistema, reforçando os demais resultados discutidos nesta dissertação.

A Figura 30 mostra as micrografias das blendas contendo 75 e 50% de PHB com e sem extração de fase, e em diferentes escalas de ampliação.

Figura 30: Micrografias das blendas com (a) 75% e (b) 50% de PHB com e sem extração de fase em diferentes escalas de ampliação.

Fonte: Autoria própria.

Nas blendas com maiores teores de PHB foi possível verificar a extração da fase rica em PVA. A extração foi proporcional à quantidade de PVA. Na Figura 30 (a) houve menor extração do que na Figura 30 (b) contendo 50 % de PVA plastificado. Provavelmente deve estar ocorrendo uma saturação de PVA no sistema, de modo que o PVA em excesso é extraído em meio aquoso.

5. CONCLUSÕES

Nesse trabalho blendas de PHB/PVA-Gli foram obtidas por mistura mecânica. Esse método de preparação e obtenção se mostrou simples, eficaz e viável na tentativa de tornar o PHB um material economicamente competitivo utilizando a técnica de blendas para modificação de suas propriedades.

Com a caracterização destas blendas foi possível verificar que o glicerol realmente atuou como plastificante do PHB e do PVA pela diminuição das T_g s e das T_m s destes polímeros, como indicou os resultados de DSC e DMTA. Os resultados das análises termogravimétricas indicaram que o limite de temperatura inferior para que o processamento não provoque danos aos polímeros puros e às suas blendas, deve ser menor que 250 °C, e que a adição do PVA plastificado ao PHB não afeta a estabilidade térmica do PHB significativamente. Portanto, podemos concluir uma melhora na janela de processabilidade dos materiais analisados.

A cristalinidade do PHB não foi afetada significativamente pela adição de PVA como mostrado pelos resultados de DSC e DRX.

A miscibilidade das blendas de PHB/PVA-Gli foi confirmada através da combinação de vários indícios observados por diferentes técnicas de caracterização: FTIR, DMTA e MEV. Pelo DSC não foi possível prever sobre miscibilidade através do critério da T_g , porém a diminuição da temperatura de fusão e da cristalinidade do PHB com a adição do PVA foram relevantes para compor a ideia de miscibilidade.

Os resultados obtidos por FTIR mostraram que os espectros das blendas não se apresentaram apenas como uma soma dos espectros dos polímeros puros. Dois deslocamentos de bandas presentes em 1277 e 1054 cm^{-1} indicam interações intermoleculares fortes no sistema, como, por exemplo, polares e ligações de hidrogênio.

O critério mais clássico para avaliar a miscibilidade, o critério da T_g única, foi conseguido nos resultados das análises de DMTA. As T_g s determinadas por meio de DMTA apresentou desvios em relação a equação de Fox, contudo foram bastante aderentes à Lei das Misturas. Apesar dos desvios observados em relação às equações clássicas, os resultados indicaram fortemente a ocorrência de miscibilidade, visto que o comportamento observado é muito mais aderente a um sistema miscível que um sistema imiscível ou parcialmente miscível [53].

Finalmente, com a ausência de duas fases nas imagens do MEV realizadas para as blendas com 90 % de PHB após extração em meio aquoso da possível fase rica em PVA, foi possível obter um conjunto de fatores e indícios que possibilitou concluirmos a miscibilidade das blendas PHB/PVA-Gli.

6. REFERÊNCIAS

- 1 – QUENTAL, A. C. et al. Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p.438-446, 2010.
- 2 – HAGE, E.; PESSAN, L. A.; **Aperfeiçoamento em Tecnologia de Polímeros, Módulo 7; Blendas Poliméricas**. São Carlos 2001. Apostila. Universidade Federal de São Carlos.
- 3 – DAWES, E. Polyhydroxybutyrate: an intriguing biopolymer. **Bio. Reports**, v. 8, n. 6, p.537-547, 1988.
- 4 – PACHEKOSKI, W. M.; AGNELLI, J. A. M; BELEM, L. P. Thermal, mechanical and morphological properties of poly (hydroxybutyrate) and polypropylene blends after processing. **Mat. Res.**, v. 12, n. 2, p.159-164, 2009.
- 5 – HUANG, H. et al. Miscibility and Hydrogen-Bonding Interactions in Biodegradable Polymer Blends of Poly(3-hydroxybutyrate) and a Partially Hydrolyzed Poly(vinyl alcohol). **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 41, p.19175-19183, 2005.
- 6 – MARIN, E.; ROJAS, J.; CIRO, Y. A review of polyvinyl alcohol derivatives: Promising materials for pharmaceutical and biomedical applications. **Afr. J. Pharm. Pharmacol.** v. 8, n. 24, p.674-684, jun. 2014.
- 7 – TADA, E. S. **Blendas com poli(3hidroxibutirato) (PHB) e copolímeros aleatórios: Comportamento de fases e cinética de cristalização**. 247 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2009.
- 8 – SAVENKOVA, L et al. Mechanical properties and biodegradation characteristics of PHB-based films. **Process Biochemistry**, v. 35, n. 6, p.573-579, 2000.
- 9 – POUTON, C. W.; AKHTAR, S. Biosynthetic polyhydroxyalkanoates and their potential in drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 18, n. 2, p.133-162, 1996.
- 10 – CHEN, G; WU, Q. The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials. **Biomaterials**, v. 26, n. 33, p.6565-6578, 2005.
- 11 – LENZ, R W.; MARCHESSAULT, R H. Biosynthesis, biodegradable plastics and biotechnology. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 1, p.1-8, 2005.
- 12 – MÜLLER, H; SEEBACH, D. Poly(hydroxyalkanoates): A Fifth Class of Physiologically Important Organic Biopolymers?. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 32, n. 4, p.477-502, 1993.
- 13 – VAN BEILEN, J. B.; POIRIER, Y. Production of renewable polymers from crop plants. **The Plant Journal**, v. 54, n. 4, p.684-701, 2008.

14 – BIOCYCLE. Disponível em: <<http://www.biocycle.com.br/site.htm>>. Acesso em: 16 dez. 2016.

15 – POLYHYDROXYALKANOATES – the biodegradable plastics. Disponível em: <<http://www.gate2biotech.com/polyhydroxyalkanoates-the-biodegradableplastics/>>. Acesso em: 16 dez. 2016.

16 – COBNTBEKT, J.; MABCHESSAULT, R. H. Physical properties of poly- β -hydroxybutyrate. **Journal of Molecular Biology**, v. 71, n. 3, p.735-756, 1972.

17 –BARHAM, P. J. et al. Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate. **Journal of Materials Science**, v. 19, n. 9, p.2781-2794, 1984.

18 – BARHAM, P. J. Nucleation behaviour of poly-3-hydroxy-butyrates. **Journal of Materials Science**, v. 19, n. 12, p.3826-3834, 1984.

19 – BARHAM, P. J.; KELLER, A. The relationship between microstructure and mode of fracture in polyhydroxybutyrate. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 24, n. 1, p.69-77, 1986.

20 – YU, G.; MARCHESSAULT, R. H. Characterization of low molecular weight poly(β -hydroxybutyrate)s from alkaline and acid hydrolysis. **Polymer**, v. 41, n. 3, p.1087-1098, 2000.

21 – UTRACKI, L.A.; **Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Reology**, Hanser Publishers, Nova Iorque, 1989, p. 93

22 – ANDROSCH, R.; RADUSCH, H.; FUNARI, S. S. Crystallization, glass transition and morphology of (*R*)-3-hydroxybutyrate oligomers. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 12, p.4961-4974, 2007.

23 – SHAFEE, E. El. The influence of semicrystalline morphology on the dielectric relaxation properties of poly(3-hydroxybutyrate). **European Polymer Journal**, v. 37, n. 8, p.1677-1684, 2001.

24 – ERCEG, M; KOVAČIĆ, T.; KLARIĆ, I. Thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate) plasticized with acetyl tributyl citrate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, n. 2, p.313-318, 2005.

25 – CHIELLINI, E. et al. Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials. **Progress in Polymer Science**, v. 28, n. 6, p.963-1014, 2003.

26 – MARTEN F. L.; ZVANUT C. W; In: Finch CA, editor. **Polyvinylalcohol development**. Chichester: Wiley; 1992. chapters 2 and 3.

27 – SATO T.; YAMUCHI J.; OKAYA T. **Process for producing polyvinyl ester and polyvinyl alcohol having a high degree of polymerization**. Eur Patent Appl EP 250, 607; 1988. CA 108: 205283.

28 – DEMERLIS, C. C; SCHONEKER, D. R. Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA). **Food and Chemical Toxicology**, v. 41, n. 3, p.319-326, 2003.

29 – BAKER, M. I. et al. A review of polyvinyl alcohol and its uses in cartilage and orthopedic applications. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 100, n. 5, p.1451-1457, 2012.

30 – GRANDE, Rafael. **Estudo e desenvolvimento de blendas ternárias biodegradáveis a partir de poli(ácido láctico), poli(álcool vinílico) e quitosana**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP, 2010.

31 – MARTEN, F. L.. Vinyl Alcohol Polymers. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, p.399-437, 2002.

32 – NISHIO, Y.; MANLEY, R. S. J. Cellulose-poly(vinyl alcohol) blends prepared from solutions in N,N-dimethylacetamide-lithium chloride. **Macromolecules**, v. 21, n. 5, p.1270-1277, 1988.

33 – AOI, K.; TAKASU, A.; OKADA, M. New Chitin-Based Polymer Hybrids. 2. Improved Miscibility of Chitin Derivatives Having Monodisperse Poly(2-methyl-2-oxazoline) Side Chains with Poly(vinyl chloride) and Poly(vinyl alcohol). **Macromolecules**, v. 30, n. 20, p.6134-6138, 1997

34 – CHIELLINI, E. et al. Gelatin-Based Blends and Composites. Morphological and Thermal Mechanical Characterization. **Biomacromolecules**, v. 2, n. 3, p.806-811, 2001.

35 – DE KESEL, C.; WAUVEN, C.; DAVID, C. Biodegradation of polycaprolactone and its blends with poly(vinylalcohol) by micro-organisms from a compost of household refuse. **Polymer Degradation and Stability**, v. 55, n. 1, p.107-113, 1997.

36 – YOSHIE, N. et al. Crystallization and compatibility of poly(vinyl alcohol)/poly(3-hydroxybutyrate) blends: Influence of blend composition and tacticity of poly(vinyl alcohol). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 56, n. 1, p.17-24, 1995.

37 – IKEJIMA, T.; YOSHIE, N.; INOUE, Y. You have full text access to this contentInfrared analysis on blends of poly(3-hydroxybutyric acid) and stereoregular poly(vinyl alcohol): influence of tacticity of poly(vinyl alcohol) on crystallization of poly(3-hydroxybutyric acid). **Macromol. Chem. Phys.**, v. 197, n. 3, p.869-880, 1996.

38 – BRYDSON, J. A. **Plastics Materials**. 7. ed. Londres: Butterworth-heinemann, 1999.

39 – IMMERGUT, E. H.; MARK, H. F. **Principles of Plasticization**. Plasticization and Plasticizer Processes, Advances in Chemistry, p.1-26, 1965.

40 – REINECKE, H.; NAVARRO, R.; PÉREZ, M. Plasticizers. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, 2011.

- 41 – ZHANG, Y.; HAN, J. H. Mechanical and Thermal Characteristics of Pea Starch Films Plasticized with Monosaccharides and Polyols. **Journal of Food Science**, v. 71, n. 2, p.109-118, 2006.
- 42 – BERGO, P. V. A. et al. Physical properties of edible films based on cassava starch as affected by the plasticizer concentration. **Packaging Technology and Science**, v. 21, n. 2, p.85-89, 2008.
- 43 – SUYATMA, N. E. et al. Effects of Hydrophilic Plasticizers on Mechanical, Thermal, and Surface Properties of Chitosan Films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 10, p. 3950-3957, 2005.
- 44 – BERGO, P.; SOBRAL, P. J. A. Effects of plasticizer on physical properties of pigskin gelatin films. **Food Hydrocolloids**, v. 21, n. 8, p.1285-1289, 2007.
- 45 – GRANDE, R.; PESSAN, L. A.; CARVALHO, A. J. F. Ternary melt blends of poly(lactic acid)/poly(vinyl alcohol)-chitosan. **Industrial Crops And Products**, v. 72, p.159-165, 2015.
- 46 – BEATRIZ, A.; ARAUJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p.306-319, 2011.
- 47 – PAUL, D. R.; BARLOW, J. W.; KESKKULA, H. Polymer Blends. **Encyclopedia of polymer science and engineering**, vol.12, 2a ed., John Wiley & Sons, New York, 1988.
- 48 – OLABISI, O. Interpretations of polymer-polymer miscibility. **Journal of Chemical Education**, v. 58, n. 11, p.944-950, 1981.
- 49 – UTRACKI, L. A.; WALSH, D. J.; WEISS, R. A. Polymer alloys, blends, and ionomers. **Acs Symposium Series**, p.1-35, 1989.
- 50 – RAUWENDAAL, C. Extrusion. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, p.497-558, 2001.
- 51 – AKCELRUD, Leni. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Barueri - SP: Manole Ltda, 2007.
- 52 – PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 3, p.174-181, 2006.
- 53 – KALOGERAS, I. M., Glass-Transition Phenomena in Polymer Blends. **Encyclopedia of Polymer Blends**, p.1-134, 2016.
- 54 – FELISBERTI, M. I.; DE LIMA, J. A.; Poly(hydroxybutyrate) and epichlorohydrin elastomers blends: Phase behavior and morphology. **Eur. Polym. J.** v.42, p.602, 2006.

- 55 – GRECO, P.; MARTUSCELLI, E.; Crystallization and thermal behaviour of poly(d(—)-3-hydroxybutyrate)-based blends. **Polymer** v. 30, p.1475, 1989.
- 56 – AN, Y.; et al.; Crystallization kinetics and morphology of poly(β -hydroxybutyrate) and poly(vinyl acetate) blends. **Eur. Polym. J.** v. 33, p. 1449, 1997
- 57 – YOON, J. S.; OH, S. H.; KIM, M. N.; Compatibility of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends. **Polymer** v. 39, p. 2479, 1998.
- 58 – LOTTI, N. et al. Binary blends of microbial poly(3-hydroxybutyrate) with polymethacrylates. **Polymer**, v. 34, p. 4935, 1993.
- 59 – SICILIANO, A. et al.; Miscibility and Thermal and Crystallization Behaviors of Poly(D-(-)-3-hydroxybutyrate)/Atactic Poly(methyl methacrylate) Blends. **Macromolecules**, v. 28, p. 8065, 1995
- 60 – YOON, J. S.; et al.; Toughening of poly(3-hydroxybutyrate) with poly(cis-1,4-isoprene). **Eur. Polym. J.**, v. 35, p. 781, 1999.
- 61 – KRAUSE, S. **Polymer-Polymer Compatibility**, in: Paul, D. R. Newman, S., (Eds.) Polymer Blends, vol. 1. Academic Press, New York, 1978.
- 62 – QUENTAL, A. C. et al.; Anais do 7º Congresso Brasileiro de Polímeros, Belo Horizonte, Brasil, 2003.
- 63 – FELISBERTI, M. I.; CARVALHO, F. P.; QUENTAL, A. C.; Polyhydroxybutyrate/acrylonitrile-g-(ethylene-co-propylene-co-diene)-g-styrene blends: Their morphology and thermal and mechanical behavior. **J. Appl. Polym. Scie.** v. 110, p. 880, 2008
- 64 – ROSA, D.S. et al.; Processing and Properties of Mixtures of PHB-V with Post-consumer LDPE. **J. Polym Environ.** v. 16, p. 230, 2008.
- 65 – PARRA, D. F. et al.; Influence of poly (ethylene glycol) on the thermal, mechanical, morphological, physical-chemical and biodegradation properties of poly (3-hydroxybutyrate). **Polym. Degrad. Stab.** v. 91, p. 1954, 2006.
- 66 – CHEN, W.; DAVID, D. J.; MACKNIGHT, W. J.; KARASZ, F. E.; Miscibility and morphology of blends of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(vinyl butyral). **Polymer** , v. 42, p. 8407, 2001.
- 67 – Yang, H. et al.; Molecular dynamics simulation studies of binary blend miscibility of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(ethylene oxide). **Polymer**, v. 45, p. 453, 2004.
- 68 – YOU, J-W.; CHIU, H-J.; DON, T-M.; Spherulitic morphology and crystallization kinetics of melt-miscible blends of poly(3-hydroxybutyrate) with low molecular weight poly(ethylene oxide). **Polymer**, v. 44, p. 4355, 2003

69 – ZHANG, L.; XIONG, C.; DENG, X.; Miscibility, crystallization and morphology of poly(β -hydroxybutyrate)/poly(d,l-lactide) blends. **Polymer**, v. 37, p. 235, 1996

70 – BLÜMM, E.; OWEN, A. J.; Miscibility, crystallization and melting of poly(3-hydroxybutyrate)/ poly(l-lactide) blends. **Polymer**, v. 36, p. 4077, 1995.

71 – FERREIRA, B. M. P.; ZAVAGLIA, C. A. C.; DUEK, E. A. R.; Films of PLLA/PHBV: Thermal, morphological, and mechanical characterization. **J. Appl. Polym. Sci.** v. 86, p. 2898, 2002.

72 – KIM, B. O.; WOO, S. I.; Compatibilizing capability of poly(β -hydroxybutyrate-,co- ϵ -caprolactone) in the blend of poly(β -hydroxybutyrate) and poly(ϵ -caprolactone). **Polym. Bull.** v. 41, p. 707, 1998

73 – ANTUNES, M. C. M.; FELISBERTI, M. I.; Blends of Poly(hydroxybutyrate) and poly (ϵ -caprolactone) obtained from melting mixture. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.15, p. 134, 2005.

74 – DIAS, M.; ANTUNES, M. C. M.; FELISBERTI, M. I.; Blends of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(p-dioxanone): miscibility, thermal stability and biocompatibility. **J. Mat. Sci.: Mater. Med.**, v. 19, p. 3535, 2008.

75 – MEI, L. H. I.; BARTOLI, J. R.; BALTIERI, R. C.; Mechanical and thermal properties of poly(3-hydroxybutyrate) blends with starch and starch derivatives. **Macromol. Symp.** v. 197, p. 77, 2003.

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

77 – OLKHOV, A. A. et al. Water transport, structure features and mechanical behavior of biodegradable PHB/PVA blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, n. 6, p.1471-1476, 2003.

78 - OLKHOV, A. A.; IORDANSKII, A. L.; DANKO, T. P. Morphology of poly(3-hydroxybutyrate)– polyvinyl alcohol extrusion films. **Journal of Polymer Engineering**, v. 35, n. 8, p.1-7, 2015.

79 – ARRIETA, M. P. et al. Bionanocomposite films based on plasticized PLA–PHB/cellulose nanocrystal blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 121, p.265-275, 2015.

80 – BUGNICOUR, E. et al. Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging. **Express Polymer Letters**, v. 8, n. 11, p.791-808, 2014.

81 – SADI, R. K. et al. Compatibilization of polypropylene/ poly(3-hydroxybutyrate) blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 123, n. 6, p.3511-3519, 2011.

82 – MA, P. et al. Structure–property relationships of reactively compatibilized PHB/EVA/starch blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 108, p.299-306, 2014.

83 – IKEJIMA, T. et al. Surface composition and biodegradability of poly(3-hydroxybutyric acid)/poly(vinyl alcohol) blend films. **Pol. Degradation and Stability**, v. 62, n. 3, p.463-469, 1998.

84 – IKEJIMA, T.; INOUE, Y. Experimental approaches to generate compositional gradients in the fully biodegradable polymer blend system based on poly(3-hydroxybutyric acid). **Macromol. Chem. Phys.**, v. 201, n. 14, p.1598-1604, 2000.

85 – ZHAO, L.; TSUCHIYA, K.; INOUE, Y. Fully-Biodegradable Poly(3-hydroxybutyrate)/Poly(vinyl alcohol) Blend Films with Compositional Gradient. **Macromol. Biosci**, v. 4, n. 8, p.699-705, 2004.

86 – SOUZA, J. A.; HAGE, E.; **Extrusão de Termoplásticos**. São Carlos. Apostila. Universidade Federal de São Carlos, 2006.

87 – FRANKLAND, Jim. **EXTRUSION: Barrier Screws and Mixers**. Disponível em: <<http://www.ptonline.com/columns/extrusion-barrier-screws-and-mixers>>. Acesso em: 16 jan. 2017.

88 - KNAST, E. J., **Refinamento estrutural com o método Rietveld: implementações e ensaios com o programa Fullprof***. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

89 – HOLLAND, B.J; HAY, J.N. The thermal degradation of poly(vinyl acetate) measured by thermal analysis–Fourier transform infrared spectroscopy. **Polymer**, v. 43, p. 2207-2211, 2002.

90. LONG, Y.; SHANKS, R. A.; STACHURSKI, Z. H.; Kinetics of polymer crystallization. **Prog. Polym. Sci**, v. 20, p. 651, 1995.

91. NISHI, T.; WANG, T. T.; Melting point depression and kinetic effects of cooling on crystallization in poly(vinylidene fluoride)-poly(methyl methacrylate) mixtures. **Macromolecules**, v. 8, p. 909, 1975.

92 – CHEN, W. et al. Miscibility and morphology of blends of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(vinyl butyral). **Polymer**, v. 42, n. 20, p.8407-8414, 2001.

93 – PEPPAS, N. A.; MERRILL, E. W., Differential scanning calorimetry of crystallized PVA hydrogels. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 20, n. 6, p.1457-1465, 1976.

94 – DANISH, M. et al. Response Surface Methodology: An Imperative Tool for the Optimized Purification of the Residual Glycerol from Biodiesel Production Process. **Chiang Mai J. Sci.**, v. 43, p.1-13, 2016.

- 95 – MANSUR, H. S. et al. FTIR spectroscopy characterization of poly(vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. **Materials Science and Engineering: C**, v. 28, n. 4, p.539-548, 2008.
- 96 – HRABALIKOVA, M. et al. Flexible polyvinyl alcohol/2-hydroxypropanoic acid films: effect of residual acetyl moieties on mechanical, thermal and antibacterial properties. **Journal of Polymer Engineering**, v. 35, n. 4, p.319-327, 2015.
- 97 - LÓPEZ-CUELLAR, M. R. et al. Production of polyhydroxyalkanoates (PHAs) with canola oil as carbon source. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 48, n. 1, p.74-80, 2011.
- 98 - GORTON, A., **Infrared spectroscopy of polymer blends, composites and surfaces**. Munich: Hanser Publishers, cap. 9, p. 175-211, 1992.
- 99 – HE, Y.; ASAKAWA, N.; INOUE, Y. Studies on poly(ϵ -caprolactone)/thiodiphenol blends: The specific interaction and the thermal and dynamic mechanical properties. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 38, n. 14, p.1848-1859, 2000.
- 100 – FOX, T. G., Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system. **Bull. Am. Phys. Soc.**, v. 1, p. 123, 1956.
- 101 – ACHORN, P. J.; FERRILLO, R. G., Comparison of thermal techniques for glass transition measurements of polystyrene and cross-linked acrylic polyurethane films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 54, n. 13, p.2033-2043, 1994.
- 102 – MENARD, K. P. **Dynamic mechanical analysis: a practical introduction**. 2. ed. CRC press, 2008.
- 103 – SUN, X. et al. A study on the crystallization behavior of poly(β -hydroxybutyrate) thin films on Si wafers. **Polymer**, v. 52, n. 17, p.3865-3870, 2011.
- 104 – WANG, C.; HSU, C.; HWANG, I., Scaling laws and internal structure for characterizing electrospun poly[(R)-3-hydroxybutyrate] fibers. **Polymer**, v. 49, n. 19, p.4188-4195, 2008.
- 105 – MARKA, S. K. et al. Flexible few-layered graphene/poly vinyl alcohol composite sheets: synthesis, characterization and EMI shielding in X-band through the absorption mechanism. **Rsc Adv.**, v. 5, n. 46, p.36498-36506, 2015.
- 106 - RAHAMAN, M. H. A. et al. Effect of gamma irradiation on poly(vinylidene difluoride)–lithium bis(oxalato)borate electrolyte. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 16, n. 23, p.11527-11537, 2014.